# STUDY OF Ca-ATMP PRECIPITATION WITH THE PRESENCE OF MAGNESIUM ION

Mr. Mongkol Bualuang

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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

2001
ISBN 974-13-0695-4

**Thesis Title:** 

Study of Ca-ATMP Precipitation with the

Presence of Magnesium Ion

By:

Mr. Mongkol Bualuang

Program:

Petrochemical Technology

Thesis Advisor:

Prof. H. Scott Fogler

Assoc.Prof. Sumaeth Chavadej

Dr. Pomthong Malakul

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

K. Bunyamit.

College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

(Prof. H. Scott Fogler)

(Assoc Prof. Sumaeth Chavadej)

(Dr. Pomthong Malakul)

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

## บทคัดย่อ

มงคล บัวหลวง : การศึกษากระบวนการตกตะกอนของตะกอนแคลเซียม-ATMP ใน สภาวะที่มีแมกนีเซียม ไอออน (Study of Ca-ATMP Precipitation with the Presence of Magnesium Ion) อ. ที่ปรึกษา : ศ. เอช สกอต์ ฟอกเลอร์ (Prof. H Scott Fogler), ร.ศ. สุเมธ ชวเดช และ คร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา เอกสารจำนวน 77 หน้า ISBN 974-13-0695-4

การบำบัคฉีคสารยับยั้งตะกรันแบบวิธีการตกตะกอน จัดเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพใน การนำเข้าไปของสารยับยั้งตะกรันในปริมาณต่ำสุดที่มีผลโคยอาศัยหลักการตกตะกอนระหว่าง สารยับยั้งตะกรันกลุ่มฟอสเฟค และ แคทไอออนที่มีประจุบวกสอง ซึ่งจะถูกกักเก็บไว้ในชั้นหิน เพื่อป้องกันการเกิดตะกรันและตกตะกอนในการผลิตน้ำมัน แคลเซียมไอออนมักจะทำปฏิกิริยา การเกิดตะกอนได้ดีกับสารยับยั้งตะกรัน เนื่องจากมีปริมาณแคลเซียมสูงมากภายในน้ำชั้นหิน อย่างไรก็ตาม แคทไอออนชนิดอื่น ๆ เช่น แมกนีเซียม สามารถรวมตัวเกิดเป็นตะกอนกับสารยับยั้ง คะกรันกลุ่มฟอสเฟคได้เช่นกัน คังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของ แมกนีเซียม ไอออนต่อการเกิดตะกอน แคลเซียม-ATMP ในการทคลองนี้สารยับยั้งการเกิดตะกรัน คือ Amino trimethylene phosphonic acid (ATMP) จากผลการศึกษาพบว่าที่ สภาวะความเป็นกรค สงเท่ากับ 1.5 แมกนีเซียมใอออนมีอิทธิพลต่ออัตราส่วนโคยโมลของแคลเซียมต่อสาร ATMP น้อยมาก ในขณะที่ความเป็นกรดในสารละลายมีค่าเท่ากับ 4 และ 7 อัตราส่วนโดยโมลของ แคลเซียมต่อ ATMP ลคลง เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมที่ให้สู่ระบบเพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์นี้บ่ง ชี้ว่า ตำแหน่งในการทำปฏิกิริยาของสาร ATMPบางส่วนถูกครอบครองโดย แมกนีเซียมไอออน แทนที่แคลเซียม ไอออน ยิ่งไปกว่านั้น การเพิ่มอย่างมากของไอออนในสารละลาย เนื่องมาจากการ เพิ่มความเข้มข้น โดยรวมของแมกนีเซียมที่เติมให้ระบบ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราส่วนโดย โมลรวมของแคลเซียมและแมกนีเซียมต่อATMPในตะกอน จากผลการศึกษาการละลายของ ตะกอนในระบบกะ โดยใช้ปฏิกรณ์แบบจานหมุน สนับสนุนว่าตะกอนแมกนีเซียม-ATMP สามารถตกตะกอนไปพร้อมๆกับตะกอนแคลเซียม-ATMP

#### **ABSTRACT**

4271012063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Mongkol Bualuang: Study of Ca-ATMP Precipitation with

the Presence of Magnesium Ion.

Thesis Advisors: Prof. H. Scott Fogler, Assoc. Prof. Sumaeth

Chavadej and Dr. Pomthong Malakul, 77 pp ISBN 974-13-0695-4

Keywords: Magnesium/Calcium/Phosphonates/Scale Inhibitors

Precipitation squeeze treatment has been proven to be an effective method for placing threshold scale inhibitors via precipitation mechanism between divalent cations and phosphonate scale inhibitor into a formation in order to prevent scale formation and deposition in petroleum production. Calcium-scale inhibitor precipitates is formed easily due to the high amount of calcium ion in formation water. However, other divalent cations such as magnesium may also have potential to form precipitates with phosphonate scale inhibitor. Therefore, the goal of this work was to study the effect of Mg ion in modulating the formation of Ca-ATMP precipitates whereas ATMP (Aminotri Methylene Phosphonic Acid) was used as a phosphonate scale inhibitor. The results revealed Mg ion had little effect on Ca-ATMP precipitates at precipitating solution pH of 1.5, while at higher precipitating solution pHs (pH 4 and 7), Ca to ATMP molar ratios of the precipitates decreased with increasing the total magnesium concentration added into the systems. It implied that some of available sites of ATMP were replaced by Mg ions instead of Ca ions. Furthermore, substantially increasing the ionic strength due to an increase of total magnesium concentration added into the systems resulted in a change of total molar ratio (Ca+Mg/ATMP) in the precipitates. The results from batch dissolution performed by using a rotating disk reactor supported that Mg-ATMP precipitates could co-precipitate along with Ca-ATMP precipitates.

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

This research work would not be definitely completed without the valuable contribution and suggestion of the following generous individuals and organizations. I would like to express my deep gratitude to their assistance.

First of all, I would like to deeply thank Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, my Thai advisor who gave me a precious opportunity to be one of two students who had been doing research work at University of Michigan, Ann Arbor, U.S.A and also arranged a round trip ticket for me. Furthermore, his valuable suggestions and comments are totally admired here.

Special gratitude is proposed to my U.S. advisor, Prof. H. Scott Fogler, The Vennema Distinguished Professor of Chemical Engineering, University of Michigan who continually provided me a lot of beneficial knowledge, recommendation and support.

Appreciation is forwarded to Porous Media Group and Thai Ph.D students at University of Michigan for giving me a warm welcome and great friendliness during seven months that I stayed there. Especially, Mr. Nguyen Anh Duc and Ms. Piyarat Wattana, members of porous media group who always encourage me when I feel depressed and also made me know how to think and solve problems as a graduate student did.

I would like to extend my deeply sincere thanks to all of the Professors who are used to teach me during the first year of Master study. All knowledge is so helpful for this research work.

Dr. Pomthong Malakul, one of my Thai advisors who give me valuable suggestion and comment. The Petroleum and Petrochemical College staffs are also admired for their help. Unforgettably, the great hospitality from all of my friends definitely making many colors of my life is expressed honestly.

Finally, my enormous appreciation is preserved for my family who has given me the unconditional love, support and understanding.

## **TABLE OF CONTENTS**

		PAGE
	Title Page	i
	Acceptance Page	ii
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
П	BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	4
	2.1 Scales	4
	2.2 Squeeze Treatments	5
	2.2.1 Adsorption/Desorption Mechanisms	6
	2.2.2 Precipitation/Dissolution Mechanisms	7
	2.3 Scale Inhibitors	9
	2.4 Related Works	9
Ш	EXPERIMENTAL SECTION	13
	3.1 Materials	13
	3.2 Batch Synthesis Experiments	14
	3.2.1 Ca-ATMP Precipitation Batch Synthesis	14
	3.2.2 Mg-ATMP Precipitation Batch Synthesis	16

CHAPTER		PAGE
	3.2.3 Ca-ATMP Precipitation Batch Synthesis in	
	the Presence of Magnesium Ion	16
	3.3 Batch Dissolution Experiments	16
	3.4 Characterization Techniques	18
	3.4.1 Chemical Composition Analysis	18
	3.4.2 Morphology and Structure Analysis	18
IV	RESULTS AND DISCUSSION	19
	4.1 Characteristics of Synthesized Precipitates	19
	4.1.1 Ca-ATMP Precipitates	19
	4.1.2 Mg-ATMP Precipitates	27
	4.1.3 Ca-ATMP Precipitates with the	
	Presence of Magnesium Ion	30
	4.1.4 Proposed Mechanisms of Precipitates formed	
	between ATMP and Calcium with Magnesium	39
	4.1.4.1 Co-Precipitation	39
	4.1.4.2 Complex Precipitation	39
	4.2 Dissolution Rates of Precipitates	50
	4.2.1 Dissolution Rates of Ca-ATMP Precipitates	50
	4.2.2 Dissolution Rates of Mg-ATMP Precipitates	51
	4.2.3 Dissolution Rates of Mixed Precipitates	52
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	56
	5.1 Conclusions	56
	5.2 Recommendations	58

CHAPTER	V.	PAGE
	REFERENCES	59
	APPENDIX A	63
	APPENDIX B	70
	APPENDIX C	73
	APPENDIX D	75
	CURRICULUM VITAE	75

### LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Characteristics of some formation waters from Illinois fields	3
4.1	Summary of batch synthesis and characterization	
	experiments for Ca-ATMP precipitation	20
4.2	Summary of batch synthesis and characterization	
	experiments for Mg-ATMP precipitation	27
4.3	Summary of batch synthesis and characterization	
	experiments for Ca-ATMP precipitation with	
	the presence of magnesium ion	31
4.4	Summary of batch synthesis of Mg-ATMP precipitates	
	in the presence of NaCl	43
4.5	Summary of the dissolution rates of three types	
	of the precipitates	54

## LIST OF FIGURES

FIGUI	FIGURE	
2.1	Comparison between an ideal and actual elution curve	6
3.1	Molecular structure and its properties of ATMP phosphonate	14
3.2	Schematic of the batch apparatus for Ca-ATMP precipitation	15
3.3	Schematic of the rotating disk reactor for batch dissolution	17
4.1	Effect of precipitating solution pH on the precipitate	
	compositions	21
4.2	Precipitation reaction mechanism between calcium and ATMP	21
4.3	Morphological structures of two distinct Ca-ATMP precipitates	25
4.4	X-ray diffraction patterns of two distinct Ca-ATMP precipitates	s 26
4.5	Morphological structure of the precipitate having	
	1:1 Mg/ATMP molar ratio	29
4.6	X-ray diffraction pattern of 1:1 Mg/ATMP precipitate formed	
	at precipitating solution pH of 1.5 and molar product of 0.8 M <sup>2</sup>	29
4.7	Effect of total Mg added in the systems on the compositions of	
	the precipitates formed at precipitating solution pH of 1.5	32
4.8	Morphological structures of the precipitate having total molar	
	ratio of 1:1 formed at precipitating solution pH of 1.5 and	
	total Ca/Mg molar ratio in the system = 1:1	33
4.9	X-ray diffraction pattern of the precipitate having total molar	
	ratio of 1:1 formed at precipitating solution pH of 1.5 and	
	total Ca/Mg molar ratio in the system = 1:1	33
4.10	Effect of total Mg added in the system on the compositions of	
	the precipitates formed at precipitating solution pH of 4	34
4.11	Effect of total Mg added in the system on the compositions of	
	the precipitates formed at precipitating solution pH of 7	35
4.12	Effect of total Mg concentration added in the system on the	
	Mg content in the precipitates	36

FIGURE		<b>PAGE</b>
4.13	Morphological structures of two different total molar ratios	
	of the resulting precipitates	37
4.14	X-ray diffraction patterns of two different total molar ratios	
	of the resulting precipitates	38
4.15	Possible structures for precipitate formation of ATMP with Ca	
	and Mg ions by co-precipitation	40
4.16	Possible structures of precipitate formation of ATMP with Ca	
	and Mg ions by complex precipitation	41
4.17	Effect of ionic strength on the total molar ratios	
	of the precipitates	45
4.18	The deprotonation curves of ATMP and the resulting species	
	composition without and with the effect of ionic strength	46
4.19	Morphological structure and X-ray diffraction patterns of the	
	resulting precipitate having total molar ratio of 2:1 formed	
	at precipitating solution pH of 1.5 and total Ca/Mg molar ratio	
	of 0.5:1 or ionic strength of 8.05 M	49
4.20	Batch dissolution of Ca/ATMP precipitates in DI water	50
4.21	Batch dissolution of Mg/ATMP precipitates in DI water	51
4.22	Initial dissolution rates of Mg and Ca released from the	
	precipitate having total molar ratio of 2:1 and total Ca/Mg	
	molar ratio of approximate 1:1 formed at precipitating	
	solution pH of 4	52
4.23	Initial dissolution rates of Mg and Ca released from the	
	precipitate having total molar ratio of 3:1 and total Ca/Mg	
	molar ratio of approximate 1:1 formed at precipitating	
	solution pH of 7	53