

**EFFECT OF PRECIPITATING CONDITIONS
ON THE FORMATION OF MAGNESIUM-HEDP
PRECIPITATES**

Ms. Wanida Wattanasakwiboon

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


2000

ISBN 974-334-161-7

± 1 4 3 5 9 1 1 1


Thesis Title : Effect of Precipitating Conditions on the Formation of
Magnesium-HEDP Precipitates
By : Wanida Wattanasakwiboon
Program : Petrochemical Technology
Thesis Advisors : Professor H. Scott Fogler
Associate Professor Sumeath Chavadej

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


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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Dr. Pomthong Malakul)

ABSTRACT

4171037063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM.

KEYWORD: Magnesium precipitate/ Phosphonate / Scale inhibitor

Wanida Wattanasakwiboon : Effect of Precipitating

Conditions on the Formation of Magnesium-HEDP

Precipitates. Thesis advisors: Prof. H. Scott Fogler and

Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 46 pp ISBN 974-334-161-7

Scale formation in reservoirs can limit their production efficiency and also damage equipment. 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) is one of the most common scale inhibitors used today. The objective of this study was to investigate the formation of magnesium-HEDP precipitates formed under different conditions. It was found that the solution pH and the initial Mg^{2+} :phosphonate molar ratio affected the Mg:phosphonate molar ratio in the precipitates. The degree of supersaturation had little effect on the properties of precipitates. Four distinct Mg-HEDP precipitates were formed under the conditions studied. At a pH of 2 and an initial Mg^{2+} :HEDP molar ratio of 1:1, the Mg:HEDP molar ratio of the precipitate was 1:2 and had a platelet structure. At a pH of 2 and an initial Mg^{2+} :HEDP molar ratio of 10:1, the precipitate had a Mg:HEDP ratio of 3:2 and the precipitate comprised polydispersed, fibrous spindles. At a high pH of 6 and a low initial Mg^{2+} :HEDP molar ratio of 1:1, the Mg: HEDP molar ratio of the precipitate was 3:2 and the precipitate had an irregular flaky structure. At a high pH of 6 and a high initial molar ratio of 10:1, the Mg:HEDP molar ratio of the precipitate was 2:1 and the precipitate had a granular or amorphous surface structure. The 1:2 and 3:2 Mg-HEDP precipitates were crystalline in nature and had high equilibrium solubility but the 2:1 precipitate was amorphous and had low equilibrium solubility.

บทคัดย่อ

วนิดา วัฒนศักดิ์วิบูลย์ : ผลกระทบของสภาวะของสารละลายต่อการเกิดของตะกรันแมกนีเซียม-HEDP (Effect of Precipitating Conditions on the Formation of Magnesium-HEDP Precipitates) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ เฮส สก็อต ฟอกเลอร์ และ รองศาสตราจารย์ สุเมธ ชวเดช, 46 หน้า ISBN 974-334-161-7

การเกิดตะกรันในบ่อขุดเจาะน้ำมันสามารถลดประสิทธิภาพของการผลิตและทำลายอุปกรณ์ 1-Hydroxyethylidene-1, 1 diphosphonic acid (HEDP) เป็นสารยับยั้งการเกิดตะกรันชนิดหนึ่งที่ถูกเลือกใช้ทั่วไปในปัจจุบัน ในการทดลองนี้สารยับยั้งการเกิดตะกรัน คือ วัตถุประสงค์ของการศึกษาครั้งนี้ คือ การศึกษาการเกิดแมกนีเซียม-HEDP ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่าค่าความเป็นกรดค่าและอัตราส่วนโดยโมลของแมกนีเซียมต่อHEDPของสารละลายมีผลกระทบต่อคุณสมบัติของตะกรัน ในขณะที่ระดับของการอิ่มตัวยังยวดยังมีผลกระทบต่อคุณสมบัติของตะกรันเพียงเล็กน้อยตะกรันซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายซึ่งมีค่าความเป็นกรดค่าเท่ากับ 2 และอัตราส่วนเริ่มต้นของแมกนีเซียมต่อHEDPเท่ากับ 1:1 มีลักษณะแท่งและอัตราส่วนของแมกนีเซียมต่อHEDPในตะกรันเท่ากับ 1:2 สำหรับตะกรันซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายซึ่งมีค่าความเป็นกรดค่าเท่ากับ 2 เช่นกันแต่อัตราส่วนเริ่มต้นของแมกนีเซียมต่อHEDPเท่ากับ 10:1 มีลักษณะรูปเข็มและอัตราส่วนของแมกนีเซียมต่อHEDPในตะกรันเท่ากับ 3:2 ในขณะที่ตะกรันซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายซึ่งมีค่าความเป็นกรดค่าเท่ากับ 6 และอัตราส่วนเริ่มต้นของแมกนีเซียมต่อHEDPเท่ากับ 1:1และ 10:1มีลักษณะเป็นแผ่นบางและเมล็ดตามลำดับ นอกจากนี้อัตราส่วนของแมกนีเซียมต่อHEDPในตะกรันเท่ากับ 3:2 และ 2:1 ตามลำดับ ตะกรันที่อัตราส่วนของแมกนีเซียมต่อHEDPในตะกรันเท่ากับ 1:2 และ 3:2 มีลักษณะเป็นผลึกและมีค่าการละลายสูงแต่สำหรับตะกรันที่อัตราส่วนของแมกนีเซียมต่อHEDPในตะกรันเท่ากับ 2:1 สารประกอบทอฐานและมีค่าการละลายต่ำ

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been completed without the valuable helps from a number of individuals and organizations.

I would like to express my great gratitude to my advisors, Professor H. Scott Fogler and Associate Professor Sumaeth Chavadej for giving me an valuable suggestions and an opportunity to work on the research at the University of Michigan. I'm also obliged to Dr. Pomthong Malakul for serving on my thesis committee.

Also my gratefulness must be offered to all members of the Porous Media group, The University of Michigan including Thai students for their kindly care to me.

The Petroleum and Petrochemical College have to be acknowledged for providing a scholarship and supporting the airfare. I would like to thank all staff of the Petroleum and Petrochemical College for their kindly assistance.

Monsanto Company is also acknowledged for supplying the scale inhibitor used in this research.

Finally, My deepest appreciation is devoted to my family, which always gives me love, encouragement and understanding.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|---|-------------|
| Title Page | i |
| 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 |
| | |
| II LITERATURE SURVEY | 3 |
| 2.1 Scale | 3 |
| 2.2 Scale Inhibitors | 4 |
| 2.3 Scale Treatment | 5 |
| 2.3.1 Continuous Injection | 5 |
| 2.3.2 Squeeze Treatment | 5 |
| 2.4 Retention/Release Mechanism | 8 |
| 2.4.1 Adsorption/Desorption | 8 |
| 2.4.2 Precipitation/Dissolution | 8 |
| 2.5 Important Factors Affecting Precipitation | 9 |
| 2.5.1 Type of Phosphonates | 9 |
| 2.5.2 Degree of Supersaturation | 9 |
| 2.5.3 Solution pH | 10 |

| CHAPTER | PAGE |
|---|-------------|
| 2.5.4 Cation-to- Phosphonate Molar Ratio in Precipitating Solution | 10 |
| 2.6 Related Works | 10 |
| III METHODODOLOGY | 18 |
| 3.1 Chemicals | 18 |
| 3.2 Mg-HEDP Precipitates Synthesis | 19 |
| 3.3 Characterization Techniques | 20 |
| 3.3.1 Precipitate Morphology | 20 |
| 3.3.2 Chemical Composition | 21 |
| 3.3.3 Precipitate Solubility | 21 |
| IV RESULTS AND DISCUSSION | 22 |
| 4.1 Effect of Degree of Supersaturation on Mg-HEDP Precipitate Properties | 22 |
| 4.2 Couple Effect of pH and Mg ²⁺ :HEDP Molar Ratio of Precipitating Solution on Mg-HEDP Precipitate Properties | 25 |
| 4.2.1 Couple Effect of pH and Mg ²⁺ :HEDP Molar Ratio of Precipitating Solution on Mg:HEDP Molar Ratio in Precipitate | 25 |
| 4.2.2 Couple Effect of pH and Mg ²⁺ :HEDP Molar Ratio of Precipitating Solution on Morphologies of Mg:HEDP Precipitate | 31 |

| CHAPTER | | PAGE |
|----------------|--|-------------|
| | 4.2.3 Couple Effect of pH and Mg^{2+} :HEDP Molar Ratio of Precipitating Solution on Solubility of Mg:HEDP Precipitate | 33 |
| V | CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS | 36 |
| | 5.1 Conclusions | 36 |
| | 5.2 Recommendations | 37 |
| | REFERENCES | 38 |
| | APPENDICES | 41 |
| | CURRICULUM VITAE | 46 |

LIST OF TABLES

| TABLE | PAGE |
|---|-------------|
| 2.1 The advantages and disadvantages of inhibitor squeeze treatment. | 7 |
| 3.1 Chemical and physical properties of HEDP. | 19 |
| 4.1 Summary of experimental result of batch synthesis. | 23 |
| 4.2 Experimental results of precipitate transformation as a function of molar ratio of Mg^{2+} :HEDP in solution (at a constant pH of 2). | 30 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | PAGE |
|--|------|
| 2.1 The procedure of squeeze treatment technique. | 6 |
| 3.1 Chemical structure of 1-Hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid. | 18 |
| 3.2 Apparatus for Mg-HEDP precipitates synthesis. | 20 |
| 4.1 Effect of the degree of supersaturation on the resulting precipitate morphologies. | 24 |
| 4.2 Effect of pH on the deprotonation of HEDP and the resulting species composition. | 26 |
| 4.3 Morphological structures of precipitates that formed before the solution clear under the studied condition described in Table 4.2. | 30 |
| 4.4 Morphological structures of distinct Mg-HEDP precipitates. | 32 |
| 4.5 Effect of the Mg -HEDP molar composition on the resulting XRD pattern. | 34 |
| 4.6 The possible structure of precipitates. | 35 |