

مطالعه‌ی آزمایشگاهی تشکیل رسوب سولفات کلسیم در شرایط استاتیک

میثم کمالی پور^{*}، کارشناس ارشد مهندسی مخازن شرکت نفت مناطق مرکزی ایران ■ سید علی موسوی دهقانی، علی ناصری، سعید عباسی، عضو هیات علمی پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

تزریق آب در مخازن نفتی با هدف حفظ فشار یا افزایش ضریب بازیافت مخزن یکی از روش‌های متداول در صنعت نفت است. آب تزریقی در مخازن معمولاً آب دریا بوده که حاوی مقادیر بالای سولفات و کربنات است، حال آنکه آب سازندی مخازن عمدتاً حاوی مقادیر بالای یون‌هایی مانند کلسیم، باریم یا استرانسیم است. آب‌هایی که اختلاط آنها با هم منجر به تشکیل رسوبات معدنی می‌شوند، آب‌های ناسازگار نامیده می‌شوند. تشکیل رسوب سولفات کلسیم از جمله رسوب‌های رایج در مخازن هیدروکربوری بر اثر اختلاط آب‌های ناسازگار می‌باشد. تشکیل رسوب‌های معدنی ناشی از اختلاط آب‌های ناسازگار، منجر به کاهش تراوایی در اطراف چاه‌های تولیدی و تزریقی و در حفرات محیط متخلخل شده و حتی موجب انسداد و تجمع بیش از حد رسوب در تاسیسات سطح‌الارضی می‌شود.

در این مقاله، مقدار رسوب سولفات کلسیم حاصل از امتزاج آب‌های ناسازگار تزریقی و سازندی در شرایط استاتیک به صورت آزمایشگاهی بررسی شده است. در انجام آزمایشات استاتیک مقادیر رسوب حاصل از امتزاج آب‌های ناسازگار در دو حالت سکون و هم‌زدن آب‌های اختلاط یافته برحسب زمان جهت بررسی اثر هم‌زدن روی مقدار رسوب ته‌نشین شده اندازه‌گیری شدند و برخی از آزمایشات تکمیلی از جمله عکس‌برداری با میکروسکوپ روی رسوبات حاصل نیز انجام شده است.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۹/۰۵/۰۸

تاریخ ارسال به داور: ۹۹/۰۵/۱۲

تاریخ پذیرش داور: ۹۹/۰۷/۰۳

واژگان کلیدی:

تزریق آب، رسوب سولفات کلسیم، آب‌های ناسازگار، آسیب سازندی.

مقدمه

قابل تشخیص هستند. رسوب سولفات کلسیم بدون آب پایدارترین شکل از انواع رسوبات سولفات کلسیم بوده که سخت‌تر و دارای چسبندگی بیشتر نسبت به انواع دیگر است و در نتیجه از بین بردن این نوع رسوب ایجاد شده در محیط متخلخل دارای سختی بیشتری می‌باشد. [۲] زمانی که گچ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) حرارت داده شود، آب کریستال در دو مرحله خارج می‌شود. در مرحله‌ی اول همی‌هیدرات ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) تشکیل و در مرحله‌ی دوم با خارج شدن آب به انیدریت (CaSO_4) تبدیل می‌شود. شرایط لازم جهت تشکیل رسوب شامل فوق‌اشباع‌شدگی محلول، زمان تماس و کریستالیزاسیون می‌باشند. [۳] محلول اشباع به محلولی گفته می‌شود که با ماده‌ی حل شده در آن در حال تعادل باشد و عامل نخست و اصلی جهت تشکیل رسوب در یک محلول، فوق‌اشباع شدن محلول است. راه‌های فوق‌اشباع‌شدگی شامل بالا بردن غلظت ماده‌ی حل‌شده در محلول، اختلاط آب‌های ناسازگار، نوسانات دما، تغییرات pH، افت فشار، تلاطم و تبخیر هستند. [۴]

شکل ۱ منحنی نمودار حلالیت و نواحی پایداری را نشان می‌دهد. محلول اشباع در ناحیه‌ی پایدار ولی محلول فوق‌اشباع در حالت ناپایدار و کم‌ثبات قرار می‌گیرد. در ناحیه‌ی کم‌ثبات، فرآیند تشکیل رسوب به صورت

به هر فرآیندی که منجر به کاهش تراوایی مخزن و در نتیجه‌ی آن کاهش تولید نفت شود، آسیب سازندی گفته می‌شود که عمدتاً در زمان حفاری، تولید، تزریق سیال و شکاف هیدرولیکی رخ می‌دهد. [۱]

زمانی که یکی از آب‌نمک‌های مخلوط شده، غلظت بالایی از یون‌های کلسیم، استرانسیم و باریم داشته و آب دیگر درصد بالایی از یون‌های سولفات داشته باشد، از اختلاط این آب‌ها رسوب تشکیل می‌شود و به آنها، آب‌های ناسازگار گفته می‌شود. تشکیل رسوب معدنی در اثر تزریق آب‌های ناسازگار تزریقی و سازندی در محیط متخلخل از نوع واکنش سیال-سیال می‌باشد. از جمله عوامل مهم جهت بهینه‌سازی تزریق آب، می‌توان از پیش‌بینی نوع رسوب، محل رسوب و تشخیص عوامل موثر در تشکیل و میزان رسوب نام برد. از مهمترین مشکلات تزریق آب به منظور تثبیت فشار یا ازدیاد برداشت، تشکیل رسوب است و رسوب سولفات کلسیم یکی از متداول‌ترین رسوباتی است که در میادین نفتی ایران تشکیل می‌شوند. انواع رسوب سولفات کلسیم قابل تشکیل از امتزاج آب‌های ناسازگار شامل گچ (سولفات کلسیم ۲ مول آب)، بازانیت (همی‌هیدرات) و انیدریت هستند. این سه نوع سولفات کلسیم دارای خواص فیزیکی متفاوتی بوده که در صورت نیاز به تعیین دقیق نوع آن، با انجام آنالیزهای تکمیلی

* نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات (meisam_put@yahoo.com)

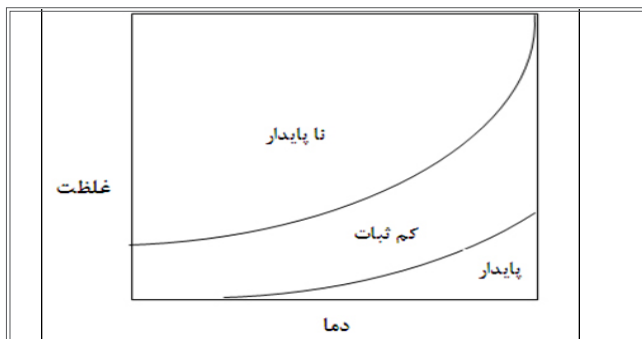
از میان این پارامترها، هسته‌زایی به‌عنوان فرآیند تعیین‌کننده‌ی تشکیل رسوب معرفی شده است. یکی از تئوری‌های رایج در خصوص این فرآیند که بیانگر نرخ ایجاد هسته‌ها می‌باشد، تئوری هسته‌زایی کلاسیک است. این تئوری با در نظر گرفتن فاز بی‌نظم مایع اولیه و حالت نهایی منظم کریستال‌های تشکیل شده، تشکیل یا عدم تشکیل کریستال‌ها را پیش‌بینی می‌کند. بدین‌منظور در این تئوری انرژی گیبس موردنیاز جهت تشکیل کریستال‌ها و مقدار انرژی آزاد شده با هم مقایسه می‌شوند. [۹]

هم‌زدن مکانیکی محلول‌های در تماس با یکدیگر، از جمله مواردی است که روی هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها موثر است. مطابق نتایج مطالعات Mullin and Raven [۱۰] با افزایش میزان چرخش، ممکن است فوق‌اشباع‌شدگی بحرانی موردنیاز جهت تشکیل رسوب به‌جای کم شدن، افزایش یابد که این باعث کم شدن هسته‌زایی و در نتیجه کاهش مقدار رسوب خواهد شد. این پدیده به این دلیل است که هسته‌های تشکیل شده می‌بایست به یک شعاع بحرانی جهت باقی ماندن در محلول برسند تا امکان رشد داشته باشند، در غیراین‌صورت امکان حل شدن هسته‌ها وجود دارد.

اگرچه نیروی برشی ناشی از هم‌زدن آب‌ها می‌تواند نقش مهمی در نرخ هسته‌زایی همگن داشته باشد [۱۱] ولی نرخ هم‌زدن در نرخ‌های هم‌زدن ۱۰۰ الی ۴۰۰ دور دقیقه، روی میزان تشکیل رسوب سولفات کلسیم مطابق بررسی Klepetsanis و همکاران [۱۲] تأثیر قابل‌توجهی نداشته است. در تشکیل کریستال‌های ساکروز مطابق بررسی Van Hook [۱۳] سرعت هم‌زدن آب‌ها روی تشکیل و ته‌نشین شدن رسوب موثر تشخیص داده شده است. از آنجایی که در تهیه‌ی نمونه‌های کریستالیزاسیون صنعتی، تمایل زیادی به تشکیل کریستال‌ها با اندازه‌ی دلخواه می‌باشد، این مهم با هم‌زدن محلول‌ها ولی به اندازه‌ای که فقط محلول به‌صورت یکنواخت نگاه داشته شود و کریستال‌ها در

حال رشد به‌صورت معلق در محلول باقی بمانند، محقق می‌شود. [۱۴] در مقاله‌ی Ostroff [۱۵] مطالعاتی که دمای تبدیل گچ یا سولفات کلسیم با دو مول آب به انیدریت را ۶۶ و یا ۴۲ درجه‌ی سانتی‌گراد در فشار یک اتمسفر در نظر گرفته‌اند [۱۶]، قویا اشتباه دانسته شده است. مشاهده‌ی گچ در اعماق مخزن با دمای بالاتر از ۴۲ درجه‌ی سانتی‌گراد و همچنین انجام آنالیزهای آزمایشگاهی، از جمله عواملی است که در این مطالعه به آن استناد شده است و احتمال وجود گچ در دمای خیلی بالاتر از ۴۲ درجه‌ی سانتی‌گراد را محتمل می‌داند. نتایج آزمایشگاهی انجام شده در این مقاله نشان داد که ۹۷ درجه‌ی سانتی‌گراد، دمای تبدیل گچ به انیدریت بوده است که در ابتدا به همی‌هیدرات تبدیل و سپس به انیدریت تبدیل شود.

در مقالات اخیر ارائه شده توسط Muller and Jamialahmadi [۲] نیز بر اساس بررسی‌های انجام شده روی مورفولوژی رسوب تشکیل شده در دماهای بین ۵۰ تا ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نوع رسوب تشکیل شده را گچ



شکل ۱ | معنی حالات - پایداری یک محلول [۱]

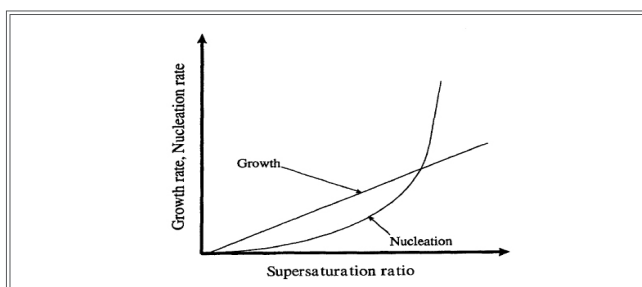
خودبه‌خودی اتفاق نمی‌افتد ولی در ناحیه‌ی ناپایدار به‌صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود. [۴]

برای آنکه هسته‌زایی در محلول فوق‌اشباع انجام شود می‌بایست زمان تماس مناسبی وجود داشته باشد. این زمان بسته به عواملی همچون میزان یا درجه‌ی فوق‌اشباع‌شدگی، نوع رسوبات تشکیل شده، محل و تعداد نقاط تشکیل هسته، دما، فشار، تلاطم و سایر عوامل محیطی بین چند ثانیه تا چندین سال متغیر است.

رشد کریستال معمولاً پس از مرحله‌ی هسته‌زایی آغاز می‌شود [۵] که در این مرحله، رشد کریستال‌ها به‌صورت یکنواخت یا غیریکنواخت انجام خواهد شد. در رشد کریستال به‌صورت یکنواخت، تمامی سطوح کریستال ایجاد شده به‌صورت پیوسته و یکنواخت رشد خواهد کرد در حالی که در رشد غیریکنواخت برخی از سطوح کریستال‌های ایجاد شده به‌صورت هماهنگ با بقیه‌ی سطوح رشد نخواهد کرد. [۶]

شکل ۲ رابطه‌ی رشد و هسته‌زایی را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، رشد کریستال با فوق‌اشباع‌شدگی رابطه‌ی خطی داشته ولی هسته‌زایی با فوق‌اشباع‌شدگی رابطه‌ی پیچیده‌تری نشان می‌دهد. همچنین لازم به ذکر است که در ناحیه‌ی کم‌ثبات (در شکل ۲)، فرآیند هسته‌زایی بسیار کم یا متوقف است ولی رشد کریستال در حال انجام می‌باشد. [۴]

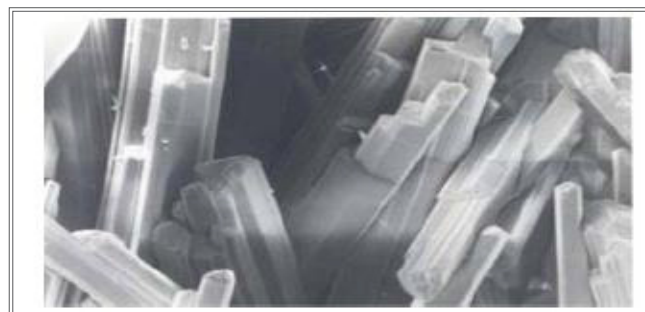
مطابق تحقیقات انجام شده، فوق‌اشباع‌شدگی، زمان تماس و هسته‌زایی از عوامل مهم در تشکیل رسوب هستند و اثر هسته‌زایی و رشد کریستال بر تشکیل کریستال‌هایی با شکل و اندازه‌ی دلخواه بسیار مهم و غیرقابل‌انکار است [۷و۸]



شکل ۲ | رشد و هسته‌زایی برحسب نسبت فوق‌اشباع‌شدگی [۳]

۱ | میزان یون‌های موجود در آب‌های تزریقی و سازندی و مقادیر گرانروی آب‌ها

آب سازندی	آب تزریقی	نوع یون
۹۱۸۱۰	۲۳۰۴۲	کلراید (mg/L)
۳۲۰۰۰	۱۶۸۵۷	سدیم (mg/L)
۲۴۰۰۰	۰	کلسیم (mg/L)
۰	۴۰۰۰	سولفات (mg/L)
۱۴۷۸۱۰	۴۳۹۰۰	TDS (mg/L)
۱/۱۳	۰/۸۹	گرانروی در ۲۶ درجه سانتی‌گراد



۳ | کریستال‌های سولفات کلسیم آبدار در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد [۲]

تشخیص داده است که نمونه‌ی رسوبات تشکیل شده در این مقاله در شکل ۳ نشان داده شده است.

در این مقاله، بررسی‌های استاتیکی روی تشکیل رسوب سولفات کلسیم به صورت آزمایشگاهی و نرم‌افزاری روی مقدار رسوب سولفات کلسیم حاصل از امتزاج آب‌های ناسازگار و نوع رسوب سولفات کلسیم انجام شده است. با انجام این بررسی‌ها سعی شده است تا مکانیسم‌های حاکم بر تشکیل رسوب حاصل از امتزاج آب‌های ناسازگار ارزیابی و تحلیل شوند.

۱- روش انجام کار

آزمایش‌های استاتیک به منظور بررسی سازگاری آب‌های تزریقی و سازندی مخزن کاندیدی و در شرایط بدون حضور مغزه، طراحی شده‌اند. بدین منظور دو سری آزمایش استاتیک طراحی شد که شامل بررسی میزان رسوب حاصل از اختلاط آب‌های سازندی و تزریقی در دو شرایط هم‌زدن و سکون آب‌های اختلاط یافته در دمای مخزن بوده است. دلیل انجام آزمایشات در شرایط هم‌زدن آب‌های اختلاط یافته علاوه بر شرایط سکون آنها، بررسی اثر حرکت سیال در محیط متخلخل بر روی مقدار و سایز رسوبات تشکیل شده، بوده و نتایج نشان می‌دهند که رسیدن به حداکثر پتانسیل رسوب قابل تشکیل، فرآیندی زمان‌بر بوده و می‌بایست به آب‌های اختلاط یافته به اندازه‌ی کافی زمان داده شود تا این مقدار رسوب تشکیل شود. لذا در آزمایش‌های انجام شده میزان رسوب بر حسب زمان‌های مختلف انجام آزمایش، اندازه‌گیری شده است تا زمان تشکیل حداکثر میزان رسوب قابل تشکیل، تعیین شود. بدین منظور میزان رسوب در بازه‌های زمانی مختلف حاصل از اختلاط این آب‌ها بررسی و مورد تحلیل قرار گرفته است.

به جهت بررسی اندازه‌ی ذرات رسوب تشکیل شده، برخی از نمونه‌های رسوب تشکیل شده تحت آنالیز عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی قرار گرفتند. جهت پیش‌بینی میزان رسوب قابل انتظار از اختلاط آب‌های موردنظر، از نرم‌افزار OLI ScaleChem که یکی از نرم‌افزارهای رایج شبیه‌سازی تشکیل رسوب در شرایط استاتیک می‌باشد، استفاده شده است. جدول ۱ میزان یون‌های موجود در آب‌های سازندی و تزریقی موردنظر در این مطالعه

را به همراه گرانروی آنها نشان می‌دهد. از آنجایی که این آزمایش‌ها جهت بررسی سازگاری آب‌های تزریقی و سازندی انجام می‌شوند، می‌بایست در نسبت معین از این دو آب، اختلاط آنها با هم در یک بطری دارای در (به منظور جلوگیری از تبخیر آب) انجام شود. سپس به این آب‌های اختلاط یافته زمان داده می‌شود و در بازه‌های زمانی مختلف از اختلاط آنها، از کاغذ صافی عبور داده می‌شوند و میزان رسوب اندازه‌گیری می‌شود. بیشترین میزان رسوب مورد انتظار برای نمونه‌های مورد بحث در نسبت اختلاط ۶۰ درصد (از حجم کل) آب تزریقی و ۴۰ درصد آب سازندی حاصل می‌شود، به همین دلیل این نسبت در آزمایش‌ها استفاده شده تا تشخیص و بررسی میزان رسوب‌ها امکان‌پذیرتر باشد. حجم کل محلول از اختلاط دو آب ۲۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شده لذا در نسبت ذکر شده، ۱۰۰ میلی‌لیتر از آب سازندی و ۱۵۰ میلی‌لیتر از آب تزریقی می‌بایست با هم اختلاط یابند.

به منظور اندازه‌گیری رسوب حاصل از اختلاط این آب‌ها در حجم و شرایط موردنظر، آب‌های اختلاط یافته از فیلتر ۰٫۴ میکرون عبور داده می‌شود و کریستال‌های سولفات کلسیم ایجاد شده و بزرگ‌تر از این مقدار از این سایز کاغذ عبور نخواهند کرد. جهت اندازه‌گیری وزن رسوب روی کاغذ صافی، ابتدا وزن کاغذ صافی خشک قبل از عبور محلول از روی آن اندازه‌گیری می‌شود. کاغذ صافی که آب از روی آن عبور داده شده و خیس شده در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت ۲ ساعت خشک می‌شود و وزن آن دوباره اندازه‌گیری می‌شود. اختلاف وزن‌های ثبت شده، میزان رسوب ته‌نشین شده از اختلاط آب‌های ناسازگار را نشان می‌دهد. هم‌زدن آب‌ها روی هسته‌زایی و تشکیل رسوبات حاصل موثر بوده و بدین منظور آزمایش‌های استاتیک در دو شرایط هم‌زدن آب‌ها و سکون آب‌های اختلاط یافته، به منظور بررسی اثر هم‌زدن روی

مطابق زمان تعیین شده برای آنها با هم واکنش داده و رسوب حاصل از آنها ته‌نشین می‌شد. از این نمونه‌ها، ۱۱ مورد برای آزمایش سکون آب‌ها در این دما انتخاب شدند که نتایج رسوب حاصل در بازه‌های زمانی مختلف حاصل از اختلاط این آب‌های ناسازگار تعیین شده که در جدول نشان داده شده است. به‌منظور بررسی اثر هم‌زدن آب‌ها روی سرعت انجام آزمایش، ۷ نمونه نیز در شرایط هم‌زدن آب‌ها روی دستگاه Heat Stirrer و در سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

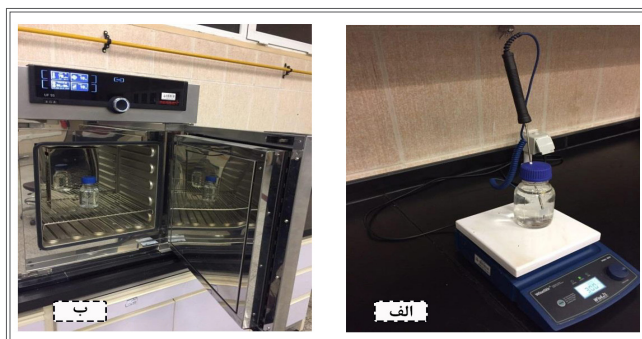
۲ | میزان رسوب سولفات کلسیم در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شرایط سکون نمونه‌ها

ردیف	نام نمونه	مقدار رسوب (لیتر/میلی‌گرم)	زمان (ساعت)
۱	SH ۱	۲۴۵/۲	۲
۲	SH ۲	۶۹۹/۲	۳/۵
۳	SH ۳	۱۲۹۵/۶	۶
۴	SH ۴	۱۳۴۰/۰	۱۳
۵	SH ۵	۱۳۷۲/۰	۱۹
۶	SH ۶	۱۴۹۲/۰	۲۳
۷	SH ۷	۱۵۳۲/۸	۲۵/۵
۸	SH ۸	۱۶۷۴/۸	۳۲
۹	SH ۹	۱۷۱۱/۶	۴۸
۱۰	SH ۱۰	۱۷۳۳/۶	۷۰
۱۱	SH ۱۱	۱۷۷۴/۶	۸۰

۳ | میزان رسوب سولفات کلسیم در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شرایط هم‌زدن نمونه‌ها

ردیف	نام نمونه	مقدار رسوب (لیتر/میلی‌گرم)	زمان (ساعت)
۱	DH ۱	۱۱۳/۶	۲
۲	DH ۲	۱۱۳۰/۶	۳/۵
۳	DH ۳	۱۵۳۶/۸	۶
۴	DH ۴	۱۷۲۹/۲	۸/۵
۵	DH ۵	۱۷۳۳/۲	۹
۶	DH ۶	۱۷۴۰/۵	۱۸
۷	DH ۷	۱۷۴۶/۸	۳۰

کریستالی شدن سولفات کلسیم آبدار انجام شده‌اند. جهت انجام آزمایشات استاتیک، آب‌های اختلاطی به‌صورت ساکن در شرایط ترمودینامیکی موردنظر قرار داده می‌شوند، در حالی که برای حالت هم‌زدن آب‌ها، آب‌های اختلاطی روی دستگاه Heat Stirrer قرار داده می‌شود و با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه هم‌زده می‌شوند. برای آزمایش‌های موردنظر در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، تجهیزات آزمایشگاهی موردنظر در شکل ۴ نشان داده شده است. برای حالتی که هم‌زدن آب‌ها موردنظر است، از آنجایی که دستگاه Heat Stirrer به‌دلیل داشتن روکش پلاستیکی امکان قرار گرفتن در آون در این دما را ندارد، بیرون از آون با کمک سنسور دمایی متصل به دستگاه حفظ دما انجام می‌شود (شکل "الف") ولی برای آزمایش‌های در حالت سکون، بطری در آون قرار داده می‌شود (شکل "ب").



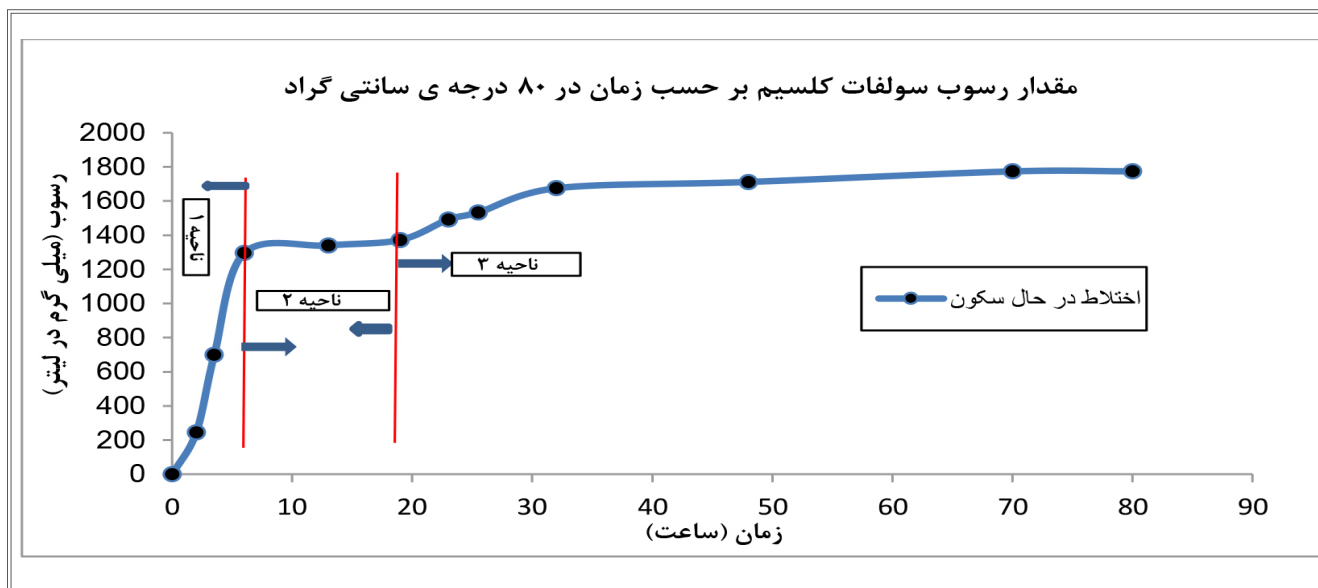
۴ | سیستم آزمایشگاهی برای آزمایش‌های استاتیک در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (الف) در حال هم‌زدن (ب) در شرایط سکون آب‌ها

در این مطالعه به‌منظور بررسی سائز کریستال‌ها و نوع رسوب تشکیل شده از روش عکس‌برداری SEM و EDX به‌صورت هم‌زمان استفاده شد. به‌منظور تشخیص نوع رسوب سولفات کلسیم (گچ، همی‌هیدرات یا انیدریت) آنالیز XRD نیز درخواست شد که در بخش نتایج بحث خواهد شد.

۲- نتایج

۲-۱- آزمایشات استاتیک در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

به‌منظور بررسی میزان رسوب در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در دو حالت هم‌زدن آب‌ها و سکون آب‌ها، ۱۸ نمونه با نسبت اختلاط ۶۰ درصد آب تزریقی و ۴۰ درصد آب سازندی با حجم کل ۲۵۰ میلی‌لیتر ساخته شد. هدف از مقایسه‌ی نتایج این آزمایش‌ها، بررسی اثر هم‌زدن روی اندازه‌ی رسوبات و همچنین میزان رسوب حاصل از اختلاط آب‌ها است. شرایط هم‌زدن آب تا حدودی می‌تواند بیانگر تأثیر حرکت سیال در محیط متخلخل بوده با این تفاوت که سنگ مخزن در آزمایشات حضور ندارد. این نمونه‌ها در هر آزمایش



شکل ۵ | مقدار رسوب سولفات کلسیم در بازه‌های زمانی مختلف در شرایط سکون آب‌ها در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

واکنش، هم زده می‌شوند، روند نمودار متفاوت است. در زمان‌های کمتر از ۲/۵ ساعت میزان رسوب حاصل از نمونه‌هایی که هم زده می‌شوند، کمتر از نمونه‌هایی است که ساکن بوده است.

مطابق آنچه در مطالعات قبلی گزارش شده، هم‌زدن باعث دور شدن کاتیون و آنیون‌ها جهت تشکیل هسته در ناحیه‌ی تحت کنترل با هسته‌زایی اولیه می‌شود. [۱۷] بنابراین به نظر می‌رسد برای نمونه‌های هم‌زده شده با هم‌زن مغناطیسی تا زمان ۲/۵ ساعت اول از شروع آزمایش، هسته‌زایی اولیه انجام شده است.

همچنین مطابق نظریه‌ی Mullin and Raven [۱۰] در اثر هم‌زدن مکانیکی به دلیل عدم رشد کافی هسته‌ها و رسیدن به شعاع بحرانی، امکان حل شدن کریستال‌ها وجود دارد که در اینجا می‌تواند اتفاق افتاده باشد. از زمان ۲/۵ ساعت به بعد و پس از تشکیل هسته‌ها، روند افزایش رسوب بر حسب زمان، شیب بیشتری داشته و در مقایسه با حالتی که نمونه آب‌های مورد آزمایش در حال سکون قرار دارند، میزان رسوب به صورت چشمگیری بیشتر می‌شود.

حداکثر پتانسیل رسوب قابل تشکیل (۱۷۴۰ میلی‌گرم در لیتر) برای این حالت پس از ۹ ساعت به دست آمده، در حالی که برای آزمایشات در حال سکون این میزان رسوب در زمان ۷۰ ساعت به دست آمده است.

این نتیجه نشان می‌دهد که میزان رسوب سولفات کلسیم با زیاد شدن زمان انجام واکنش در آزمایش‌هایی که با هم‌زدن آب‌های اختلاطی همراه بوده به جز در زمان‌های کمتر از ۲/۵ ساعت بیشتر می‌شود.

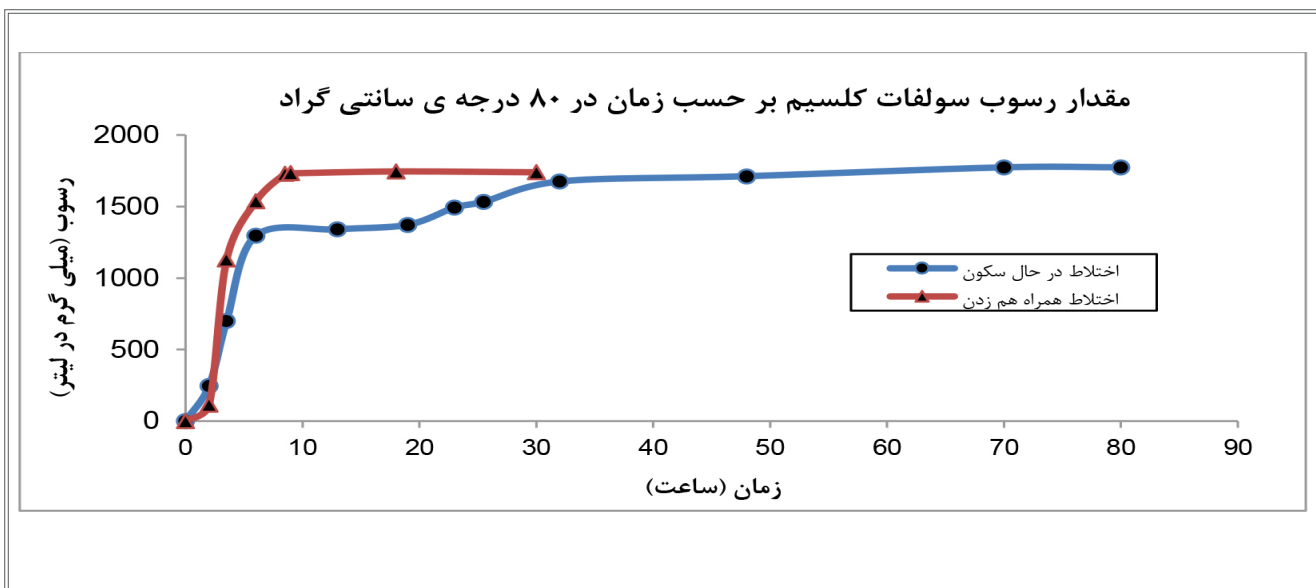
در شکل ۵ مقادیر رسوب اندازه‌گیری شده بر حسب زمان انجام واکنش نشان داده شده است و همان‌گونه که مشاهده می‌شود برای آزمایش‌های انجام شده در شرایط سکون، سه ناحیه قابل تشخیص است به طوری که در ناحیه‌ی اول که در زمان ۶ ساعت پس از اختلاط آب‌ها به پایان می‌رسد، میزان رسوب بر حسب زمان، روند افزایشی دارد.

با توجه به این شکل، در بازه‌ی زمانی ۶ الی ۱۹ ساعت، میزان رسوب بر حسب زمان تغییری نکرده ولی همان‌طور که با انجام نتایج با عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی نیز بررسی و تایید شد که در این بازه‌ی زمانی اندازه‌ی کریستال‌ها بزرگ‌تر شده‌اند.

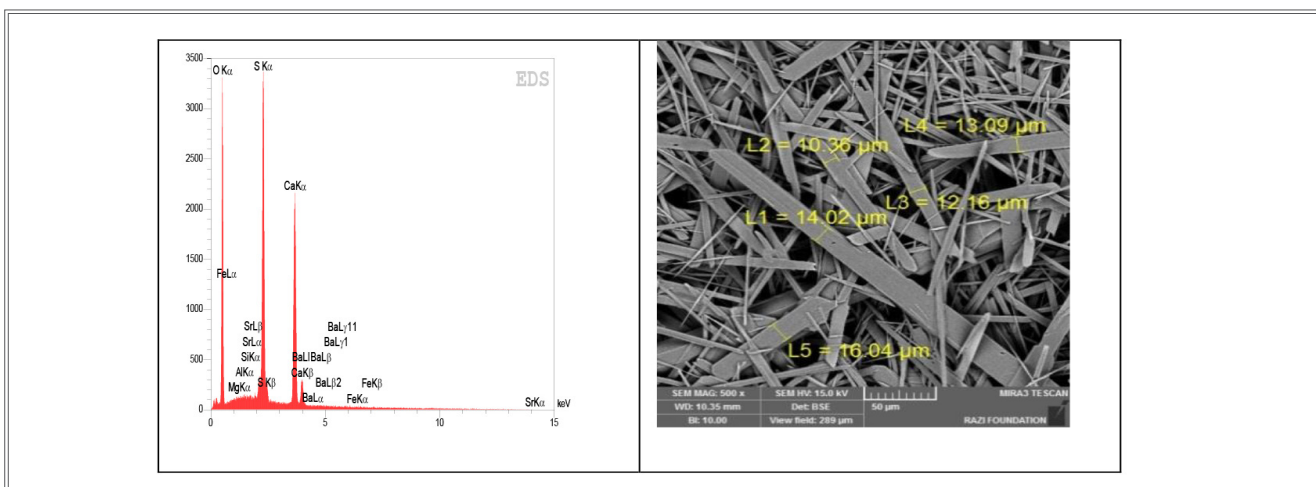
همچنین در این شکل برای بازه‌ی زمانی بیش از ۱۹ ساعت، مقدار رسوب بر حسب زمان، روند افزایش داشته و پس از حدود ۷۰ ساعت به بیشترین مقدار خود می‌رسد. با توجه به نمودار مقادیر رسوب بر حسب زمان، به نظر می‌رسد که در ناحیه‌ی دوم، مکانیسم رشد کریستال‌ها غالب بوده و هسته‌زایی متوقف یا بسیار کم شده ولی با رشد کریستال‌ها در این ناحیه، پتانسیل لازم برای هسته‌زایی مجدد در ناحیه‌ی سوم فراهم شده و لذا در ناحیه‌ی سوم هسته‌زایی ثانویه انجام شده است.

شرایط ترمودینامیکی انجام واکنش، تعیین‌کننده‌ی این است که کدام مکانیسم کریستالیزاسیون حین انجام واکنش از لحاظ زمانی طولانی‌تر یا غالب می‌باشد. [۱۷] در اینجا حدود ۷۳ درصد از زمان واکنش برای رسیدن به بیشترین میزان رسوب قابل تشکیل به هسته‌زایی ثانویه اختصاص یافته است.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود برای نمونه‌هایی که حین انجام



۶ مقایسه‌ی مقدار رسوب سولفات کلسیم در شرایط سکون و هم‌زدن آب‌ها در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



۷ آنالیز رسوب نمونه‌ی DH۶، آنالیز EDX (سمت چپ) و عکس‌برداری SEM (شکل سمت راست)



است. همچنین در نمونه‌های مورد آنالیز حداقل سایز کریستال مشاهده شده حدود ۵ میکرون بوده است. نتایج به‌دست آمده از EDX همان‌طور که گفته شد نوع رسوب ته‌نشین شده را سولفات کلسیم تعیین کرده ولی از آنجایی که سولفات کلسیم در سه شکل گچ، همی‌هیدرات و انیدریت می‌تواند در طبیعت وجود داشته باشد، انجام آنالیز XRD برای نمونه‌ها درخواست شد. در منابع موجود و برخی از نرم‌افزارهای تجاری وجود سولفات کلسیم آبدار در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را ممکن نمی‌دانند و دمای تبدیل سولفات کلسیم آبدار به سولفات کلسیم بدون آب را حدود ۴۲ درجه‌ی سانتی‌گراد در نظر می‌گیرند. [۱۸ و ۱۹] در مطالعه‌ی انجام شده توسط Ostroff [۱۵] این موضوع مورد ارزیابی قرار

۲-۲ نتایج عکس‌برداری با میکروسکوپ الکترونی و آنالیزهای XRD و EDX به‌منظور بررسی اندازه‌ی کریستال‌ها برای رسوبات تشکیل شده در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، عکس‌برداری SEM و همچنین آنالیزهای EDX و XRD درخواست شد. شکل ۷ تصاویر SEM و EDX از نمونه‌ها را در حالت هم‌زدن آب‌ها حین انجام آزمایش نشان می‌دهد. آزمایش EDX نوع رسوب ته‌نشین شده را نشان می‌دهد [۱۸] و در اینجا به‌منظور اطمینان از اینکه رسوبات دیگری همچون کلرید سدیم یا سایر رسوب‌های ناشی از ناخالصی‌های احتمالی در آب یا نمک‌های مورد استفاده در رسوب ته‌نشین شده حضور ندارند، این آنالیز درخواست شد. آزمایش EDX به‌عمل آمده نوع رسوب را در همه‌ی نمونه‌ها، سولفات کلسیم تشخیص داده

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱- برای آزمایش‌های انجام شده در شرایط استاتیک، سه ناحیه پس از اختلاط آب‌های ناسازگار تشخیص داده شد:

■ در ناحیه‌ی اول میزان رسوب بر حسب زمان، روند افزایشی دارد که می‌تواند معادل هسته‌زایی اولیه باشد.

■ در ناحیه‌ی دوم میزان رسوب بر حسب زمان، تغییری نکرده و با توجه به مقادیر رسوب بر حسب زمان، به نظر می‌رسد که در ناحیه‌ی دوم مکانیسم رشد کریستال‌ها غالب بوده و هسته‌زایی متوقف یا بسیار کم شده است.

■ با رشد کریستال‌ها در ناحیه‌ی دوم، پتانسیل لازم برای هسته‌زایی مجدد در ناحیه سوم فراهم شده و لذا در ناحیه‌ی سوم هسته‌زایی ثانویه انجام شده است. ۲- نتایج XRD به عمل آمده نشان داده که در هر دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، رسوب حاصل از اختلاط آب‌های ناسازگار مورد استفاده، سولفات کلسیم آبدار می‌باشد.

۳- در این تحقیق تشکیل رسوب سولفات کلسیم که از رسوبات غالب در میداین هیدروکربوری ایران و حین فرآیند تزریق آب است، مورد مطالعه‌ی استاتیکی قرار گرفت. با توجه به احتمال تشکیل سایر رسوبات معدنی در میداین ایران، انجام آزمایشات استاتیک و دینامیک برای سایر رسوبات از جمله رسوبات کربنات کلسیم، سولفات استرانسیم و سولفات باریم نیز پیشنهاد می‌شود.

۴- پیشنهاد می‌شود مکانیسم‌های رشد و هسته‌زایی برای رسوب‌های غالب قابل تشکیل و تأثیر pH محلول بر مکانیسم‌های حاکم نیز مورد بررسی قرار گیرد. ■

گرفته و نتایج بررسی‌ها نشان داد که دمای تبدیل سولفات کلسیم آبدار به بدون آب، ۴۲ درجه‌ی سانتی‌گراد نبوده و دمای تبدیل، ۹۷ درجه‌ی سانتی‌گراد اعلام شده است.

علی‌رغم گذشت زمان زیاد، در حال حاضر در نرم‌افزارهای تجاری به‌روز همچون OLI ScaleChem نیز این اشتباه دیده می‌شود و در برخی از مطالعات انجام شده‌ی اخیر همانند مطالعه‌ی Klepetsanis و همکاران [۱۲] نیز علی‌رغم اثبات شدن وجود سولفات کلسیم آبدار در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در شرایط انجام آزمایش‌های ایشان، نتیجه‌گیری شده که با توجه به منابع قدیمی‌تر انتظار می‌رود که سولفات کلسیم بدون آب می‌بایست رسوب می‌کرده است و سولفات کلسیم آبدار اعلام شده از آزمایشگاه را ناشی از خطای آزمایشگاهی می‌داند. همچنین در مطالعه‌ی انجام شده توسط Muller and Jamialahmadi [۲] در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نیز نوع رسوب تعیین شده، سولفات کلسیم آبدار گزارش شده است. مطابق آنالیز XRD انجام شده در این مطالعه جنس رسوب‌های مورد بررسی، رسوب سولفات کلسیم از نوع آبدار تشخیص داده شده است. این نتیجه می‌تواند در توسعه و یا تصحیح شبیه‌سازهای پیش‌بینی رسوب در شرایط استاتیک و همچنین در تحلیل‌های تزریق آب درون مغزه‌ی اشباع از آب سازندی مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

- [1]. Civan, F., 2007. Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment and, 1.
- [2]. Müller-steinhausen, H., Jamialahmadi, M. & Muller-Steinhagen, H., 2008. Mechanisms of scale deposition and scale removal in porous media. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 1(1-2), pp.81-108.
- [3]. Civan, F., 2015. Reservoir formation damage, Gulf Professional Publishing.
- [4]. Hickey, A.J. & Ganderton, D., 2016. Pharmaceutical process engineering, CRC Press.
- [5]. Mullin, J.W., 2001. Crystallization, Butterworth-Heinemann.
- [6]. Cabrera, N. & Burton, W.K., Crystal growth and surface structure. Part II. Discussions of the Faraday Society, 5, pp.40-48.
- [7]. Puentes, V.F., Krishnan, K.M. & Alivisatos, A.P., 2001. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. Science, 291(5511), pp.2115-2117.
- [8]. Huynh, W.U., Dittmer, J.J. & Alivisatos, A.P., 2002. Hybrid nanorod-polymer solar cells. science, 295(5564), pp.2425-2427.
- [9]. Sear, R.P., 2007. Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(3), p.33101.
- [10]. Mullin, J.W. & Raven, K.D., 1961. Nucleation in agitated solutions. Nature, 190(4772), p.251.
- [11]. Blaak, R. et al., 2004. Homogeneous nucleation of colloidal melts under the influence of shearing fields. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(38), p.S3873.
- [12]. Klepetsanis, P.G., Dalas, E. & Koutsoukos, P.G., 1999. Role of temperature in the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate. Langmuir, 15(4), pp.1534-1540.
- [13]. Hook, A. Van & Russell, H.D., 1945. The Diffusivities of Concentrated Sucrose Solutions I. Journal of the American Chemical Society, 67(3), pp.370-372.
- [14]. Seavoy, G.E. & Caldwell, H.B., 1940. Vacuum and mechanical crystallizers a comparison. Industrial & Engineering Chemistry, 32(5), pp.627-636.
- [15]. Ostroff, A.G., 1964. Conversion of gypsum to anhydrite in aqueous salt solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 28(9), pp.1363-1372.
- [16]. Posnjak, E., 1940. Deposition of calcium sulfate from sea water. American Journal of Science, 238(8), pp.559-568.
- [17]. Li, D. & Kaner, R.B., 2006. Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred. Journal of the American Chemical Society, 128(3), pp.968-975.
- [18]. Borie, B., 1965. X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. Journal of the American Chemical Society, 87(1), pp.140-141.
- [19]. MacDonald, G.J.F., 1953. Anhydrite-gypsum equilibrium relations. American Journal of Science, 251(12), pp.884-898.