

# انواع رسوب نمک‌های معدنی

## مکانیسم‌های تشکیل آنها در صنعت نفت

مهدی همایونی - دکتر محمد رنجبر - دانشگاه شهید باهنر کرمان

حلالیت  $\text{CaCO}_3$  کاهش می‌یابد و رسوب ایجاد می‌شود [4,2].

### رسوبات سولفاتی

هدف از تزریق آب (Water Flooding) حفظ فشار مخزن و در نتیجه جریان یافتن نفت به سمت چاه‌های بهره‌بردار است. در این عملیات معمولاً از آب دریا جهت تزریق استفاده می‌شود و آب دریا حاوی یون سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) بسیار بالایی است. مخلوط شدن این آب با آب سازند، می‌تواند موجب تشکیل رسوبات سولفاته شود. رایج‌ترین رسوب سولفاته در عملیات نفتی، سولفات باریتم ( $\text{BaSO}_4$ ) است. رسوبات سولفاته دیگری که در عملیات‌های نفتی تشکیل می‌شوند شامل: سولفات استرانسیم ( $\text{SrSO}_4$ )، سولفات کلسیم ( $\text{CaSO}_4$ ) یا ژپس ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) هستند [4].

همچنین رسوب می‌تواند با بستن منافذ یا تشکیل آستر ضخیمی در لوله‌های بهره‌برداری (شکل ۲)، جریان را متوقف و به تجهیزات تکمیلی چاه و محورهای گازرانی (Gas-lift mandrel) زیان وارد کند [2].



شکل ۲ - تشکیل رسوب در لوله [2]

تشکیل رسوبات معدنی در چاه‌های نفت و گاز و خطوط انتقال از مشکلات رایج در صنعت نفت است [1]. این رسوبات، ترکیبات معدنی سخت هستند که ممکن است در سطوح جامد در مخزن، منافذ کیک، لوله بهره‌برداری (Production Tubing)، لوله جداری، سوپاپ‌ها، پمپ‌ها یا تجهیزات سطحی و تکمیلی رسوب نماید و موجب کاهش جریان سیال شوند [1,2]. ترکیبات کربناتی و سولفاتی از مهمترین انواع این رسوبات محسوب می‌شوند. اغلب رسوبات یا در اثر تغییر دما و فشار آبی که به طور طبیعی در سنگ مخزن وجود دارد تشکیل می‌شوند، یا از اختلاط دو آب ناسازگار (Incompatible Water) در چاه به‌جود می‌آیند. [2].

### انواع رسوب

#### رسوبات کربناته

آب مهمترین عامل تشکیل رسوبات در میدان‌های نفتی است. پدیده رسوب (Scale) زمانی رخ می‌دهد که آب تولیدشود. آب بهترین حلال برای بسیاری از مواد است و مقدار زیادی از کانی‌های رسوب را می‌تواند حمل کند. آب‌هایی که به‌طور طبیعی حاوی ترکیبات محلول هستند، مواد حل شده خود را از طریق تماس با مواد معدنی و محیط‌های طبیعی به دست می‌آورند [4,1].

کاهش فشار یا افزایش دما باعث تشکیل یون‌های کلسیم و بی‌کربنات ( $\text{HCO}_3^-$ ) در آب شده و باعث رسوب کربنات کلسیم می‌شوند. با افت فشار سیال به کمتر از نقطه حباب دی‌اکسید کربن،  $\text{CO}_2$  محلول در فاز گازی آزاد شده و رسوب  $\text{CaCO}_3$  ایجاد می‌شود. با کاهش  $\text{CO}_2$  محلول، pH آب شور افزایش یافته و متعاقب آن



شکل ۱- تشکیل رسوب در منافذ سازند [3]

رسوب (Scale) می‌تواند در منافذ سازند اطراف چاه پیشرفت کند و تخلخل و تراوایی سازند را کاهش دهد (شکل ۱) [2].

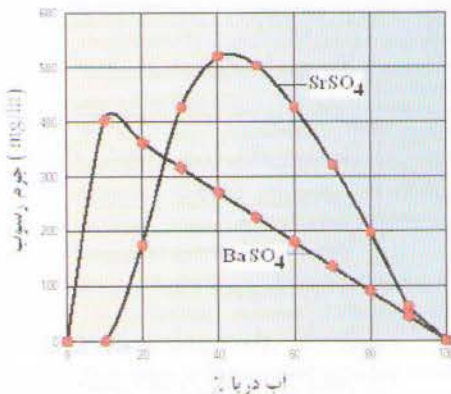
سطحی مانند: ناهمواری های سطح لوله در اثر خوردگی، سوراخ ها در خطوط تولید و یا حتی ترک های ایجاد شده در لوله بهره برداری و خط لوله ها است [2].

## دلایل تشکیل رسوب

در عملیات استخراج هیدروکربن چهار رویداد، باعث تشکیل رسوب می شود [2].

## مخلوط شدن ناسازگار

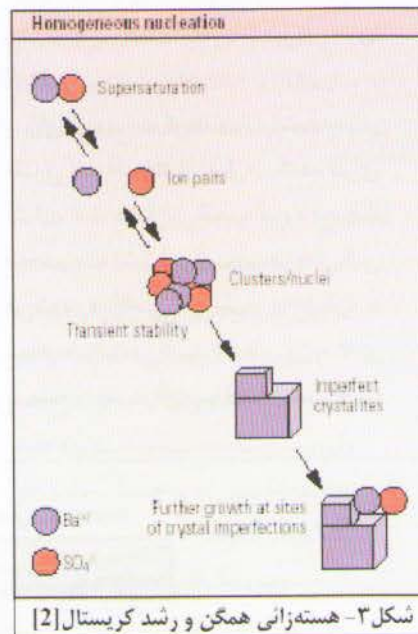
مخلوط شدن آب های ناسازگار سازندی و تزریقی می تواند باعث تشکیل رسوب شود. اغلب طی بازیابی ثانویه و برای افزایش بازیابی در عملیات سیلاب زنی (Water Flooding) آب دریا به درون مخازن تزریق می شود. معمولاً آب های دریایی غنی از آیون های  $SO_4^{2-}$  با غلظت های بالای ۲۰۰۰ mg/lit هستند. در حالی که آب های سازندی حاوی کاتیون های دو ظرفیتی مانند  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  هستند. با مخلوط شدن سیالات در سازند نزدیک چاه، یون هایی که غلظت آنها بالاتر از حد حلالیت برای کانی های سولفات است، ترکیب شده و سیال جدیدی تولید می کنند. رسوب سولفات کلسیم ( $CaSO_4$ ) در سازندهای آهکی و رسوبات سولفات باریم ( $BaSO_4$ ) و سولفات استرانسیم ( $SrSO_4$ ) در سازندهای ماسه سنگی تشکیل می شوند (شکل ۵ و جدول ۱) [5,2].



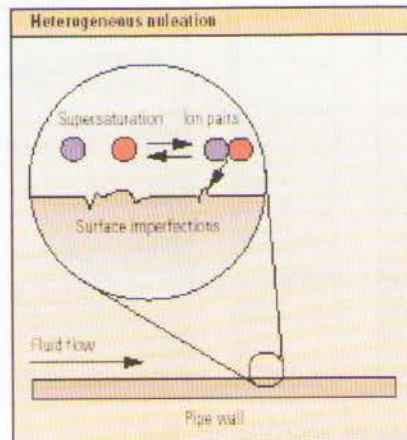
شکل ۵ - تأثیر درصد آب دریا بر میزان رسوب [2]

دلیل اولیه تشکیل رسوب است و زمانی رخ می دهد که غلظت های اجزای حل شده در محلول بالاتر از غلظت تعادلی آنها شود. محلول در اثر تغییر شرایطی مانند دما، فشار، PH و... فوق اشباع خواهد شد [2].

هسته زایی، اولین مرحله تشکیل رسوب است. دو مکانیسم هسته زایی شناخته شده، هسته زایی همگن و غیرهمگن است. اولین اتفاق در سیال اشباع شده تشکیل دسته های اتم است، فرایندی که هسته زایی همگن نامیده می شود (شکل ۳). در هسته زایی غیرهمگن یک یا چند عامل بیرونی در تشکیل هسته دخالت دارند (شکل ۴). مکان های هسته زایی شامل عیب های



شکل ۳ - هسته زایی همگن و رشد کریستال [2]



شکل ۴ - هسته زایی غیر همگن [2]

آب دریا از یون هایی غنی است که محصولات فرعی حاصل از تلاشی موجودات دریایی و یا تبخیر آب هستند. آب های زیرزمینی و آب هایی که در محیط های نزدیک به سطح زمین وجود دارند، اغلب اوقات رقیق و از نظر شیمیایی با آب های عمیق تر همراه با نفت و گاز متفاوت هستند. آب های عمیق در نتیجه آلتراسیون کانی های رسوبی، از یون ها غنی می شوند. آب موجود در مخازن ماسه سنگی سیمان شده کلسیتی و کربناتی حاوی کاتیون های فراوانی از جمله کلسیم ( $Ca^{2+}$ ) و منیزیم ( $Mg^{2+}$ ) است. سیالات سازندهای ماسه سنگی اغلب حاوی کاتیون های باریم ( $Ba^{2+}$ ) و استرانسیم ( $Sr^{2+}$ ) است. مقدار کل جامدات حل شده در سیالات مخزن می تواند به ۴۰۰۰۰۰ (mg/l) برسد [2].

تشکیل رسوب وقتی شروع می شود که در ترکیب طبیعی سیال اختلال به وجود آید تا این که حلالیت یک یا چند جزء آن از حد معمول تجاوز کند. حلالیت کانی ها وابستگی پیچیده ای به دما و فشار دارد. افزایش دما حلالیت کانی ها را در آب افزایش می دهد و در دماهای بالاتر یون های بیشتری حل می شوند. البته حلالیت بعضی از مواد در آب با افزایش دما کاهش می یابد (محلول های معکوس) [2].

## مکانیسم های تشکیل رسوب

رسوب، نتیجه کریستالیزاسیون مواد محلول در آب است. برای این که کریستالیزاسیون رخ دهد سه فاکتور مورد نیاز است [2]:

- فوق اشباع شدن (Supersaturation)
- هسته زایی (Nucleation)
- رسوب (Precipitation)

از این سه فاکتور، فوق اشباع شدن

تقلیل می یابد، افت دما ممکن است اثر افت فشار را خنثی کند و تشکیل رسوب در لوله کاهش یابد. به عبارت دیگر، افت فشار از سرچاه به سطح می تواند باعث تشکیل توده های از رسوب در تجهیزات سطحی و لوله شود [2].

### رسوب در اثر تبخیر

هنگامی که گاز هیدروکربن و آب شور سازندی تولید می شوند، رسوب نیز به طور همزمان تشکیل می شود. وقتی که فشار هیدرواستاتیک در لوله های بهره برداری کاهش می یابد، مقداری از گاز هیدروکربن منبسط و فاز آب شور داغ تبخیر می شود. این عوامل باعث می شوند که غلظت یون های حل شده در آب بیش از حد حلالیت کانی ها شود. این موضوع، دلیل معمول رسوب هالیت در چاه های دما و فشار بالا (HP/HT) است، اما رسوبات دیگر نیز ممکن است به این روش تشکیل شوند [2].

### تزریق گاز (Gas-Flooding)

تزریق گاز CO<sub>2</sub> به مخزن برای بازیابی ثانویه می تواند باعث تشکیل رسوب شود. آب حاوی CO<sub>2</sub> اسیدی می شود و کلسیت سازند را حل می کند. سپس

کاهش می یابد [2].

زمانی که رسوبات کربناته (از سیالات حاوی گازهای اسیدی) ته نشین می شود، مساله خطرناک دیگری اتفاق می افتد. کاهش فشار حین آزاد شدن گاز

سیال، PH را بالا برده و موجب تشکیل رسوب می شود. همان طور که آب تولید می شود و دما و فشار به طور پیوسته تغییر می کنند، رسوب کربنات در ماتریکس نزدیک دیواره چاه، در لوله ها و در تجهیزات سطحی تشکیل می شود [2.1].

برای رسوبات کربناته، اثرات دما در مقابل اثرات فشار عمل می کند. برای مثال، افت فشار در نقطه ورود به چاه منجر به تشکیل رسوب در ماتریکس می شود. هنگامی که سیال از داخل لوله به سطح حرکت می کند و دمای آن به دمای سطح و فشار آن به فشار سرچاه

جدول ۱ - ترکیب دو آب مختلف (آب دریا و سازندی) [2]

Ion species	Formation water, ppm	Seawater, ppm
Sodium	31,275	10,890
Potassium	654	480
Magnesium	379	1368
Barium	259	0
Strontium	771	0
Sulfate	0	2960
Chloride	60,412	19,766
Calcium	5039	420

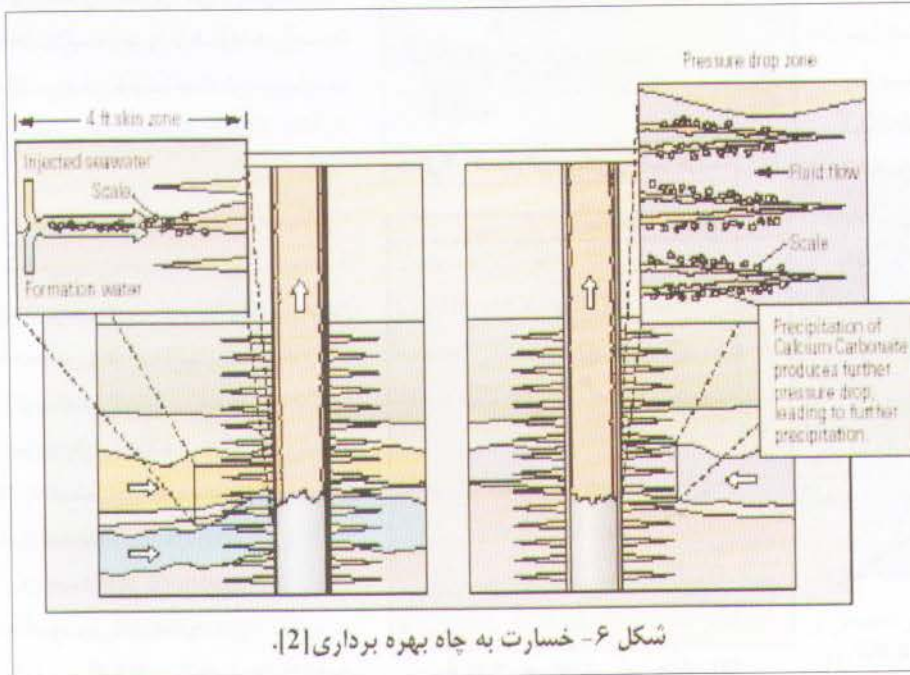
اگر این رسوبات در سازند تشکیل شوند، جداسازی شیمیایی آنها سخت و حذف مکانیکی آنها غیرممکن است. مخلوط شدن آب های ناسازگار، درون لوله هالیز می تواند رخ دهد. برای رسوبات تشکیل شده در لوله ها، هر دو روش حذف شیمیایی و مکانیکی قابل استفاده است [2].

### رسوب خود به خودی (Autoscaling)

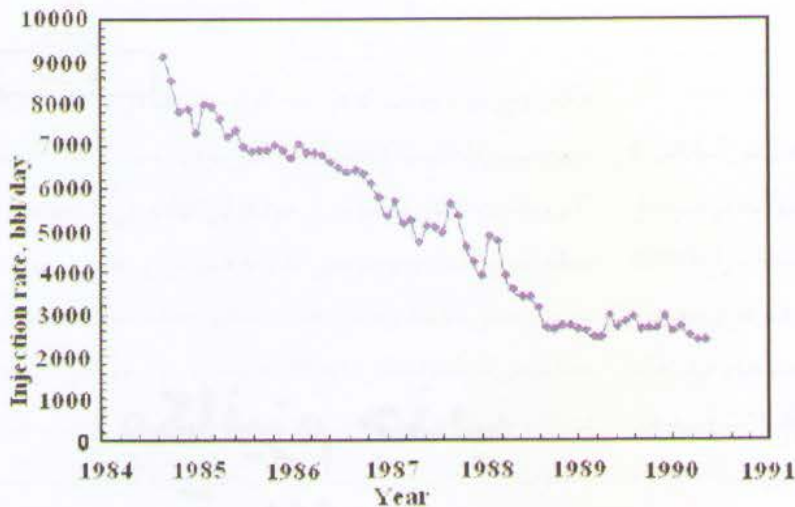
دما و فشار سیال مخزن حین تولید تغییر می کند. اگر چنین تغییراتی باعث شود حلالیت کانی ها در سیال از حد معمول تجاوز کند، این کانی ها تشکیل رسوب خواهند داد. این پدیده، رسوب خود به خودی یا خود رسوبی

(Self-Scaling)

نامیده می شود. رسوبات سولفات و کربناته می توانند در نتیجه تغییر فشار در چاه و یا هر فعل و انفعال دیگر در چاه تشکیل شوند. وقتی که آب های شور با شوری بالا دستخوش افت دمای زیادی می شوند، رسوب کلرید سدیم (هالیت) تشکیل می شود. آب می تواند 100 lbm/bbl (218kg/m<sup>3</sup>) از هالیت را در دمای ۲۰۰°C حمل کند، ولی در دمای سطح این مقدار به 80 lbm/bbl



شکل ۶- خسارت به چاه بهره برداری [2].



شکل ۷- تاریخچه تزریق آب در میدان سیری [6]

دربا برای تزریق استفاده می شود و آب دریا حاوی یون های سولفات بالایی است.  
۷. تشکیل رسوب کازایی روش سیلاب زنی را کاهش می دهد. ■

علت تشکیل رسوب کارایی خود را از دست داده است (شکل ۷) [6].  
تزریق در این میدان از سال ۱۹۸۴ و با نرخ ۹۱۰۰ (bbl/day) شروع شد ولی به تدریج مقدار تزریق کاهش می یابد و در سال ۱۹۹۰ به ۲۲۰۰ (bbl/day) می رسد و در نهایت عملیات متوقف می شود [6].

## نتایج

۱. رسوب نمک ها در صنعت نفت باعث کاهش بهره برداری و بازیابی می شود.
۲. رسوبات کربناته غالباً در اثر تغییر دما، فشار و PH به وجود می آیند ولی رسوبات سولفات به علت مخلوط شدن دو یا چند آب ناسازگار تشکیل می شوند.
۳. رسوب نمک ها باعث مسدود شدن سازند و کاهش قطر محل عبور جریان (لوله بهره برداری) می شود و برای تولید بیشتر باید فشار تزریق را افزایش داد.
۴. در همه تجهیزات واحدهای نفتی که با آب در تماس می باشند، احتمال تشکیل رسوبات معدنی وجود دارد.
۵. در مخازن آهکی، رسوب نمک های کلسیم و منیزیم و در مخازن ماسه سنگی رسوب نمک های باریم و استرانسیم تشکیل می شود.
۶. در عملیات سیلاب زنی غالباً از آب

افت فشار، در سازندی که چاه بهره برداری را احاطه کرده است، باعث خارج شدن گاز CO2 از محلول و باعث می شود رسوب کربناته در سوراخ ها و منافذ ساختمانی نزدیک چاه رسوب کند. تولید رسوب در محیط نزدیک چاه، باعث کاهش بیشتر فشار و حتی رسوب بیشتر می شود (شکل ۶).  
این فرایند، شبیه رسوب خودبه خودی می تواند کاملاً منافذ را بسته یا دیواره ای نفوذناپذیر بین دیواره چاه و مخزن را در چند روز ایجاد و کاملاً بهره برداری را متوقف کند. رسوب خودبه خودی زمانی که در دهانه منافذ تشکیل می شود، مشکلاتی را برای بهره برداری ایجاد می کند (شکل سمت راست).  
افت زیاد فشار در ماتریکس نزدیک دیواره چاه منجر به رسوب کربنات کلسیم می شود. مخلوط کردن ناسازگار آب تزریقی و آب سازندی می تواند منجر به تشکیل رسوب در ماتریکس سازند شود. (شکل سمت چپ) [2,1].

## تشکیل رسوب در عملیات تزریق آب در میدان سیری

در چاه های تزریق (Injector Well) رسوب می تواند در اثر تغییر دمای آب تزریق شده به وجود آید. به علاوه مخلوط شدن آب های ناسازگار نیز می تواند نزدیک دیواره چاه رخ دهد، در هنگامی که آب تزریق با آب طبیعی سازند و یا آب های دیگر برخورد کند [5].

وقتی که آب تزریقی در ناحیه نزدیک دیواره چاه به آب ناسازگار طبیعی سازند برخورد می کند این مشکل به طبقات نزدیک تزریق محدود می شود. رسوب تشکیل شده در اینجا می تواند تراوایی سازند را کم کند و تاثیر روش تزریق آب را کاهش دهد [2]. برای مثال در میدان نفتی سیری، روش تزریق آب به

1. J.C. Cowan and D.J. Weintritt, "Water-Formed Scale Gulf Publishing Company, Texas (1976). Deposits",
2. Mike Crabtree, David Eslinger, Fill Fletcher, Matt Miller, Ashley Johnson, George King. "Fighting Scale- Removal and Prevention", Autumn 1999.
3. [http://www.pet.hw.ac.uk/research/fast/research/oil\\_Scale](http://www.pet.hw.ac.uk/research/fast/research/oil_Scale)
4. E.J. Mackay, "Modeling In-Situ Scale Deposition: The Impact of Reservoir and Well Geometries and Kinetic Reaction Rates" SPE paper 81830, (2003).
5. K.S. Sorbi, E.J. Mackay, "Mixing of injected, connate and aquifer brines in water Flooding and its relevance to Oilfield Scaling", Journal of Petroleum Science and Engineering, 35, (2002), 95-107
6. J. Moghadasi, H. Muller-Steinhagen, J. Jamialahmadi, A. Sharif, "Theoretical and Experimental Study of Particle and Deposition in Porous Media During Water Injection" Journal of Petroleum Science and engineering, (2004).

