



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥΣ ΣΕ  
ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

ΤΟΥ

**ΑΓΓΕΛΟΥ ΠΕΤΑΛΑ**

**Διπλωματική Εργασία**

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για  
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Αθήνα, 2021

© 2021, Άγγελος Πεταλάς

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

## **Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| Πρώτος Εξεταστής<br>(Επιβλέπων) | Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος<br><br>Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο<br>Θεσσαλίας     |
| Δεύτερος Εξεταστής              | Δρ. Βασίλης Μποντόζογλου<br><br>Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο<br>Θεσσαλίας   |
| Τρίτος Εξεταστής                | Δρ. Αθανάσιος Παπαθανασίου<br><br>Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο<br>Θεσσαλίας |

# ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΑΓΓΕΛΟΣ ΠΕΤΑΛΑΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2021

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος,

Καθηγητής, Πειραματικά Φαινόμενα Μεταφοράς

## Περίληψη

Από τις απαρχές της βιομηχανοποίησης της εξόρυξης του πετρελαίου και του φυσικού αερίου και μέχρι και σήμερα ο σχηματισμός των επικαθίσεων στο εσωτερικό των γεωτρήσεων και των φρεάτων αποτελεί κλασικό αντίπαλο του εργαζόμενου μηχανικού και συνήθη υπαίτιο για αρκετά προβλήματα που σχετίζονται με στραγγαλισμό της ροής του εξορυσσόμενου ρευστού και περιορισμό της όποιας παραγωγής. Η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και δομών των διαφόρων τύπων επικαθίσεων και των μηχανισμών με τους οποίους αυτές σχηματίζονται, καθώς και ο σχεδιασμός μεθόδων και εργαλείων με τα οποία μπορεί και αντιμετωπίζεται με επιτυχία το φαινόμενο τούτο, στηρίζονται ως επί το πλείστον σε εφαρμοσμένες γνώσεις πολλών ετών που όμως είναι εύκολα προσβάσιμες μέσα από την πλούσια διαδικτυακή και όχι μόνο βιβλιογραφία. Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης χρησιμοποιούνται αρκετές τέτοιες βιβλιογραφικές πηγές, με σκοπό την παρουσίαση όλων αυτών των πτυχών υπό μια σκοπιά ευρεία αλλά συνάμα συνοπτική και ευκατανόητη. Οι σημαντικότερες, ωστόσο, καινοτομίες της τελευταίας δεκαετίας αφορούν το κομμάτι του ελέγχου των επικαθίσεων μέσω της εφαρμογής των χημικών αναστολέων. Οι χημικοί αναστολείς δε συνιστούν μονάχα έναν αποτελεσματικό τρόπο αντιμετώπισης ή πρόληψης του φαινομένου, αλλά και έναν προτιμώμενο και πολλά υποσχόμενο αναπτυσσόμενο κλάδο στη βιομηχανία -όπως θα διαπιστωθεί αργότερα- η οποία αναγκάζεται πλέον να στραφεί προς μια πιο περιβαλλοντικά ασφαλή και βιώσιμη κατεύθυνση. Μεγάλος αριθμός ερευνών έχουν εκπονηθεί στο πολύ πρόσφατο παρελθόν πάνω στην τεχνολογία των πράσινων αναστολέων επικαθίσεων και πράγματι όλες φαίνεται να κινούνται σε έναν κοινό άξονα, αναδεικνύοντας τις θετικές αλλαγές που αυτή συνεπάγεται στη σχέση των εγκαταστάσεων εξόρυξης με τα φυσικά οικοσυστήματα. Η μελέτη αυτή ως αποτελέσει ένα εγχειρίδιο-οδηγό για το νέο μηχανικό στο πεδίο της πετρελαϊκής βιομηχανίας κι ένα κίνητρο που θα τον ωθήσει να συνεχίσει με τη δική του μελλοντική συμβολή στον ενδιαφέροντα τούτο τομέα.

# FORMATION OF SCALE AND SCALE CONTROL IN OIL AND GAS WELLBORES

AGGELOS PETALAS

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2021

Supervisor: Dr. Nikolaos Andritsos,

Professor, Experimental Transfer Phenomena

## Abstract

From the very beginning of the industrialization of the extraction of oil and gas to the present day, formation of oilfield scale on the inside of wellbores and wells has been the typical "old foe" to the working engineer as well as the usual suspect for a number of issues relating to the constriction of flow of the extracted fluid and the restriction of production. The study of the physical and chemical properties and the structures of the different types of scale along with the mechanisms with which they form, as well as the design of methods and tools that allow for the successful treatment of the unwelcome phenomenon, are all primarily based on years' worth of applied knowledge that is, however, readily accessible through the rich online and otherwise sources of bibliography. Within the context of this paper a multitude of such sources are utilized, so that as many of the aforementioned subjects as possible are presented in such a manner that they are synoptic, yet at the same time thorough and comprehensible. Nonetheless, some of the most important innovations of the last decade have been on the field of scale control through the application of chemical scale inhibitors. Scale inhibitors -as will be showcased- are not merely an effective means of treating or preventing precipitation, but a widely preferred method and a highly promising and expanding sector in an industry which is steadily turning towards a more sustainable and environmentally friendly direction. A significant number of researches have been published in the very recent past on green scale inhibitor technology and the positive change this is bringing along in regards to the relationship between extraction facilities and natural ecosystems. Hence this paper is aiming to act as a guide manual for the aspiring new engineer in the field of oil and gas industry, as well as a motivational tool that shall further push them to continue on and contribute, by their own terms and ways, to this undoubtedly interesting field.

## Πίνακας περιεχομένων

|   |    |
|---|----|
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....   | 1  |
| 2. ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ .....  | 3  |
| 2.1 Κατηγορίες αποθέσεων, επικαθίσεις και προβλήματα που προκαλούν .....  | 3  |
| 2.2 Γενικά στοιχεία και επεξήγηση χρήσιμης ορολογίας.....   | 8  |
| 2.3 Περιγραφή μοντέλων σχηματισμού επικαθίσεων - Ομογενής και ετερογενής πυρηνοποίηση.....  | 12 |
| 2.4 Γενικοί μηχανισμοί και σενάρια σχηματισμού επικαθίσεων .....  | 14 |
| 2.5 Είδη ανόργανων επικαθίσεων και χημική προσέγγιση .....  | 16 |
| 2.5.1 Ανθρακικό ασβέστιο (calcium carbonate) - $\text{CaCO}_3$ .....  | 16 |
| 2.5.2 Θεικό βάριο, θεικό στρόντιο και θεικό ασβέστιο (barium sulfate, strontium sulfate, calcium sulfate) - $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$ .....   | 20 |
| 2.5.3 Χλωριούχο νάτριο (sodium chloride) - $\text{NaCl}$ .....  | 24 |
| 2.5.4 Άλλοι τύποι επικαθίσεων - Διοξείδιο του πυριτίου, επικαθίσεις σιδήρου και εξωτικές επικαθίσεις (silicon dioxide, iron scales, exotic scales) - $\text{SiO}_2$ , $\text{FeS}$ , $\text{FeS}_2$ , $\text{ZnS}$ , $\text{PbS}$ ..... | 26 |
| 3. ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥΣ .....  | 34 |
| 3.1 Εντοπίζοντας τις επικαθίσεις στην πράξη .....   | 34 |
| 3.2 Εργαλεία αντιμετώπισης και προκλήσεις .....   | 39 |
| 4. ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ (SCALE INHIBITORS) .....  | 47 |
| 4.1 Γενικά στοιχεία και κριτήρια επιλογής .....   | 48 |
| 4.2 Τρόποι τοποθέτησης αναστολέων, διάρκεια ζωής και άλλοι προβληματισμοί.....  | 51 |
| 4.3 Εμβάθυνση στις κατηγορίες χημικών αναστολέων και αξιολόγηση .....   | 59 |
| 4.4 Πράσινοι αναστολείς (Green scale inhibitors - GSI).....   | 66 |
| 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....  | 71 |
| Βιβλιογραφία .....  | 73 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....  | 76 |
| Αντιστοίχιση όρων στα αγγλικά .....   | 76 |
| Ενδεικτικά αριθμητικά δεδομένα από πραγματικές εφαρμογές χημικών αναστολέων (squeeze treatments).....   | 79 |

## Κατάλογος Σχημάτων

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 2.1α, 2.1β - Επικαθίσεις $\text{CaCO}_3$ (limescale).....                                   | 4  |
| Σχήμα 2.2 - Ακραία περίπτωση με limescale.....  | 4  |
| Σχήμα 2.3 - Λάσπη $\text{CaCO}_3$ .....   | 5  |
| Σχήμα 2.4 - Επικάθιση $\text{SrSO}_4$ .....   | 5  |
| Σχήμα 2.5 - Επικαθίσεις κεριού παραφίνης σε γεώτρηση πετρελαίου.....                              | 8  |
| Σχήμα 2.6 - Στρώμα επικαθίσεων asphaltene από ακατέργαστο πετρέλαιο.....                          | 8  |
| Σχήμα 2.7 - Χαρακτηρισμοί του νερού ανάλογα με την περιεκτικότητα σε διαλυμένο άλας.....          | 10 |
| Σχήμα 2.8 - Πολλαπλές επικαθίσεις σε αγωγό.....   | 12 |
| Σχήμα 2.9α - Ομογενής πυρηνοποίηση.....   | 13 |
| Σχήμα 2.9β - Ετερογενής πυρηνοποίηση.....   | 13 |
| Σχήμα 2.10 - Διαλυτότητες ανόργανων ενώσεων ως προς τη θερμοκρασία.....                           | 15 |
| Σχήμα 2.11 - HT/HP well, North Dutch Sea.....   | 16 |
| Σχήμα 2.12 - Ασβεστίτης (πάνω αριστερά), αραγωνίτης (πάνω δεξιά) και βατερίτης (δίπλα).....       | 17 |
| Σχήμα 2.13 - Χημικός μηχανισμός σχηματισμού $\text{CaCO}_3$ .....                                 | 19 |
| Σχήμα 2.14 - Διαλυτότητα $\text{CaCO}_3$ σε σχέση με το pH.....                                   | 19 |
| Σχήμα 2.15 - Πτώση πίεσης λόγω επικαθίσεων $\text{CaCO}_3$ .....                                  | 20 |
| Σχήμα 2.16 - Βαρυτίνη ( $\text{BaSO}_4$ ).....  | 20 |
| Σχήμα 2.17 - Σκαρίφημα έγχυσης νερού σε πετρελαιοπηγή.....  | 21 |
| Σχήμα 2.18 - Σικελιανίτης.....  | 22 |
| Σχήμα 2.19 - Διαλυτότητα $\text{SrSO}_4$ με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση $\text{NaCl}$ ..... | 22 |
| Σχήμα 2.20 - Διαλυτότητα του $\text{CaSO}_4$ με τη θερμοκρασία.....                               | 23 |

|  |    |
|--|----|
| Σχήμα 2.21α, 2.21β - Γύψος (αριστερά) και ανυδρίτης (δεξιά).....   | 23 |
| Σχήμα 2.22 - Στρώμα NaCl σε σωλήνωση.....  | 24 |
| Σχήμα 2.23 - Αλίτης.....   | 25 |
| Σχήμα 2.24 - Συγκεντρώσεις ιόντων με την εξάτμιση του νερού όπως μετρήθηκαν σε περιοχή της Καραϊβικής.....   | 25 |
| Σχήμα 2.25 - Στρώμα SiO <sub>2</sub> στο εσωτερικό σωληνώσεων.....   | 26 |
| Σχήμα 2.26 - Τρόπος δράσης <i>ASP flood</i> .....  | 27 |
| Σχήμα 2.27 - Σειρά έγχυσης ουσιών σε εφαρμογή του <i>ASP flood</i> .....   | 28 |
| Σχήμα 2.28 - Σχηματισμός στρώματος SiO <sub>2</sub> .....  | 28 |
| Σχήμα 2.29 - Επικάθιση θειούχου σιδήρου.....   | 29 |
| Σχήμα 2.30 - Αναλυτικός μηχανισμός σχηματισμού FeS με διάβρωση.....  | 31 |
| Σχήμα 2.31α, 2.31β - Σφαλερίτης (δεξιά) και γαληνίτης (αριστερά).....  | 32 |
| Σχήμα 2.32 - Λειτουργία γεώτρησης με υπόγειο υδροφορέα.....  | 33 |
| Σχήμα 3.1 - Σχηματισμός BaSO <sub>4</sub> ανάλογα με το ποσοστό ανάμιξης υδάτων έγχυσης και ταμειυτήρα.....  | 35 |
| Σχήμα 3.2 - Πιθανότητα σχηματισμού CaCO <sub>3</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο και το σημείο της εγκατάστασης.....  | 35 |
| Σχήμα 3.3 - Αριθμητικά αποτελέσματα προσομοίωσης για διάφορα σημεία (wellhead, inlet separators, heater, desalting unit, oil washing, final produced water and oil)..... | 36 |
| Σχήμα 3.4 - Σημεία όπου έχει υπολογιστεί πιθανότητα σχηματισμού επικαθίσεων σε υποσύστημα αφαλάτωσης της εγκατάστασης.....   | 36 |
| Σχήμα 3.5 - Μείωση εκπομπών ακτίνων γάμμα στην περιοχή βάθους 872 - 894 μέτρων σε γεώτρηση.....  | 37 |
| Σχήμα 3.6 - Περιορισμός της ροής από λεπτό στρώμα <i>scale</i> .....   | 38 |
| Σχήμα 3.7 - Αφαίρεση CaCO <sub>3</sub> με <i>water jetting</i> .....   | 40 |
| Σχήμα 3.8 - <i>Sterling beads</i> στο μικροσκόπιο.....   | 41 |
| Σχήμα 3.9 - Μέρος του ιστορικού παραγωγής γεώτρησης Gulffalks field.....   | 42 |
| Σχήμα 3.10 - Κατασκευή πλατφόρμας εξόρυξης Gulffalks field.....  | 42 |
| Σχήμα 3.11 - Αύξηση της ροής του παραγόμενου ρευστού με χρήση χημικού διαλύτη.....   | 43 |
| Σχήμα 3.12 - Δομή EDTA και αποδόμηση επικαθίσης BaSO <sub>4</sub> .....  | 43 |



|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 3.13 - Δομή <i>subsea well</i> με ορισμένη διαστασιολόγηση.....   | 45 |
| Σχήμα 3.14 - Δομή <i>subsea well</i> στην ανατολική ακτή των ΗΠΑ.....   | 45 |
| Σχήμα 3.15 - Συνολικό εκτιμώμενο κόστος <i>subsea wells</i> για το διάστημα 2004 - 2013.....  | 46 |
| Σχήμα 3.16 - Συνιστώσες κόστους CAPEX για <i>deep water well</i> (αριστερά) και <i>shallow water well</i> (δεξιά).....  | 47 |
| Σχήμα 4.1 - Δείγμα χηλικής ένωσης.....  | 48 |
| Σχήμα 4.2 - Χημική δομή δύο φωσφονικών ενώσεων - αναστολέων: HEDP (hydroxythelenediphosphonic acid) και DTPMP (diethylenetriaminepenta methylenephosphonic acid)..... | 49 |
| Σχήμα 4.3 - Μηχανισμοί διασποράς και σταθεροποίησης ( <i>threshold scale inhibitors</i> ).....  | 50 |
| Σχήμα 4.4 - Κάθετη τομή σε <i>macaroni string</i> .....   | 52 |
| Σχήμα 4.5 - Προσκόλληση του αναστολέα στο σχηματισμό με προσρόφηση ή με επικάλυψη με διαχωρισμό φάσεων.....   | 52 |
| Σχήμα 4.6 - Καμπύλη επιστροφής αναστολέα ο οποίος διαλύεται στην υδατική φάση καθώς ξεκινά ξανά η λειτουργία της γεώτρησης.....                                       | 54 |
| Σχήμα 4.7 - Σχηματική αναπαράσταση των βασικών βημάτων κατά την εφαρμογή του <i>inhibitor squeeze</i> .....   | 56 |
| Σχήμα 4.8 - Επεξηγηματικό σκαρίφημα προς επέκταση του σχήματος 4.7 για τη θέση των χημικών στο κοίτασμα κατά τη μεθοδολογία του <i>squeeze</i> .....                  | 56 |
| Σχήμα 4.9 - Επίπτωση του ρυθμού έγχυσης οξέος κατά την όξινη ενεργοποίηση στην πίεση του σχηματισμού έως και τη δημιουργία ρηγματώσεως.....                           | 57 |
| Σχήμα 4.10 - Διάρκεια ζωής αναστολέων μέσω <i>hydraulic fracture stimulation</i> έναντι συμβατικής τοποθέτησης.....   | 58 |
| Σχήμα 4.11 - Πρακτική <i>acid stimulation</i> ή <i>matrix acidizing</i> .....   | 58 |
| Σχήμα 4.12 - Πρακτική <i>hydraulic fracturing stimulation</i> ή "fracking".....   | 59 |
| Σχήμα 4.13 - Δύο κοινοί αναστολείς της οικογένειας των πολυφωσφορικών.....  | 62 |
| Σχήμα 4.14 - Κοινές οργανικές φωσφορικές ενώσεις-αναστολείς που χρησιμοποιούνται εκτενώς.....   | 63 |
| Σχήμα 4.15 - Ομοπολυμερή των PMA, PAA και παραπλήσιων ενώσεων.....  | 64 |
| Σχήμα 4.16 - Συμπολυμερή συγγενών ενώσεων που λειτουργούν ανασταλτικά στις επικαθίσεις.....   | 64 |

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 4.17 - Παραδείγματα πολυμερών των eroxycarboxylic acids και amino acids που συναντώνται συχνά στην πράξη.....     | 65 |
| Σχήμα 4.18α (πάνω) και 4.18β (δίπλα) - Humic acid: χημική δομή και εφαρμογές στη γεωργία.....                           | 67 |
| Σχήμα 4.19 - Χημική μορφολογία PGLU (χημικού τύπου C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> )..... | 68 |
| Σχήμα 4.20 - Χημικές δομές των συνθετικών κολλαγόνων (MAC).....   | 69 |
| Σχήμα 4.21 - Επίδραση θερμοκρασίας και συγκέντρωσης στην ανασταλτική ικανότητα των κολλαγόνων.....                      | 69 |

## **Κατάλογος Πινάκων**

|  |    |
|--|----|
| Πίνακας 2.1 - Σύγκριση συγκεντρώσεων διαφόρων ιόντων νερού ταμειυτήρα και θαλασσινού νερού.....          | 10 |
| Πίνακας 2.2 - Επικαθίσεις και χημική σύσταση.....  | 11 |
| Πίνακας 4.1 - Εκχυλίσματα-αναστολείς και βασικά συστατικά.....   | 68 |
| Πίνακας 4.2 - Γνωστές ουσίες με ικανότητα ενάντια στο σχηματισμό επικαθίσεων, δοσολογία και απόδοση..... | 70 |

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Το πρώτο και βασικότερο ερώτημα που τίθεται και πρέπει να απαντηθεί είναι τι ακριβώς εννοεί κανείς όταν αναφέρεται σε επικαθίσεις λόγω κρυστάλλωσης (*scaling*) σε γεωτρήσεις πετρελαίου, φυσικού αερίου κ.ο.κ. Πρόκειται, λοιπόν, ουσιαστικά για μιας μορφής καθίζηση ή εναπόθεση ανόργανων στερεών ενώσεων κατά μήκος της γεώτρησης ή του αγωγού, ή ακόμα και του λοιπού εξοπλισμού που μπορεί να βρίσκεται μέσα στο νερό (εφόσον μιλάμε παραδείγματος χάρη για πλατφόρμα εξόρυξης πετρελαίου) ή και εκτός αυτού. Με τον ευρύ όρο «εξοπλισμό» σε τούτη την περίπτωση εννοούνται σωληνώσεις, ατσάλινα περιβλήματα, αντλίες, βαλβίδες, βοηθητικοί-στηρικτικοί άξονες και άλλα στοιχεία ασφαλείας. Όσο περνά ο καιρός και επίσης όσο βαθύτερα διεισδύει για να λειτουργήσει ο μηχανισμός εξόρυξης, τόσο εντονότερα παρατηρείται το φαινόμενο σχηματισμού τέτοιων επικαθίσεων. Τα αίτια που οδηγούν σε αυτό ποικίλουν ανάλογα με το αν πρόκειται για περίπτωση «αυτοδημιουργητων επικαθίσεων» (*self-scaling*), οπότε και συνεισφέρουν στην εναπόθεση των διαλυμένων αλάτων κάποιες αλλαγές στην πίεση και τη θερμοκρασία κατά τη διαδρομή του ρευστού που εξορύσσεται προς την επιφάνεια, ή όχι. Αυτά θα παρουσιαστούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στη συνέχεια. Όπως είναι λογικό, αν οι επικαθίσεις αφεθούν και δεν αντιμετωπιστούν θα προχωρήσουν σταδιακά στον περιορισμό της παραγωγής (μέσω περιορισμού της διατομής των σωληνώσεων, λόγου χάρη) και μεταγενέστερα ακόμη και στον πλήρη στραγγαλισμό της ροής στη γεώτρηση, δηλαδή από ένα σημείο και μετά θα έπρεπε να εγκαταλειφθεί ολόκληρη η επιχείρηση. Από το παραπάνω διαπιστώνει κανείς πόσο σημαντικό και ουσιώδες καθίσταται πράγματι το ζήτημα του ελέγχου και της «εξυγίανσης» της παραγωγικής διαδικασίας από τις επικαθίσεις. Σημαντικό και από άποψη κατανόησης και χρησιμότητας, αλλά και από άποψη κοστολόγησης. Όλες αυτές τις διαφορετικές πτυχές θα προσπαθήσει να καλύψει όσο το δυνατόν καλύτερα και πιο κατανοητά γίνεται η παρούσα μελέτη.

Έτσι, στο Κεφάλαιο 2 θα λάβει χώρα μια αρκετά εκτενής ανασκόπηση των χαρακτηριστικότερων ειδών επικαθίσεων και των μηχανισμών και μοντέλων σχηματισμού που διέπουν το καθένα, καθώς και παράθεση πλήθους ενδιαφερουσών εικόνων και σκαριφημάτων σχετικών με τα προβλήματα που γεννούν οι επικαθίσεις στον εξοπλισμό μιας επιχείρησης εξόρυξης. Οι επικαθίσεις, και κατά πρωτεύοντα λόγοι οι ανόργανες επικαθίσεις, συνιστούν ένα χρόνιο αντίπαλο στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Και για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να τεθούν συμπαγή θεμέλια που θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση του ζητήματος τώρα και για το μέλλον. Στο Κεφάλαιο 3 παραθέτονται εν συντομία τα εργαλεία τα οποία έχει στη διάθεσή του ο μέσος μηχανικός ως προς το σκέλος του εντοπισμού και της εκτίμησης ή αναγνώρισης των εναποθέσεων κατά τη λειτουργία

μιας εγκατάστασης εξόρυξης, καθώς και το σκέλος της αντιμετώπισής τους μέσω των τεχνικών αφαίρεσης. Αν και η αφαίρεση των επικαθίσεων με μηχανικά ή υδραυλικά μέσα δεν αποτελεί το κατά κόρον αντικείμενο που θα εξετασθεί υπό την εργασία τούτη, η απόκτηση ορισμένων βασικών γνώσεων θεωρείται απαραίτητη για έναν τομέα ο οποίος παίζει ακόμα αρκετά εκτεταμένο ρόλο στην εξορυκτική επιστήμη. Το Κεφάλαιο 4 πραγματεύεται το ζήτημα των αναστολέων των επικαθίσεων, χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται προληπτικά περιορίζοντας το σχηματισμό των πρώτων και εξασφαλίζοντας έτσι την υγιή και απρόσκοπτη λειτουργία μιας χερσαίας ή θαλάσσιας εγκατάστασης. Αναλύονται οι κυριότερες κατηγορίες αναστολέων και τα χαρακτηριστικά τους, η γενική λογική βάση της οποίας επιλέγονται οι καταλληλότεροι κάθε φορά αναστολείς και οι τρόποι τοποθέτησής τους μέσα στη γεώτρηση, ενώ το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την εξέταση της τεχνολογίας των πράσινων χημικών αναστολέων και των προόδων που έχουν σημειωθεί τα τελευταία χρόνια σε αυτούς, ένα αντικείμενο με ιδιαίτερο ενδιαφέρον και με πολλές προοπτικές για περαιτέρω έρευνες και ανακαλύψεις από εδώ και στο εξής. Στο Κεφάλαιο 5 συνοψίζονται οι διαπιστώσεις και τα συμπεράσματα που κερδήθηκαν μέσα από τις σελίδες της εργασίας αυτής και γίνεται παρότρυνση για μελλοντική μελέτη και διατριβή σε σημεία στα οποία υπάρχει ακόμη πολύς χώρος για εικασία, συζήτηση ή ίσως και αμφισβήτηση.

\*\*\*\*\*

## 2. ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ

---

Εδώ, λοιπόν, θα αρχίσουν να παραθέτονται ένα ένα εκείνα τα είδη των επικαθίσεων που συναντώνται στη βιομηχανία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου ως προς τη χημική τους σύσταση και κάποια βασικά χαρακτηριστικά που θα βοηθήσουν έπειτα στην ανάλυση και επεξήγηση των μηχανισμών σχηματισμού αυτών. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, όταν κανείς μιλά για επικαθίσεις στο χώρο της βιομηχανίας τούτης εννοεί τις ανεπιθύμητες εκείνες ανόργανες χημικές ενώσεις που δημιουργούνται και εναποθέτονται ή προσκολλώνται στον εξοπλισμό εξόρυξης με αρνητικές επιπτώσεις στη λειτουργία του σε βάθος χρόνου. Επικαθίσεις μπορεί να θεωρηθούν στη γενική περίπτωση ακόμα και οποιεσδήποτε κρυσταλλικές εναποθέσεις (άλατα) γεννηθούν από την καθίζηση μεταλλικών στοιχείων που υπάρχουν στο νερό <sup>[1]</sup> <sup>[2]</sup>. Στην πετρελαϊκή βιομηχανία εννοούνται μεν συνήθως διαφόρων ειδών ανόργανες εναποθέσεις, που μπορεί όμως και να συνυπάρχουν ταυτόχρονα μαζί με άλλα οργανικά ιζήματα, άμμο ή χώμα, προϊόντα λόγω διάβρωσης και λοιπά <sup>[3]</sup>. Ποια είναι όμως τα προβλήματα που δημιουργούνται λόγω των επικαθίσεων και τι έκτασης είναι; Αυτό θα είναι το πρώτο πράγμα με το οποίο θα ασχοληθεί το παρόν κεφάλαιο, ούτως ώστε να αποκτήσει ο αναγνώστης μια οικειότητα με όσα ειπώθηκαν και να έχει μια καλύτερη οπτική εικόνα για το τι ακριβώς είναι αυτό το οποίο θα πραγματεύεται τούτη η έρευνα από δω και στο εξής.

### 2.1 Κατηγορίες αποθέσεων, επικαθίσεις και προβλήματα που προκαλούν

Οι επικαθίσεις αναγνωρίζονται γρήγορα χάρη στο παχύ στρώμα που δημιουργούν και το οποίο είναι προσκολλημένο στα εσωτερικά τοιχώματα των σωληνώσεων. Ένα τέτοιο στρώμα μπορεί να φτάνει αρκετά εκατοστά σε πάχος και οι κρύσταλλοι που το δομούν έως και το 1 εκατοστό, ή και λίγο παραπάνω. Εύκολα διαπιστώνει κανείς πως κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας στον αγωγό και τον περιορισμό της ροής, άρα ουσιαστικά τη μείωση του ρυθμού ολόκληρης της παραγωγής, και αυτό μπορεί να οδηγήσει τελικά ακόμα και στην παντελή φραγή της γεώτρησης <sup>[4]</sup>.

Προβλήματα στην πετρελαϊκή βιομηχανία και τη βιομηχανία αερίου φαίνονται στις παρακάτω εικόνες:



Σχήμα 2.1α και 2.1β - Επικαθίσεις  $\text{CaCO}_3$   
(limescale)  
[πηγή: Envirofluid]



Σχήμα 2.2 - Ακραία περίπτωση με  
limescale



Σχήμα 2.3 - Λάσπη  $\text{CaCO}_3$



Σχήμα 2.4 - Επικάθιση  $\text{SrSO}_4$   
[πηγή: Water Chemistry in Oil and Gas Operations: Scale Properties and Composition]

Στο σημείο αυτό και πριν ξεκινήσει η σε βάθος μελέτη και παράθεση των βιβλιογραφικών γνώσεων θα πρέπει να γίνει μια σύντομη διευκρίνιση για τη συσχέτιση των όρων «επικαθίσεις» (*scaling*) και «αποθέσεις» (*fouling*) που αφορούν εξίσου το μηχανικό και συναντώνται σε πλήθος επιστημονικών πηγών. Το φαινόμενο εκείνο που ως τώρα περιγράφηκε με τον όρο *scaling* και έχει να κάνει κατά βάση με ενώσεις ανόργανες στο χώρο της πετρελαϊκής βιομηχανίας δεν είναι στην πραγματικότητα παρά ένα μόνο κομμάτι ενός ευρύτερου συνόλου-προβλήματος που χαρακτηριστικά αναφέρεται σαν *fouling* και απασχολεί κι αρκετούς άλλους τομείς και μηχανολογικές εφαρμογές. Οι αποθέσεις λοιπόν ορίζονται γενικά σαν τα προϊόντα από τη συσσώρευση και το σχηματισμό ανεπιθύμητων υλικών στις επιφάνειες του μηχανολογικού εξοπλισμού. Οι αποθέσεις, εκτός από τα προφανή ζητήματα που προκαλούν σχετικά με τον περιορισμό της διερχόμενης ροής μέσα από αγωγούς (εναλλάκτες, γεωτρήσεις και λουπά) και την καθυστέρηση της παραγωγής, συνδέονται και με άλλα όπως η μείωση της αποτελεσματικότητας μιας επιφάνειας να μεταδίδει θερμότητα και η απρόβλεπτη επιρροή στην πτώση πίεσης.

Οι αποθέσεις διακρίνονται σε έξι υποκατηγορίες ανάλογα με τις φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το σχηματισμό τους<sup>[5]</sup>:

- Σωματιδιακές αποθέσεις (*particulate fouling*). Αφορά συνολικά τη συσσώρευση σωματιδίων του διακινούμενου ρευστού όπως μεταλλικά στοιχεία, προϊόντα διάβρωσης και άργιλο σε επιφάνειες που έχουν να κάνουν συνήθως με μεταφορά θερμότητας π.χ. εναλλάκτες.
- Κρυστάλλωση ή αποθέσεις καθίζησης (*crystallization or precipitation fouling*). Εδώ εμπίπτει η περίπτωση του *scaling*. Προκύπτει από την καθίζηση αδιάλυτων αλάτων και παρεμφερών ανόργανων ενώσεων σε κορεσμένα διαλύματα εξαιτίας της όποιας αλλαγής στη διαλυτότητα.
- Αποθέσεις χημικών αντιδράσεων (*chemical reaction fouling*). Πρόκειται για εναποθέσεις λόγω μίας ή περισσότερων χημικών αντιδράσεων, στις οποίες δε συμμετέχει άμεσα το υλικό της επιφάνειας (μπορεί βέβαια να λειτουργεί καταλυτικά).
- Αποθέσεις διάβρωσης (*corrosion fouling*). Συμβαίνουν λόγω της πραγματοποίησης μιας χημικής ή ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταξύ στοιχείου ή ένωσης που υπάρχει στο ρευστό και του υλικού της επιφάνειας προς σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης.
- Βιολογικές αποθέσεις (*biological fouling*). Είναι η επικόλληση και ανάπτυξη μικροοργανισμών ή μακροοργανισμών όπως μύκητες, βακτήρια και θαλάσσιοι οργανισμοί στην επιφάνεια του εξοπλισμού.
- Στερεοποίηση ή αποθέσεις παγώματος (*solidification or freezing fouling*). Πρόκειται για το πάγωμα ενός καθαρού υγρού ή ενός συστατικού



υψηλότερου σημείου τήξης πάνω σε μια υπόψυχρη επιφάνεια. Παράδειγμα τέτοιας περίπτωσης αποτελεί ο σχηματισμός στρώματος πάγου κατά την παραγωγή ψυχρού νερού και ο διαχωρισμός κηρός από θερμότερα ρεύματα ρευστού και η συσσώρευσή του όταν έρχονται σε επαφή με ψυχρές επιφάνειες σωληνώσεων.

Οι κατεξοχήν παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό των αποθέσεων και κατ' επέκταση των επικαθίσεων της περίπτωσης του *scaling* είναι πολλοί, ωστόσο εάν έπρεπε να γίνει μια σύντομη ρητή αναφορά στους σημαντικότερους από αυτούς θα συμπεριλαμβάνονταν οι εξής<sup>[5]</sup>:

- i. Θερμοκρασία της επιφάνειας του αγωγού. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι γενικά κάπως απρόβλεπτη, αν και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η αύξησή της συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού σχηματισμού των αποθέσεων (αύξηση ρυθμού διάβρωσης, επιτάχυνση πολλών χημικών αντιδράσεων, ιζηματοποιήσεων και πολυμερισμών κλπ.).
- ii. Υλικό κατασκευής της επιφάνειας του αγωγού. Ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος όσον αφορά τη διάβρωση.
- iii. Ταχύτητα ροής του διακινούμενου ρευστού. Έχει παρατηρηθεί ότι οι χαμηλότερες ταχύτητες συνήθως ευνοούν το σχηματισμό των αποθέσεων, όπως επίσης τον ευνοούν και οι συχνές και απότομες εναλλαγές της ταχύτητας. Ροές σταθερές και ομοιόμορφες εξασφαλίζουν υγιέστερη λειτουργία στην εγκατάσταση.
- iv. Τραχύτητα της επιφάνειας του αγωγού. Λείες και καλά φινιρισμένες επιφάνειες δυσκολεύουν τη συσσώρευση αποθέσεων και δεν παρέχουν «ενεργά κέντρα πυρηνοποίησης» που θα δρούσαν καταλυτικά για το φαινόμενο αυτό.
- v. Ιδιότητες του διακινούμενου ρευστού. Οι βασικότερες ιδιότητες που παίζουν ρόλο είναι το ιξώδες και η πυκνότητα. Εκτός από αυτά, βέβαια, σημασία έχουν και παράγοντες όπως η καθαρότητα του ρευστού, μιας και η παρουσία ακαθαρσιών μπορεί να συμβάλει ή να καταλύσει το σχηματισμό των αποθέσεων.

Εάν η μελέτη του φαινομένου αφορά το χώρο της μεταφοράς θερμότητας μέσω π.χ. εναλλακτών, τότε αποκτούν σημασία και μερικοί επιπλέον παράγοντες όπως ο τρόπος μετάδοσης θερμότητας (ποιες φυσικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα) και οι σχεδιαστικές λεπτομέρειες του μηχανολογικού εξοπλισμού. Στην περίπτωση δε των κρυσταλλικών εναποθέσεων του *scaling*, ακόμα ένας παράγοντας είναι και εκείνος του pH. Πολύ υψηλές τιμές της κλίμακας pH συνδέονται με εντονότερα φαινόμενα και συνίσταται να αποφεύγονται.

## 2.2 Γενικά στοιχεία και επεξήγηση χρήσιμης ορολογίας

Για την τυπικότητα του όλου ζητήματος θα πρέπει τουλάχιστον να αναφερθεί ότι επικαθίσεις (*scales*) δεν υπάρχουν μονάχα ανόργανες, αλλά και οργανικές. Σε καμία των περιπτώσεων αυτές δεν αποτελούν την πλειοψηφία στη βιομηχανία πετρελαίου, ωστόσο αρκετές φορές συνευρίσκονται με τις ανόργανες στο ίδιο σύστημα. Με άλλα λόγια η ύπαρξη της μιας δεν αποκλείει ποτέ την ύπαρξη και της άλλης, και μάλιστα η συνύπαρξη των δύο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη λεγόμενη μικτή επικαθιση (*mixed scale*), πολύπλοκης φύσης και δύσκολης στην καταπολέμηση, που συνήθως απαιτεί εξειδικευμένες μεθόδους εξυγίανσης υψηλού κόστους <sup>[6]</sup>. Οι χαρακτηριστικότερες οργανικές επικαθίσεις που συναντώνται είναι το κερι παραφίνης, το ασφαλτένιο (*asphaltene*) και τις ένυδρες ενώσεις φυσικών αερίων (*gas hydrates*) <sup>[2]</sup>.



Σχήμα 2.5 - Επικαθίσεις κεριού παραφίνης σε γεώτρηση πετρελαίου  
[πηγή: Envirofluid]



Σχήμα 2.6 - Στρώμα επικαθίσεων ασφαλτένιου  
από ακατέργαστο πετρέλαιο

Δύο βασικές έννοιες που αφορούν τις ανόργανες επικαθίσεις και χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην επιστήμη της εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι το νερό ταμιευτήρα (*formation water*) και το νερό έγχυσης (*injection water*). Οι έννοιες αυτές θα επαναληφθούν πολλές φορές στο παρόν κεφάλαιο όταν αρχίσει η εμβάθυνση στους μηχανισμούς σχηματισμού των επικαθίσεων και για το λόγο τούτο κρίνεται σοφό να περάσουμε από τώρα στην επεξήγησή τους. Το νερό ταμιευτήρα, λοιπόν, είναι εκείνο που προϋπάρχει φυσικά μέσα στους πόρους των βράχων όπου γίνεται η γεώτρηση (πετρώματα-ταμιευτήρες) και σχετίζεται με το κοίτασμα πετρελαίου ή/και αερίου αυτό καθαυτό. Το νερό ταμιευτήρα δεν είναι υποχρεωτικά το ίδιο ακριβώς με το νερό που παγιδεύτηκε κατά τον αρχικό σχηματισμό του βράχου και που δεν είχε καθόλου επαφή με την ατμόσφαιρα για μεγάλο γεωλογικό χρονικό διάστημα. Το τελευταίο δεν είναι άλλο από το επονομαζόμενο απολιθωμένο νερό (*connate or fossil water*), που όμως δε θα απασχολήσει τη συγκεκριμένη μελέτη. Όταν μέσα στο βράχο εισέρχεται νερό λόγω της γεώτρησης ή άλλων παρεμβάσεων, εκείνο δεν πρόκειται για νερό ταμιευτήρα.

Το νερό ταμιευτήρα έχει ορισμένα ενδιαφέροντα χημικά χαρακτηριστικά. Εμπεριέχει ποικίλες διαλυτές οργανικές και ανόργανες ενώσεις και στοιχεία που έχουν άμεση σχέση με το σχηματισμό επικαθίσεων στον εξοπλισμό. Ειδικότερα απαντώνται κατιόντα  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  καθώς και ανιόντα  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . Ενδεικτικά επίπεδα συγκεντρώσεων φαίνονται παρακάτω:

$$10^3-10^5 \text{ mg/liter } K^+Na^+, Cl^-$$

$$10^3-10^4 \text{ mg/liter } Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-$$

$$10^1-10^3 \text{ mg/liter } K^+, Na^+, Sr^{2+}$$

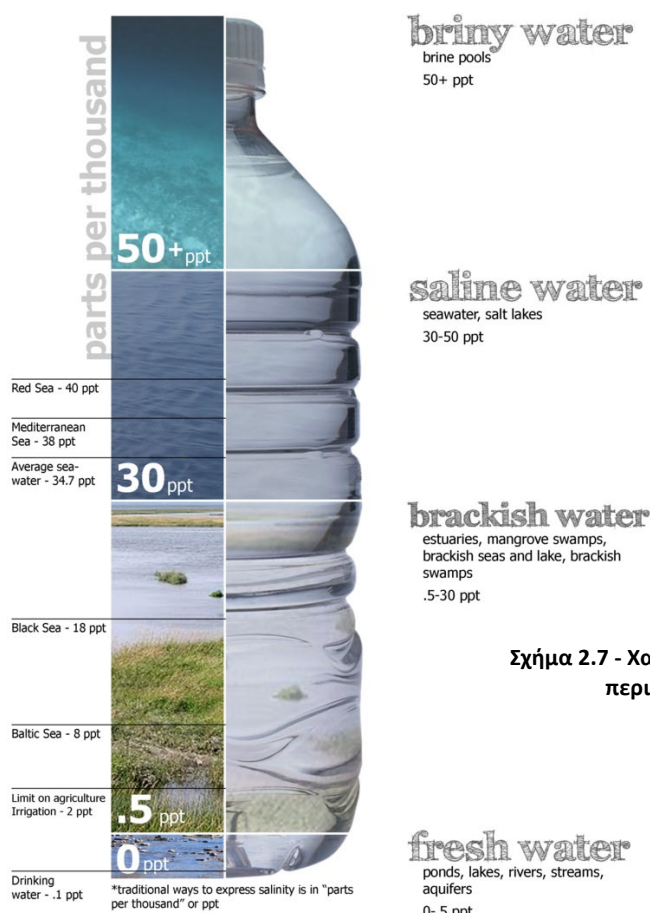
$$10^0-10^2 \text{ mg/liter } Al^{3+}, B, Fe^{2+}, Li^+$$

Σε μικρότερες συγκεντρώσεις υπάρχουν και μερικά άλλα στοιχεία, όπως Cr, Cu, Mn, Zn, Ni και λοιπά, όμως τα κύρια υπεύθυνα για τα φαινόμενα επικαθίσεων είναι και όσα βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση [7].

Το νερό έγχυσης είναι νερό που εισάγεται στο πέτρωμα-ταμιευτήρα του κοιτάσματος (*reservoir*) επιτηδευμένα με σκοπό τη διατήρηση της πίεσης ή και την αύξησή της, καθώς και τον εκτοπισμό των υδρογονανθράκων. Πρόκειται δηλαδή για έναν τρόπο βελτίωσης του ρυθμού παραγωγής του πετρελαίου/ αερίου που τη σήμερον ημέρα εφαρμόζεται σε εγκαταστάσεις σε όλο τον κόσμο.

Αξίζει εδώ να γίνει αναφορά και σε μια τρίτη έννοια που συχνά χρησιμοποιείται παράλληλα ή και ταυτίζεται με αυτήν του νερού έγχυσης. Είναι η

έννοια του αλμολιπού (*brine*). Πρόκειται γενικά για νερό με υψηλότερη περιεκτικότητα διαλυμένου άλατος (χλωριούχου νατρίου ή κάποιου άλλου, αναλόγως σε τι πλαίσιο αναφερόμαστε) από το κανονικό. Αυτό μπορεί να σημαίνει περιεκτικότητες που ξεκινούν από 3,5-5%, όσο περίπου συναντάται στο θαλασσινό νερό, μέχρι περιεκτικότητες κοντά στο 26-28%, που αντιστοιχούν σε κορεσμένο διάλυμα, αναλόγως βέβαια και τη θερμοκρασία. Στις γεωτρήσεις της πετρελαϊκής βιομηχανίας συνηθίζεται να υπονοείται ότι το νερό έγχυσης είναι πράγματι ένα είδος *brine*, γι' αυτό και οι όροι συγχέονται.



Σχήμα 2.7 - Χαρακτηρισμοί του νερού ανάλογα με τη περιεκτικότητα σε διαλυμένο άλας [πηγή: Wikipedia]

Πίνακας 2.1 - Σύγκριση συγκεντρώσεων διαφόρων ιόντων νερού ταμειυτήρα και θαλασσινού νερού<sup>[4]</sup>

| Ion species | Formation water, ppm | Seawater, ppm |
|-------------|----------------------|---------------|
| Sodium      | 31 275               | 10 890        |
| Potassium   | 654                  | 460           |
| Magnesium   | 379                  | 1368          |
| Barium      | 269                  | 0             |
| Strontium   | 771                  | 0             |
| Sulfate     | 0                    | 2960          |
| Chloride    | 60 412               | 19 766        |
| Calcium     | 5038                 | 428           |

Σχετικά, λοιπόν, με τις ανόργανες ενώσεις που σχηματίζουν τις επικαθίσεις, δύο είναι οι συνηθέστερες γενικευμένες κατηγορίες των μηχανισμών σχηματισμού: οι «αυτοδημιούργητες», που θα καλούνται καλύτερα με τον αγγλικό όρο *self-scaling*, και οι επικαθίσεις λόγω «ασύμβατων» υδάτων (*scale from incompatible waters*). Οι πρώτες προκύπτουν από την εναπόθεση διαλυμένων αλάτων λόγω αλλαγών στην πίεση και τη θερμοκρασία καθώς το ρευστό που εξορύσσεται ανεβαίνει από το σημείο της γεώτρησης, το κομμάτι βράχου δηλαδή που το περικλείει και κατά την ξένη ορολογία ονομάζεται *formation*, προς την επιφάνεια του εδάφους ή της θάλασσας. Οι επικαθίσεις λόγω «ασύμβατων» υδάτων οφείλονται στην ανάμιξη του νερού ταμιευτήρα που προϋπάρχει στο βράχο με το νερό που εγχέεται για τη διατήρηση της πίεσης, και τα δύο από τα οποία όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως περιέχουν παράγοντες που δημιουργούν εναποθέσεις <sup>[4] [8] [20]</sup>.

Οι σημαντικότερες μεταλλικές επικαθίσεις που εμφανίζονται στην πράξη φαίνονται στον κάτω πίνακα:

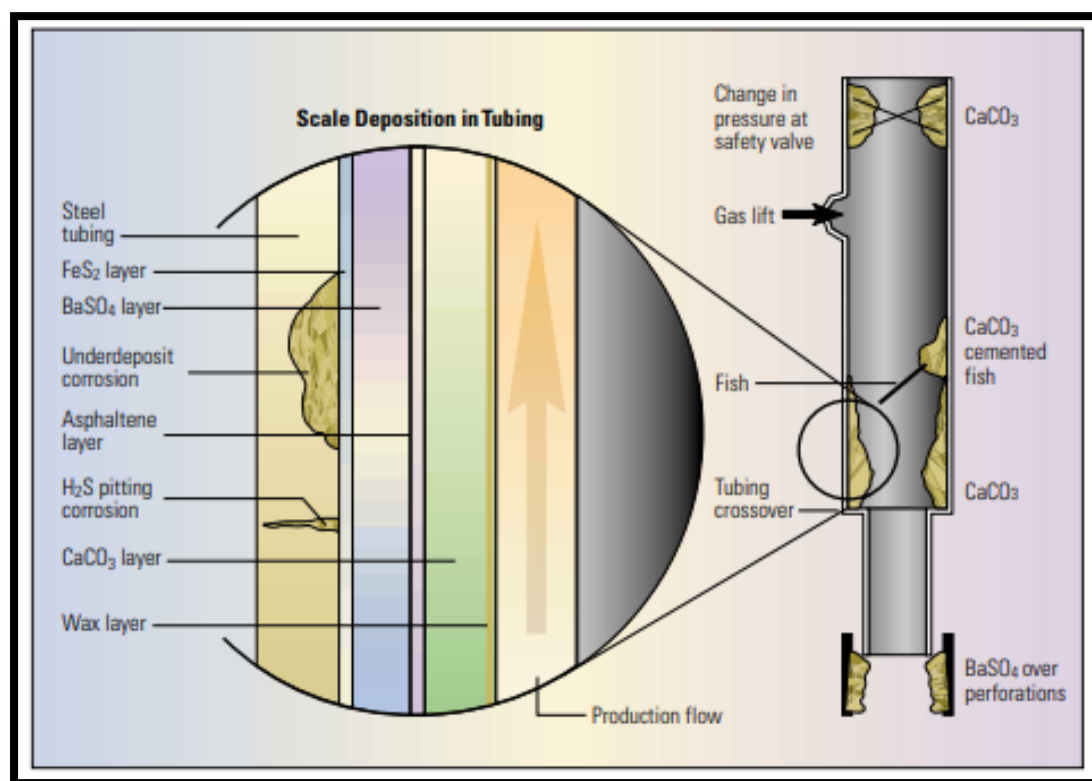
Πίνακας 2.2 - Επικαθίσεις και χημική σύσταση<sup>[8]</sup>

|             |                   |
|-------------|-------------------|
| Calcite     | CaCO <sub>3</sub> |
| Aragonite   | CaCO <sub>3</sub> |
| Vaterite    | CaCO <sub>3</sub> |
| Anhydrite   | CaSO <sub>4</sub> |
| Gypsum      | CaSO <sub>4</sub> |
| Barite      | BaSO <sub>4</sub> |
| Celestite   | SrSO <sub>4</sub> |
| Mackinawite | FeS               |
| Pyrite      | FeS <sub>2</sub>  |
| Halite      | NaCl              |
| Fluorite    | CaF <sub>2</sub>  |
| Sphalerite  | ZnS               |
| Galena      | PbS               |

Ξεκινώντας από την παράγραφο 2.5.1 θα περάσουμε στην κατεξοχήν μελέτη καθεμιάς από τις κρισιμότερες εκ των ενώσεων αυτών και των χημικών μηχανισμών που τις διέπουν.

Στο σχήμα 2.8 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση περίπτωσης όπου συνυπάρχουν ταυτόχρονα πολλά διαφορετικά είδη επικαθίσεων, οργανικά και ανόργανα, ακόμα και προϊόντα διάβρωσης. Η περίπτωση αυτή, αν και αρκετά

προβληματική από άποψη πολυπλοκότητας, δεν αποτελεί και τόσο σπάνιο φαινόμενο στην πραγματικότητα.



Σχήμα 2.8 - Πολλαπλές επικαθίσεις σε αγωγό<sup>[4]</sup>

## 2.3 Περιγραφή μοντέλων σχηματισμού επικαθίσεων - Ομογενής και ετερογενής πυρηνοποίηση

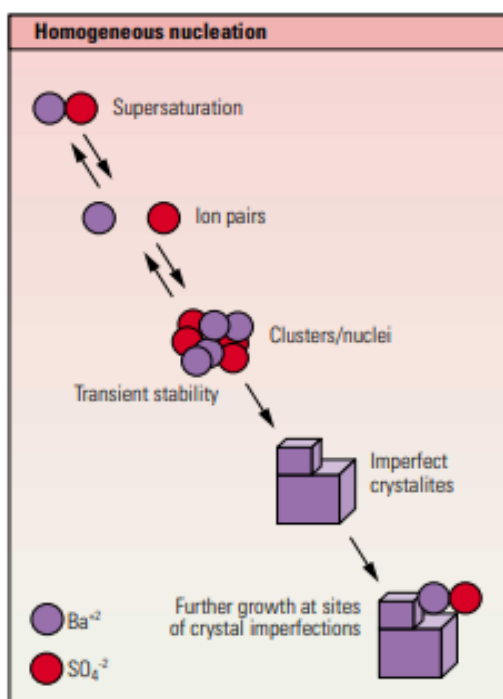
Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε αναφορά στις κατηγορίες μηχανισμών *self-scaling* και *scaling from incompatible waters*. Αυτή η κατηγοριοποίηση έχει να κάνει με κυρίως με τη χημική σκοπιά του φαινομένου και με την ωθούσα δύναμη που διαφέρει σε κάθε περίπτωση. Όμως για αρχή καλό θα ήταν να διατυπωθεί το φαινομενολογικό μοντέλο που περιγράφει βήμα βήμα τη διαδικασία δημιουργίας εναποθέσεων από φυσικής σκοπιάς.

Στη βιβλιογραφία γίνεται λόγος για δύο τέτοια μοντέλα, ή ορθότερα για δύο διαδικασίες πυρηνοποίησης: την ομογενή και την ετερογενή<sup>[4]</sup>. Σύμφωνα με το μοντέλο της ομογενούς πυρηνοποίησης, όταν το διακινούμενο διάλυμα έχει φτάσει

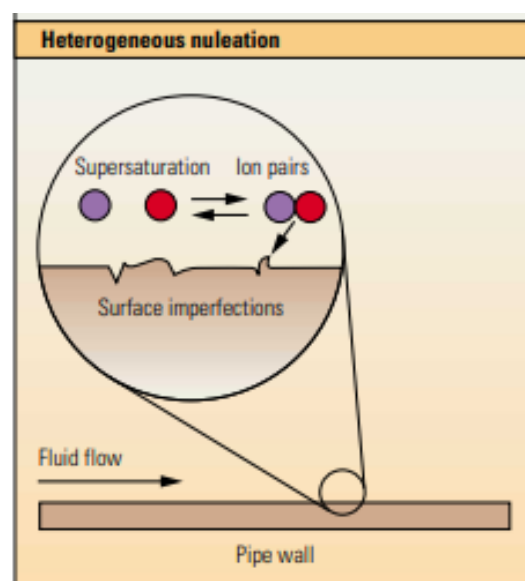
και ξεπεράσει το σημείο κορεσμού (ως προς τη συγκέντρωση στοιχείων/αλάτων που βρίσκονται διαλυμένα σε αυτό), αρχίζει να παρατηρείται κινητοποίηση των ελεύθερων ιόντων και των ιόντων μέσα σε αυτό που ήταν δεσμευμένα αλλά απελευθερώθηκαν και μια τάση για συσσώρευσή τους προς τη δημιουργία ασταθών μαζών ατόμων. Οι μάζες στη συνέχεια σχηματίζουν μικρούς κρυστάλλους εάν ευνοηθούν από την τοπική διακύμανση των συγκεντρώσεων ιόντων στο διάλυμα και οι κρύσταλλοι με τη σειρά τους μπορούν να λειτουργήσουν οι ίδιοι σαν καταλυτικές επιφάνειες για να υποδεχτούν κι άλλα ιόντα πάνω στις ατέλειές τους και να μεγαλώσουν σε μέγεθος. Από τη στιγμή, δηλαδή, που έχει σχηματιστεί ο κρύσταλλος, διευκολύνεται ακόμα περισσότερο η συνέχιση του φαινομένου.

Η ετερογενής πυρηνοποίηση, από την άλλη, συντελείται όχι πάνω σε μικροκρυστάλλους από τα ίδια τα ιόντα, αλλά σε σημεία της επιφάνειας του αγωγού όπου παρουσιάζονται αντίστοιχες ατέλειες λόγω τραχύτητας ή ενδεχομένως αρθρώσεις ή ραφές. Σημειώνεται ότι στο μοντέλο της ετερογενούς πυρηνοποίησης σημαντικό ρόλο στην κατάλυση της διαδικασίας παίζει και η παρουσία τύρβης. Υψηλός βαθμός τύρβης σημαίνει και περισσότερες εναποθέσεις στα επίμαχα σημεία του αγωγού.

Τα μοντέλα αυτά έχουν ιδιαίτερη αξία διότι πάνω σε αυτά στηρίζεται μεγάλο μέρος της επιστήμης που αφορά το σχεδιασμό και τη λειτουργία των αναστολέων των επικαθίσεων (*scale inhibitors*), των εργαλείων εκείνων -χημικής συνήθως φύσεως- που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του εξοπλισμού από τις επικαθίσεις και την καταστολή της ανάπτυξης νέων ανεπιθύμητων στρωμάτων.



Σχήμα 2.9α - Ομογενής πυρηνοποίηση<sup>[4]</sup>



Σχήμα 2.9β - Ετερογενής πυρηνοποίηση<sup>[4]</sup>

## 2.4 Γενικοί μηχανισμοί και σενάρια σχηματισμού επικαθίσεων

Η αλήθεια είναι ότι εκτός από τους μηχανισμούς του *self-scaling* (ή εναλλακτικά *autoscaling*) και του *scaling from incompatible waters* υπάρχουν και άλλα σενάρια που ενδέχεται να οδηγήσουν στο σχηματισμό εναποθέσεων και που παρακινούνται βεβαίως από διαφορετικές ωθούσες δυνάμεις ή αίτια<sup>[4]</sup>. Στην παράγραφο αυτή θα παρατεθούν όλοι οι μηχανισμοί με τη σειρά και με τρόπο κατανοητό για να έχει ο αναγνώστης μια καλύτερη και πιο ολοκληρωμένη εποπτεία των φαινομένων.

Πρώτα πρώτα υπάρχει η ήδη γνώριμη περίπτωση του *self-scaling*. Πρόκειται για το σενάριο σύμφωνα με το οποίο καθώς το ρευστό σε μια γεώτρηση ή σε ένα φρέαρ διακινείται από το σημείο εξόρυξης ή τον ταμιευτήρα του κοιτάσματος και αναδύεται προς την επιφάνεια, η θερμοκρασία και η πίεσή του υφίστανται αλλαγές. Τέτοιες αλλαγές είναι πιθανό να μεταβάλουν τη σύνθεσή του και με τον τρόπο αυτό να ξεπεραστούν τα όρια διαλυτότητας για ορισμένα μεταλλικά στοιχεία, και συνεπώς να πυροδοτηθεί η εμφάνιση επικαθίσεων. Για παράδειγμα στο σημείο εισόδου του ρευστού στη γεώτρηση, στη «μύτη» της γεώτρησης, η πτώση πίεσης είναι πολλές φορές υπεύθυνη για επικαθίσεις. Στη συνέχεια κατά μήκος της σωλήνωσης οι επικαθίσεις μπορεί να εντείνονται με την πτώση της θερμοκρασίας καθώς απομακρύνεται το ρευστό από το κοίτασμα, ή μπορεί και να συμβαίνει το αντίθετο. Κι αυτό γιατί για ορισμένα άλατα όπως τα ανθρακικά και τα θειικά η διαλυτότητα στο νερό είναι, όπως λέγεται, ανάστροφη (*retrograde solubility*), που σημαίνει ότι αυξάνει όσο πέφτει η θερμοκρασία και μειώνεται όσο εκείνη ανεβαίνει, σε αντίθεση με το συνηθισμένο.

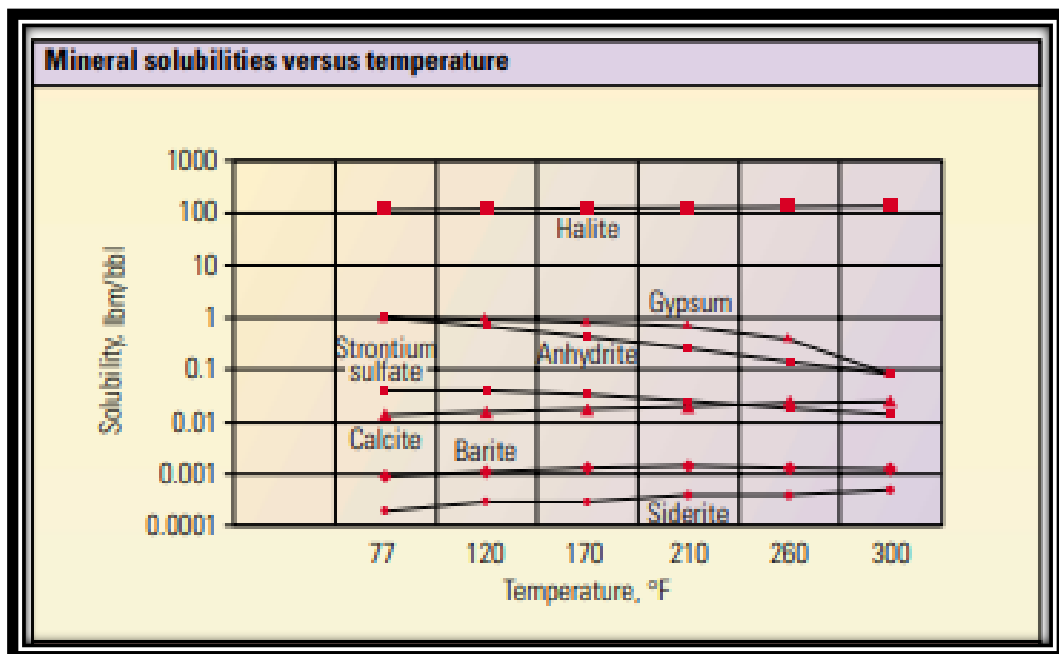
Ακολουθεί κατά δεύτερον η επίσης ήδη γνωστή περίπτωση του *scale from incompatible waters* ή *scale from incompatible mixing*. Όταν τα ύδατα του ταμιευτήρα αναμιγνύονται με τα ύδατα που εγχέονται τεχνητά από τον άνθρωπο προκαλείται μίξη και των συγκεντρώσεων των επιμέρους ιόντων, με αποτέλεσμα να γίνεται και πάλι τοπικά υπέρβαση των ορίων διαλυτότητας για μερικά από αυτά. Συχνά ο συγκεκριμένος μηχανισμός ευθύνεται για στρώματα επικαθίσεων  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ , που είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αφαιρεθούν όταν σχηματίζονται κοντά στο σημείο εξόρυξης, είτε με χημικά είτε με μηχανικά μέσα.

Ένας άλλος λιγότερο γνωστός μηχανισμός έχει να κάνει με τη φυσική διεργασία της εξάτμισης: *evaporation-induced scale*. Είναι ένα φαινόμενο που συναντάται σε φρέατα υψηλής θερμοκρασίας - υψηλής πίεσης (*HT/HP wells, high temperature - high pressure wells*). Καθώς η υδροστατική πίεση στη σωλήνωση πέφτει, ο όγκος των αέριων υδρογονανθράκων μεγαλώνει. Η θερμή υγρή φάση του νερού ταμιευτήρα που συνυπάρχει με τους υδρογονάνθρακες εξατμίζεται και έτσι



οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ιόντων στην παραμένουσα υγρή φάση αυξάνουν, ξεπερνώντας σταδιακά τα όρια διαλυτότητας και άρα συμβάλλοντας στη γέννηση επικαθίσεων.

Τελευταίος και ακόμα πιο εξειδικευμένος μηχανισμός που θα παρουσιαστεί εδώ είναι αυτός του πλημμυρίσματος αερίου (*gas flood*). Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται χρήση αερίου CO<sub>2</sub> που εισάγεται εντός του ταμειυτήρα με σκοπό τη διευκόλυνση της ροής των υδρογονανθράκων. Όμως όταν το CO<sub>2</sub> έρθει σε επαφή με το νερό ταμειυτήρα του προσδίδει όξινες ιδιότητες και αυτό συντελεί στην αποκόλληση ανόργανων ενώσεων από το πέτρωμα. Επιπλέον μια πιθανή επερχόμενη πτώση πίεσης δεν αποκλείεται να αναγκάσει το διοξείδιο να διαφύγει του υδατικού διαλύματος και ν' αρχίσει να προκαλεί ανθρακικές εναποθέσεις στον εξοπλισμό. Μάλιστα το γεγονός αυτό θα επιφέρει περαιτέρω πτώση πίεσης στο σημείο της γεώτρησης και έτσι η όλη διαδικασία ανατροφοδοτείται. Οι επιπτώσεις του μηχανισμού αυτού τείνουν να είναι πολύ έντονες. Αν η κατάσταση αφεθεί ανεξέλεγκτη είναι πιθανό να οδηγήσει ακόμη και σε πλήρες σφράγισμα της γεώτρησης.



Σχήμα 2.10 - Διαλυτότητες ανόργανων ενώσεων ως προς τη θερμοκρασία<sup>[4]</sup>

## 2.5 Είδη ανόργανων επικαθίσεων και χημική προσέγγιση

Τα συνηθέστερα είδη των ανόργανων επικαθίσεων που υφίστανται στην πράξη στην παραγωγή πετρελαίου/ αερίου δόθηκαν ήδη από τον πίνακα 2.2 της παραγράφου 2.2. Ανθρακικές και θεικές ενώσεις είναι πράγματι οι πιο κοινότες από αυτές, ενώ από την άλλη ενώσεις όπως οι  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnS}$  και  $\text{PbS}$  είναι ιδιαίτερα σπάνιες και χαρακτηρίζονται ως «εξωτικές». Εμφανίζονται κυρίως σε φρέατα υψηλής θερμοκρασίας - υψηλής πίεσης όπως το παρακάτω [8].



Σχήμα 2.11 - HT/HP well, North Dutch Sea [πηγή: *Offshore Magazine*]

Θα ακολουθήσει τώρα η παράθεση των σημαντικότερων ανόργανων ενώσεων με μεγαλύτερη λεπτομέρεια, ξεκινώντας από τις ανθρακικές.

### 2.5.1 Ανθρακικό ασβέστιο (calcium carbonate) - $\text{CaCO}_3$

Χωρίς καμία αμφιβολία πρόκειται για τον πιο συχνό τύπο επικάθισης που εντοπίζεται στην πετρελαϊκή βιομηχανία σε όλο τον κόσμο. Όπως φάνηκε και στον πίνακα 2.2, το ανθρακικό ασβέστιο τις περισσότερες φορές μπορεί να εμφανίζεται με μια από τρεις διαφορετικές μορφές, ανάλογα με την κρυσταλλική του δομή: ασβεσίτης (*calcite*), αραγωνίτης (*aragonite*) ή βατερίτης (*vaterite*). Ο ασβεσίτης είναι η πιο χαρακτηριστική από τις τρεις. Σταθερότερη θερμοδυναμικά, έχει κρυσταλλική δομή εξαγωνική που συμβολίζεται ως  $\beta\text{-CaCO}_3$  και ειδική βαρύτητα

2,71. Στο χρώμα είναι κανονικά λευκός και διάφανος, αλλά αυτό μπορεί να αλλάζει αν εμπεριέχει προσμίξεις/ ακαθαρσίες. Όπως όλες οι μορφές του  $\text{CaCO}_3$  είναι σχετικά αδιάλυτος στο νερό (ενδεικτικά η διαλυτότητα του  $\text{CaCO}_3$  στο νερό είναι της τάξης των 22 mg/l), όμως διαλύεται εύκολα με την παρουσία οξέος. Ο αραγωνίτης και ο βατερίτης εμφανίζονται ως επικαθίσεις σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $85^\circ\text{C}$  και  $60^\circ\text{C}$  αντίστοιχα και είναι πολύ πιο ασταθείς μορφές. Ο πρώτος έχει ορθορομβική δομή, τη  $\lambda\text{-CaCO}_3$ , και ειδική βαρύτητα ίση με 2,93, ενώ είναι ελαφρώς πυκνότερος των άλλων δύο. Ευνοείται αρκετά από περιβάλλον υψηλών πιέσεων. Σε θερμοκρασίες άνω των  $300^\circ\text{C}$  μετασχηματίζεται σε ασβεστίτη μέσα σε λίγες μέρες. Ο βατερίτης, από την άλλη, η ασταθέστερη εκ των τριών αυτών μορφών του ανθρακικού ασβεστίου, είναι επίσης εξαγωνικής κρυσταλλικής δομής και αναγράφεται στη βιβλιογραφία ως  $\mu\text{-CaCO}_3$ . Έχει ειδική βαρύτητα 2,54 και γενικά είναι μια μορφή που δεν έχει γίνει ακόμα απόλυτα κατανοητή στην έρευνα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. θερμοκρασία περιβάλλοντος) μετασχηματίζεται εύκολα σε ασβεστίτη ενώ σε θερμοκρασίες κοντά στους  $60^\circ\text{C}$  μπορεί να μετατραπεί σε αραγωνίτη. Κάτω γίνεται απεικόνιση των τριών καθαρών μορφών.



Σχήμα 2.12 - Ασβεστίτης (πάνω αριστερά), αραγωνίτης (πάνω δεξιά) και βατερίτης (πάνω)

Ο σχηματισμός των στρωμάτων εναποθέσεων  $\text{CaCO}_3$  ακολουθεί γενικά το μηχανισμό του *self-scaling*. Είναι δηλαδή διαδικασία που τροφοδοτείται από αλλαγές στη θερμοκρασία ή την πίεση σε μια γεώτρηση που, όπως προαναφέρθηκε, παρατηρούνται ούτως ή άλλως κατά το μήκος του αγωγού μέσα από όπου κινείται το ρευστό που εξορύσσεται. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό γίνεται πιο κατανοητός αν εξετάσει κανείς τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που διέπουν το σχηματισμό του  $\text{CaCO}_3$  [2] [8]. Οι χημικές αντιδράσεις σε πλήρη ανάπτυξη έχουν ως εξής:

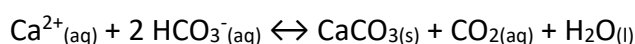
1.  $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$
2.  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} \leftrightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$
3.  $2 \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$
4.  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{CaCO}_{3(\text{s})}$

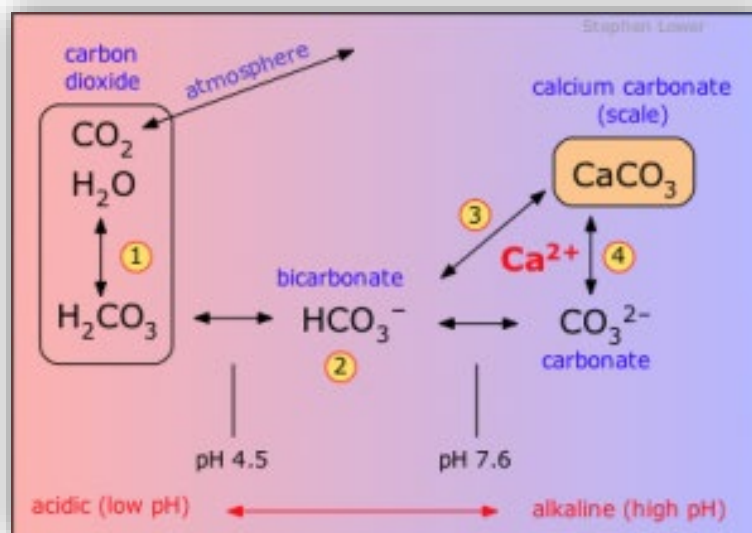
Πώς μεταφράζονται αυτά πρακτικά;

Στο νερό υπάρχει διαλυμένο, υπό τη μορφή δηλαδή υδατικού διαλύματος, διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτό σε μικρές ποσότητες και με τις κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, αντιδρώντας με το νερό δίνει προϊόν ανθρακικό οξύ ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), η διαλυτότητα του οποίου αυξάνει με την πτώση της θερμοκρασίας και την αύξηση της πίεσης. Με λίγα λόγια, δηλαδή, μέσα στο νερό βρίσκεται διαλυμένο ανθρακικό οξύ σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Όταν για οποιονδήποτε λόγο οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μεταβληθούν έστω και ελάχιστα, το  $\text{H}_2\text{CO}_3$  μπορεί να διαλυθεί προς παραγωγή κατιόντων  $\text{H}^+$  και ανιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$ . Είναι γνωστό ότι στο νερό σχηματισμού υπάρχουν διασκορπισμένα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$ . Έτσι, εάν απελευθερωθεί ποσότητα  $\text{CO}_3^{2-}$ , τα δυο διαφορετικά ιόντα αναπόφευκτα θα αντιδράσουν μεταξύ τους για να σχηματίσουν ίζημα  $\text{CaCO}_3$  που θα επικαθίσει στον αγωγό.

Η δημιουργία του ανθρακικού ασβεστίου συνήθως πυροδοτείται από την πτώση της πίεσης στο βράχο γύρω από το σημείο της διάτρησης που συνοδεύει φυσιολογικά την εξόρυξη του πετρελαίου. Η πτώση αυτή μετατοπίζει τη χημική εξίσωση 3 προς τα δεξιά, εντείνοντας έτσι την παραγωγή ιόντων  $\text{CO}_3^{2-}$  και αέριου  $\text{CO}_2$ , το οποίο θα αντισταθμίσει την αλλαγή στην πίεση. Άρα, επί της ουσίας, με την πάροδο του χρόνου σε μια γεώτρηση θα παρατηρούνται ολοένα και μεγαλύτερες ποσότητες ιζήματος  $\text{CaCO}_3$ .

Ο χημικός μηχανισμός που αναπτύχθηκε νωρίτερα μπορεί να γραφεί με συντομότερη μορφή με την εξίσωση [3]:

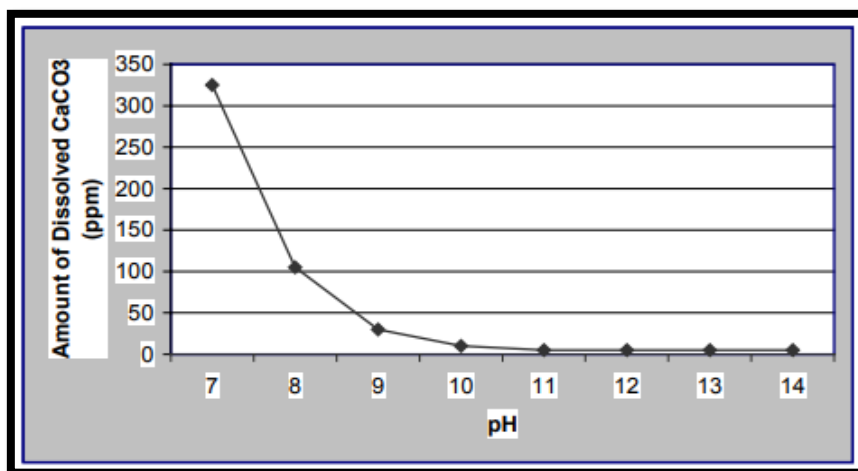




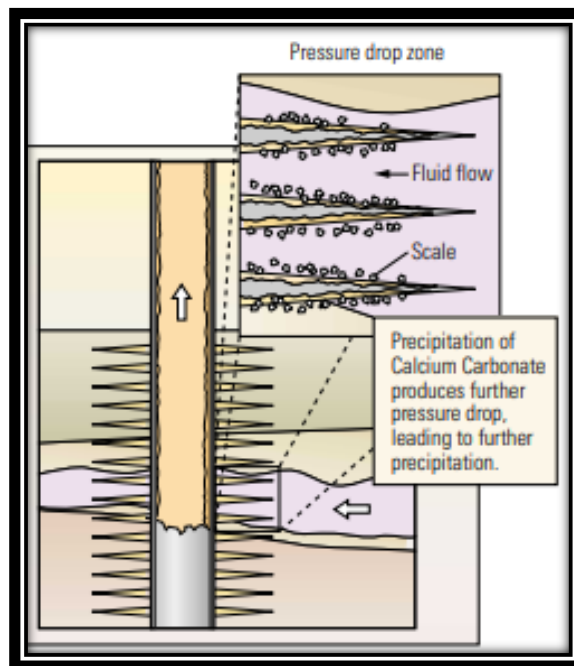
Σχήμα 2.13 - Χημικός μηχανισμός σχηματισμού CaCO<sub>3</sub>

Επιπρόσθετα με όσα διατυπώθηκαν, από τις αναλυτικές χημικές εξισώσεις βγαίνει άλλο ένα σημαντικό συμπέρασμα. Καθώς πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις των εξισώσεων 2 και 3 προς τα δεξιά και παράγονται τα ανιόντα HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, τα οποία είναι βέβαια συζυγείς βάσεις ασθενούς οξέος, παρατηρείται μικρή τοπική αύξηση του pH του διαλύματος. Από ελαφρά όξινο γίνεται ελαφρά βασικό, και αυτό διακρίνεται στο σχήμα 2.13. Όμως αν κανείς ανατρέξει στις χημικές ιδιότητες του CaCO<sub>3</sub> θα δει πως η διαλυτότητά του μειώνεται δραματικά όσο πιο βασικό γίνεται το υδατικό διάλυμα (σχήμα 2.14). Η παρατήρηση αυτή δικαιολογεί περαιτέρω την ευκολία σχηματισμού CaCO<sub>3</sub> μέσω της εξίσωσης 4.

Αξίζει να σημειωθεί ότι και ο ίδιος ο σχηματισμός στρώματος ανθρακικού ασβεστίου οδηγεί σε επιπρόσθετη πτώση της πίεσης στην περιοχή του ταμιευτήρα κοντά σε αυτό, και συνεπώς μπορεί να ενισχύσει το φαινόμενο, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.15 [4].



Σχήμα 2.14 - Διαλυτότητα CaCO<sub>3</sub> σε σχέση με το pH [πηγή: Calcium Carbonate Scale Deposition Kinetics on Stainless Steel Surfaces, by Om Bello]



Σχήμα 2.15 - Πτώση πίεσης λόγω επικαθίσεων  $\text{CaCO}_3$ <sup>[4]</sup>

### 2.5.2 Θεικό βάριο, θεικό στρόντιο και θεικό ασβέστιο (barium sulfate, strontium sulfate, calcium sulfate) - $\text{BaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{CaSO}_4$

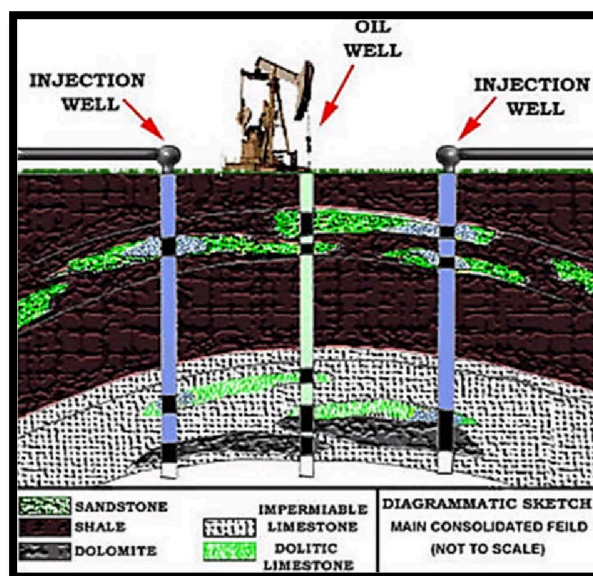
Το θεικό βάριο αποτελεί μια από τις πιο προβληματικές περιπτώσεις επικαθίσης λόγω του ότι είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτο στο νερό (μόλις 2,2 mg/l κρύου νερού) αλλά και σε οξύ (για παράδειγμα 60 mg/l σε HCl περιεκτικότητας 3%) και συνεπώς δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί με χημικά μέσα. Εκτός αυτού, σχηματίζεται αρκετά εύκολα από τη στιγμή που συνυπάρχουν ποσότητες  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Συναντάται πιο συχνά σε εγκαταστάσεις της Βόρειας Θάλασσας και του Κόλπου του Μεξικού και γενικά σε τοποθεσίες όπου εντοπίζονται συγκεντρώσεις βαρίου στο αρχικό νερό ταμειυτήρα. Ο σχηματισμός του  $\text{BaSO}_4$  προκαλείται από την ανάμιξη του νερού ταμειυτήρα με εγγεόμενο θαλασσινό νερό, πλούσιο σε ανιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$ , για τη διευκόλυνση της παραγωγής χάρη στη διατήρηση πίεσης. Πρόκειται δηλαδή για σενάριο σχηματισμού επικαθίσεων λόγω ασύμβατων υδάτων <sup>[1] [2] [8]</sup>. Το ίδιο ισχύει και για τις ενώσεις  $\text{SrSO}_4$  και  $\text{CaSO}_4$  όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Το  $\text{BaSO}_4$  έχει ειδική βαρύτητα 4,5 και η διαλυτότητά του αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης, σε αντίθεση με το



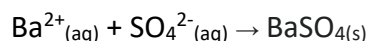
Σχήμα 2.16 - Βαρυτίνη ( $\text{BaSO}_4$ )

ανθρακικό ασβέστιο που παρουσιάζε συμπεριφορά ανάστροφης διαλυτότητας. Στη φύση εμφανίζεται με τη μορφή της βαρυτίνης (*barite*), ένα ορυκτό διάφανο, λευκής απόχρωσης και ορθορομβικής κρυσταλλικής δομής. Στη βιβλιογραφία συναντά κανείς και τον όρο «οικογένεια βαρυτίνων» (*barite group*), που αναφέρεται συνολικά στα ορυκτά βαρυτίνη ( $\text{BaSO}_4$ ), σικελιανίτη ( $\text{SrSO}_4$ ), αγγλεσίτη ( $\text{PbSO}_4$ ) και ανυδρίτη ( $\text{CaSO}_4$ ).



Σχήμα 2.17 - Σκαρίφημα έγχυσης νερού σε πετρελαιοπηγή  
[πηγή: 2b1st Consulting, PRWI project, Iraq]

Η χημική φόρμουλα για το σχηματισμό του  $\text{BaSO}_4$  διατυπώνεται ως <sup>[3]</sup>:



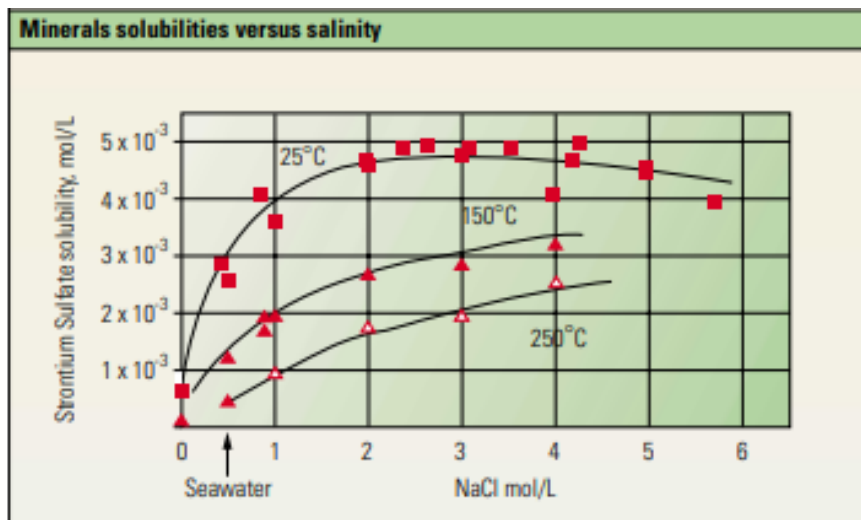
Υποδηλώνει ακριβώς την αλληλεπίδραση των ιόντων  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$  που περιέχονται στα δύο διαφορετικής προέλευσης αλμόλοιπα (*brines*) που έρχονται σε επαφή εντός του ταμιευτήρα του κοιτάσματος. Η σχέση μεταξύ των υδάτων ταμιευτήρα και έγχυσης και του βαθμού υπερκορεσμού είναι καθοριστικής σημασίας παράμετρος για την πρόβλεψη της ποσότητας οποιουδήποτε τύπου θειικής επικάθισης που δύναται να δημιουργηθεί.

Παρόμοιο με το θειικό βάριο είναι και το θειικό στρόντιο,  $\text{SrSO}_4$ , που όμως είναι πολύ περισσότερο ευδιάλυτο στο νερό (113 mg/l κρύου νερού) και ελαφρώς διαλυτό σε οξέα. Φυσικά σε σύγκριση με άλλους τύπους ανόργανων ενώσεων παραμένει μια δύσκολη στην αντιμετώπιση περίπτωση εναπόθεσης <sup>[3]</sup> <sup>[8]</sup>. Έχει ειδική βαρύτητα ίση με 3,96 και η διαλυτότητά του ανεβαίνει με την αυξανόμενη πίεση και πέφτει με τη θερμοκρασία. Ανεβαίνει επίσης όσο αυξάνει η συγκέντρωση  $\text{NaCl}$  στο νερό, μέχρι περίπου την τιμή των 175 000 mg/l. Το  $\text{SrSO}_4$  από μόνο του σαν επικάθιση σπανίζει στη βιομηχανία, εμφανίζεται δε κυρίως σε περιοχές όπως η Μέση Ανατολή.



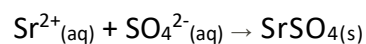
Σχήμα 2.18 - Σικελιανίτης

Η βασική μορφή του θειικού στροντίου είναι το ορυκτό σικελιανίτης (*celestine or celestite*). Έχει χαρακτηριστικό αμυδρό μπλε χρώμα και είναι ορθορομβικής δομής.



Σχήμα 2.19 - Διαλυτότητα SrSO<sub>4</sub> με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση NaCl<sup>[4]</sup>

Όπως όλοι οι τύποι επικαθίσεων με βάση το θειικό ανιόν SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ο σχηματισμός του οφείλεται στην ανάμιξη των υδάτων ταμειυτήρα και έγχυσης. Η χημική εξίσωση για το σχηματισμό του SrSO<sub>4</sub> φαίνεται παρακάτω και είναι αντίστοιχη με αυτήν του BaSO<sub>4</sub><sup>[3]</sup>:



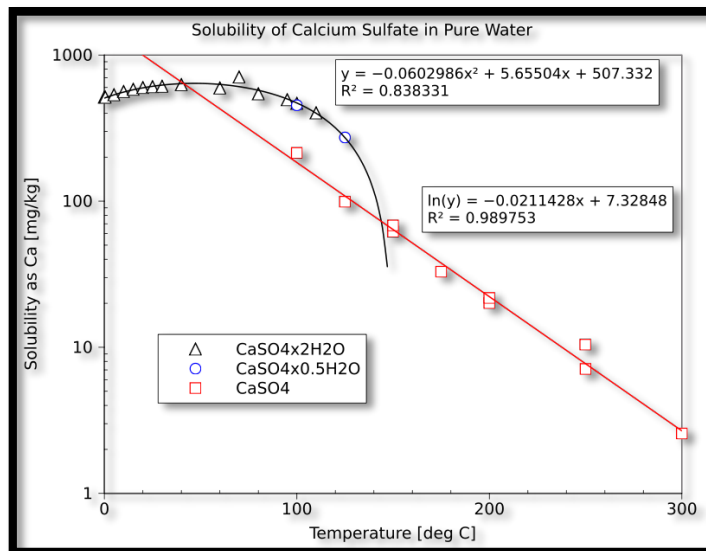
Κλείνοντας αυτή την παράγραφο θα αναφερθούμε στο θειικό ασβέστιο. Το CaSO<sub>4</sub> αποτελεί αρκετά κοινή περίπτωση ιζήματος και σχετίζεται κατά ομολογία με χαμηλές θερμοκρασίες. Ειδικής βαρύτητας 2,96, σε αντίθεση με τις άλλες ενώσεις του θειικού ανιόντος είναι αρκετά ευδιάλυτο στο νερό (2090 mg/l νερού) καθώς και στα οξέα, δηλαδή μπορεί να αφαιρεθεί με χημικά μέσα πολύ πιο εύκολα<sup>[1] [2] [3]</sup>. Παρουσιάζει αναστροφή διαλυτότητα με τη θερμοκρασία μέχρι τους 40°C περίπου και άρα στην πλειοψηφία των περιπτώσεων δεν ευνοείται η περαιτέρω ανάπτυξη του μετά τις αρχικές εναποθέσεις.



Οι συνηθέστερες μορφές με τις οποίες εμφανίζεται το  $\text{CaSO}_4$  είναι δύο: ο γύψος (*gypsum*) και ο ανυδρίτης (*anhydrite*). Ο γύψος, διάφανης προς λευκής απόχρωσης, ανήκει στα μονοκλινή κρυσταλλικά συστήματα και συναντάται σε περιβάλλοντα θερμοκρασίας έως και

100°C. Αναπαριστάται με το χημικό τύπο  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και

στη μορφή αυτή έχει λίγο υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό (2410 mg/l). Ο ανυδρίτης, από την άλλη, κανονικά άχρωμος στην καθαρή του μορφή αλλά σε διάφορες αμυδρές αποχρώσεις όταν περιέχει ακαθαρσίες, ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα και προκύπτει σε θερμοκρασίες από 40°C περίπου και άνω σε μεγαλύτερα ποσοστά από το γύψο λόγω της χαμηλότερης διαλυτότητάς του. Με το πέρασμα του καιρού ο γύψος μπορεί να αφυδατωθεί προς ανυδρίτη, εξού και το όνομα αυτό, ενώ αντίστροφα με την έκθεσή του σε νερό ο ανυδρίτης μετασχηματίζεται σε γύψο.



Σχήμα 2.20 - Διαλυτότητα του  $\text{CaSO}_4$  με τη θερμοκρασία [πηγή: PetroWiki]

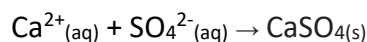


Σχήμα 2.21α και 2.21β - Γύψος (αριστερά) και ανυδρίτης (δεξιά)

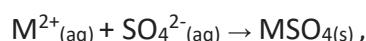
Σχετικά με τη διαλυτότητα του ανυδρίτη σε συνάρτηση με την πίεση, η επιστημονική έρευνα έχει βρει ότι η αύξηση της δεύτερης συμβάλει στη

μεγαλύτερη διαλυτότητά του. Κάτι τέτοιο όμως δεν έχει διαπιστωθεί για το γύψο, στην περίπτωση του οποίου τα δεδομένα είναι ακόμη κάπως ασαφή.

Η χημική εξίσωση σχηματισμού του θειικού ασβεστίου είναι όπως αναμενόταν <sup>[3]</sup>:



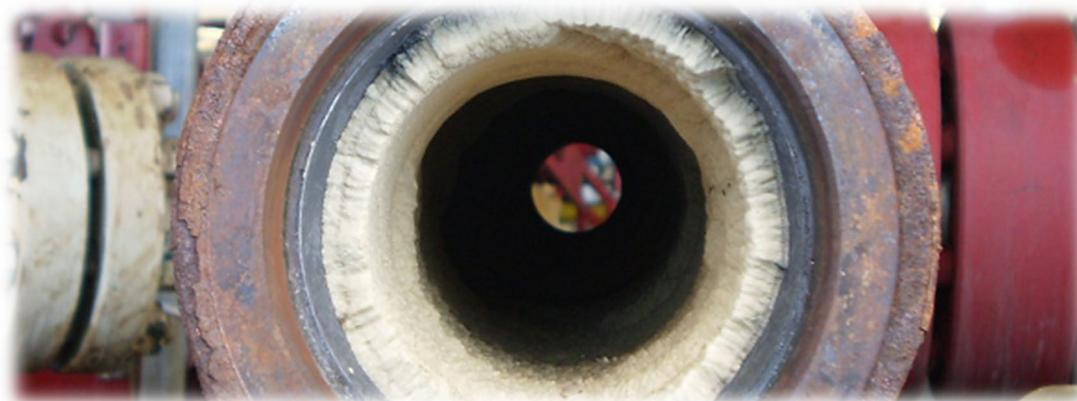
Με όσα ειπώθηκαν για τις διαφορετικές περιπτώσεις των θειικών επικαθίσεων μπορεί, λοιπόν, να αποδοθεί μια γενικευμένη φόρμουλα για το σχηματισμό τους ως εξής <sup>[3]</sup>:



όπου στο σύμβολο Μ αντιστοιχούν τα αλκαλικά μέταλλα, δηλαδή τα στοιχεία της ομάδας ΙΙΑ του περιοδικού πίνακα, ανάμεσα στα οποία και τα Ca, Ba, Sr.

### 2.5.3 Χλωριούχο νάτριο (sodium chloride) - NaCl

Ένας άλλος τύπος ανόργανης ένωσης που παρατηρείται συχνά τα τελευταία χρόνια μιας και αναπτύσσονται ολοένα και βαθύτερα, θερμότερα, μεγαλύτερης πίεσης φρέατα αερίου είναι το χλωριούχο νάτριο. Το NaCl έχει την τάση να σχηματίζεται σε σημεία των σωληνώσεων βαθιά στο υπέδαφος και για το λόγο αυτό απαιτεί μη συμβατικές μεθόδους ελέγχου και αντιμετώπισης.



Σχήμα 2.22 - Στρώμα NaCl σε σωλήνωση [πηγή: SPE International Oilfield Scale Conference]

Η διαλυτότητα του NaCl στο νερό είναι πολύ υψηλή, κοντά στα 357 000 mg/l, όμως είναι αδιάλυτο σε οξέα όπως το HCl. Όπως είναι λογικό, λοιπόν, για να συγκεντρωθεί το άλας αυτό και να αρχίσει να δημιουργεί καθίζηση πρέπει γενικά το περιβάλλον του συστήματος να είναι αφυδατωμένο.

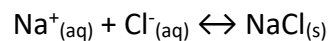
Η φυσική μορφή με την οποία εμφανίζεται στην πράξη το NaCl είναι ο αλίτης (*halite*). Τυπικά έχει χρώμα διάφανο προς λευκό και κυβική κρυσταλλική δομή. Ανήκει σε μια οικογένεια διαλυτών στο νερό ορυκτών που καλούνται εβαπορίτες (*evaporites*) διότι προκύπτουν με συγκέντρωση και κρυσταλλοποίηση λόγω εξάτμισης σε ένα υδατικό διάλυμα.



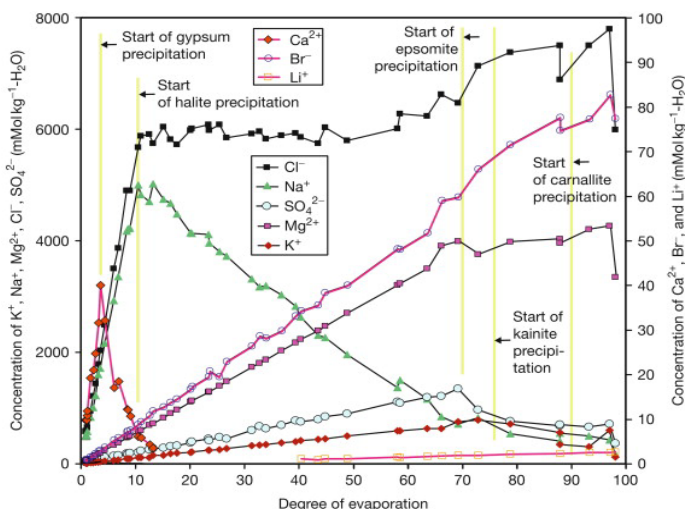
Σχήμα 2.23 - Αλίτης

Οι επικαθίσεις του χλωριούχου νατρίου ακολουθούν το μηχανισμό σχηματισμού του *self-scaling* και καθοδηγούνται από εξάτμιση ή ενδεχόμενη πτώση θερμοκρασίας, αφού η διαλυτότητά του είναι ανάλογη της τελευταίας. Από πλευράς πίεσης πάλι η διαλυτότητα επηρεάζεται ελάχιστα. Η εξάτμιση και αφυδάτωση του περιβάλλοντος συστήματος συνήθως είναι αποτέλεσμα εκτόνωσης ή απόδρασης αερίου από ακόρεστα κοιτάσματα συμπυκνωμάτων και φυσικού αερίου. Η ποσότητα των υδρατμών έτσι αυξάνει και συνεπώς δε μένει αρκετό νερό σε υγρή κατάσταση για να παρεμποδίσει την παραγωγή ιζήματος NaCl. Ευνοϊκές συνθήκες για το συγκεκριμένο ιζημα παρέχουν τα φρέατα αερίου που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες πυθμένα (*bottom hole temperatures*) άνω των 170°C, για παράδειγμα, αλλά δεν αποκλείεται η ύπαρξή του και σε χαμηλότερες, της τάξης ακόμη και των 50°C [8].

Για τη χημική εξίσωση σχηματισμού δεν χωράει κάποιο ιδιαίτερο σχόλιο:



Τα ιόντα παρευρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο νερό του ταμιευτήρα και η κρυσταλλοποίηση του NaCl ξεκινά κατά προσέγγιση όταν ο όγκος του νερού φτάσει στο 1/10 του αρχικού όγκου. Ο αλίτης χρειάζεται ένα σχετικά χαμηλό βαθμό



υπερκορεσμού για να αρχίσει να σχηματίζει εναποθέσεις, ενώ μπορεί να συνεχίσει και σε πάρα πολύ υψηλές περιεκτικότητες του νερού σε άλας [9] [10].

Σχήμα 2.24 - Συγκεντρώσεις ιόντων με την εξάτμιση του νερού όπως μετρήθηκαν σε περιοχή της Καραϊβικής[9]

#### 2.5.4 Άλλοι τύποι επικαθίσεων - Διοξείδιο του πυριτίου, επικαθίσεις σιδήρου και εξωτικές επικαθίσεις (silicon dioxide, iron scales, exotic scales) - $\text{SiO}_2$ , $\text{FeS}$ , $\text{FeS}_2$ , $\text{ZnS}$ , $\text{PbS}$

Πέρα από τους βασικούς τύπους επικαθίσεων που αναλύθηκαν μέχρι τώρα υπάρχουν στην πραγματικότητα και πολλοί ακόμη άλλοι, λιγότερο κοινοί, αλλά με εξίσου σοβαρές συνέπειες για τα διάφορα εξαρτήματα της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Αρκετοί, μάλιστα, από αυτούς δεν έχουν γίνει απόλυτα κατανοητοί από τους επιστήμονες, τουλάχιστον έως και τη στιγμή της συγγραφής τούτης εδώ της μελέτης. Ένας τέτοιος τύπος επικαθίσης είναι το διοξείδιο του πυριτίου. Ο λόγος που το  $\text{SiO}_2$  θεωρείται ως μια πολύ προβληματική χημική ένωση στο πεδίο που μας απασχολεί είναι γιατί παρουσιάζει εξαιρετικά μικρή διαλυτότητα στο νερό, από 6 mg/l και κάτω, ανάλογα και με τη θερμοκρασία (μέγιστη διαλυτότητα κοντά στους 340°C). Είναι δηλαδή πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, διαλύεται όμως αποτελεσματικά από κάποιες ουσίες όπως το HF [3].



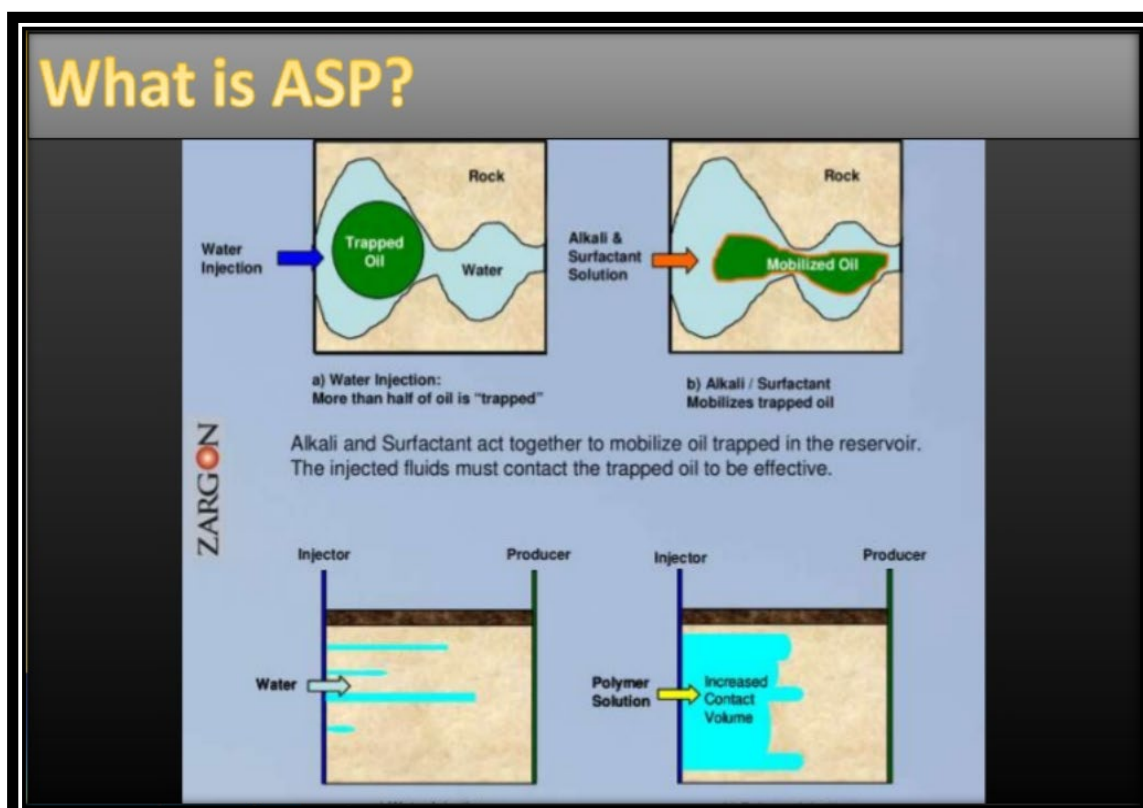
Σχήμα 2.25 - Στρώμα  $\text{SiO}_2$  στο εσωτερικό σωληνώσεων  
[πηγή: Scale Prevention Technique to Minimize Scaling on Re-injection Pipes, Indonesia]

Το  $\text{SiO}_2$  στη φύση είναι μια από τις πιο διαδεδομένες οικογένειες ορυκτών, αλλά και μια από τις πιο πολύπλοκες όσον αφορά τις δομές που αποκτά. Συνήθως αποτελεί το βασικότερο συστατικό της άμμου, ενώ η πολυπληθέστερη παρουσία του στην επιφάνεια της Γης είναι υπό τη μορφή του ορυκτού χαλαζία (*quartz*). Το  $\text{SiO}_2$  αν εισπνευσθεί είναι τοξικό για τον άνθρωπο και μπορεί να προκαλέσει σοβαρές αναπνευστικές παθήσεις, έως και καρκίνο του πνεύμονα. Επειδή ακριβώς οι δομές του στην πράξη είναι πράγματι πάρα πολλές, δεν κρίνεται σκόπιμο να γίνει ιδιαίτερη αναφορά σε αυτές, όμως θα πρέπει να είναι γνωστό πως γενικά υπάρχουν εκείνες που έχουν χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή και καλούνται πολύμορφες (*polymorphs*) καθώς και άλλες άμορφες (*amorphous*). Οι δυο αυτοί όροι θα φανούν χρήσιμοι στη συνέχεια [11] [12].

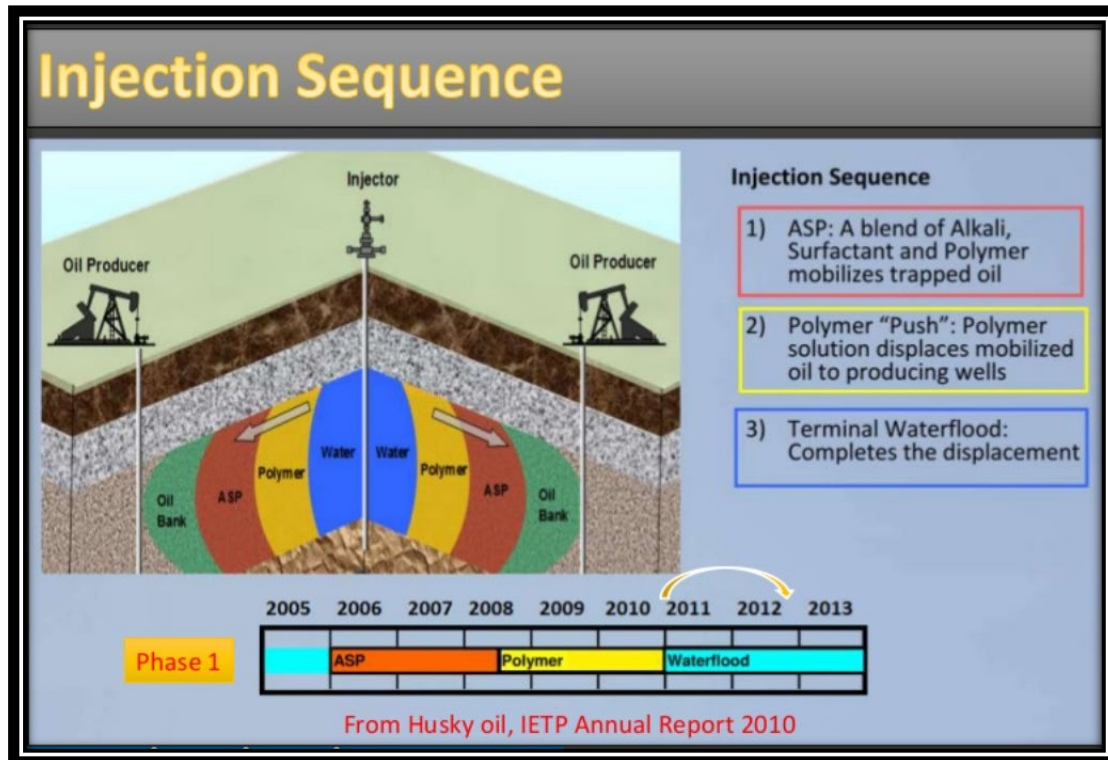
Ο σχηματισμός εναποθέσεων  $\text{SiO}_2$  σχετίζεται έντονα με μια μέθοδο ανάκτησης της παραγωγής πετρελαίου που ονομάζεται «πλημμύρισμα αλκαλικού επιφανειοδραστικού πολυμερούς» (*alkaline surfactant polymer flood, ASP flood*). Για το τυπικό της υπόθεσης θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η μέθοδος αυτή είναι μία από τις τρεις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες στη βιομηχανία που, όπως ειπώθηκε, αποσκοπούν κυρίως στη διατήρηση της πίεσης εντός του ταμειυτήρα ή της κοιλότητας του κοιτάσματος και στην αποκόλληση ή γενικότερα στη βελτίωση της ροής των υδρογονανθράκων από εκεί. Οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της καταλληλότερης κάθε φορά μεθόδου είναι μεταξύ άλλων η θερμοκρασία και η πίεση στην κοιλότητα, η διαπερατότητα, τα ποσοστά κορεσμού του νερού και του υπολείμματος πετρελαίου, το πορώδες και το ιξώδες του ρευστού και το βάθος της γεώτρησης. Οι τρεις κατηγορίες μεθόδων είναι οι εξής <sup>[13]</sup>:

- χημικό πλημμύρισμα (*chemical flooding - alkaline or polymer flooding*)
- αναμίξιμος εκτοπισμός (για παράδειγμα με έγχυση  $\text{CO}_2$ )
- θερμική ανάκτηση (με πλημμύρισμα ατμού ή μερική ανάφλεξη επιτόπου)

Στα σχήματα 2.26 και 2.27 φαίνεται απλουστευμένα η λειτουργία της μεθόδου του *chemical flooding*.

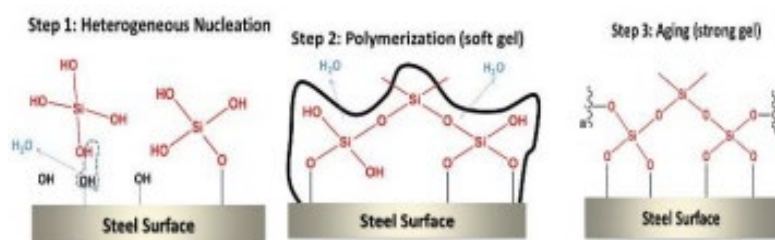


Σχήμα 2.26 - Τρόπος δράσης *ASP flood*  
[πηγή: Technical University of Denmark, Iran]



Σχήμα 2.27 - Σειρά έγχυσης ουσιών σε εφαρμογή του ASP flood [πηγή: Technical University of Denmark, Iran]

Αν και πολλές από τις λεπτομέρειες του μηχανισμού σχηματισμού των στρωμάτων διοξειδίου του πυριτίου δεν έχουν αποσαφηνιστεί, η παρατήρηση και η έρευνα έχουν φέρει στο φως κάποια γενικά στοιχεία μεγάλης σημασίας. Κατά το πλημμύρισμα ASP το μίγμα ουσιών που εισάγεται στο κοίτασμα έχει pH της τάξης του 11 ή και παραπάνω. Με την προοδευτική ροή του μέσα σε αυτό σιγά σιγά διαλύει τυχόν  $\text{SiO}_2$  που βρίσκεται υπό τη μορφή χαλαζία και του οποίου η διαλυτότητα εξαρτάται ισχυρά από το pH. Όταν, ωστόσο, το ρευστό αυτό συναντήσει το νερό ταμειυτήρα που έχει σαφώς χαμηλότερο pH (κοντά στο 7) τα δύο αναμιγνύονται με αποτέλεσμα το τελικό pH να αποκτά τιμή ενδιάμεση και φυσικά χαμηλότερη από 11. Οι νέες συνθήκες ευνοούν τώρα τον πολυμερισμό του διαλυμένου  $\text{SiO}_2$  και το σχηματισμό κolloειδών συσσωμάτων. Επίσης σε τέτοιες συνθήκες pH ευνοείται και ο σχηματισμός ενώσεων όπως το  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ή το ιδιαίτερα περίπλοκο  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (*magnesium silicate*) που ενδέχεται να δημιουργήσουν θέματα στον εξοπλισμό. Γενικώς η παρουσία ιόντων  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  φαίνεται ότι παίζει και αυτή καταλυτικό ρόλο στην υποβοήθηση του σχηματισμού στρώματος  $\text{SiO}_2$ . Τα συσσωματώματα πυριτίου μπορούν έτσι να γεννήσουν σταδιακά

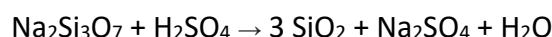


Σχήμα 2.28 - Σχηματισμός στρώματος  $\text{SiO}_2$  [12]

άμορφης δομής εναποθέσεις, με τη διαδικασία που παριστάνεται στο σκαρίφημα 2.28.

Η διαδικασία σχηματισμού της συγκεκριμένης επικάλυψης δηλαδή ακολουθεί το σενάριο της ετερογενούς πυρηνοποίησης. Η άμορφη δομή που προσκολλάται στη μεταλλική επιφάνεια και είναι προϊόν πολυμερισμού χαρακτηρίζεται σαν τζελ που με τον καιρό συμπυκνώνεται και αποβάλλει τα μόρια του νερού από το εσωτερικό του, φτιάχνοντας έτσι μια πιο συμπαγή, στεγνή δομή <sup>[11]</sup> <sup>[12]</sup>.

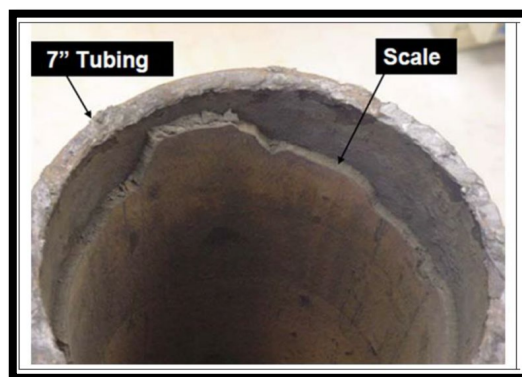
Για τη χημική εξίσωση παραγωγής SiO<sub>2</sub> μέσω των μηχανισμών που παρουσιάστηκαν αν και δεν υπάρχει κάτι πολύ βάσιμο στη βιβλιογραφία που να χρήζει αναφοράς, παραδειγματικά μπορεί να δοθεί η κάτω εξίσωση που περιγράφει όντως τη δημιουργία του άμορφου τζελ από την αντίδραση με οξύ (συνθήκη που αντιστοιχεί κατά μία έννοια στην πτώση του pH), το οποίο τζελ έπειτα αποβάλλει μοριακό νερό:



Ενώσεις όπως η πρώτη κατά σειρά, το πυριτικό νάτριο, μπορεί να βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα όπως εκείνο που προκύπτει μετά την *ASP flood*.

\*\*\*\*\*

Για τις επικαθίσεις του σιδήρου και ειδικότερα για τα σουλφίδια του σιδήρου (*iron sulfide scales*) που αποτελούν τη μεγάλη πλειοψηφία των ενώσεων εκείνων ισχύουν κάποια πράγματα που ίσχυαν και για τις επικαθίσεις SiO<sub>2</sub>. Όταν κανείς μιλά για *iron sulfide scales* υπονοεί μια μεγάλη οικογένεια ενώσεων και δομών που συμβολίζεται γενικά με το χημικό τύπο FeS. Οι FeS, για άλλη μία φορά, είναι εναποθέσεις πρακτικά αδιάλυτες στο νερό που εξουδετερώνονται μόνο με συγκεκριμένα οξέα, στην προκειμένη περίπτωση κυρίως το HCl, και πάλι όχι πάντα. Μερικές από τις μορφές των FeS είναι οι: *pyrite* (FeS<sub>2</sub>), *troilite* (FeS), *greigite* (Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), *pyrrhotite* (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), *mackinawite* (Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>). Οι πιο θερμικά σταθερές δομές όπως ο σιδηροπυρίτης διαλύονται δύσκολα ακόμα κι από HCl <sup>[14]</sup>.



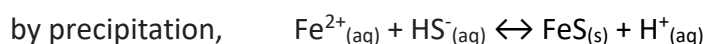
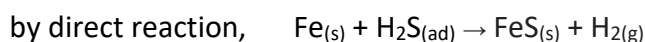
Σχήμα 2.29 - Επικάθιση θειούχου σιδήρου

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που ενδέχεται να προκαλέσουν το σχηματισμό εναποθέσεων FeS, αλλά το κοινό στοιχείο όλων είναι το γεγονός ότι πάντοτε είναι αναγκαία μια πηγή υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) πέρα από το σίδηρο που κατά πάσα πιθανότητα προϋπάρχει στο πέτρωμα [8]. Το H<sub>2</sub>S προέρχεται είτε από συγκεκριμένα βακτήρια που έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν ιόντα SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> σε H<sub>2</sub>S, τα λεγόμενα *sulfate reducing bacteria*, είτε από θερμική αποσύνθεση SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, είτε από εισροή τους στο σημείο εξόρυξης με τεχνητά μέσα. Η διαβρωτική φύση του H<sub>2</sub>S παρακινεί τη συσσώρευση FeS σε ατομικό επίπεδο και το στρώμα που αρχίζει να σχηματίζεται φορτώνεται επιπρόσθετα με υδρογονάνθρακες, άλατα και άλλες ακαθαρσίες που στερεοποιούν τη δομή του πάνω στις σωληνώσεις. Η φυσιολογία της δομής αυτή μπορεί να κυμαίνεται από μια παχύρευση μάζα επικαλυμμένη με πετρέλαιο έως μια στρώση στεγνής μαύρης σκόνης/ πούδρας [14].

Τα προβλήματα που προκαλεί το FeS στον εξοπλισμό είναι πάμπολλα: μπλοκάρισμα της ροής σε αγωγούς, ζημιά στις επιφάνειες των τοιχωμάτων και των εξαρτημάτων είτε στο υπέδαφος είτε εκτός αυτού, βλάβες σε βαλβίδες, αντλίες, εναλλάκτες θερμότητας, διαχωριστές, στροβίλους θέρμανσης κλπ, καθώς και ενίσχυση των φαινομένων διάβρωσης στις σωληνώσεις. Από χημικής πλευράς έχει διαπιστωθεί πως η αναλογία σιδήρου προς θείο στις επικαθίσεις FeS έχει να κάνει με μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, η πίεση, το pH και η συγκέντρωση H<sub>2</sub>S. Με άλλα λόγια οι μορφές FeS που εμφανίζονται στην πράξη εξαρτώνται από τις τοπικές συνθήκες και μάλιστα είναι πλέον γνωστό ότι όσο πλησιάζει κανείς στη μύτη της γεώτρησης τόσο μειώνεται αυτή η αναλογία. Σχετικά, τώρα, με τη χημική φόρμουλα των πραγμάτων, παρόλο που φαίνεται να είναι σε γενικές γραμμές αποδεκτή από όλους, τα ακριβή βήματα από τα οποία απαρτίζεται και που οδηγούν στο σχηματισμό στρώσης FeS είναι ακόμη αμφιλεγόμενα. Η γενική εξίσωση είναι κάπως έτσι:

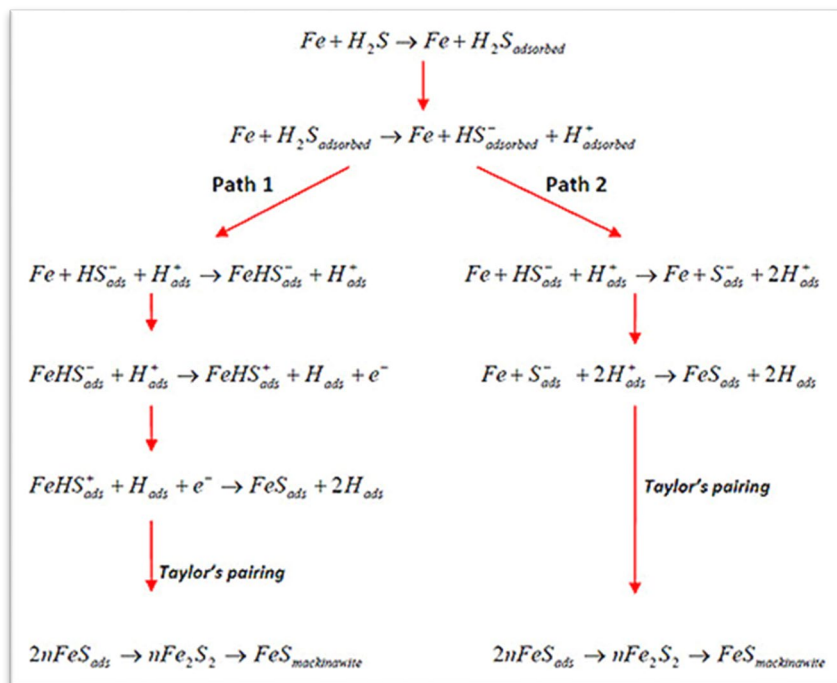


Όμως αν γίνει προσπάθεια να επεξηγηθούν αναλυτικότερα τα μονοπάτια που ακολουθούνται για την εκάστοτε δομή του FeS τα δεδομένα περιπλέκονται πολύ. Χαρακτηριστικά θα αναφέρουμε ότι για τη δομή του *mackinawite* έχει προταθεί ο ταχύς σχηματισμός ενός λεπτού φιλμ με «άμεση αντίδραση», πάνω στο οποίο πραγματοποιείται προσρόφηση του H<sub>2</sub>S και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα νέου τύπου αντίδραση προς δημιουργία του κανονικού φιλμ επικαθίσης [14] [15]:





Για την κατανόηση του βαθμού δυσκολίας των εξειδικευμένων αυτών μηχανισμών αντιπαρατίθεται τέλος στο σχήμα 2.30 ένας αντίστοιχος τρόπος σχηματισμού *mackinawite* που έχει προταθεί για περιπτώσεις διάβρωσης με υδρόθειο.



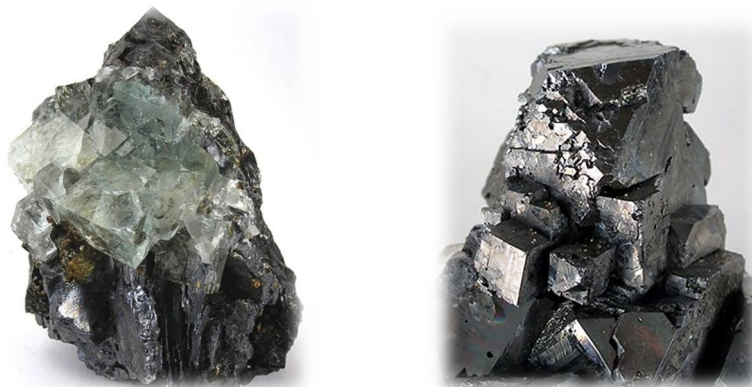
Σχήμα 2.30 - Αναλυτικός μηχανισμός σχηματισμού FeS με διάβρωση [πηγή: Total Materia]

\*\*\*\*\*

Κλείνοντας αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε σύντομα και στις εξωτικές επικαθίσεις του θειούχου ψευδαργύρου και του θειούχου μολύβδου. Όπως δηλώνει και ο χαρακτηρισμός «εξωτικές», είναι ενώσεις που απαντώνται σπάνια στη βιομηχανία, σε *HT/HP wells* σε περιοχές σαν τη Βόρεια Θάλασσα ή τον Κόλπο του Μεξικού και συχνά παράλληλα με επικαθίσεις θειούχου σιδήρου, δεν παύουν ωστόσο να απασχολούν διαρκώς τον τομέα της έρευνας τελευταία μιας και αποτελούν άλλη μια περίπτωση ιδιαίτερα δύσκολων στην καταπολέμηση ανόργανων ενώσεων λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητάς τους στο νερό, πολύ χαμηλότερη από εκείνη των  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , ακόμα και του  $\text{FeS}$  [8] [16].

Η  $\text{ZnS}$  εμφανίζεται συνηθέστερα με τη μορφή του ορυκτού σφαλερίτη (*sphalerite*) και είναι η βασική πηγή του στοιχείου ψευδαργύρου στη Γη. Ο σφαλερίτης έχει κανονικά αμυδρά λευκή απόχρωση που τείνει προς το μαύρο όταν περιέχει ακαθαρσίες. Η κρυσταλλική δομή του είναι κυβική και θυμίζει αρκετά εκείνη του διαμαντιού, ενώ σχεδόν πάντα συμπεριλαμβάνονται σε αυτή άτομα σιδήρου. Η  $\text{PbS}$ , από την άλλη, βρίσκεται κατά κύριο λόγο υπό τη μορφή του γαληνίτη (*galena*), που είναι με τη σειρά του η βασική πηγή μολύβδου στη φύση.

Έχει χρώμα σκούρο γκρι ή ασημί και επίσης κυβική δομή, και αρκετές φορές εμπεριέχει προσμίξεις αργύρου.

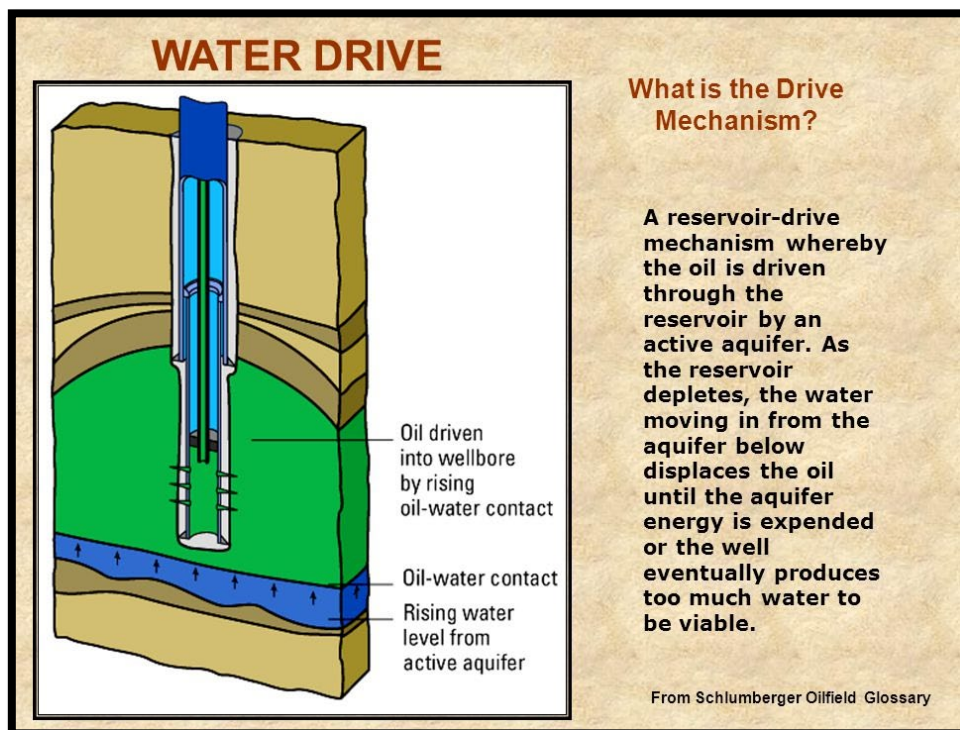


Σχήμα 2.31α και 2.31β - Σφαλερίτης (δεξιά) και γαληνίτης (αριστερά)

Η διαλυτότητα του  $ZnS$ , ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος, μπορεί να είναι έως και χίλιες φορές μεγαλύτερη από αυτήν του  $PbS$  (αυτό αντιστοιχεί σε συνθήκες διάλυσης σε γλυκό νερό ουδέτερου pH). Αυτή η διαφορά συνεπάγεται ότι εφόσον οι συγκεντρώσεις των διαθέσιμων ιόντων  $Zn^{2+}$  και  $Pb^{2+}$  είναι λίγο πολύ ίσες σε ένα σύστημα, θα παρατηρηθεί σχηματισμός μεγαλύτερης ποσότητας εναπόθεσης  $PbS$  απ' ό,τι  $ZnS$ . Γενικά, πάντως, η διαλυτότητα των δύο φαίνεται να αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, με τη μείωση του pH και με την αύξηση της περιεκτικότητας του υδατικού διαλύματος σε άλατα. Επομένως με τις ανάποδες μεταβολές επέρχεται μείωση της διαλυτότητας και άρα πληθαίνουν οι εμφανίσεις των εν λόγω εναποθέσεων <sup>[16]</sup>.

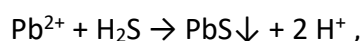
Τα ιόντα  $Zn^{2+}$  και  $Pb^{2+}$  προέρχονται ως επί το πλείστον από τη διάλυση των ορυκτών (σφαλερίτης ή γαληνίτης) του σχηματισμού, είτε λόγω της έγχυσης θαλασσινού ή γλυκού νερού (*injection brine*) μέσα στο κοίτασμα από ανθρώπινα μέσα ή και λόγω της φυσιολογικής ανάμιξης των υδάτων του ταμειυτήρα (*formation or connate water*) με αυτό που λέμε «υπόγειους υδροφορείς» (*aquifers*), υπόγεια δηλαδή κοιτάσματα νερού που μπορεί να υπάρχουν κάτω από τους υδρογονάνθρακες και σε επαφή με τον πυθμένα της όλης κοιλάδας, όπως αναπαριστάνει το σχήμα 2.32. Εναλλακτική πηγή των ιόντων δεν αποκλείεται να είναι και κάποιο βαρύ «ρευστό τελειώματος» (*completion fluid*). Πρόκειται για ειδικευμένες ουσίες που εισάγονται στο φρέαρ για να περατώσουν την κατασκευή του, δηλαδή για να διευκολυνθούν ορισμένες τελικές διαδικασίες πριν το ξεκίνημα της παραγωγής και για να τίθεται υπό έλεγχο η γεώτρηση σε περίπτωση που ο υπόγειος εξοπλισμός υποστεί ζημιά ή βλάβη. Τέτοια ρευστά είναι συνήθως διαλύματα με χλωρίδια, βρωμίδια κ.α. (π.χ. βρωμιούχος ψευδάργυρος,  $ZnBr_2$ ) και με τυπικές συγκεντρώσεις σε ιόντα  $Zn^{2+}$  της τάξης των 10 με 50 ppm. Οι

συγκεντρώσεις σε ιόντα λόγω διάλυσης τμημάτων του σχηματισμού είναι κι εκείνες παρόμοιας τάξης μεγέθους. Ενδεικτικά σε *HTHP well* στον Κόλπο του Μεξικού έχουν μετρηθεί συγκεντρώσεις [Pb] = 70 ppm και [Zn] = 245 ppm <sup>[16]</sup>.

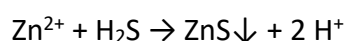


Σχήμα 2.32 - Λειτουργία γεώτρησης με υπόγειο υδροφορέα [πηγή: Schlumberger Oilfield Glossary]

Για να πραγματοποιηθεί ο σχηματισμός των επικαθίσεων αυτού του τύπου χρειάζεται και μια πηγή για τα ανιόντα θείου  $S^{2-}$ . Αυτή η πηγή κατά πάσα πιθανότητα είναι ξανά το υδρόθειο ( $H_2S$ ), όπως ήταν και στην προηγούμενη περίπτωση που αναλύθηκε, εκείνη του *iron sulfide scale*. Το υδρόθειο μπορεί να προέρχεται από φυσικές συγκεντρώσεις που υπάρχουν στην ίδια κοιλότητα με τους υδρογονάνθρακες ή ως μέρος μιας παραγωγικής διαδικασίας από κάποια βακτήρια, στα οποία έγινε αναφορά νωρίτερα σε αυτήν την ενότητα. Σε μερικές σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να προέρχεται και από την αποσύνθεση χημικών όπως ορισμένοι καταστολείς διάβρωσης παρουσία υψηλής θερμοκρασίας, πράγμα που βέβαια αφορά κατά μέσο όρο μικρά χρονικά διαστήματα, της τάξης των μηνών <sup>[16]</sup>. Μία χημική εξίσωση σχηματισμού ιζήματος  $PbS$  δίνεται, λοιπόν, ως:



ενώ για τη  $ZnS$  θα είναι ακριβώς αντίστοιχη:



### 3. ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥΣ

---

Η αλήθεια είναι ότι κατά το παρελθόν η όλη διαδικασία της αντιμετώπισης των ανεπιθύμητων και επιζήμιων στρωμάτων που δημιουργούν με τον καιρό οι διάφορες καθιζήσεις στον εξορυκτικό εξοπλισμό μιας πηγής πετρελαίου/ φυσικού αερίου βασιζόταν ως επί το πλείστον στη λογική της καταπολέμησης, εφόσον οι επικαθίσεις έχουν ήδη προκληθεί, και πολύ λιγότερο στη λογική της αποτροπής τους πριν αυτές σχηματιστούν. Επικρατούσε, δηλαδή, μια λογική αντιμετώπισης του φαινομένου περισσότερο αντιδραστική και λιγότερο προληπτική. Αυτό ωστόσο φαίνεται να έχει αλλάξει αρκετά τα τελευταία χρόνια, όσο κι αν η χρήση χημικών ή μηχανικών μέσων για την αφαίρεση των επικαθίσεων παραμένει σαφώς πολύ διαδεδομένη. Οι δυνατότητες που έχει σήμερα στη διάθεσή της μια επιχείρηση εξόρυξης ως προς τη διαχείριση των επικαθίσεων μπορούν γενικά να χωριστούν σε τρεις ευρείες κατηγορίες <sup>[2]</sup>:

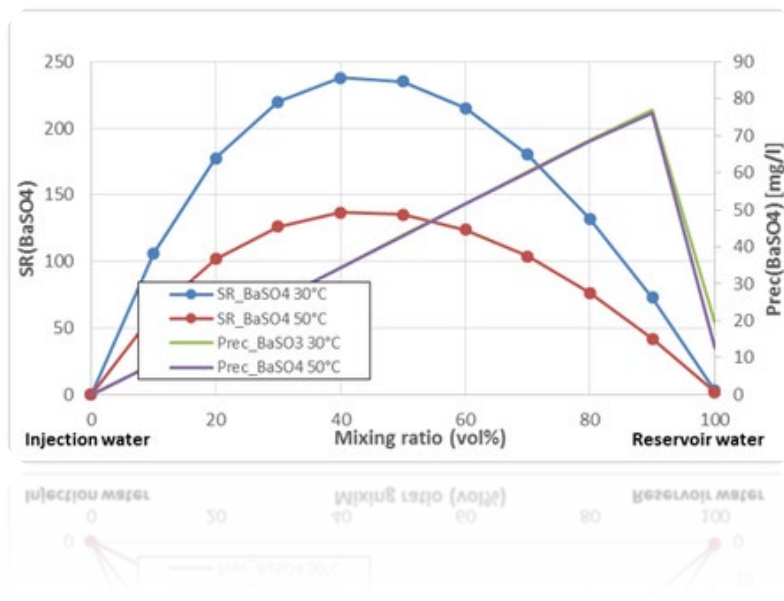
- Αποτροπή σχηματισμού τους με τη χρήση αναστολέων επικαθίσεων (*scale inhibitors*).
- Περιοδική καταπολέμησή τους με διαδικασίες αφαίρεσης (αντίδραση δηλαδή έναντι πρόληψης).
- Χρήση μεθόδων καθαρισμού από διαλυμένα άλατα και στερεά που υπάρχουν στο ρευστό.

Πλέον η αποτελεσματικότερη μέθοδος διαχείρισης θεωρείται -και δικαιολογημένα βέβαια- αυτή των *scale inhibitors*, η οποία θα απασχολήσει εκτενώς το κεφάλαιο 4 της παρούσας μελέτης. Το κεφάλαιο τούτο θα λειτουργήσει σαν προθάλαμος για το τέταρτο και σημαντικότερο κεφάλαιο, χτίζοντας πρώτα ένα μικρό υπόβαθρο σχετικά με τον εντοπισμό και την αναγνώριση των επικαθίσεων κι έπειτα σχετικά με τις επιλογές που έχει στη διάθεσή της μια μονάδα παραγωγής ως προς την αντιμετώπισή τους, όπως επίσης και τις δυσκολίες που όλα αυτά συνεπάγονται.

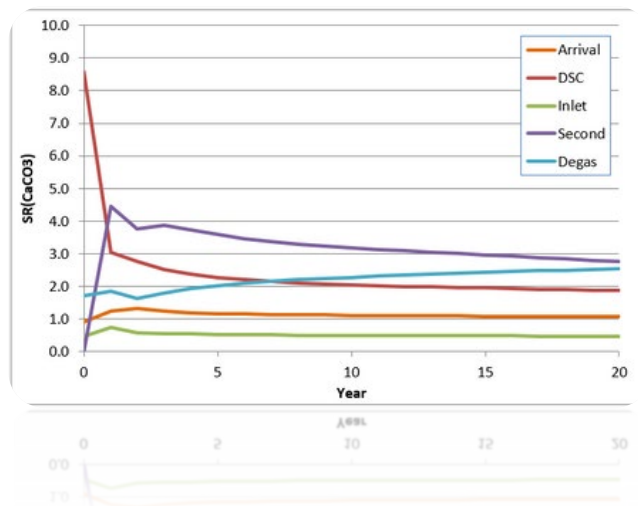
#### 3.1 Εντοπίζοντας τις επικαθίσεις στην πράξη

Το πρώτο βήμα για να ξεκινήσει η αντιμετώπιση των εναποθέσεων δεν είναι άλλο από το να προσδιοριστεί τι είδους επικαθίσεις έχουν σχηματιστεί και σε ποια σημεία του εξοπλισμού. Αρκετές πληροφορίες σχετικά με τα παραπάνω μπορούν να αντληθούν από προσομοιώσεις μέσω υπολογιστών. Πολλά από τα λογισμικά που χρησιμοποιούνται είναι διαθέσιμα για εμπορική χρήση (π.χ. MultiScale, ScaleChem), όμως υπάρχουν και αρκετά που κατασκευάζονται κατά το δοκούν για τις ανάγκες

μιας συγκεκριμένης επιχείρησης. Ο τρόπος που λειτουργούν τέτοιου τύπου λογισμικά στηρίζεται στην εισαγωγή μιας σειράς θερμοδυναμικών δεδομένων και παραμέτρων όπως θερμοκρασία, πίεση, ρυθμό ροής, σύσταση της υδάτινης φάσης καθώς και της φάσης του πετρελαίου/ αερίου σε ένα ή σε πολλαπλά σημεία της γεώτρησης και ιδιότητες των διαφόρων ρευστών -ολόκληρα θερμοδυναμικά μοντέλα λοιπόν- χάρη στα οποία πραγματοποιείται πρόβλεψη και επίλυση ορισμένων εξισώσεων/ ισοζυγίων για κάθε πιθανή επικάλυψη και αντίδραση μεταξύ ιόντων στα διαλύματα <sup>[4]</sup>. Αν φέρουμε σαν παράδειγμα το λογισμικό MultiScale, τα αποτελέσματα που εξάγει με μια προσομοίωση συμπεριλαμβάνουν τα είδη των φάσεων που δημιουργούνται και τη σύσταση αυτών, τη χημεία του νερού (pH, ποσότητες διαλυμένων αερίων όπως CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S και όχι μόνο), τις πιθανότητες σχηματισμού των βασικών τύπων επικαθίσεων, αλλά και θεωρητικές ποσότητες αλάτων και εναποθέσεων και υποθέσεις για το πώς αυτές μπορούν να επηρεάσουν τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις στο υδατικό διάλυμα και τις ιδιότητές του <sup>[17]</sup>. Κάτω φαίνονται μερικά τέτοια αποτελέσματα που έχουν προκύψει με τη βοήθεια του MultiScale.



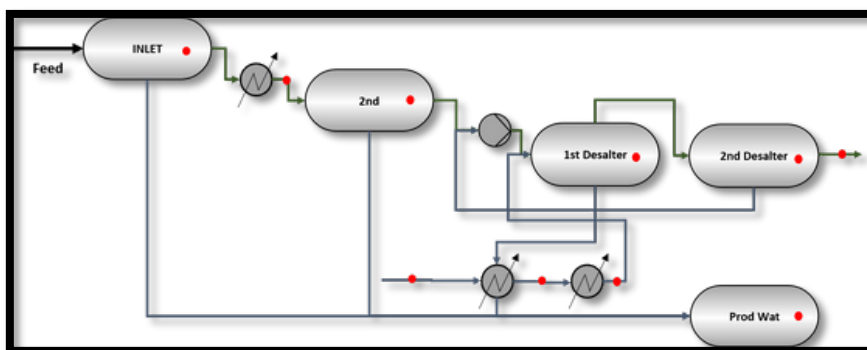
Σχήμα 3.1 - Σχηματισμός BaSO<sub>4</sub> ανάλογα με το ποσοστό ανάμιξης υδάτων έγχυσης και ταμειυτήρα<sup>[17]</sup>



Σχήμα 3.2 - Πιθανότητα σχηματισμού CaCO<sub>3</sub> σε συνάρτηση με το χρόνο και το σημείο της εγκατάστασης<sup>[17]</sup>

| Conditions | Saturation ratios |           | Precipitation (kg/d) |       |      |       |       |        |
|------------|-------------------|-----------|----------------------|-------|------|-------|-------|--------|
|            | P<br>Unit (bar)   | T<br>(°C) | CaCO3                | BaSO4 | NaCl | CaCO3 | BaSO4 | NaCl   |
| WH         | 33                | 60        | 0.0                  | 0.3   | 1.29 | 0     | 0     | 60 676 |
| InletSep   | 18                | 28.9      | 0.0                  | 0.6   | 1.45 | 0     | 0     | 80 655 |
| Heat1      | 17.3              | 80        | 0.0                  | 0.2   | 1.22 | 0     | 0     | 7 642  |
| Heat2      | 16.6              | 90        | 0.0                  | 0.1   | 1.19 | 0     | 0     | 6 844  |
| 2ndSep     | 6                 | 75.3      | 0.0                  | 0.2   | 1.34 | 0     | 0     | 11 170 |
| Desalt1    | 10                | 75.6      | 1.2                  | 28.3  | 0.0  | 4     | 21    | 0      |
| Desalt2    | 8                 | 75.7      | 2.1                  | 11.9  | 0.0  | 15    | 1     | 0      |
| Wash       | 11.4              | 30        | 0.7                  | 2.3   | 0.0  | 0     | 0     | 0      |
| Heat3      | 10.7              | 65        | 1.9                  | 1.0   | 0.0  | 7     | 0     | 0      |
| Heat4      | 10                | 75.6      | 2.7                  | 0.9   | 0.0  | 11    | 0     | 0      |
| ProdWat    | 4.5               | 41.3      | 0.1                  | 34.1  | 0.6  | 0     | 363   | 0      |
| ProdOil    | 8                 | 75.7      | 2.1                  | 11.9  | 0.0  | 1     | 0     | 0      |

Σχήμα 3.3 - Αριθμητικά αποτελέσματα προσομοίωσης για διάφορα σημεία (wellhead, inlet separators, heater, desalting unit, oil washing, final produced water and oil)<sup>[17]</sup>

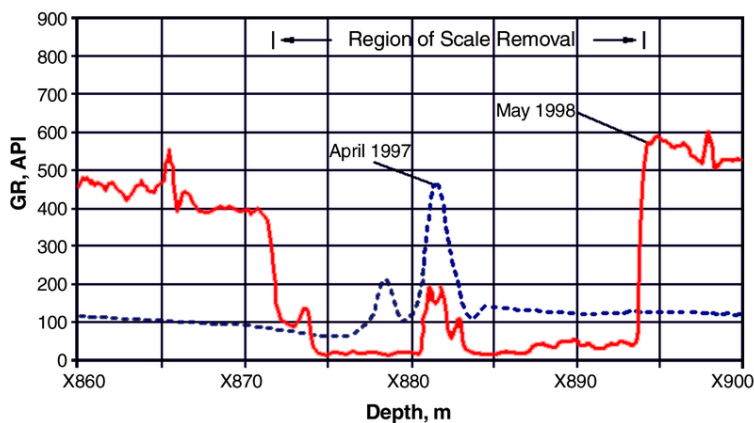


Σχήμα 3.4 - Σημεία όπου έχει υπολογιστεί πιθανότητα σχηματισμού επικαθίσεων σε υποσύστημα αφαλάτωσης της εγκατάστασης<sup>[17]</sup>

Παρά τη σημαντική πρόοδο που έχει σημειωθεί τα τελευταία χρόνια πάντως, τα θερμοδυναμικά μοντέλα πάνω στα οποία βασίζονται τα εν λόγω λογισμικά δεν έχουν φτάσει ακόμη σε ένα απόλυτα επαρκές επίπεδο όσον αφορά τις εκτιμήσεις για το πόσο γρήγορα ενδέχεται να δημιουργηθεί η εκάστοτε μορφή επικαθίσης. Εκτός αυτού, φαίνεται ότι τα θερμοδυναμικά μοντέλα αποδίδουν πολύ καλύτερες εκτιμήσεις για περιπτώσεις *self-scaling* παρά για άλλους μηχανισμούς. Για τους λόγους αυτούς πέρα από τα ρητά αποτελέσματα που προκύπτουν από τα λογισμικά προσομοίωσης ιδιαίτερη σημασία έχει και η προσωπική εμπειρία του μηχανικού που τα χειρίζεται. Για τα βέλτιστα δηλαδή αποτελέσματα απαραίτητος είναι ο συνδυασμός των δύο παραμέτρων, που πρακτικά συνοδεύεται από μια σειρά «άγραφων κανόνων» (*rules of thumb*) σχετικά με το πώς χρησιμοποιείται το θερμοδυναμικό μοντέλο ή με το πώς μεταφράζονται ορισμένα αριθμητικά αποτελέσματά του σε κάθε περίπτωση.

Εκτός από τις υπολογιστικές προσομοιώσεις υπάρχουν κι άλλες μέθοδοι για τον εντοπισμό των επικαθίσεων σε μια εγκατάσταση. Η απλούστερη δε θα

μπορούσε να είναι άλλη από τη χρήση ενός παχύμετρου που κατεβαίνει χειροκίνητα κατά το μήκος της γεώτρησης και μετρά την εσωτερική διάμετρο του αγωγού σε διάφορα σημεία. Παραπλήσια μέθοδος που έχει εφαρμοστεί κυρίως για περιπτώσεις επικαθίσεων *calcite* και *halite* είναι και αυτή της παρατήρησης μέσω οπτικών καλωδίων. Εναλλακτικά για τον εντοπισμό επικαθίσεων  $BaSO_4$  έχει χρησιμοποιηθεί και η μέθοδος της καταγραφής ακτίνων γάμμα, μιας και στο συγκεκριμένο τύπο επικαθίσης έχει ανιχνευθεί συχνά η συνύπαρξη ραδιενεργού ραδίου ( $Ra226$ ) με τη μορφή αδιάλυτων θειικών ενώσεων σε πολύ μικρές ποσότητες <sup>[4] [8]</sup>. Η επίγνωση για την εκπομπή ραδιενέργειας από συγκεκριμένα πετρώματα δεν είναι κάτι νέο αλλά χρησιμοποιείται από επιστήμονες για τον προσδιορισμό της λιθολογίας ήδη από τον προηγούμενο αιώνα. Συνδέεται με τα επονομαζόμενα φυσικά ραδιενεργά υλικά (*NORM - natural occurring radioactive materials*) που περιλαμβάνουν στοιχεία σαν το ουράνιο, το ράδιο, το κάλιο και τις ορυκτές προσμίξεις τους. Τα εργαλεία καταγραφής ακτίνων γάμμα ανιχνεύουν τις ακτίνες αυτές, την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δηλαδή που εκπέμπεται από τμήματα του σχηματισμού ή από σημεία της ίδιας της γεώτρησης, όπου πρόκειται φυσικά για επικαθίσεις. Η ακτινοβολία γάμμα κυμαίνεται ενεργειακά μεταξύ 0,1 και 100 MeV <sup>[18]</sup>. Στην εικόνα 3.5 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα με τις ανιχνεύσεις ακτίνων γάμμα πριν και μετά την αφαίρεση επικαθίσεων σε καθορισμένο τμήμα γεώτρησης σε διάστημα ενός έτους.



Σχήμα 3.5 - Μείωση εκπομπών ακτίνων γάμμα στην περιοχή βάθους 872 - 894 μέτρων σε γεώτρηση<sup>[8]</sup>

Μία άλλη ένδειξη για την ύπαρξη ανόργανων εναποθέσεων είναι η ταυτόχρονη μείωση της παραγωγής πετρελαίου στην επιφάνεια και η εμφάνιση παραγόμενου νερού <sup>[4] [8]</sup>. Υπό κανονικές συνθήκες το νερό εξατμίζεται και αφήνει πίσω τα διαλυμένα στερεά που περιείχε και τα οποία συγκροτούν ιζήματα σε βάθος χρόνου. Το νερό που φτάνει στην επιφάνεια βρίσκεται κοντά στα όρια της ανιχνευσιμότητας, το πολύ έως 2% της συνολικής παραγωγής, ενώ συνήθως γίνεται καταμέτρηση και κάποιων σημαντικών χημικών δεδομένων όπως οι συγκεντρώσεις

ιόντων  $Ba^{2+}$  και  $SO_4^{2-}$  σε αυτό. Όταν όμως οι ποσότητες αυτές, καθώς επίσης και η ίδια η ποσότητα του παραγόμενου νερού, αυξηθούν για οποιονδήποτε λόγο, αυτό είναι ένδειξη πως έχει αυξηθεί και η ποσότητα των διαλυμένων στερεών που επικάθονται στις σωληνώσεις. Επομένως τότε είναι συνετό να ξεκινήσει και μια χρονική καταγραφή της συγκέντρωσης των διαλυμένων ιόντων στο διακινούμενο ρευστό στα βαθύτερα σημεία της διάτρησης. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στην περίπτωση που παρατηρηθεί στην παραγωγή η εμφάνιση γλυκού νερού, παρότι το νερό ταμειυτήρα είναι γνωστό πως είναι νερό υφάλμυρο. Το γλυκό νερό προφανώς είναι προϊόν συμπύκνωσης στην επιφάνεια της όλης γεώτρησης.

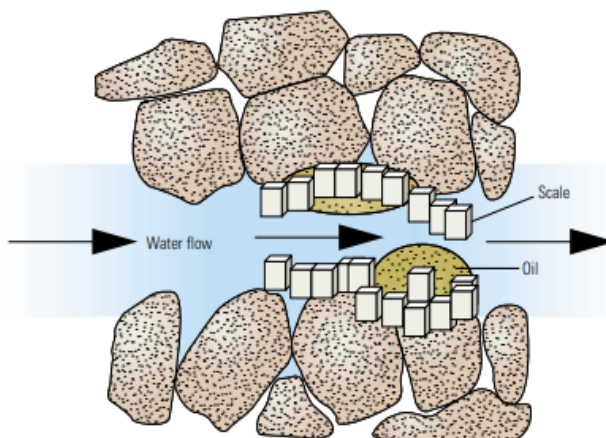
\*\*\*\*\*

Για να επεκτείνουμε λίγο το κομμάτι της οπτικής αναγνώρισης των επικαθίσεων που ανοίξαμε πιο πάνω με την αναφορά στα οπτικά καλώδια, τα στρώματα που προσκολλώνται στον κύριο κορμό των σωληνώσεων και στον εξοπλισμό που βρίσκεται στην επιφάνεια είναι γενικώς τραχιά, έως και αρκετά εκατοστά σε πάχος και με

κρυστάλλους που φτάνουν ή ξεπερνούν το 1 cm. Συχνά συναποτελούνται από λεπτότερα, διαφορετικά στρώματα που είναι πιθανό να περιλαμβάνουν οργανικές εναποθέσεις κεριού παραφίνης, ασφαλτένιου κλπ. Οι ανόργανες θειικές ή ανθρακικές εναποθέσεις καταλαμβάνουν

στρώματα πλησιέστερα στα εσωτερικά τοιχώματα των

αγωγών, όπως και τα προϊόντα διάβρωσης. Από την άλλη πλευρά, τα στρώματα που εντοπίζονται βαθύτερα και πιο κοντά στη μύτη της γεώτρησης είναι τυπικά ανόργανων ενώσεων και χαρακτηρίζονται από πιο ομοιόμορφους κρυστάλλους μικρότερου μεγέθους, στην κλίμακα των μικρομέτρων. Τα φιλμ αυτά εμφανισιακά θυμίζουν δέρμα (σχήμα 3.6) <sup>[4]</sup>.



Σχήμα 3.6 - Περιορισμός της ροής από λεπτό στρώμα scale<sup>[4]</sup>

Σημειώνεται ότι τα τελευταία χρόνια σχεδιάζονται όλο και περισσότερες γεωτρήσεις με προηγμένα, έξυπνα συστήματα ελέγχου που λειτουργούν με τεχνολογίες αισθητήρων επικαθίσεων. Οι αισθητήρες είναι ικανοί όχι μονάχα στο να προειδοποιούν για την έναρξη σχηματισμού εναποθέσεων εξαιτίας περιορισμού της παραγωγής, αλλά και στο να αναγνωρίζουν τυχόν δυσλειτουργίες σε άλλα κομμάτια του εξοπλισμού όπως βαλβίδες ή διαφορετικών ειδών αισθητήρες που πιθανότατα να προκαλούνται επίσης από ανεπιθύμητα ανόργανα στρώματα. Η εταιρεία "BP", για παράδειγμα, ανέπτυξε ήδη από τις αρχές του 21ου αιώνα ένα



ενσωματωμένο σύστημα ελέγχου που λειτουργεί με φωτοχημικούς αισθητήρες οι οποίοι ανιχνεύουν την ύπαρξη ανθρακικών επικαθίσεων κάνοντας μετρήσεις στο pH, στη συγκέντρωση ιόντων χλωρίου, στην πίεση, στη θερμοκρασία και στο ρυθμό της ροής στο υπέδαφος, ενώ βοηθούν και στην εκτίμηση της ποσότητας χημικών που θα πρέπει να εισαχθούν για την εξυγίανση της γεώτρησης <sup>[4]</sup>.

### 3.2 Εργαλεία αντιμετώπισης και προκλήσεις

Τα διαθέσιμα εργαλεία και οι τεχνικές στη «φαρέτρα» της αντιμετώπισης των επικαθίσεων είναι πράγματι πολλά, όμως όλα διέπονται από έναν κοινό παρονομαστή: δράση γρήγορη, που δεν προκαλεί ζημιά στη γεώτρηση, τον λυσιτελισμό ή το κοίτασμα και που παρεμποδίζει το σχηματισμό νεοσυστατών επικαθίσεων στο μέλλον. Όπως είναι λογικό κάποιες τεχνικές είναι πιο αποδοτικές από άλλες σε συγκεκριμένες συγκυρίες. Παραδείγματος χάρη οι μηχανικές τεχνικές αφαίρεσης είναι τόσο αξιόπιστες όσο και οικονομικές για μια εγκατάσταση σε εύκολα προσβάσιμη τοποθεσία στη στεριά. Για την επιλογή της καταλληλότερης κάθε φορά μεθόδου αντιμετώπισης γενικά είναι απαραίτητη η επίγνωση του τύπου, της ποσότητας της επικαθίσεως και της φυσικής σύστασης ή της υφής της <sup>[4]</sup> <sup>[8]</sup>. Η αντοχή και η υφή των επικαθίσεων παρέχει σημαντική πληροφορία ως προς την επιλογή της μεθόδου γιατί το φάσμα τους κυμαίνεται από ευαίσθητες, εύθραυστες στρώσεις με υψηλό πορώδες μέχρι στρώσεις χαμηλού πορώδους, χαμηλής διαπερατότητας σαν πέτρα. Η δε φυσική σύσταση ενδιαφέρει διότι η καθαρότητα ή μη ενός στρώματος εναποθέσεων επηρεάζει άμεσα την αντοχή στις τεχνικές αφαίρεσης. Ένα στρώμα καθαρού BaSO<sub>4</sub> παρουσιάζει μεγάλη αντοχή σε τεχνικές αφαίρεσης με μηχανικά μέσα και ακόμα μεγαλύτερη σε χημικά μέσα, αλλά ένα στρώμα που συνδυάζει BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> απομακρύνεται με πολύ λιγότερο κόπο.

Οι **μηχανικές προσεγγίσεις** θεωρούνται από τις πιο επιτυχημένες στην αφαίρεση στρωμάτων επικαθίσεων από σωληνώσεις και προσφέρουν ένα μεγάλο εύρος εργαλείων για την επίτευξη τούτου του σκοπού, καθένα από τα οποία όμως αφορά ένα σχετικά περιορισμένο αριθμό εφαρμογών. Άρα όπως και στην περίπτωση των χημικών προσεγγίσεων, έτσι και εδώ χρειάζεται να εξετάζεται η κάθε περίπτωση εντελώς ξεχωριστά, ώστε να γίνεται σωστή επιλογή της μεθόδου ανάλογα με την εγκατάσταση και τον τύπο των επικαθίσεων. Μια απ' τις πιο πρώιμες μηχανικές μεθόδους ήταν η χρήση εκρηκτικών για το σπάσιμο των πιο εύθραυστων μορφών καθιζήσεων. Φυσικά μια τέτοια μέθοδος ήταν αρκετά προβληματική μιας και δεν ήταν δύσκολο να προκαλέσει ζημιές στους αγωγούς, γι' αυτό και σταδιακά βελτιστοποιήθηκε στο λεγόμενο *string shot*, ένα πολύ λεπτό εκρηκτικό νήμα, μία ή δύο ίνες από το οποίο αρκούν για να σπάσουν το μεγαλύτερο

μέρος ενός ιζήματος μικρού πάχους. Το *string shot* εξακολουθεί να χρησιμεύει ακόμα και σήμερα ως ένα βαθμό <sup>[4] [8]</sup>.

Όταν τα στρώματα των επικαθίσεων έχουν σημαντικό πάχος η χρήση εκρηκτικών παύει να είναι αποτελεσματική, ενώ εάν και το πορώδες τους είναι υψηλό δεν είναι ιδιαίτερα λειτουργική σε βάθος χρόνου ούτε η χρήση χημικών. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνίστανται συμβατικές μηχανικές τεχνικές τρυπήματος και «φαγώματος» των στερεών. Ειδικά προσαρμοσμένα τρυπάνια και άλλες τεχνολογίες αλέσματος/ διαμόρφωσης επιφανειών έχουν αναπτυχθεί που κατεβαίνουν κατά το μήκος των γεωτρήσεων κυλώντας πάνω σε αγωγούς με σπειρώματα (*coiled tubings*) και λειτουργούν με υδραυλικά μοτέρ τυπικών διαμέτρων όχι μεγαλύτερων από 2 ίντσες. Οι ρυθμοί αφαίρεσης των εναποθέσεων με αυτές τις τεχνολογίες υπολογίζονται στα 5 με 30 ft/hr (δηλαδή 1,5 με 9 m/h) κατά μήκος των αγωγών. Η μεγάλη διακύμανση των ρυθμών αφαίρεσης οφείλεται στο γεγονός ότι οι εναλλαγές στο πάχος των στρωμάτων συνδέονται με εναλλαγές στις ενεργειακές απαιτήσεις των τρυπανιών. Όταν το πάχος του φιλμ αυξάνει απότομα το μοτέρ αναγκάζεται να προσδώσει πολύ μεγαλύτερη ισχύ στο τρυπάνι. Αν αυτή η απαίτηση δεν μπορέσει να καλυφθεί το μοτέρ παγώνει και η διαδικασία διακόπτεται. Ο σωστός συνδυασμός μοτέρ και εργαλείου αφαίρεσης είναι καθοριστικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα της λειτουργίας. Εκτός από τρυπάνια υπάρχουν και άλλα είδη εργαλείων που δουλεύουν π.χ. με προσκρούσεις (*impact tools*). Πρόκειται στην ουσία για μικρά περιστρεφόμενα κομπρεσέρ που χτυπούν τις πιο εύθραυστες μορφές επικαθίσεων και τις αφαιρούν με ρυθμούς από 3 έως 30 m/h <sup>[4] [8]</sup>.

Οι **ρευστομηχανικές προσεγγίσεις** υπάρχουν επίσης εδώ και πολλά χρόνια στη βιομηχανία. Τα εργαλεία των μεθόδων αυτών διαθέτουν κεφαλές με συγκεκριμένη γεωμετρία και σπές και χρησιμοποιούν υδροβολή (*water jetting*) για

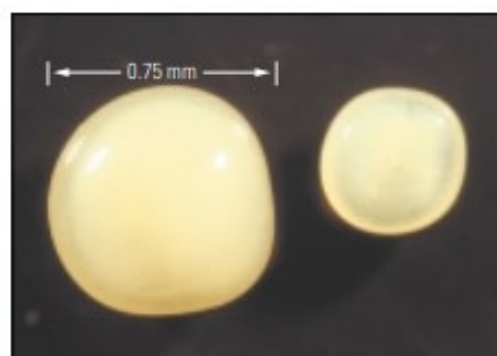


Σχήμα 3.7 - Αφαίρεση  $\text{CaCO}_3$  με *water jetting*<sup>[4]</sup>

την αφαίρεση των επικαθίσεων από τα τοιχώματα των σωληνώσεων. Συχνά συνοδεύονται από χημικά πλυσίματα για να επιτεθούν στις ευδιάλυτες ενώσεις και η εμπειρία έχει δείξει πως τα καλύτερα αποτελέσματα αφορούν μαλακές επικαθίσεις όπως *halite*, χώμα ή άλλα θραύσματα και ακαθαρσίες, δεν ισχύει όμως το ίδιο για τις μέτριες προς σκληρές επικαθίσεις  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  κλπ. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί ότι παρόλο που σε συνθήκες πίεσης κοντά στην επιφανειακή οι πίδακες νερού αποκολλούν τις εναποθέσεις με ένα μηχανισμό σπηλαιώσης (φουσαλίδες που γεννιούνται στη ροή του πίδακα λόγω της

μεγάλης εκτόνωσης πίεσης κατά το πέρασμα μες από το ακροφύσιο προσκρούουν στο ίζημα με διαβρωτικές επιπτώσεις), δε συμβαίνει το ίδιο σε συνθήκες πίεσης όπως αυτές κοντά στο πέρας της γεώτρησης όπου οι ρυθμοί αφαίρεσης πέφτουν μέχρι και τέσσερις με πέντε φορές <sup>[4] [8]</sup>.

Σε ορισμένες περιπτώσεις προστίθεται στον πίδακα νερού μικρή ποσότητα στερεών, της τάξης του 1% - 5% κατά βάρος, με σκοπό τη βελτίωση της ικανότητάς του να διαπερνά και να κόβει τις επικαθίσεις. Αυτή η τεχνική ονομάζεται *abrasive slurries*, δηλαδή «λειαντικοί πολτοί». Αν και με τον τρόπο αυτό μπορούν πράγματι να αντιμετωπιστούν ακόμη και οι ανθεκτικότερες επικαθίσεις σαν του  $\text{CaCO}_3$ , υπάρχει ο σοβαρός κίνδυνος να γίνει ζημιά στους ατσάλινους αγωγούς, καθώς όταν ο πίδακας έχει αφαιρέσει πλήρως ένα τμήμα *scale* μπορεί να συνεχίσει με την ίδια ευκολία και να διαβρώσει και το υλικό του τοιχώματος. Το παραπάνω πρόβλημα αντισταθμίζεται εν μέρει όταν ο μηχανικός εκμεταλλεύεται σωστά τη διαφορά σκληρότητας του ατσαλιού και των επικαθίσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση όσο το δυνατόν σκληρών στρογγυλεμένων λειαντικών σωματιδίων στον πίδακα έναντι αιχμηρών, ούτως ώστε το λιγότερο εύθραυστο και περισσότερο όλκιμο υλικό του αγωγού να υπόκειται σαφώς λιγότερη φθορά λόγω διάβρωσης. Μια τέτοια εφεύρεση αποτελούν τα *sterling beads*. Τα στερεά σωματίδια αυτού του υλικού αποδίδουν τόσο καλά όσο ακριβώς εκείνα της άμμου πάνω σε σκληρές και ψαθυρές επικαθίσεις, διαβρώνοντας ωστόσο 20 φορές λιγότερο τους ατσάλινους αγωγούς, πράγμα που σημαίνει πως δεν υπάρχει περίπτωση ζημιάς ή τρυπήματος ακόμα κι αν ο πίδακας συνεχίσει να χτυπά για ώρα στο ίδιο σημείο <sup>[4] [8]</sup>.

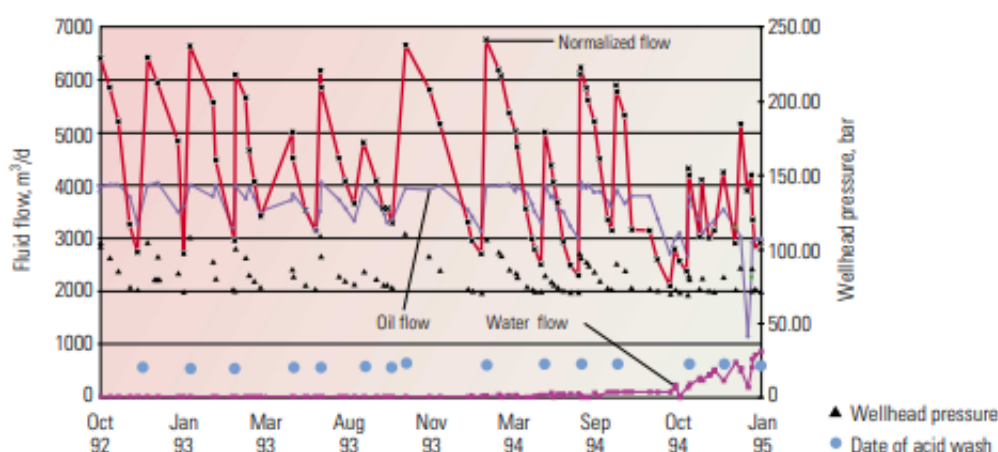


Σχήμα 3.8 - *Sterling beads* στο μικροσκόπιο<sup>[4]</sup>

Τέλος, οι **χημικές προσεγγίσεις** αποτελούν την πιο απλή και φθηνή επιλογή, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου οι επικαθίσεις δεν είναι εύκολα προσβάσιμες με μηχανικά μέσα αφαίρεσης. Συνηθέστερος τύπος επικαθίσης που αντιμετωπίζεται χημικά δεν είναι άλλος από τις ανθρακικές, μιας και είναι ευδιάλυτες σε οξέα όπως το υδροχλωρικό. Στο σημείο τούτο θα πρέπει να ειπωθεί ότι ένας παράγοντας που έχει μεγάλη σημασία για την ταχύτητα και την αποδοτικότητα της διαδικασίας διάσπασης με χημικά μέσα είναι ο λόγος της διαθέσιμης επιφάνειας προς τον όγκο ή τη μάζα του στρώματος. Όσο μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια τόσο πιο εύκολα αποκτά το αντιδραστήριο πρόσβαση και δρα αποτελεσματικά. Κατ' επέκταση λεπτότερες, πορώδεις επικαθίσεις αντιμετωπίζονται πολύ καλύτερα απ' ό,τι παχύτερες, μη πορώδεις, για τις οποίες δεν απαιτείται τίποτε λιγότερο από τα ισχυρότερα αντιδραστήρια, αλλιώς η όλη διαδικασία αφαίρεσης αναμένεται να

είναι πράγματι πάρα πολύ αργή. Στην πράξη για την πλειοψηφία των επικαθίσεων στον κύριο κορμό σωληνώσεων συνήθως δε συνιστάται χημική προσέγγιση, καθώς η διαθέσιμη επιφάνεια τείνει να είναι αρκετά μικρή συγκριτικά με τη συνολική μάζα της επικαθίσης [4].

Παρότι η χρήση μιας ισχυρής χημικής ένωσης που δρα όσο το δυνατό ταχύτερα επιδιώκεται, δε θα ήταν σωστό να πει κανείς πως κάτι τέτοιο δεν έχει ποτέ και την αρνητική του πλευρά. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί μετά από χρήση οξέος (π.χ. HCl σε επικαθίση CaCO<sub>3</sub>) ένα φαινόμενο κατά το οποίο το εναπομένον διάλυμα του ήδη χρησιμοποιούμενου οξέος σε συνδυασμό με παραπροϊόντα της επικαθίσης λειτουργεί σαν καταλύτης για την επανεκκίνηση σχηματισμού καινούριων εναποθέσεων [4]. Αυτό θα γίνει καλύτερα κατανοητό με την αναπαράσταση στην εικόνα 3.9. Το σχεδιάγραμμα δείχνει την παραγωγή πετρελαίου (ροή ρευστού) για ένα χρονικό διάστημα δύο ετών όπως καταγράφηκε σε πλατφόρμα εξόρυξης της Βόρειας Θάλασσας και αυτό που διακρίνεται είναι μια διαρκής αυξομείωση της πρώτης, ή διαφορετικά μία «κυκλική αναπηρία» της παραγωγής, πράγμα που οφείλεται ακριβώς στο παραπάνω φαινόμενο επανακατάλυσης μετά από κάθε διαδοχική χρήση χημικού.

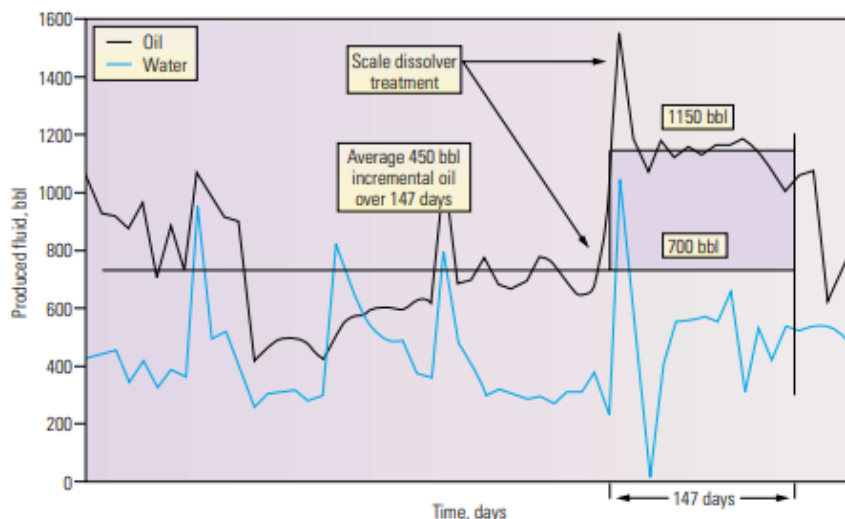


Σχήμα 3.9 - Μέρος του ιστορικού παραγωγής γεώτρησης Gulffalks field (Βόρεια Θάλασσα)[4]



Σχήμα 3.10 - Κατασκευή πλατφόρμας εξόρυξης Gulffalks field

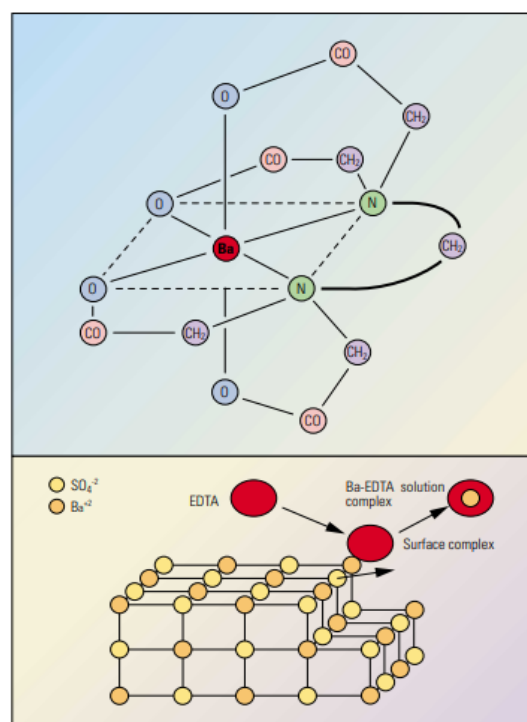
Στην εικόνα 3.11 φαίνεται η βελτίωση της παραγωγής πετρελαίου κατά 64% σε μια άλλη πλατφόρμα της Βόρειας Θάλασσας για ένα διάστημα άνω των 147 ημερών μετά από χημική διάλυση εναποθέσεων  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{BaSO}_4$  κοντά στη μύτη της γεώτρησης.



Σχήμα 3.11 - Αύξηση της ροής του παραγόμενου ρευστού με χρήση χημικού διαλύτη<sup>[4]</sup>

Αυτό το φαινόμενο κυκλικής επανακατάλυσης του σχηματισμού ανεπιθύμητων ενώσεων μπορεί να διακοπεί από συγκεκριμένα χημικά που εκτός από το να τις διαλύουν προχωρούν και στη δημιουργία χηλικών (*chelate*) ενώσεων με ορισμένα εκ των στοιχείων τους. Από τα πιο πρώιμα παραδείγματα τέτοιων χημικών είναι το οξύ EDTA (*ethylenediaminetetraacetic acid*). Αν και σαφώς πιο ακριβό και πιο αργό στη δράση του από το  $\text{HCl}$ , είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό, ενώ υπάρχουν και διαφοροποιημένες ποικιλίες του που λειτουργούν καλά και απέναντι σε μη ανθρακικές επικαθίσεις όπως  $\text{CaSO}_4$ . Στο σχήμα 3.12 παριστάνεται η χημική γεωμετρία του EDTA και ο τρόπος λειτουργίας του που βασίζεται στην «υποκλοπή» ιόντων όπως  $\text{Ba}^+$  από το πλέγμα του στρώματος  $\text{BaSO}_4$  (χημική διαδικασία) <sup>[4]</sup>.

Σχήμα 3.12 - Δομή EDTA και αποδόμηση επικαθίσης  $\text{BaSO}_4$ <sup>[4]</sup>

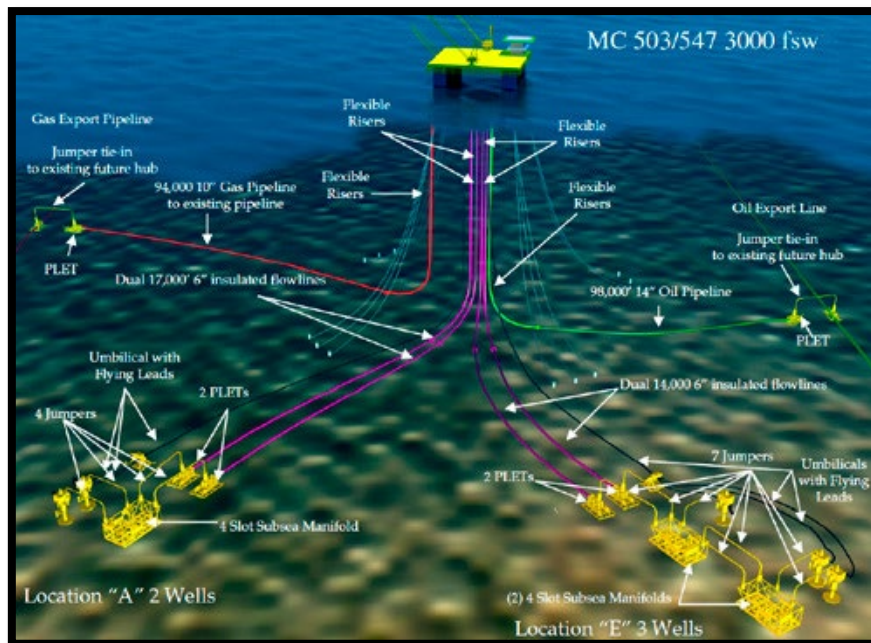


Πάνω στο πρότυπο του EDTA έχουν χτιστεί πλέον και άλλες χημικές ενώσεις για τη διάλυση επικαθίσεων όπως τα U104 και U105, το μεν κατάλληλο για πληθώρα εφαρμογών - CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> και ανάμικτα στρώματα - και το δε κυριότερα για αφαίρεση CaCO<sub>3</sub> και μερικών σπανιότερων περιπτώσεων όπως FeCO<sub>3</sub> και οξειδίων του σιδήρου.

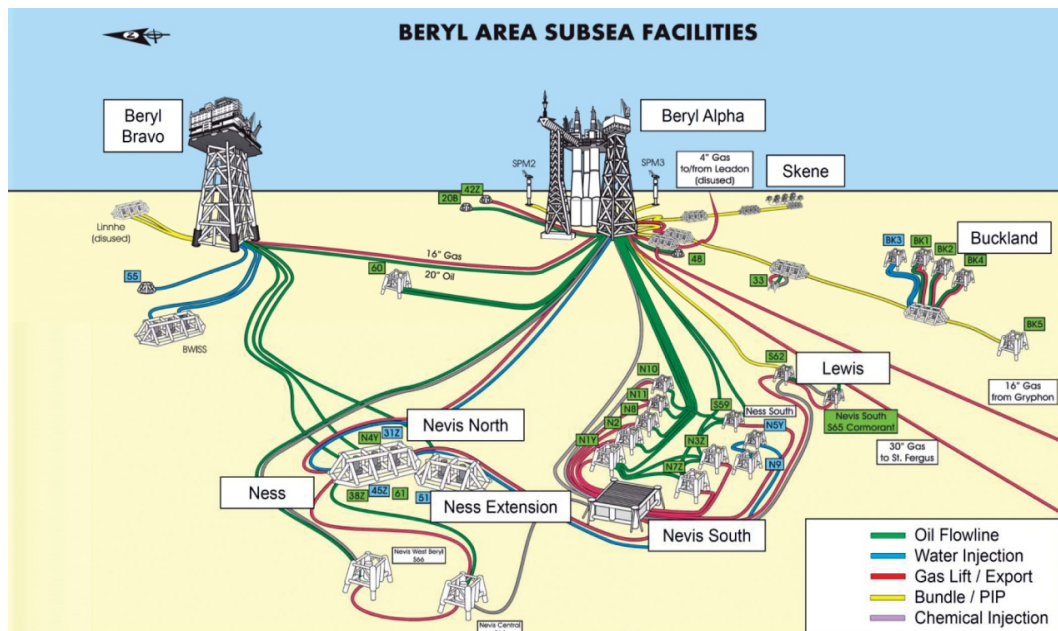
\*\*\*\*\*

Πέρα από τα όποια προβλήματα συνδέονται με αυτές καθαυτές τις μεθόδους αντιμετώπισης των επικαθίσεων και αφορούν την κάθε περίπτωση ξεχωριστά, υπάρχουν και μεγάλες προκλήσεις που αφορούν το γενικότερο πλαίσιο αυτού του κλάδου της πετρελαϊκής επιστήμης και που είναι από δύσκολο έως και αδύνατο να παρακαμφθούν (όταν για παράδειγμα έχουν να κάνουν με οικονομικούς παράγοντες και έξοδα διαχείρισης). Τα υποθαλάσσια φρέατα (*subsea wells*) λόγω χάρη αποτελούν από μόνα τους ένα τέτοιο τεράστιο κεφάλαιο προκλήσεων και δυσχερειών για τους μηχανικούς και όχι μόνο. Με τον όρο «υποθαλάσσια φρέατα» εννοούμε πλατφόρμες εξόρυξης που βρίσκονται στην ανοιχτή θάλασσα και στις οποίες ολόκληρα τα συστήματα παραγωγής είναι στο βυθό. Τα φρέατα αυτά διαχωρίζονται περαιτέρω σε ρηχών υδάτων (*shallow water wells*) και βαθέων υδάτων (*deep water wells*) και όπως καταλαβαίνει κανείς στη δεύτερη περίπτωση οι απαιτήσεις γίνονται σαφώς μεγαλύτερες, από την κατασκευή της πλατφόρμας και το χρησιμοποιούμενο εξοπλισμό ή τα χημικά - χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις είναι παράμετροι δυσκολίας και πρέπει να ληφθούν υπόψη - μέχρι τις διαδικασίες συντήρησης και εξυγίανσης της παραγωγής, αφού η πρόσβαση σε τέτοιες τοποθεσίες επίσης δεν είναι εύκολη. Η δυσχερής πρόσβαση και η εξορισμού πολυπλοκότητα της δομής αυτού του τύπου εξορυκτικής επιχείρησης συνθέτουν ένα παζλ προκλήσεων: δυσκολία στην παρακολούθηση της χημικής σύστασης των υδάτων, ιδιαίτερα δαπανηρές οι όποιες αναγκαίες παρεμβάσεις στη γεώτρηση και πιθανά προβλήματα καθυστέρησης του διακινούμενου ρευστού κατά τα λεγόμενα *squeezes*, σχεδιασμένες δηλαδή προσεκτικές εφαρμογές πίεσης για την προώθηση εξυγιαντικού ρευστού σε σημείο του συστήματος. Σημαντική πρόκληση είναι και η τοποθέτηση του αναστολέα επικαθίσεων στο τμήμα όπου αυτό απαιτείται. Για να γίνει αυτό πρέπει πρώτα να προσδιοριστεί το σημείο όπου υπάρχει η προδιάθεση για σχηματισμό στρώματος λόγω συγκεκριμένης σύστασης των διαλυμάτων. Έπειτα τίθεται το ερώτημα του κατά πόσο είναι εφικτή η μεταφορά και η τοποθέτηση του *scale inhibitor* στο επίμαχο τμήμα. Εκεί πρέπει να ληφθούν υπόψη ζώνες πίεσης, ζώνες ζημιάς από τις εναποθέσεις και άλλα, άρα είναι αναγκαία η ακριβής «χαρτογράφηση» των τοπικών συνθηκών λειτουργίας του εξοπλισμού <sup>[3]</sup>. Ζυγίζοντας λοιπόν όλα τα παραπάνω γίνεται εύκολα κατανοητό το πόσο καλά μελετημένο και οργανωμένο θα πρέπει να

είναι ένα σχέδιο παρέμβασης στο παραγωγικό σύστημα, αλλά και το πόσο δυνητικά μεγάλο θα είναι και το κόστος από οικονομικής σκοπιάς, πράγμα στο οποίο θα αναφερθούμε ευθύς αμέσως.



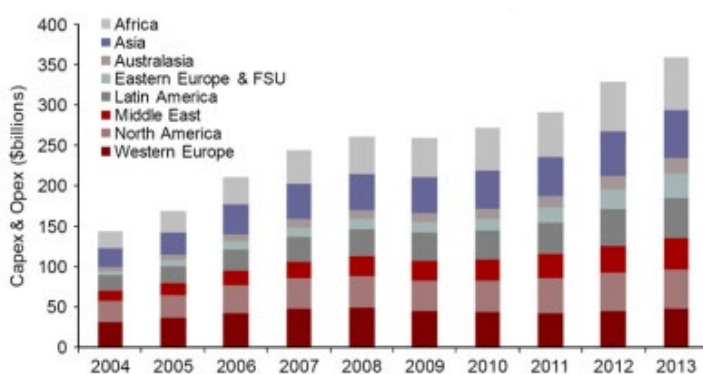
Σχήμα 3.13 - Δομή subsea well με ορισμένη διαστασιολόγηση αγωγών



Σχήμα 3.14 - Δομή subsea well στην ανατολική ακτή των ΗΠΑ [πηγή: Apache Subsea Projects, North Sea Region]

\*\*\*\*\*

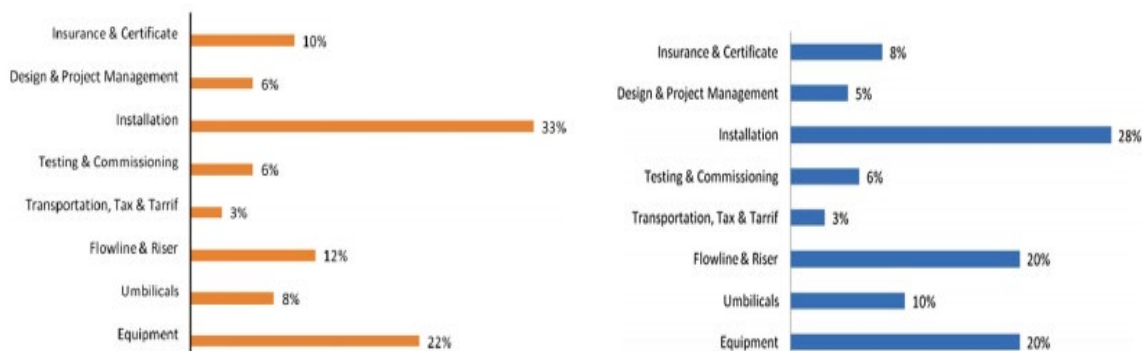
Προφανώς όποια μέθοδος αντιμετώπισης των επικαθίσεων και εξυγίανσης της παραγωγικής διαδικασίας κι αν επιλεγθεί υπάρχει κόστος και μάλιστα μεγάλο. Όμως θα πρέπει κανείς να αντιλαμβάνεται τη διαχείριση των επικαθίσεων περισσότερο σαν μια επένδυση που σε βάθος χρόνου θα έχει αυξήσει τον τζίρο της επιχείρησης και πιθανότατα και τη διάρκεια ζωής της γεώτρησης και λιγότερο σαν ένα αναγκαίο κακό. Άλλωστε η εμπειρία στην πράξη μας έχει δώσει και ορισμένα παραδείγματα περιπτώσεων κατά τις οποίες η απότομη συσσώρευση εναποθέσεων έχει οδηγήσει σε πλήρη ασφυξία της παραγωγής μιας γεώτρησης ακόμη και μέσα σε 24 ώρες, με το επακόλουθο κόστος της αφαίρεσής τους να φτάνει σε επίπεδα αντίστοιχα με αυτά της συντήρησης ολόκληρου του πεδίου εξόρυξης (που περιλαμβάνει αρκετά φρέατα μαζί). Μία καλή και ευανάγνωστη μελέτη πάνω στη θεωρητική κοστολόγηση των θαλάσσιων πλατφορμών εξόρυξης έχουν εκπονήσει οι Υ. Βαί και Q. Βαί του Εθνικού Πανεπιστημίου της Σεούλ<sup>[19]</sup>. Με το κόστος κατασκευής μίας τέτοιας πλατφόρμας να κυμαίνεται από 10 έως 100 εκατομμύρια δολάρια γίνεται εύκολα αντιληπτή η τάξη μεγέθους τόσο των κεφαλαιουχικών δαπανών (CAPEX - *capital expenditure*) όσο και των δαπανών συντήρησης (OPEX - *operating expenses*). Στο διάγραμμα του σχήματος 3.15 φαίνονται αθροιστικά οι παγκόσμιες δαπάνες (CAPEX και OPEX) των υποθαλάσσιων γεωτρήσεων, με τα διαφορετικά χρώματα να αντιπροσωπεύουν διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές.



Σχήμα 3.15 - Συνολικό εκτιμώμενο κόστος *subsea wells* για το διάστημα 2004 - 2013<sup>[19]</sup>

Το σύνολο των δαπανών φτάνει την τάξη των εκατοντάδων δισεκατομμυρίων δολαρίων και βέβαια κινείται ανοδικά με την πάροδο του χρόνου. Οι Βαί & Βαί προχώρησαν ένα βήμα παραπέρα αναδεικνύοντας τις συνιστώσες του αρχικού κόστους όπως προκύπτουν σε ένα *deep water well* σε σύγκριση με ένα *shallow water well* (διάγραμμα εικόνας 3.16). Όπως είναι λογικό τα κόστη της εγκατάστασης αυτής καθαυτής και του παρεμφερούς εξοπλισμού είναι αναλογικά μεγαλύτερα στην πρώτη περίπτωση, όπως επίσης και τα κόστη που σχετίζονται με την ασφάλιση και αδειοδότηση. Όσον αφορά τα έξοδα συντήρησης θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα πλάνο δράσης για τον καθαρισμό του παραγωγικού συστήματος μιας πλατφόρμας εξόρυξης συχνά μπορεί να κοστίσει από 100 έως 400 χιλιάδες δολάρια τη μέρα, με την όλη διαδικασία να λαμβάνει χώρα για τουλάχιστον μία βδομάδα<sup>[3]</sup>.





Σχήμα 3.16 - Συνιστώσες κόστους CAPEX για *deep water well* (αριστερά) και *shallow water well* (δεξιά)<sup>[19]</sup>

Κλείνοντας αυτό το κεφάλαιο υπογραμμίζεται πως καθώς τα τελευταία χρόνια ενθαρρύνεται όλο και περισσότερο η στρατηγική της πρόληψης έναντι της αντιδραστικής αντιμετώπισης των επικαθίσεων, τα έξοδα που έχουν να κάνουν με αυτές τείνουν -και πρέπει- να συνυπολογίζονται πλέον καλύτερα ως μέρος του αρχικού επενδυτικού προϋπολογισμού στη βιομηχανία. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ορθή πρόληψη/πρόβλεψη είναι τα πολύ καλής ποιότητας δείγματα των *brines* και των διαλυμάτων και η προσεκτική ανάλυσή τους στο εργαστήριο.

\*\*\*\*\*

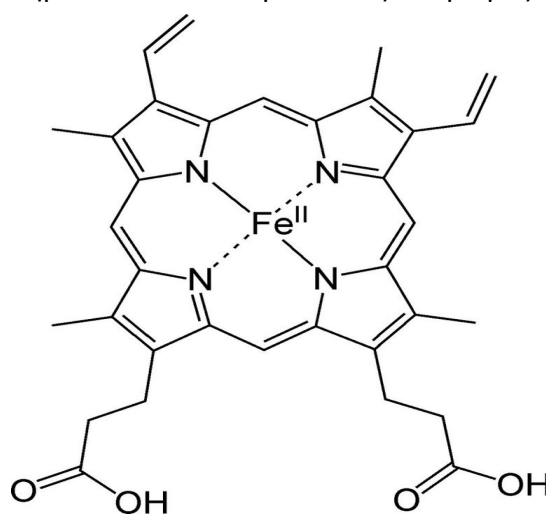
## 4. ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΩΝ (SCALE INHIBITORS)

Όπως ακριβώς στην ιατρική η πρόληψη είναι καλύτερη της θεραπείας, έτσι και στην πετρελαϊκή βιομηχανία η χρήση αναστολέων επικαθίσεων είναι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η πιο αποτελεσματική και προτιμώμενη μέθοδος για τη βελτίωση της παραγωγής. Πρόκειται λοιπόν για χημικά τα οποία περιορίζουν ή και αποτρέπουν το σχηματισμό εναποθέσεων όταν προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις σε νερό που υπό κανονικές συνθήκες θα δημιουργούσε *scale* <sup>[20]</sup>. Οι αναστολείς χρησιμοποιούνται επίσης πολλές φορές μετά από κάποια μέθοδο αφαίρεσης/εξυγίανσης για την αποτροπή μετέπειτα σχηματισμού εναποθέσεων. Η χρήση αυτών των χημικών γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη μιας και πολύ μικρές δοσολογίες μερικών μόνο ppm επαρκούν για την επίτευξη του επιθυμητού στόχου για μεγάλα χρονικά διαστήματα τόσο σε επίγειες όσο και σε υποθαλάσσιες εγκαταστάσεις. Η αποτελεσματικότητα των αναστολέων σχετίζεται άμεσα με το βαθμό υπερκορεσμού των επικαθίσεων <sup>[8]</sup>. Όσο μεγαλύτερος ο βαθμός, τόσο περισσότερο δυσχεραίνεται η λειτουργία τους. Για παράδειγμα ένα διάλυμα *barite* με δείκτη κορεσμού άνω του 350 θεωρείται ιδιαίτερα δύσκολο για τον αναστολέα.

## 4.1 Γενικά στοιχεία και κριτήρια επιλογής

Οι τεχνικές αναστολής στις οποίες βασίζεται η λειτουργία των *scale inhibitors* ποικίλουν: από απλοϊκές τεχνικές αραιώσης/διάλυσης μέχρι τις πολύ προηγμένες των λεγόμενων αναστολέων κατωφλίου (*threshold scale inhibitors*). Πράγματι, η πλέον στοιχειώδης μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί για την πρόληψη του σχηματισμού επικαθίσεων είναι αυτή της αραιώσης (*dilution*). Παράδειγμα εφαρμογής της αποτελεί ο έλεγχος του σχηματισμού επικαθίσεων *halite* σε φρέατα με ιδιαίτερα αλμυρά νερά. Με συνεχή παροχή φρέσκου νερού στο σημείο επαφής του πετρώματος-ταμιευτήρα με τη γεώτρηση μειώνεται ο βαθμός κορεσμού και παρεμποδίζεται η δημιουργία φιλμ στις σωληνώσεις. Η παροχή του φρέσκου νερού επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας πολύ λεπτής ίνας, διαμέτρου όχι μεγαλύτερης της 1,5 ίντσας, μέσα από την οποία περνά έως το ζητούμενο σημείο. Η ίνα αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία με τον όρο *macaroni string* [4].

Πέρα από την αραιώση υπάρχουν κυριολεκτικά χιλιάδες αναστολείς επικαθίσεων που καλύπτουν ένα τεράστιο φάσμα εφαρμογών, από *boilers* μέχρι φυσικά τις γεωτρήσεις πετρελαίου/αερίου. Μερικοί από αυτούς δεσμεύουν τα αντιδρώντα που τείνουν να σχηματίζουν *scale* φτιάχνοντας χηλικές ενώσεις (*chelate compounds*). Οι χηλικές ενώσεις ή χηλικά παράγωγα είναι ενώσεις που αποτελούνται από ένα κεντρικό μεταλλικό άτομο συνδεδεμένο με μια ρίζα όπως αυτή του σχήματος 4.1. Η χήλωση είναι γενικά μια χημική μέθοδος γνωστή για την απομάκρυνση τοξικών μετάλλων (παράδειγμα εφαρμογής η δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα). Οι αναστολείς που βασίζονται στη χήλωση εμποδίζουν την ανάπτυξη εναποθέσεων μονάχα ως ένα περιορισμένο επίπεδο υπερκορεσμού και η σωστή λειτουργία τους συχνά μπορεί να επηρεαστεί από ακόμα και τις πιο μικρές ταραχές του συστήματος. Επιπλέον, το γεγονός ότι οι χηλικές αντιδράσεις είναι στοιχειομετρικές, δηλαδή απαιτείται ένα χηλικό μόριο για τη δέσμευση ενός «υπαίτιου για δημιουργία επικαθίσης» ιόντος, καθιστά τους συγκεκριμένους αναστολείς αρκετά ασύμφορους από οικονομικής άποψης [4] [8] [21].

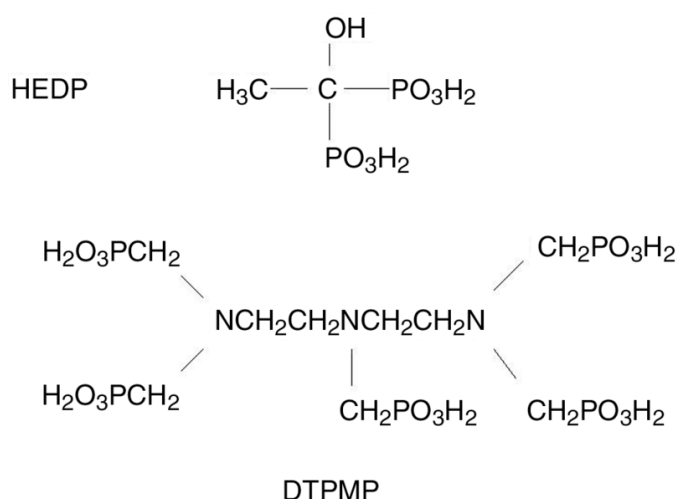


Σχήμα 4.1 - Δείγμα χηλικής ένωσης

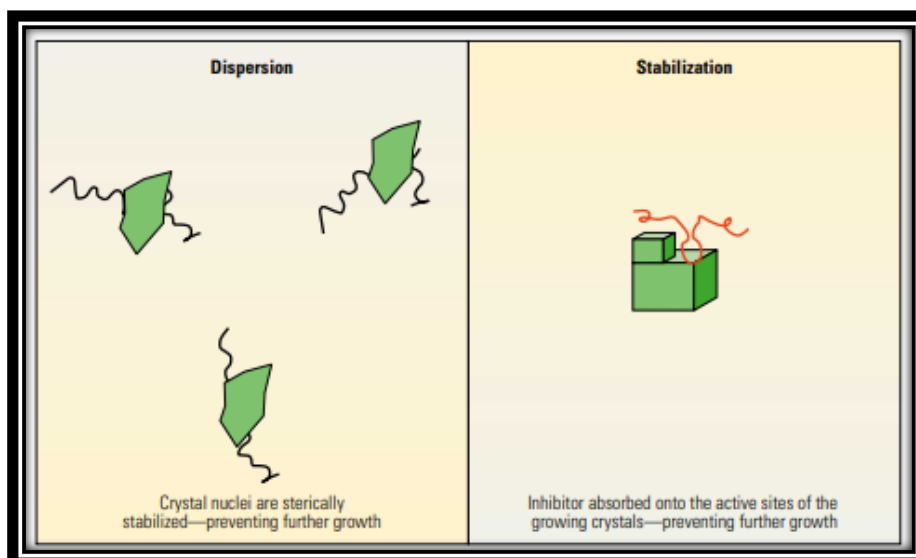
Άλλοι αναστολείς σταματούν την ανάπτυξη των σωματιδίων των στρωμάτων επικαθίσεων «δηλητηριάζοντας» τους κρυσταλλικούς πυρήνες που αυτά σχηματίζουν. Οι αναστολείς αυτοί καλούνται «αναστολείς κατωφλίου» και δρουν ιδιαίτερα αποτελεσματικά περιορίζοντας την ανάπτυξη των καθιζήσεων σε επίπεδα συγκέντρωσης έως περίπου 1000 φορές χαμηλότερα από τη στοιχειομετρική αναλογία. Οι περισσότεροι αναστολείς που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση ανόργανων εναποθέσεων είναι φωσφορικές ενώσεις που ανήκουν στις εξής κατηγορίες <sup>[4] [8]</sup>:

- ανόργανα πολυφωσφορικά,
- οργανικοί φωσφορικοί εστέρες,
- οργανικά φωσφονικά,
- οργανικά αμινοφωσφορικά,
- οργανικά πολυμερή,

Τα εν λόγω χημικά δρουν με ένα συνδυασμό μηχανισμών διασποράς των ανεπιθύμητων σχηματιζόμενων κρυστάλλων ούτως ώστε να εμποδιστεί η προσκόλλησή τους στα τοιχώματα των σωληνώσεων και του λοιπού εξοπλισμού ή και μεταξύ τους, καθώς και σταθεροποίησης πάνω σε άλλους από αυτούς και συγκεκριμένα στα ενεργά κέντρα τους προς αποτροπή της περαιτέρω ανάπτυξής τους (σχήμα 4.3) <sup>[4] [21]</sup>. Στις παραπάνω κατηγορίες θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στις επόμενες παραγράφους.



**Σχήμα 4.2 - Χημική δομή δύο φωσφονικών ενώσεων - αναστολέων: HEDP (hydroxyethylenediphosphonic acid) και DTPMP (diethylenetriaminepenta methylenephosphonic acid)<sup>[8]</sup>**



Σχήμα 4.3 - Μηχανισμοί διασποράς και σταθεροποίησης (*threshold scale inhibitors*)<sup>[4]</sup>

Διαφορετικοί, λοιπόν, αναστολείς σχεδιάζονται και χρησιμοποιούνται για διαφορετικές συνθήκες σχηματισμού *scale* και με διαφορετικές ιδιότητες βιοδιασπασιμότητας. Τα μόρια των αναστολέων δεσμεύουν, όπως ειπώθηκε πριν, τα θετικά φορτισμένα ιόντα των ρευστών της παραγωγικής διαδικασίας που τροφοδοτούν τις επικαθίσεις, χάρη στα ανιόντα που οι ίδιοι περιέχουν στη δομή τους. Για παράδειγμα τα μεταλλικά στοιχεία της ομάδας II του περιοδικού πίνακα συνηθέστερα απομακρύνονται από αναστολείς που περιέχουν ιόντα όπως τα  $\text{PO}_3\text{H}^-$  ή  $\text{PO}_2\text{H}^-$  (φωσφονικά),  $\text{OPO}_3\text{H}^-$  (φωσφορικά),  $\text{SO}_3^-$  (σουλφονικά),  $\text{CO}_2^-$  (καρβοξυλικά)<sup>[2] [6]</sup>. Αν ένας αναστολέας φέρει δύο ή περισσότερα από αυτά είναι ακόμα πιο αποτελεσματικός. Πώς όμως γίνεται η επιλογή του κατάλληλου αναστολέα για την κάθε περίπτωση; Τα κυριότερα κριτήρια που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι <sup>[20]</sup>:

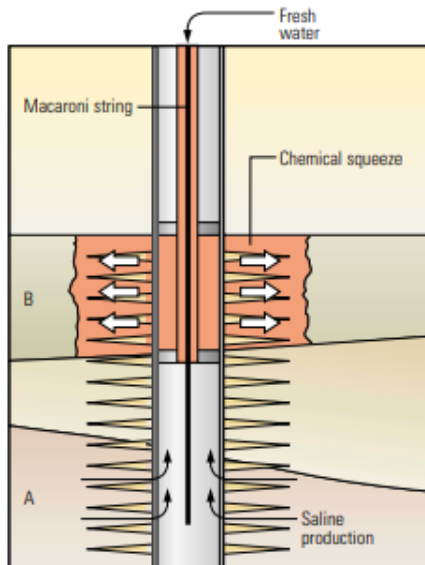
- i. Αποτελεσματικότητα.
- ii. Σταθερότητα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι εφόσον ο αναστολέας μπορεί να διενεργήσει σωστά μόνο όταν δεν έχει ήδη ξεκινήσει ο σχηματισμός των εναποθέσεων, αυτό συνεπάγεται δύο τυπικούς κανόνες σχετικά με την τοποθέτησή του. Πρώτον, ο αναστολέας πρέπει να τοποθετείται σε σημείο πρότερο (αντίθετα ως προς την κατεύθυνση του ρεύματος του ρευστού, *upstream*) του σημείου όπου εκτιμάται ότι ενδέχεται να δημιουργηθεί ίζημα. Δεύτερον, ο αναστολέας πρέπει να είναι διαθέσιμος διαρκώς στο υπαίτιο ρευστό.
- iii. Είδος επικαθίσης. Η γνώση της σύνθεσης της επικαθίσης οδηγεί στην επίγνωση του ποιος αναστολέας λειτουργεί καλύτερα χημικά για τη συγκεκριμένη περίπτωση.

- iv. Σοβαρότητα/ποσότητα της επικάθισης. Όσο μεγαλύτερη η επικάθιση τόσο λιγότερα τα χημικά προϊόντα που λειτουργούν αποτελεσματικά.
- v. Κόστος. Τα φθηνότερα χημικά προϊόντα συχνά αποδεικνύονται και τα πιο συμφέροντα, ορισμένες φορές όμως ενδέχεται να ισχύει και το αντίθετο.
- vi. Θερμοκρασία. Κατά γενικό κανόνα οι υψηλότερες θερμοκρασίες απαιτούν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των χρησιμοποιούμενων χημικών, περιορίζοντας έτσι τις διαθέσιμες επιλογές.
- vii. Κλίμακα pH. Σε πολύ όξινα περιβάλλοντα οι συνηθισμένοι αναστολείς καθίστανται αναποτελεσματικότεροι.
- viii. Καιρικές συνθήκες. Για παράδειγμα εγκαταστάσεις σε ψυχρά περιβάλλοντα χρειάζεται να λαμβάνουν υπόψη το σημείο ροής (*pour point*) των αναστολέων.
- ix. Χημική συμβατότητα. Ο αναστολέας πρέπει να είναι συμβατός με άλλα χημικά όπως αναστολείς διάβρωσης, βιοκτόνα κλπ. Αυτό είναι σημαντικό διότι πολλά από τα χημικά αυτά είναι σχεδιασμένα να λειτουργούν πάνω στις διεπιφάνειες πετρελαίου-νερού ή νερού-αερίου κ.ο.κ. Το ίδιο ισχύει και για τους αναστολείς που διενεργούν στη διεπιφάνεια επικάθισης-ρευστού. Συνεπώς δεν αποκλείεται η απόδοσή τους να επηρεάζεται από την παρουσία άλλων χημικών.
- x. Τεχνική εφαρμογής του αναστολέα. Έχει ιδιαίτερη σημασία αν ο αναστολέας πρόκειται να «σπρωχτεί» με πίεση προς το σχηματισμό (*squeeze*).
- xi. Ιξώδες. Παίζει ρόλο π.χ. σε εκτεταμένες υποθαλάσσιες εγκαταστάσεις.

## 4.2 Τρόποι τοποθέτησης αναστολέων, διάρκεια ζωής και άλλοι προβληματισμοί

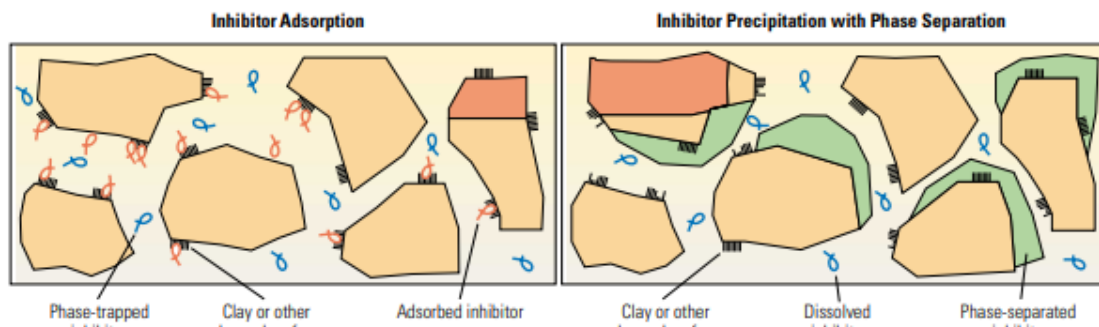
Η διάθεση των αναστολέων στο ρευστό που ευθύνεται κάθε φορά για το γνωστό ζήτημα μπορεί στη γενική των περιπτώσεων να επιτευχθεί με αρκετούς τρόπους, αν και αυτός του *inhibitor squeeze* θεωρείται με διαφορά ως ο πλέον διαδεδομένος σήμερα. Οι διάφοροι τρόποι περιλαμβάνουν συνεχή παροχή του διαλύματος του αναστολέα μέσα στη γεώτρηση μέσω ενός ιδιαίτερα λεπτού αγωγού (*macaroni string*), παροχή μέσω ενός είδους πνευματικού συστήματος, που λειτουργεί δηλαδή με εισπίεση αερίου, και άλλους<sup>[8] [21]</sup>. Κατά τη μέθοδο του *inhibitor squeeze* το διάλυμα που εμπεριέχει τον αναστολέα σπρώχνεται μέσα στο πέτρωμα ταμιευτήρα και το χημικό κάθεται στην επιφάνεια του βράχου. Από εκεί εκλύεται σταδιακά μέσα στην παραγόμενη υδάτινη φάση σε ποσότητα τόση όση ακριβώς χρειάζεται -ή και λίγο παραπάνω- ούτως ώστε να αποτρέπει το σχηματισμό των επικαθίσεων. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται «ελάχιστη συγκέντρωση αναστολέα» (*minimum inhibitor concentration, MIC*). Ο μηχανισμός με τον οποίο ο

αναστολέας καταφέρνει να «καθίσει» στο σχηματισμό μπορεί να είναι είτε με την φυσικοχημική προσρόφησή του σε συγκεκριμένα μη ομαλά σημεία της επιφάνειας εκείνου (*adsorption squeeze*) είτε με δημιουργία μικροσκοπικών στρωμάτων



Σχήμα 4.4 - Κάθετη τομή σε *macaroni string*<sup>[4]</sup>

ιζήματος του αναστολέα (*precipitation squeeze*), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5 <sup>[8] [21]</sup>. Όπως είναι λογικό, πρέπει ο όγκος του αναστολέα που προσκολλάται ή προσροφάται στο πέτρωμα να είναι αρκετός για να εξασφαλίζει μακροπρόθεσμη προστασία. Επίσης πρέπει να διαθέτει αντοχή στη θερμική εκφύλιση των ιδιοτήτων του και βέβαια να είναι συμβατός σαν επιλογή ως προς το συγκεκριμένο περιβάλλον.



Σχήμα 4.5 - Προσκόλληση του αναστολέα στο πέτρωμα ταμιευτήρα με προσρόφηση ή με επικάλυψη με διαχωρισμό φάσεων<sup>[4]</sup>

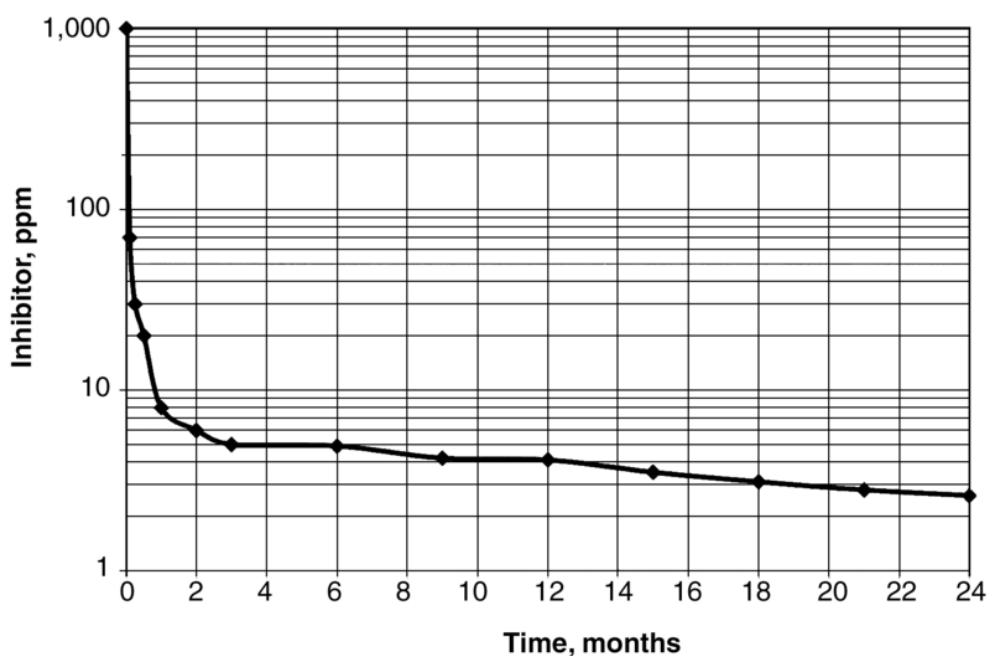
Η προσρόφηση του αναστολέα πάνω στο πέτρωμα-ταμιευτήρα θεωρείται ότι πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροστατικών δεσμών και δεσμών van der Waals με τα ορυκτά του τελευταίου και η αλληλεπίδρασή τους αυτή είναι μια συνάρτηση θερμοκρασίας, pH, και ορυκτού υποστρώματος που περιλαμβάνει ιόντα όπως  $Ca^{2+}$ . Η προσρόφηση ευνοείται πολύ σε σχηματισμούς ψαμμίτη (*sandstone*). Η διάρκεια ζωής των αναστολέων στην περίπτωση αυτή είναι γενικά της τάξης των λίγων μηνών π.χ. συνήθως 3 με 6 μήνες. Από την άλλη, το *precipitation squeeze* βασίζεται στο σχηματισμό ενός πρακτικά αδιάλυτου άλατος αναστολέα-ασβεστίου. Αυτό μπορεί να παρακινηθεί με ρύθμιση της θερμοκρασίας, του pH και της συγκέντρωσης των ιόντων του ασβεστίου σε διαλύματα με πολυμερικούς ή φωσφονικούς αναστολείς. Με την εν λόγω μέθοδο η ποσότητα χημικού που επικάθεται στο πέτρωμα είναι

μεγαλύτερη από την προηγούμενη και κατ' επέκταση η διάρκεια ζωής που επιτυγχάνεται συνήθως ξεπερνά τον ένα χρόνο <sup>[4]</sup> [8]. Η διάρκεια ζωής μπορεί γενικά να επεκταθεί απλώς με την εισαγωγή μεγάλης ποσότητας αναστολέα μέσα στον ταμιευτήρα με σκοπό να απορροφηθεί σε όσο το δυνατό ευρύτερη περιοχή της επιφάνειας του πετρώματος γίνεται. Η πρακτική αυτή δεν επιφέρει πάντα ωστόσο το επιθυμητό αποτέλεσμα, μιας και με την εισαγωγή μεγάλης ποσότητας αναστολέα ο οποίος εμπεριέχεται σε υδατικό διάλυμα είναι πιθανό να διαβρεχτεί υπερβολικά ο βράχος-σχηματισμός και συνεπώς να επηρεαστεί αρνητικά η παραγωγική ικανότητα της γεώτρησης για μερικό διάστημα <sup>[4]</sup>. Να σημειωθεί ότι πλέον για την εκτίμηση της καταλληλότερης συγκέντρωσης αναστολέα και άλλων παραμέτρων που αποσκοπούν στη μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής αυτού υπάρχουν διαθέσιμα λογισμικά, όπως το Squeeze-V από το πανεπιστήμιο Heriot-Watt του Εδιμβούργου, που μοντελοποιούν ικανοποιητικά τη συσσώρευση του *inhibitor* μέσω προσρόφησης ή εναπόθεσης πάνω στη στερεή επιφάνεια. Καταληκτικά, καλό είναι να έχει κανείς πάντα στο μυαλό του πως σε τελική ανάλυση η αποδοτικότητα των αναστολέων βασίζεται πρωτίστως στην ικανότητα αποτροπής της δημιουργίας επικαθίσεων στον εξοπλισμό και όχι στη διάρκεια ζωής τους, όσο κι αν αυτή είναι πράγματι μια παράμετρος που μας απασχολεί αρκετά. Και φυσικά η σωστή τοποθέτηση του αναστολέα είναι, χωρίς καμία δόση υπερβολής, το κλειδί για μια αποδοτική διαδικασία εξυγίανσης της εγκατάστασης.

Η πρακτική του «σπρωξίματος» (έκθλιψης) του αναστολέα μέσα και κατά το μήκος της γεώτρησης στην πραγματικότητα είναι κάπως πιο πολύπλοκη απ' ότι ενδεχομένως έχει αφεθεί να εννοηθεί από τα μέχρι στιγμής λεγόμενα. Κι αυτό διότι αποτελείται από περισσότερα του ενός στάδια που στη μεγάλη πλειοψηφία των περιπτώσεων χρειάζεται να ακολουθούνται με τη σειρά και κατά γράμμα ώστε να επιτευχθεί η ορθή τοποθέτηση - και άρα αποδοτικότητα - του *inhibitor*. Αρχικά γίνεται χρήση οξέος για τον καθαρισμό της γεώτρησης από τυχόν χώματα, θραύσματα από τις επικαθίσεις κλπ. Ακολουθεί χρήση απογαλακτωματοποιητή (*demulsifier*) σε συνδυασμό με ή χωρίς άλλη επιφανειοδραστική ουσία (*surfactant*) για την αύξηση της διαβροχής του βράχου-σχηματισμού που συνεπάγεται καλύτερη ικανότητα συσσώρευσης αναστολέα στη συνέχεια. Έπειτα, πριν την διοχέτευση του κύριου διαλύματος που περιέχει τον αναστολέα λαμβάνει χώρα το *preflush*, με τη ροή ενός έξτρα αραιού διαλύματος του αναστολέα που υποβοηθά και εξαναγκάζει τις περισσότερες πυκνές χημικές ουσίες του προηγούμενου σταδίου σε μετακίνηση προς την επιφάνεια του πετρώματος. Στο επόμενο στάδιο γίνεται η εισαγωγή του κύριου διαλύματος που περιέχει τον *inhibitor* συνήθως σε ποσοστό συγκέντρωσης από 2,5% μέχρι 20%, ενώ ακολουθεί το *overflush*, το οποίο και εδώ παίζει το ρόλο του «οδηγού» για το ρευστό που προηγήθηκε ούτως ώστε να φτάσει στο επιθυμητό βάθος της γεώτρησης. Μετά το *overflush* και για μια σύντομη περίοδο μερικών ωρών έως και μία ημέρα δε συντελείται καμία λειτουργία ή ροή ρευστού καθώς

πρέπει να επιτελεσθεί η προσρόφηση/εναπόθεση του αναστολέα στο βράχο χωρίς παρενόχληση. Το στάδιο αυτό μπορεί να είναι γνωστό σαν *shut-in/soak period*. Με το πέρας της περιόδου το φρέαρ μπορεί να λειτουργήσει και πάλι απρόσκοπτα <sup>[8]</sup>.

Στο διάγραμμα της εικόνας 4.6 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη της συγκέντρωσης σε ppm για έναν αναστολέα σε συνάρτηση με το χρόνο, γνωστή και με τον όρο *return curve*. Κατά τον πρώτο μήνα μετά την τοποθέτηση χημικού αναστολέα στη γεώτρηση φαίνεται ότι η συγκέντρωση έπεσε κατακόρυφα, σχεδόν στο 1/100 της αρχικής της τιμής. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως «επιστροφή» του αναστολέα, εξού και ο όρος *return* για την εν λόγω καμπύλη. Πρόκειται για μια σημαντική ποσότητα του αναστολέα η οποία είτε δεν προσροφήθηκε καθόλου είτε προσροφήθηκε αδύναμα με αποτέλεσμα να αποκολληθεί με την επανεκκίνηση της παραγωγής. Παρότι η ποσότητα αυτή όντως σπαταλιέται, το οικονομικό βάρος που σχετίζεται με το φαινόμενο δεν είναι τόσο μεγάλο. Ο λόγος είναι ότι το κόστος του χημικού αναστολέα αυτού καθαυτού είναι πολύ μικρό συγκριτικά με το συνολικό κόστος όλων των χρησιμοποιούμενων ουσιών και μεθόδων της διαδικασίας που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Αυτό που ενδιαφέρει ουσιαστικά είναι το τμήμα της καμπύλης που φθίνει αργά σε βάθος χρόνου και υποδηλώνει την αποδοτικότητα της εξυγίανσης. Όσο η καμπύλη βρίσκεται πάνω από την τιμή της ελάχιστης συγκέντρωσης αναστολέα (*MIC*) δε συντελείται σχηματισμός καθιζήσεων στο πέτρωμα-ταμιευτήρα ή εντός της γεώτρησης <sup>[8]</sup>.



Σχήμα 4.6 - Καμπύλη επιστροφής αναστολέα ο οποίος διαλύεται στην υδατική φάση καθώς ξεκινά ξανά η λειτουργία της γεώτρησης<sup>[8]</sup>

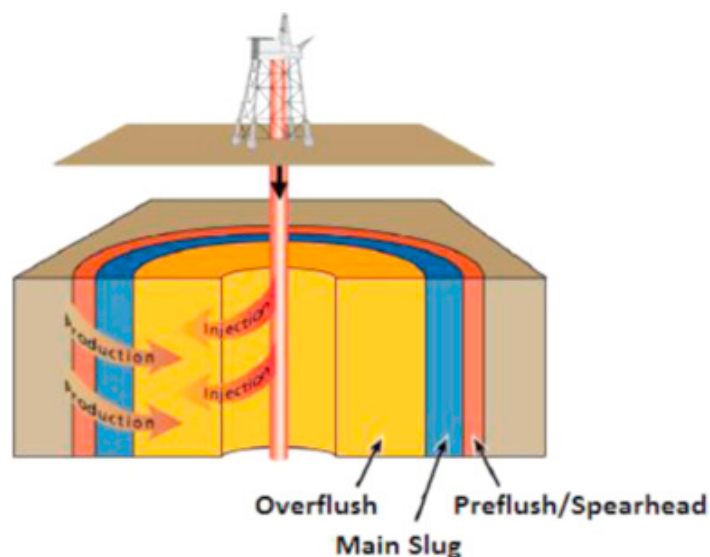
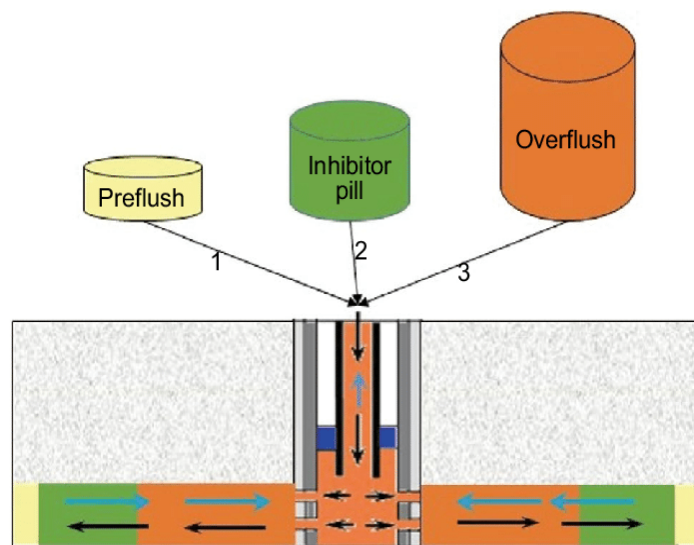


Προβλήματα που σχετίζονται με τη μη ορθή τοποθέτηση των αναστολέων ή με τη χρήση ορισμένων χημικών που αποδεικνύεται εκ του αποτελέσματος ότι δεν είναι τα πλέον κατάλληλα υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες κοντά στο βράχο-σχηματισμό και γενικότερα σε όλο το κοίτασμα, όπως επίσης και προβλήματα που έχουν να κάνουν με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν ως συνδυασμός των παραπάνω, σαφώς και δεν εκλείπουν από το μελετητικό στάδιο μέχρι και σήμερα. Ζητήματα όπως η διαταραχή της σωστής λειτουργίας της παραγωγής και της ποιότητας του παραγόμενου νερού κατά την επανεκκίνηση της εγκατάστασης μπορούν να αποφευχθούν ως ένα βαθμό με την πραγματοποίηση εργαστηριακών πειραμάτων πριν από την τοποθέτηση των αναστολέων. Άλλα πάλι, όπως η προφανής καθυστέρηση του πετρελαίου, η εκτεταμένη περίοδος καθαρισμού των σωληνώσεων είτε κατά τη διάρκεια κάποιων από τα *flushes* είτε μετά, αλλά και η πιθανότητα για μόνιμο περιορισμό της παραγωγικής ικανότητας της μονάδας, είναι από δύσκολο έως απίθανο να αποφευχθούν, αλλά μπορούν εν μέρει να αντισταθμιστούν π.χ. η καθυστέρηση από οικονομικής σκοπιάς από τα κέρδη χάρη στη συνολική βελτίωση της παραγωγής μετέπειτα. Η μόνιμη μείωση της παραγωγής έχει βρεθεί ότι τις περισσότερες φορές είναι συνέπεια της επιφόρτισης ευαίσθητων στο νερό ζωνών της υπόγειας δεξαμενής του ταμιευτήρα με μεγάλης ποσότητας υδατικά διαλύματα χημικών κατά τη διαδικασία του *inhibitor squeeze* που περιγράψαμε. Το πρόβλημα αυτό αν και δεν έχει επιλυθεί ακόμα με απόλυτη επιτυχία, μπορεί ωστόσο να περιοριστεί π.χ. με τη χρήση αναστολέα που εμπεριέχεται σε πετρελαϊκό διάλυμα έναντι του υδατικού. Ένα ζήτημα που απασχολεί έντονα τις πιο πρόσφατες έρευνες και μελέτες είναι και αυτό της ανάπτυξης αναστολέων που να δρουν αποτελεσματικότερα στα πιο δυσχερή συστήματα που ευνοούν το σχηματισμό επικαθίσεων. Τέτοια συστήματα είναι μεταξύ άλλων και τα *HT/HP wells*, με ιδιαίτερα υψηλές απαιτήσεις θερμικής σταθερότητας <sup>[8]</sup>.

Όσο για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των αναστολέων των επικαθίσεων, αυτές λαμβάνονται υπόψη καταρχάς συνδυαστικά με όλα τα λοιπά χημικά που χρησιμοποιούνται κατά τις διαδικασίες της τοποθέτησης ή της επανεκκίνησης, ή ακόμα και αυτές τις κατασκευής της εγκατάστασης και της πρωταρχικής διάτρησης για την εξόρυξη. Έπειτα πρέπει να ληφθούν υπόψη και σε συνδυασμό με τα υπολείμματα των ρευστών που εξορύσσονται και συχνά περιέχουν τοξικές για τον άνθρωπο και το έμβιο περιβάλλον ενώσεις, και που είναι πολύ πιθανό να διαφύγουν σε μικρές - αλλά όχι αμελητέες - ποσότητες, βλάπτοντας το γύρω οικοσύστημα, κατά βάση σε θαλάσσιες δομές. Περιστατικά μόλυνσης του οικοσυστήματος έχουν παρατηρηθεί στο παρελθόν με αρνητικές συνέπειες σε υποθαλάσσια πανίδα όπως ψάρια, καρκινοειδή κ.α. <sup>[2]</sup> Τα τελευταία 15 χρόνια έχουν ενταθεί οι προσπάθειες για την ανάπτυξη και εφαρμογή φιλικών προς το περιβάλλον χημικών αναστολέων, των επονομαζόμενων «πράσινων αναστολέων

επικαθίσεων» (*Green Scale Inhibitors, GSI*) [2] [3]. Οι GSI σχεδιάζονται έτσι ώστε να χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση για συσσώρευση και υψηλή αποδομησιμότητα εφόσον απελευθερωθούν στο περιβάλλον, μειώνοντας έτσι δραστικά τη μόλυνση των υδάτων και τις άλλες επιπτώσεις κοντά στο σημείο εξόρυξης. Ορισμένες οικογένειες χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στη γενική περίπτωση στους αναστολείς όπως οι φωσφορικοί εστέρες μπορούν να καταταγούν εδώ μιας και θεωρούνται ιδιαίτερα φιλικές προς το περιβάλλον, παρότι η απόδοσή τους στο ζήτημα της καταπολέμησης των εναποθέσεων ενδεχομένως δεν είναι η καλύτερη. Στους GSI θα αφιερώσουμε μέρος του κεφαλαίου αυτού μεταγενέστερα.

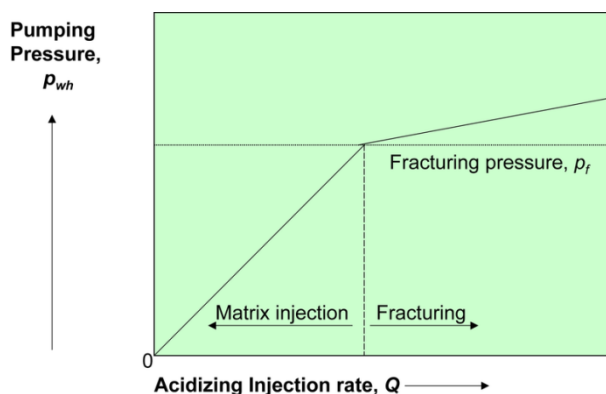
Σχήμα 4.7 - Σχηματική αναπαράσταση των βασικών βημάτων κατά την εφαρμογή του *inhibitor squeeze* [πηγή: The state of the art in scale inhibitor squeeze treatment, China University of Petroleum]



Σχήμα 4.8 - Επεξηγηματικό σκαρίφημα προς επέκταση του σχήματος 4.7 για τη θέση των χημικών στο κοίτασμα κατά τη μεθοδολογία του *squeeze* [πηγή: Automatic optimization of oilfield scale inhibitor squeeze treatment designs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*]

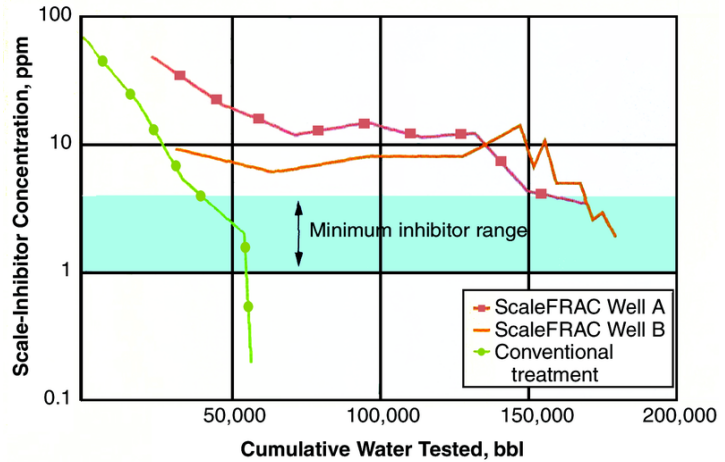
Όπως σε κάθε τομέα της επιστήμης του μηχανικού, έτσι και εδώ ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που καλούνται να διευθετήσουν οι επαγγελματίες είναι και αυτό του οικονομικού κόστους που συνεπάγεται μια ολοκληρωμένη επέμβαση τοποθέτησης *scale inhibitor*. Ο παράγοντας του κόστους αυξάνει σημαντικά και με δύο άλλες παραμέτρους: τον όγκο της παραγωγής (φρέατα με μεγάλο όγκο παραγόμενου ρευστού υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας θα υποστούν και τις μεγαλύτερες δαπάνες κατά τη διακοπή της κανονικότητας και την καθυστέρηση του πετρελαίου/αερίου) και την προσβασιμότητα στην εγκατάσταση (θαλάσσιες τοποθεσίες κατά κανόνα ακριβότερες στη διαχείριση απ' ό,τι χερσαίες). Μία πρακτική που εφαρμόζεται όλο και πιο συχνά, ιδίως την τελευταία δεκαετία, για τη μείωση του συνόλου των εξόδων συντήρησης είναι οι συνδυασμένες αγωγές (*combined treatments*), κατά τις οποίες η τοποθέτηση του αναστολέα γίνεται παράλληλα με την όποια διαδικασία αφαίρεσης/διαχείρισης των επικαθίσεων [8]. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο συνδυασμός αναστολέα με τη μέθοδο της όξινης ενεργοποίησης (*acid stimulation*) για την αποδέσμευση επικαθίσεων ασβεστίτη [22]. Οι ενεργοποιήσεις είναι αγωγές που έχουν ως σκοπό την αποκατάσταση ή τη βελτίωση της παραγωγικότητας του φρέατος. Η μέθοδος του *acid stimulation* ή αλλιώς *matrix acidizing* είναι μία εκ των δύο βασικών κατηγοριών ενεργοποιήσεων και βασίζεται στην εκκαθάριση των φυσικών πόρων των βράχων στον ταμιευτήρα και συνεπώς στην αύξηση της διαπερατότητάς τους από τη ροή υδρογονανθράκων. Η όξινη ενεργοποίηση πραγματοποιείται σε πιέσεις κάτω από την κρίσιμη πίεση ρηγμάτωσης του ταμιευτήρα (η τιμή της πίεσης γενικά αυξάνει με την εισαγωγή του οξέος σύμφωνα με το διάγραμμα της εικόνας 4.9) [23].

Η δεύτερη κατηγορία ενεργοποίησης, η υδραυλική ρηγμάτωση (*hydraulic fracture stimulation*), είναι επίσης δυνατό να εφαρμοστεί συνδυαστικά με την τοποθέτηση αναστολέα. Κατά τη μέθοδο αυτή ορισμένα τεχνητά ρευστά αντλούνται υπό υψηλή πίεση (μεγαλύτερη τώρα του ορίου ρηγμάτωσης στον ταμιευτήρα) δημιουργώντας ρηγμάτωση που εξαπλώνεται μακριά από τη γεώτρηση και διευκολύνει την «επικοινωνία» του ορυκτού ρευστού με την τελευταία. Στα τεχνητά ρευστά περιέχονται και πρόσθετα συγκράτησης ρωγμών (*proppants*) όπως κόκκοι άμμου καθορισμένου μεγέθους που είναι απαραίτητα ώστε να διατηρούν τη ρηγμάτωση ανοικτή μετά το πέρας της έγχυσης. Σε αυτά γίνεται να προστεθούν και

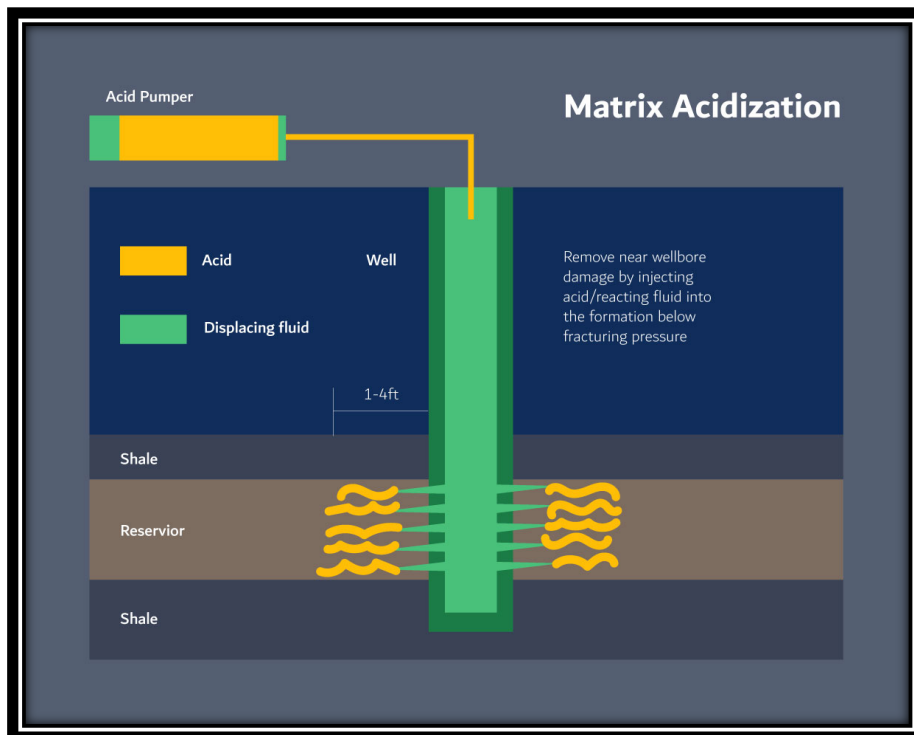


Σχήμα 4.9 - Επίπτωση του ρυθμού έγχυσης οξέος κατά την όξινη ενεργοποίηση στην πίεση του ταμιευτήρα έως και τη δημιουργία ρηγμάτωσης [23]

οι χημικοί αναστολείς, συνθέτοντας έτσι ένα σιβαρό και σχετικά αδιάλυτο υλικό με συνδυαστικό ρόλο [4] [8]. Η συγκεκριμένη τακτική έχει δώσει καλά αποτελέσματα σε περιβάλλοντα όπου κυριαρχούν επικαθίσεις ασβεστίτη και βαρυτίνης. Τα πλεονεκτήματα του *hydraulic fracture stimulation* περιλαμβάνουν σημαντικά αυξημένη διάρκεια ζωής του αναστολέα - έως και 2 χρόνια -, ταχύτερη επαναφορά της λειτουργίας της γεώτρησης λόγω της μη ανάγκης για περίοδο *shut-in* για την προσρόφηση του *inhibitor* και από μικρό έως μηδαμινό περιθώριο για αλλοίωση της διαβροχής του πετρώματος, με ό,τι πρόβλημα αυτό θα συνεπαγόταν [8]. Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται διάγραμμα σύγκρισης της διάρκειας ζωής αναστολέων, μετρημένης σε ποσότητα παραγόμενου νερού καθαρού από υπολείμματα εναποθέσεων, που συνδυάστηκαν με υδραυλική ρηγμάτωση έναντι συμβατικής τοποθέτησης.

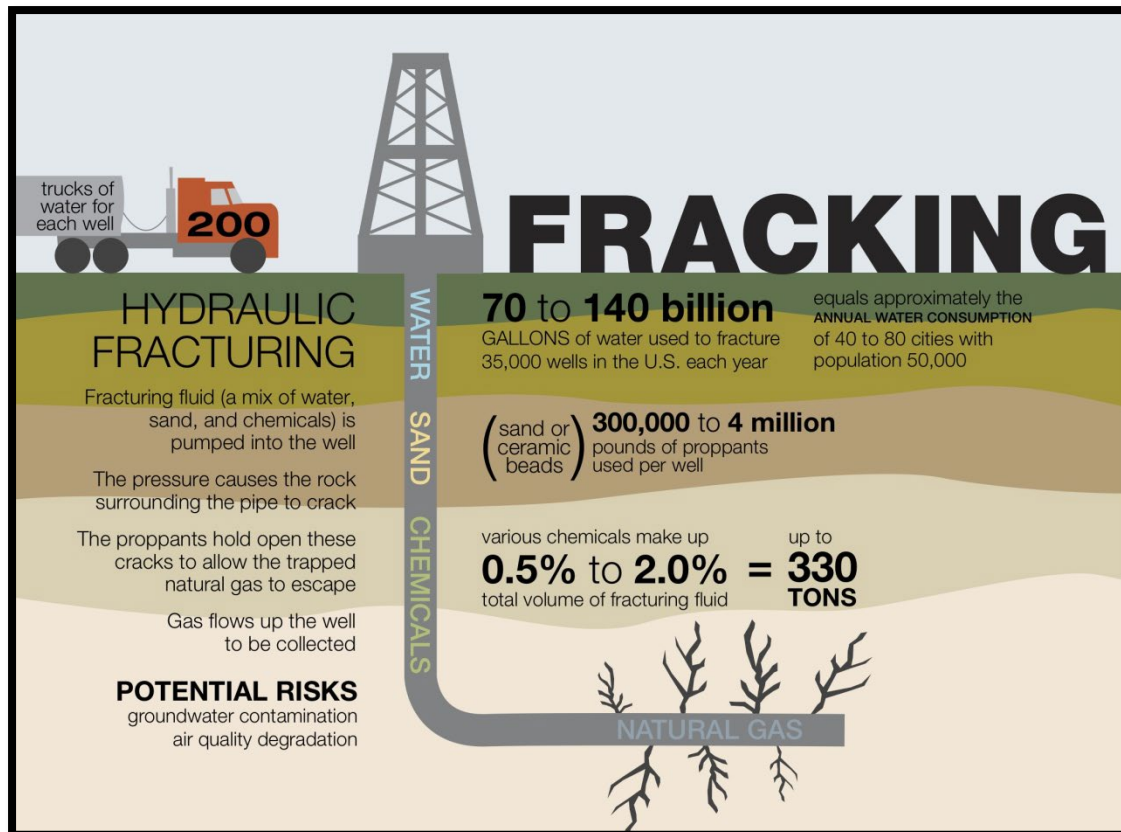


Σχήμα 4.10 - Διάρκεια ζωής αναστολέων μέσω *hydraulic fracture stimulation* έναντι συμβατικής τοποθέτησης [8]



Σχήμα 4.11 - Πρακτική *acid stimulation* ή *matrix acidizing*

[πηγή: An Experimental Study on the Optimum Injection Rate for Matrix Acidizing in Carbonate Reservoirs, *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*]



Σχήμα 4.12 - Πρακτική *hydraulic fracturing stimulation* ή "fracking"

### 4.3 Εμβάθυνση στις κατηγορίες χημικών αναστολέων και αξιολόγηση

Στην παράγραφο 4.1 αναφερθήκαμε στα δύο γενικότερα είδη αναστολέων που ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε εκείνους των οποίων η λειτουργία βασίζεται στη χήλωση και στους αναστολείς κατωφλίου. Εάν έπρεπε να υπογραμμιστούν οι πέντε σημαντικότερες ιδιότητες που οφείλει κανείς να αναζητά σε έναν αναστολέα, ανεξαρτήτως του είδους στο οποίο ανήκει, για να είναι βέβαιος για την επένδυσή του αυτή, θα εντοπιζόνταν αδιαμφισβήτητα οι εξής<sup>[21] [24]</sup>:

- Συμβατότητα του αναστολέα με όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος *brines* και χημικών που συνηθίζονται στη βιομηχανία.
- Ικανότητα καταστολής των επικαθίσεων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, λόγου χάρη 1 - 50 ppm.
- Μεγάλη διάρκεια ζωής, που μεταφράζεται σε μεγάλη καμπύλη επιστροφής για τον αναστολέα και που να αντιστοιχεί δηλαδή σε χρονικό διάστημα αρκετών μηνών μετά την τοποθέτησή του. Προφανώς αυτό είναι επίσης

συνάρτηση της ικανότητας του εκάστοτε αναστολέα να προσροφάται επαρκώς στο βράχο-σχηματισμό.

- Θερμική σταθερότητα υπό τις συνθήκες λειτουργίας της γεώτρησης και αντοχή στη θερμική αποδόμηση.
- Ικανότητα να μην επηρεάζεται από διαβρωτικές συνθήκες αλλά και να μην είναι η αιτία πρόκλησης διάβρωσης. Συμβατότητα με χημικά αντιμετώπισης της διάβρωσης είναι σαφώς επιθυμητή.

Στο σημείο τούτο είναι λογικό να αναρωτηθεί κανείς πώς εξακριβώνονται οι παραπάνω ιδιότητες σε πρακτικό επίπεδο, πέρα από όσα συμπεράσματα έχουν εξαχθεί από την εμπειρία των πραγματικών εφαρμογών. Η απάντηση είναι ότι υπάρχουν συγκεκριμένα τεστ που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο εργαστήριο και μέσω των οποίων γίνεται αξιολόγηση των χημικών αναστολέων με αρκετά συνεπή αποτελέσματα. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα από τα τεστ αυτά είναι τα τεστ σχηματισμού επικαθίσεων (*scale precipitation tests*) και τα τεστ πλημμυρισμού πυρήνα (*core flood tests*)<sup>[21]</sup>.

Τα τεστ σχηματισμού επικαθίσεων προσομοιώνουν το ομώνυμο φαινόμενο μέσω ανάμιξης «ασύμβατων» υδάτων που περιέχουν κατιόντα και ανιόντα κατά αντιστοιχία και που όπως έχουμε δει αποτελούν γενεσιουργό αιτία για τη δημιουργία των ανεπιθύμητων ανόργανων στρωμάτων. Στο ένα από τα δύο εγχεόμενα *brines*, συνήθως σε αυτό που περιέχει τα ανιόντα, έχει αφεθεί να επιδράσει κάποιος αναστολέας σε ποικίλες συγκεντρώσεις πριν την εκτέλεση της ανάμιξης. Ταυτόχρονα στο εργαστήριο «τρέχει» ένα δεύτερο τεστ στο οποίο δεν έχει υπάρξει καμία επίδραση αναστολέα και τα αποτελέσματα των δύο τεστ συγκρίνονται, έτσι γίνεται μια ουσιώδης εκτίμηση και αξιολόγηση των ικανοτήτων του αναστολέα που εφαρμόστηκε στην πρώτη περίπτωση. Τα αποτελέσματα χρησιμεύουν και για τον προσδιορισμό της ελάχιστης συγκέντρωσης αναστολέα (MIC). Τα τεστ σχηματισμού επικαθίσεων διαχωρίζονται σε δύο βασικούς τύπους: τα στατικά και τα δυναμικά.

Στα στατικά τεστ δύο χημικά ασύμβατα δείγματα υδάτων, που μπορεί να προέρχονται από το πραγματικό περιβάλλον γύρω από τη γεώτρηση, αναμιγνύονται υπό καθορισμένες αναλογίες και pH και σταθερές συνθήκες, δίνοντας έναν υψηλό δείκτη υπερκορεσμού. Μετά από ένα χρονικό διάστημα που συνήθως δεν ξεπερνά τις 24 ώρες τα ρευστά υπερκείμενα των σχηματισμένων επικαθίσεων αναλύονται και χάρη σε αυτά εξάγονται τα χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τις ιδιότητες του αναστολέα. Αυτό το είδος τεστ βρίσκει εφαρμογή ιδιαίτερα συχνά από ανέκαθεν αλλά και τα τελευταία χρόνια λόγω της συντομίας, του χαμηλού κόστους και της μη ανάγκης για ειδικά καταρτισμένο χειριστή, παρά το γεγονός ότι η ακρίβειά του μειώνεται σημαντικά σε περιπτώσεις δειγμάτων με πολύ μεγάλη συγκέντρωση ιόντων<sup>[21] [25]</sup>. Στα δυναμικά τεστ, από την άλλη, τα δύο ανομοιόμορφα υδατικά

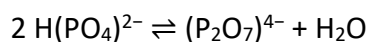
δείγματα εισάγονται ξεχωριστά, καθένα υπό δικές του συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και με συνεχή ροή, μέσα σε μια στενή σπειροειδής σωλήνωση. Εκεί αρχίζει σταδιακά να σχηματίζεται εναπόθεση η οποία παρεμποδίζει ολοένα και περισσότερο τη ροή μες από τη σωλήνωση, προκαλώντας αυξανόμενη πίεση άντλησης μέχρι ένα κρίσιμο σημείο όπου η ροή θεωρείται πλήρως μπλοκαρισμένη. Η διαφορά στο χρόνο που απαιτείται για την πλήρη παρεμπόδιση της ροής μεταξύ της περίπτωσης ύπαρξης και μη αναστολέα είναι μέτρο της αποτελεσματικότητάς του. Η μέθοδος αυτών των τεστ είναι πολύ αξιόπιστη μιας και αντικατοπτρίζει καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες στις σωληνώσεις τις εγκατάστασης, όμως είναι σαφώς λιγότερο οικονομική και απαιτεί παρουσία εξειδικευμένου χειριστή λόγω της πολυπλοκότητάς της <sup>[21]</sup>.

Όσο για τα τεστ πλημμυρισμού πυρήνα, στοχεύουν κυρίως στην προσκόμιση πληροφοριών για τη συμπεριφορά του αναστολέα στο περιβάλλον του ταμιευτήρα, όπως πληροφορίες σχετικά με την πιθανότητα πρόκληση ζημιάς στο πέτρωμα, την εκτιμώμενη διάρκεια ζωής μέσω της καμπύλης επιστροφής και τη βελτιστοποίηση της τοποθέτησης του αναστολέα, ανάλογα με το πόσο πιστά αναπαρασταθούν οι ρεαλιστικές συνθήκες στο εργαστήριο. Το ένα και σημαντικό μειονέκτημα των τεστ πλημμυρισμού έγκειται στο μεγάλο τους κόστος <sup>[21]</sup>.

\*\*\*\*\*

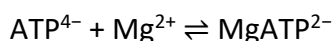
Συνεχίζοντας σε αυτή την παράγραφο θα συζητηθούν εν ολίγοις μερικά από τα χαρακτηριστικά των σημαντικότερων οικογενειών χημικών αναστολέων που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σήμερα.

Τα **ανόργανα φωσφορικά και πολυφωσφορικά άλατα** (*inorganic phosphates and polyphosphates*) που χρησιμοποιούνται στην πράξη είναι πολύπλοκες ενώσεις που περιέχουν τη φωσφορική ρίζα  $\text{PO}_4^{3-}$ . Τα *polyphosphates* προκύπτουν μέσω συνένωσης των ατόμων οξυγόνου αυτής σε μια διαδοχική ευθεία ή κυκλική αλυσίδα με αντιδράσεις όπως η εξής:

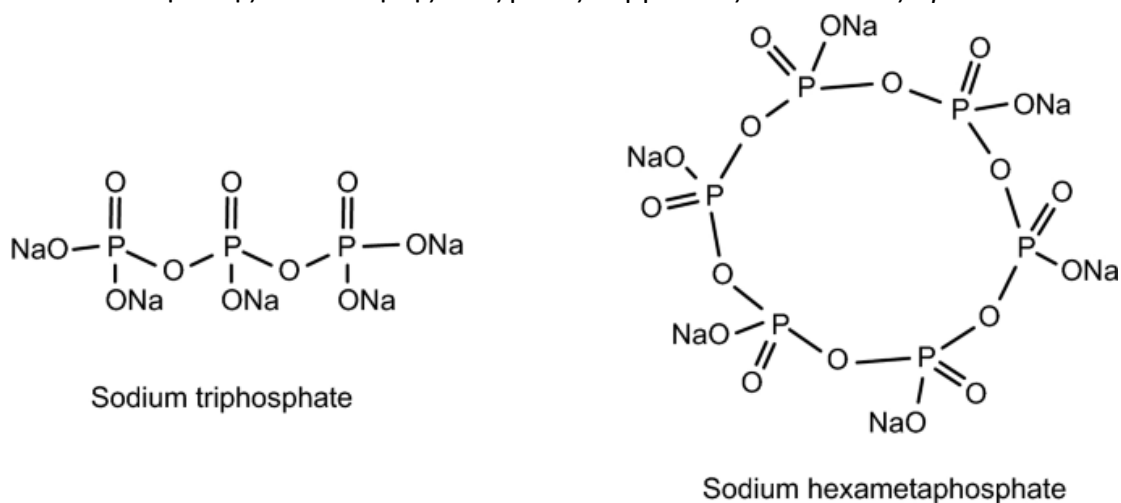


Τα *polyphosphates* χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια στη βιομηχανία πετρελαίου τόσο ως αναστολείς επικαθίσεων όσο και ως αναστολείς της διάβρωσης. Δύο από τα πλέον δημοφιλή παραδείγματα αυτής της κατηγορίας ενώσεων είναι το *sodium triphosphate* (STP, χημικός τύπος  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) και το *sodium hexametaphosphate* που φαίνονται στο σχήμα 4.13. Η δοσολογία που συνηθίζεται για αυτούς τους αναστολείς είναι μεταξύ 1 και 5 mg/L, ενώ σε ποσότητες μεγαλύτερες των 5 mg/L εμφανίζονται φαινόμενα ιζηματοποίησης των ιδίων με αποτέλεσμα να ενισχύουν ουσιαστικά τις εναποθέσεις στον εξοπλισμό αντί να τις διαλύουν <sup>[21]</sup>. Οι πολυφωσφορικοί αναστολείς παρέχουν το σημαντικό πλεονέκτημα

της προστασίας απέναντι σε διάβρωση μέσω σχηματισμού ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος στις μεταλλικές επιφάνειες υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ενώ γενικά έχουν την ικανότητα να δημιουργούν χηλικά παράγωγα με ελεύθερα ιόντα μετάλλων (που αποτελούν συνήθως πηγές τροφοδοσίας εναποθέσεων) με ικανοποιητική σταθερότητα, όπως δείχνει για παράδειγμα η χημική εξίσωση της αντίδρασης του *adenosine triphosphate* με μαγνήσιο:



Στα μειονεκτήματά τους συγκαταλέγονται η χαμηλή διαλυτότητα και η σχετικά χαμηλή θερμική σταθερότητα, τουλάχιστον συγκριτικά με άλλες κατηγορίες αναστολέων όπως οι φωσφονικοί. Μεταβολές στη θερμοκρασία επηρεάζουν τις ανασταλτικές ιδιότητες των πολυφωσφορικών. Πέρα απ' αυτό, αξιόπιστες μελέτες της τελευταίας δεκαετίας έχουν καταδείξει σε μεγάλο βαθμό την επιρρέπεια των ενώσεων αυτών στην υδρόλυση και τον επακόλουθο σχηματισμό εναποθέσεων τους υπό μορφές φωσφορικού ασβεστίου εξαιτίας της πιθανής ακαταλληλότητας παραμέτρων θερμοκρασίας, pH, συγκέντρωσης, ποιότητας του διαλύματος και παρουσίας ορισμένων ενζύμων. Επιπλέον, όπως όλοι οι αναστολείς κατωφλίου που ανήκουν σε οικογένειες πολυμερών ενώσεων, δε διακρίνονται για την αποδοτικότητα της τοποθέτησής τους με τις συμβατικές διαδικασίες *squeeze* [26].

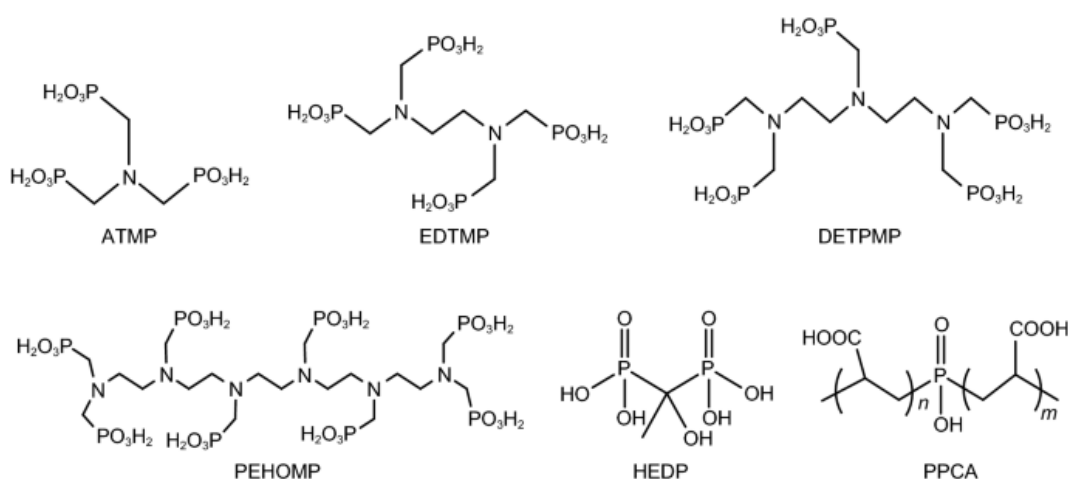


Σχήμα 4.13 - Δύο κοινοί αναστολείς της οικογένειας των πολυφωσφορικών<sup>[21]</sup>

Οι **οργανοφωσφορικές** ενώσεις περιλαμβάνουν όλες τις οικογένειες οργανικών ενώσεων που περιέχουν φώσφορο, όπως οργανικές φωσφονικές, φωσφορικοί εστέρες, αμινοφωσφορικές κ.α. Οι φωσφονικές ενώσεις είναι εκείνες που περιέχουν τις ρίζες  $\text{C}-\text{PO}(\text{OH})_2$  ή  $\text{C}-\text{PO}(\text{OR})_2$ , όπου R συμβολίζει τη ρίζα αλκυλίου, ενώ ως φωσφορικοί εστέρες χαρακτηρίζονται κυρίως ενώσεις της μορφής  $\text{OP}(\text{OR})_3$ . Οι αμινοφωσφορικές είναι του χημικού τύπου  $\text{H}_2\text{NO}_4\text{P}^{2-}$ . Μερικοί από τους πιο κοινότερους στο εμπόριο αναστολείς που ανήκουν στις άνω κατηγορίες είναι το

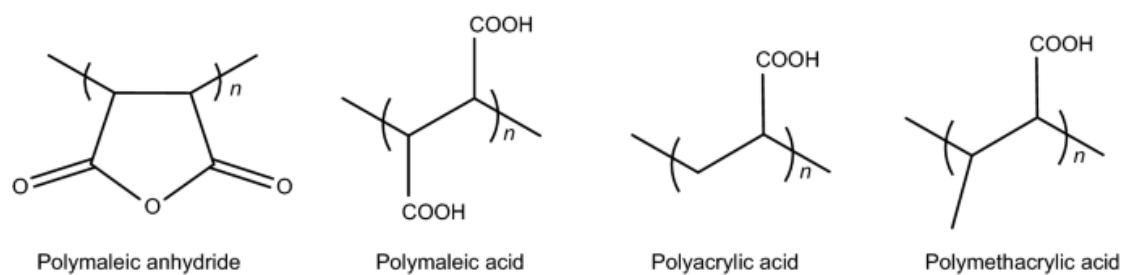


*aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP)*, το *ethylenediaminetetramethylene phosphonic acid (EDTMP)*, το *1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)* και διάφορα *phosphino-carboxylic acids (PCA)*. Οι δοσολογίες των εν λόγω αναστολέων είναι παρόμοιες με αυτές των πολυφωσφορικών, της τάξης των 1 έως 5 mg/L, αλλά με τη διαφορά ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης κατά την τοποθέτησή τους με *squeeze* και συνεπώς κάπως μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Επιπρόσθετα, εμφανίζουν αρκετά καλή θερμική σταθερότητα ακόμα και μέχρι θερμοκρασίες άνω των 120°C και δεν είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση, όπως συνέβαινε με τους πολυφωσφορικούς, ενώ εκτενείς μελέτες από το 2010 και μετά έχουν αναδείξει την αποτελεσματικότητά τους σε περιβάλλοντα πλούσια σε ιόντα ασβεστίου. Πρόκειται, δηλαδή, για αναστολείς κατά κύριο λόγο επικαθίσεων CaCO<sub>3</sub> και CaSO<sub>4</sub>. Ειδικότερα, σχετικά με τους αναστολείς του τύπου PCA τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει είναι πράγματι πολύ θετικά όσον αφορά την αποδοτικότητα, την ικανότητα διασποράς στα προβληματικά σημεία του εξοπλισμού αλλά και την οικολογική προστασία. Παρά τα πολλαπλά πλεονεκτήματα, τα μειονεκτήματα με τη σειρά τους βέβαια δεν εκλείπουν, με το βασικότερο να έγκειται στο υψηλό κόστος εξαιτίας των ακριβών μεθόδων παρασκευής τους με τεχνητά μέσα <sup>[21]</sup>. Άλλο ένα μειονέκτημα είναι και αυτό της πιθανότητας δημιουργίας εναποθέσεων φωσφορικών παραγώγων στη γεώτρηση σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση των ιόντων ασβεστίου είναι ιδιαίτερα υψηλή <sup>[26]</sup>. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται μεταξύ άλλων οι δισδιάστατες χημικές δομές ορισμένων από τις οργανοφωσφορικές ενώσεις που προαναφέρθηκαν.

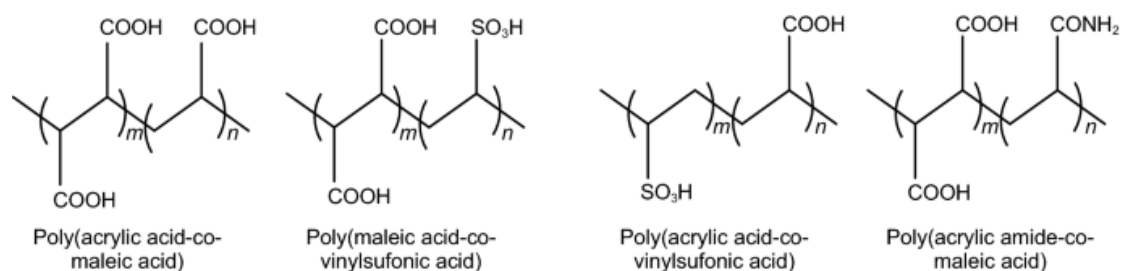


Σχήμα 4.14 - Κοινές οργανικές φωσφορικές ενώσεις-αναστολείς που χρησιμοποιούνται εκτενώς<sup>[21]</sup>

Στα **οργανικά πολυμερή** συγκαταλέγονται πολυκαρβοξυλικά οξέα και τα άλατα ή οι εστέρες αυτών. Τα πολυκαρβοξυλικά οξέα παράγονται με πολυμερισμό των καρβοξυλικών οξέων, των ενώσεων δηλαδή που περιέχουν την καρβοξυλική ρίζα -COOH. Στους περισσότερο γνωστούς αναστολείς επικαθίσεων της κατηγορίας αυτής χημικών ενώσεων κατατάσσονται τα πολυμερή των *maleic anhydride - maleic acid*, *acrylic acid* και *methacrylic acid* που φαίνονται στο σχήμα 4.15 και που δημιουργούνται με ομοπολυμερισμό των επιμέρους ενώσεων. Αρκετές μελέτες πάντως, μεταξύ των οποίων και κάποιες πολύ πρόσφατες, συνιστούν ότι οργανικοί πολυμερείς αναστολείς που κατασκευάζονται με συμπολυμερισμό παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα απ' αυτούς που κατασκευάζονται με ομοπολυμερισμό<sup>[21]</sup>. Κατά το συμπολυμερισμό συνενώνονται διαφορετικού τύπου μονομερή προς σχηματισμό ενός μακρομορίου, σε αντίθεση με τον ομοπολυμερισμό κατά τον οποίο συνενώνονται αποκλειστικά ίδιου τύπου μονομερή. Χημικοί τύποι συμπολυμερών αναστολέων φαίνονται στο σχήμα 4.16.



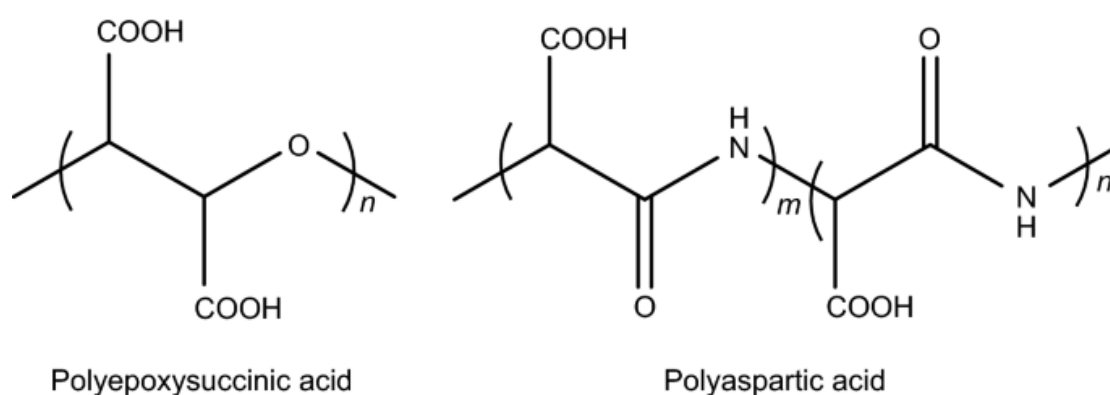
Σχήμα 4.15 - Ομοπολυμερή των PMA, PAA και παραπλήσιων ενώσεων<sup>[21]</sup>



Σχήμα 4.16 - Συμπολυμερή συγγενών ενώσεων που λειτουργούν ανασταλτικά στις επικαθίσεις<sup>[21]</sup>

Στους αναστολείς της οικογένειας των οργανικών πολυμερών ανήκουν κι άλλες ενώσεις, η χρησιμότητα των οποίων διαφαίνεται μέσα από πολλές εργαστηριακές έρευνες από το 2009 και έπειτα, όπως πολυμερή των *erocarboxylic acids* και *amino acids* (σχήμα 4.17). Αρκετές πρόσφατες μελέτες έχουν δημοσιευθεί και για τους πολυκαρβοξυλικούς εστέρες (π.χ. *polycitric ester*), που συμπερασματικά φαίνεται πως είναι λιγότερο αποτελεσματικοί όταν χρησιμοποιούνται από μόνοι

τους και επίσης λιγότερο θερμικά σταθεροί από άλλους αντίστοιχους αναστολείς. Σε γενικές όμως γραμμές, οι οργανικοί πολυμερείς αναστολείς αποτελούν μία από τις καλύτερες επιλογές για τον περιορισμό ή την αποτροπή εμφάνισης επικαθίσεων στη βιομηχανία. Η υψηλή τους διαλυτότητα τους κάνει ιδιαίτερα αποτελεσματικούς ακόμα και σε πιο αντίξοες συνθήκες, η σύνθεσή τους με τεχνητά μέσα είναι σχετικά απλή και συνεπώς χαμηλού κόστους, ενώ οι επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση τους είναι περιορισμένες, γι' αυτό και κατατάσσονται στην κατηγορία των *green scale inhibitors* <sup>[21]</sup>. Τα λιγοστά μειονεκτήματά τους περιλαμβάνουν τη σχετικά χαμηλή ανοχή σε ασβέστιο σε συστήματα υπερβολικά πλούσια σε αυτό και την ανάγκη για τοποθέτηση μεγαλύτερων από το σύνθετες ποσοτήτων (απαιτηση για γενικά υψηλές δοσολογίες) <sup>[26]</sup>.



Σχήμα 4.17 - Παραδείγματα πολυμερών των εροxy-carboxylic acids και amino acids που συναντώνται συχνά στην πράξη<sup>[21]</sup>

\*\*\*\*\*

Ο λόγος που οι περιβαλλοντικές ανησυχίες έχουν πολλαπλασιαστεί και η παραγωγή των αναστολέων στρέφεται όλο και περισσότερο προς την κατεύθυνση των GSI εδώ και αρκετό καιρό είναι ότι πάρα πολλές από τις ενώσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω και που συνθέτονται με τεχνητά μέσα είναι τοξικές για τη χλωρίδα και την πανίδα και μη βιοδιασπώμενες. Αυτό έχει εξαναγκάσει την πετρελαϊκή βιομηχανία να υποστεί αυστηρούς περιορισμούς που αφορούν την έκλυση χημικών στο περιβάλλον και γενικότερα τη διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων. Η βιομηχανία με τη σειρά της κάνει σημαντικές προσπάθειες να μειώσει τη χρήση των κλασικών φωσφορικών αναστολέων και να ενθαρρύνει την εφαρμογή λιγότερο βλαβερών μη φωσφορικών ενώσεων όπως πολυακρυλικά πολυμερή κλπ <sup>[21]</sup>.

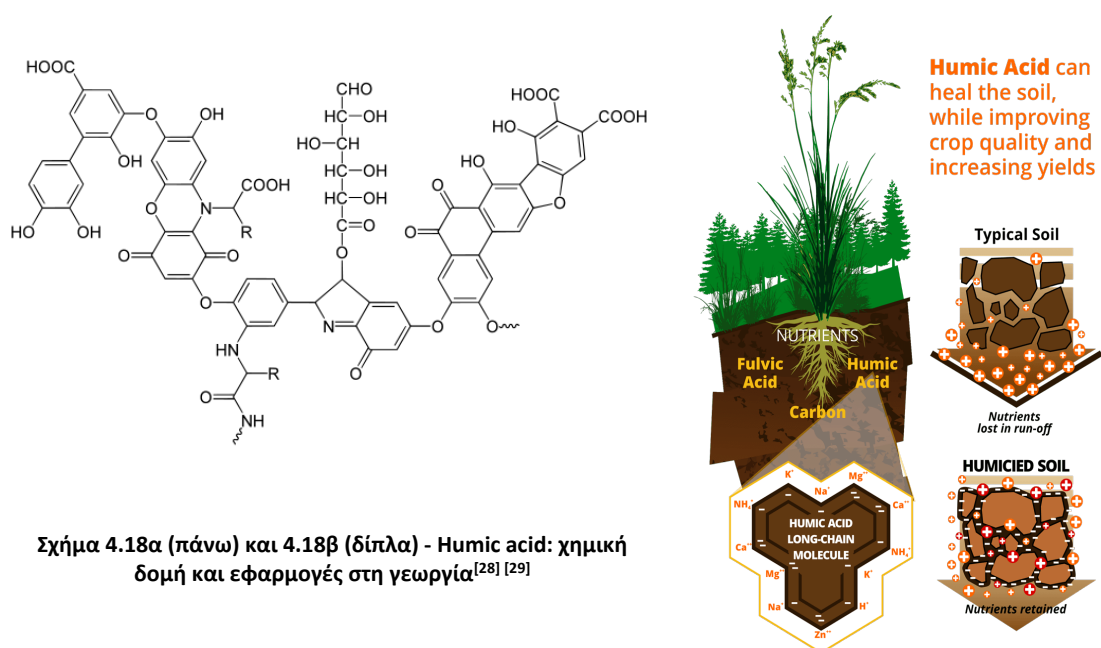
\*\*\*\*\*

## 4.4 Πράσινοι αναστολείς (Green scale inhibitors - GSI)

Η σύνθεση οικονομικών, φιλικών προς το οικοσύστημα *inhibitors* που δρουν αποδοτικά ακόμα και σε πολύ μικρές δοσολογίες είναι ένας τομέας ιδιαίτερα εξεζητημένος στο πεδίο της έρευνας ήδη από τις αρχές της περασμένης δεκαετίας. Οι Hasson, Shemer & Sher<sup>[27]</sup> σε μια μεγάλης έκτασης βιβλιογραφική μελέτη του 2011 συνοψίσανε τα περισσότερα έως τότε γνωστά και επαληθευμένα συμπεράσματα σχετικά με τους πράσινους αναστολείς που είχαν δοκιμαστεί επιτυχώς. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή οι πιο πολλά υποσχόμενοι αναστολείς πιθανολογούνταν πως είναι όσοι βασίζονται στο *polyaspartic acid (PASP)* ή στο *polyglyoxysuccinic acid (PESA)* του σχήματος 4.17. Και τα δύο αυτά πολυμερή αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του '90. Το PASP βρήκε εφαρμογές τόσο στην τεχνολογία της αναστολής επικαθίσεων και διάβρωσης όσο και σε αυτές της αποσκλήρυνσης του νερού και της παραγωγής απορρυπαντικών. Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν πως η βιοδιασπασιμότητά του μπορεί να αγγίζει το 70% μέσα σε μόλις ένα μήνα, ενώ σε συγκέντρωση μόλις 4 mg/l είναι ικανό να αποτρέψει το σχηματισμό σημαντικού όγκου ιζημάτων  $\text{CaCO}_3$  σε ένα διάλυμα περιεκτικότητας 14225 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  (σύνθεση παρόμοια με συνθήκες της Βόρειας Θάλασσας). Σε ένα πιο πρόσφατο στατικό τεστ η αποδοτικότητα μιας συγκέντρωσης 12 mg/l PASP σε διάλυμα μεταλλικού νερού θερμοκρασίας 80°C και περιεκτικότητας 253 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  προσδιορίστηκε στο 80%. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την περίπτωση του PESA ήταν ακόμα καλύτερα. Ποσότητες 10 mg/l της ένωσης σε διαλύματα συγκεντρώσεων 40, 100 και 200 mg/l ιόντων ασβεστίου σε θερμοκρασία 30°C έδωσαν αποδοτικότητες της τάξης του 90% και άνω <sup>[28]</sup>.

Εκτός, όμως, από τους συνθετικούς αναστολείς επικαθίσεων, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει προσελκύσει και η ιδέα των φυσικών αναστολέων. Πλήθος μελετών έχει εκπονηθεί μεταξύ 2010 και 2020 που εξερευνά την εφαρμογή τροποποιημένων φυτικών εκχυλισμάτων και άλλων φυσικών προϊόντων, π.χ. παραπροϊόντα της αγροτικής βιομηχανίας και αγροτικά απόβλητα που περιέχουν ποσότητες πολυφωσφορικών, καρβοξυλικών οξέων, αμινοξέων, αλκαλοειδών και άλλων ενώσεων και που φαίνεται να παρουσιάζουν καλές δυνατότητες προσρόφησης και αποτροπής των φαινομένων σχηματισμού εναποθέσεων σε συνδυασμό με χαρακτηριστικά όπως ανανεωσιμότητα, βιοδιασπασιμότητα και κυρίως οικολογική ασφάλεια. Τέτοιες πιθανές περιπτώσεις *scale inhibitors* είναι αδιαμφισβήτητα τα καλύτερα παραδείγματα των λεγόμενων πράσινων χημικών αναστολέων, παρότι συνδέονται και με ορισμένα στοιχειώδη μειονεκτήματα σαν αυτό της δυσκολίας στην αποθήκευση και της σχετικά σύντομης διάρκειας ζωής εξαιτίας της υπερβολικά καλής βιοδιασπασιμότητάς τους.

Ας φέρουμε ως παράδειγμα τη μελέτη του Gauthier και της ομάδας του [29], έτους 2012, στην οποία διερευνήθηκε μεταξύ άλλων η ανασταλτική ικανότητα του *humic acid*, μιας οργανικής ένωσης προερχόμενης από τη μικροβιακή διάσπαση νεκρής φυτικής ύλης, απέναντι σε ιζήματα  $\text{CaCO}_3$  σε διαλύματα σύστασης όμοιας με αυτήν του ποταμίσσιου νερού. Η ποσότητα της εν λόγω ένωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν μόλις έως 1 mg/l, όμως η αποδοτικότητά της υπολογίστηκε κοντά στο 78%, με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα και για ακόμα μικρότερες ποσότητες της τάξης των 0,2 mg/l. Το *humic acid*, όπως και οι υπόλοιπες απόλυτα φυσικής προέλευσης ενώσεις στην πλειοψηφία τους, βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό/δοκιμαστικό στάδιο και δεν έχουν υιοθετηθεί σε ουσιαστικές εφαρμογές στη βιομηχανία [28].



Άλλες μελέτες πάλι έχουν ασχοληθεί με δοκιμές αναστολέων προερχόμενων από φυτικά εκχυλίσματα, που είναι πιο εύκολα διαθέσιμα και συνδέονται με διόλου ασήμαντα οικονομικά οφέλη σε σχέση με τα πιο παραδοσιακά χημικά. Ερευνητική ομάδα από το Πανεπιστήμιο της Αλεξάνδρειας<sup>[30]</sup> διεξήγαγε δοκιμές με φυτικά εκχυλίσματα όπως αυτά από αποξηραμένα φύλλα συκιάς και ελιάς. Ο λόγος που επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα δέντρα έχει να κάνει με τη χημεία του εδάφους όπου αυτά ευδοκιμούν και το οποίο κατά γενικό κανόνα τείνει να είναι πλούσιο σε ασβέστιο, όπως συμβαίνει συχνά σε μεσογειακές περιοχές. Το ασβέστιο έχει παρατηρηθεί πως συσσωρεύεται σε υπέργεια μέρη των δέντρων και το γεγονός αυτό συνέβαλε στο να κινηθεί το ενδιαφέρον των επιστημόνων και να εξερευνηθεί η σχέση χημείας των φυτών με το ασβεστόχο περιβάλλον. Τα εκχυλίσματα αυτά ως αναστολείς ανθρακικών επικαθίσεων έδωσαν εκτιμήσεις αποδοτικότητας άνω

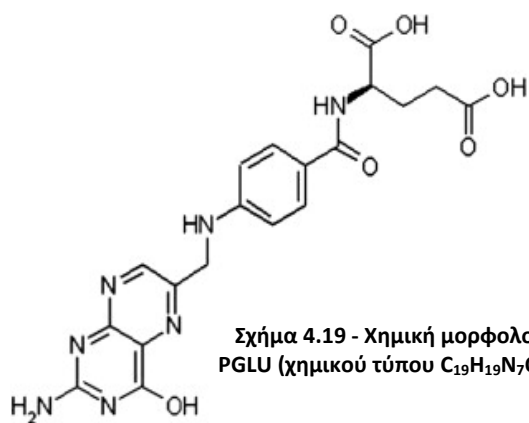
του 80% ακόμα και με αρκετά μικρές ποσότητες εκχυλίσματος. Ανάλυση στο μικροσκόπιο φανέρωσε ότι τα εκχυλίσματα δρουν αποτρεπτικά κατά τα στάδια της πυρηνοποίησης στο μηχανισμό του σχηματισμού των επικαθίσεων. Στον κάτω πίνακα παραθέτονται ορισμένες από τις χημικές ενώσεις που συνθέτουν τα συγκεκριμένα εκχυλίσματα.

| Antiscalant                                  | Main constituents  |
|--|--|
| <i>Ficus carica</i> L. (Fig) leaf extract    | Psoralene, bergabten, β-sitosterol, β-amyrine, lupeol, synring, vanillic, p-coumaric acid, umbelliferone   |
| <i>Olea europaea</i> L. (Olive) leaf extract | Oleuropein, hydroxytyrosol, tyrosol, caffeic acid, p-coumaric acid, vanillic acid, vanillin, luteolin, diosmetin, rutin, luteolin-7-glucoside, apigenin-7-glucoside, diosmetin-7-glucoside |

Πίνακας 4.1 - Εκχυλίσματα-αναστολείς και βασικά συστατικά<sup>[28]</sup>

Εκτός από τα εκχυλίσματα από φύλλα συκιάς και ελιάς έχει δοκιμασθεί και πληθώρα άλλων εκχυλισμάτων όπως από αλόη<sup>[31]</sup> και φύλλα πορτοκαλιάς (*citrus aurantium* ή κοινώς *bitter orange*)<sup>[32]</sup>. Οι σχετικές μελέτες των ετών 2015 και 2016 κατέληξαν σε πολύ θετικά συμπεράσματα για τις ιδιότητες των εκχυλισμάτων, με την περίπτωση της αλόης να φτάνει σε οριακά μέγιστες αποδοτικότητες (98%) και αυτή των φύλλων πορτοκαλιάς σε επίσης ικανοποιητικές (89%).

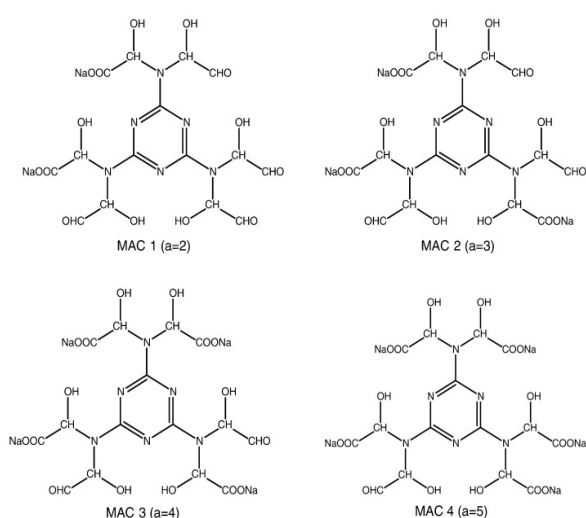
Στην ευρύτερη έννοια του όρου «φυσικοί αναστολείς» συγκαταλέγονται σιγά σιγά και ουσίες διαφορετικής φύσεως και προέλευσης από ό,τι θα περίμενε κανείς αν παρέμενε στις έως πρότερα «ασφαλείς» και περπατημένες οδούς σκέψης και έρευνας. Η επιστημονική κοινότητα πλέον εξετάζει και άλλες, πιο καινοτόμες ιδέες εφαρμογών. Και πράγματι, πολλές από αυτές φέρνουν κατά καιρούς απρόσμενα θετικά αποτελέσματα που ανοίγουν πλούσια ενδεχόμενα για τη βελτίωση τούτου του τομέα της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Στη μελέτη των Kumar, Vishwanatham & Kundu<sup>[33]</sup>, λόγου χάρη, διερευνήθηκαν οι ανασταλτικές δυνατότητες του *pteroyl-L-glutamic acid (PGLU)*, μιας διαθέσιμης στο εμπόριο βιταμίνης Μ που συναντάται σε πάρα πολλά πράσινα λαχανικά αλλά και στο ανθρώπινο σώμα, όπου είναι αναγκαία για αρκετές



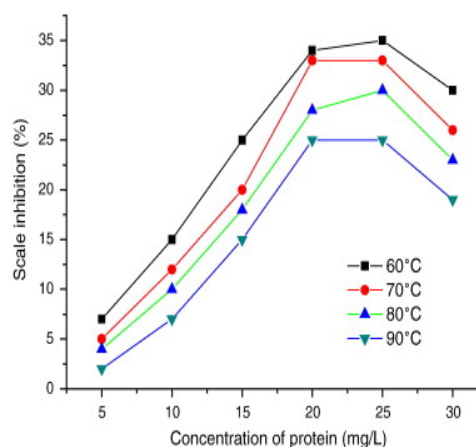
Σχήμα 4.19 - Χημική μορφολογία PGLU (χημικού τύπου C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>)<sup>[33]</sup>

φυσικές λειτουργίες του οργανισμού μεταξύ των οποίων η σύνθεση νουκλεοτίδιων (στοιχείων του DNA και RNA) και η παραγωγή υγιών ερυθρών αιμοσφαιρίων. Μέσα από στατικά και δυναμικά τεστ που πραγματοποιήθηκαν με δείγματα νερού αντιπροσωπευτικά των ρεαλιστικών συστάσεων σε εγκαταστάσεις της ανοιχτής θάλασσας επιτεύχθηκε μέγιστη αποτελεσματικότητα 100% απέναντι στους μηχανισμούς σχηματισμού ανθρακικών εναποθέσεων για ποσότητα 120 mg/l του PGLU υπό θερμοκρασία 70°C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες 90°C και 110°C χρειάστηκε προσαύξηση των ποσοτήτων PGLU κατά 40 με 80 mg/l. Συμπερασματικά, δηλαδή, το PGLU συνιστά ένα δυνητικά εξαιρετικό φυσικό *scale inhibitor* και οι δοκιμές του σε διαφορετικές εργαστηριακές συνθήκες με στόχο την υιοθέτησή του από τη βιομηχανία ενθαρρύνεται κατά τα λεγόμενα της μελέτης.

Σε μια άλλη ελαφρώς πιο πρόσφατη, εξίσου καινοτόμα μελέτη ομάδας του Shaanxi University of Science and Technology<sup>[34]</sup>, το ρόλο του αναστολέα έπαιξαν συνθετικά τροποποιημένα κολλαγόνα, πλούσια σε καρβοξυλικές ενώσεις, τα οποία εξαγονταν από απόβλητες φλοίδες της βιομηχανίας δέρματος της Κίνας. Σε εργαστηριακό περιβάλλον αναμείχθηκαν διαλύματα CaCl<sub>2</sub> και NaHCO<sub>3</sub> και τα απομένοντα ιόντα Ca<sup>2+</sup> στο τελικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ανασταλτικής ικανότητας των κολλαγόνων. Τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν για συγκέντρωση κολλαγόνων 35 mg/l σε διάλυμα θερμοκρασίας 60°C και συγκέντρωσης ασβεστίου 150 mg/l, όπου η αποδοτικότητα αποτροπής των επικαθίσεων έφτασε το 94%. Στο διάγραμμα της εικόνας 4.21 συνοψίζονται συνολικά τα αποτελέσματα της δοκιμής. Σημειώνεται ότι υπό τις ίδιες συνθήκες το μη τροποποιημένο κολλαγόνο έδωσε αποδοτικότητα περίπου 35%, ενώ επιπρόσθετα όταν το pH του διαλύματος αυξήθηκε παρατηρήθηκε μείωση της αποδοτικότητας των κολλαγόνων.



Σχήμα 4.20 - Χημικές δομές των συνθετικών κολλαγόνων (MAC)<sup>[34]</sup>



Σχήμα 4.21 - Επίδραση θερμοκρασίας και συγκέντρωσης στην ανασταλτική ικανότητα των κολλαγόνων<sup>[34]</sup>

Ανακεφαλαιώνοντας, λοιπόν, ο χαρακτηρισμός "green scale inhibitor" αφορά πλέον μια οποιαδήποτε χημική ένωση που μπορεί αποδεδειγμένα να εκπληρώσει το ρόλο ενός συμβατικού αναστολέα επικαθίσεων και τις απαιτήσεις που τον συνοδεύουν ως προς τη σωστή λειτουργία και απόδοσή του, διατηρώντας ταυτόχρονα μια φιλική συμπεριφορά προς το περιβάλλον, μη διαταράσσοντας την υγεία της χλωρίδας και της πανίδας αλλά ούτε και του ανθρώπινου εργατικού δυναμικού. Με βάση όσα παρουσιάστηκαν στην παράγραφο αυτή, οι GSI περιλαμβάνουν κατηγορίες ενώσεων όπως φυσικά οργανικά μόρια (π.χ. βιταμίνες, παράγωγα από διεργασίες μικροοργανισμών κλπ.), συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή (όπως τα PASP και PESA), τροποποιημένα φυσικής προέλευσης πολυμερή (εδώ εμπίπτουν ακόμα και ενώσεις όπως η χιτίνη που συνθέτει τον εξωσκελετό καρκινοειδών και εντόμων) και φυσικά εκχυλίσματα <sup>[35]</sup>. Οι μελέτες και οι έρευνες που αφορούν τον τομέα των GSI όμως δεν τελειώνουν εδώ. Αρκεί κανείς να ανατρέξει στη διαθέσιμη βιβλιογραφία από διαδικτυακές πανεπιστημιακές βιβλιοθήκες και άλλες πηγές υλικού και δημοσιεύσεων για να επιβεβαιώσει από τον ολοένα και αυξανόμενο όγκο των καταχωρήσεων των τελευταίων ετών πως πρόκειται για έναν τομέα με πολύ ενδιαφέρον και δημιουργικότητα, και με πραγματικά πολλές προοπτικές για εύρεση εφαρμογών στη βιομηχανία στο απολύτως κοντινό μέλλον. Στην κατακλείδα εικόνα-πίνακα αυτής της παραγράφου δίνεται μια επισκόπηση-σύγκριση της αποδοτικότητας πολλών συμβατικών και πράσινων αναστολέων, ταξινομημένων βάσει του είδους επικαθίσεων για το οποίο ενδείκνυται η χρήση τους.

Πίνακας 4.2 - Γνωστές ουσίες με ικανότητα ενάντια στο σχηματισμό επικαθίσεων, δοσολογία και απόδοση <sup>[35]</sup>

| Scale Inhibitors        | Dosages (mg L <sup>-1</sup> ) | Performance (%) | Scalant           |
|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|
| PBTC                    | 12                            | 91              | CaCO <sub>3</sub> |
| HEDP                    | 12                            | 64              | -                 |
| PEG <sub>8</sub> DMA/AA | 12                            | 89              | -                 |
| PESA                    | 12                            | 90              | -                 |
| PASP                    | 12                            | 78              | -                 |
| Palm leaf extract       | 75                            | 90              | -                 |
| Poly(carboxylic) acid   | 1                             | 80              | -                 |
| Poly(maleic) acid       | 10                            | 56              | -                 |
| Sodium alginate         | 0,02                          | 94              | -                 |
| PBTC                    | 4                             | 60              | CaSO <sub>4</sub> |
| HEDP                    | 4                             | 90              | -                 |
| PEG <sub>8</sub> DMA/AA | 4                             | 99              | -                 |
| PESA                    | 10                            | 90              | -                 |
| PASP                    | 10                            | 98              | -                 |
| Poly(citric) acid       | 25                            | 99              | -                 |



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

---

Το βασικό αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αυτής ήταν το πώς σχηματίζονται και πώς συμπεριφέρονται τα κυριότερα είδη επικαθίσεων που συναντώνται σε γεωτρήσεις πετρελαίου/αερίου, καθώς και πώς αυτά είναι εφικτό να περιοριστούν με τη χρήση ειδικών χημικών μέσων, των λεγόμενων αναστολέων επικαθίσεων. Στο πρώτο ήμισυ της μελέτης έγινε μια ανασκόπηση και επεξήγηση των μηχανισμών σχηματισμού των επικαθίσεων και των προβλημάτων που συνδέονται με εκείνες, καθώς και παρουσίαση ορισμένων χαρακτηριστικών των σημαντικότερων από τις ανόργανες εναποθέσεις. Η δημιουργία των εναποθέσεων έχει ξεκάθαρη και άμεση σχέση με παραμέτρους όπως η πίεση, η θερμοκρασία, οι συγκεντρώσεις ορισμένων ιόντων και το pH. Κατά το δεύτερο ήμισυ η μελέτη επικεντρώθηκε καταρχάς στις διάφορες μεθόδους για τον εντοπισμό και την αναγνώρισή τους και στα στοιχειώδη εργαλεία αντιμετώπισης/αφαίρεσης, πριν περάσει έπειτα στη θεωρία και την ανάλυση που αφορά εξ ολοκλήρου τους χημικούς αναστολείς. Παρότι οι περιπτώσεις των ανεπιθύμητων και πιθανότατα επιζήμιων αυτών καθιζήσεων που εμφανίζονται αποτελούν διαχρονικό πρόβλημα στην πετρελαϊκή βιομηχανία και πολλές από τις τεχνικές αντιμετώπισής τους έχουν βελτιωθεί και εκσυγχρονιστεί ως επακόλουθο, η προσέγγιση και η νοοτροπία που υιοθετείται τα τελευταία έτη έχει στραφεί πράγματι πολύ περισσότερο προς την κατεύθυνση της πρόληψης έναντι της «θεραπείας» μέσω του περιορισμού σχηματισμού τους που επιτυγχάνεται με τη χρήση των αναστολέων. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό ενέχει δύο συνιστώσες. Η μία έχει να κάνει με ζητήματα οικονομικής στρατηγικής: η χρήση αναστολέων έναντι συμβατικών μεθόδων αφαίρεσης μπορεί να θεωρηθεί σα μια επένδυση που σε βάθος χρόνου θα βελτιώσει την παραγωγή και θα αυξήσει δυνητικά τα κέρδη της επιχείρησης στο σύνολό τους. Η άλλη συνιστώσα συνδέεται με τα ζητήματα περιβαλλοντικής υγιεινής και προστασίας που εγείρονται από τη χρήση βλαβερών και δύσκολα διασπάσιμων χημικών όπως εκείνα που περιέχουν φώσφορο. Οι αναστολείς που συνθέτονται εργαστηριακά ή μέσω τροποποίησης ουσιών φυσικής προέλευσης αφήνουν μεγάλο περιθώριο για έρευνα και ανάπτυξη τεχνοτροπιών οι οποίες θα εξασφαλίζουν ότι το αντίκτυπο στο φυσικό περιβάλλον και τα οικοσυστήματα θα βρίσκεται αυστηρά εντός των πλαισίων που υποχρεούται να τηρεί η πετρελαϊκή βιομηχανία.

Το περιθώριο αυτό ακριβώς μπορεί να αποτελέσει βάση για πλήθος μελλοντικών εργασιών και αναζητήσεων πάνω στο κομμάτι των συνθετικών αναστολέων που κατασκευάζονται με τεχνητά μέσα (π.χ. πολυμερισμός), πολύ περισσότερο δε και σε αυτό των φύσει πράσινων αναστολέων, η επιστήμη των

οποίων υπερκαλύπτει ένα ιδιαίτερα ευρύ και δημιουργικό φάσμα έρευνας και πειραματισμών όπως σκόπιμα διαφάνηκε μέσα από το αντίστοιχο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας. Η ιδέα της ανάπτυξης φιλικών προς το περιβάλλον αναστολέων που θα προέρχονται από φυτά και άλλες οργανικές «πηγές» έκανε την εμφάνισή της αρκετό καιρό πριν και συγκεκριμένα από τα τέλη του 20ου αιώνα, όμως η μεγαλύτερη ώθηση δόθηκε μόλις την τελευταία δεκαετία χάρη σε πολλά υποσχόμενες πανεπιστημιακές και μη μελέτες που ανέδειξαν ιδιαίτερης σημασίας αποτελέσματα και συμπεράσματα για το μέλλον του τομέα της αναστολής των επικαθίσεων, παράλληλα βέβαια με την υφιστάμενη ανάγκη για στροφή της βιομηχανίας προς μια πιο περιβαλλοντικά βιώσιμη κατεύθυνση. Μελέτες και δοκιμές αναστολέων που προέρχονται από φυτικές ουσίες και εκχυλίσματα, τροποποιημένες χημικές ενώσεις-παράγωγα από οργανικές διεργασίες, πρωτεΐνες και πάρα πολλά άλλα συγκέντρωσαν το ενδιαφέρον των επιστημόνων στο πρόσφατο παρελθόν και αναμένεται να συνεχίσουν να το συγκεντρώνουν και στο κοντινό μέλλον με τον ίδιο αν όχι με μεγαλύτερο ρυθμό, με το στόχο της εύρεσης/εφεύρεσης ενός αναστολέα απόλυτα οικολογικού, μη τοξικού και συγχρόνως οικονομικού και ικανοποιητικά -και όχι υπερβολικά- βιοδιασπώμενου να μη φαίνεται ίσως και τόσο απροσπέλαστος.

Περιθώριο για περαιτέρω μελέτη έγκειται κατά δεύτερο λόγο και στον τομέα της διασαφήνισης και μοντελοποίησης των λεπτομερών χημικών μηχανισμών σχηματισμού που διέπουν πολλές από τις περιπτώσεις των ανόργανων επικαθίσεων σαν αυτής του στρώματος FeS. Όπως ειπώθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο είναι αρκετοί οι χημικοί μηχανισμοί που δεν έχουν γίνει ακόμη πλήρως κατανοητοί και που περιγράφονται μεν από σχετικά απλές, γενικευμένης μορφής χημικές εξισώσεις, τα επιμέρους βήματα και στάδια εξέλιξης των οποίων ωστόσο διαθέτουν πρόσφορο έδαφος για θεώρηση και συζήτηση. Τέλος, δεν είναι λίγα και εκείνα που θα μπορούσαν να γραφούν σχετικά με το σκεπτικό και τη διαδικασία που ακολουθείται στην πράξη για την επιλογή του καταλληλότερου χημικού αναστολέα για μια συγκεκριμένη εγκατάσταση και εφαρμογή. Οι γενικές παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τα λογισμικά μοντελοποίησης και εκτίμησης των ιδιοτήτων των χημικών επικαθίσεων σε μια χερσαία γεώτρηση ή μια θαλάσσια πλατφόρμα εξόρυξης παρουσιάστηκαν επιγραμματικά στα πλαίσια αυτής της εργασίας, όμως μία μελέτη που να εστιάζει σε αυτή τη μεθοδολογία βήμα προς βήμα μέσα από ένα ή περισσότερα αναλυτικά παραδείγματα εφαρμογών θα είχε αναμφίβολα αξία και ενδιαφέρον.

\*\*\*\*\*

## Βιβλιογραφία

---

- [1] Frenier, W. and Wayne. *Formation, removal, and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment*, Society of Petroleum Engineers, Texas, 2008
- [2] Wikipedia (2020) Oilfield Scale Inhibition, [en.wikipedia.org/wiki/Oilfield\_scale\_inhibition, ανακτήθηκε 15/3/2021]
- [3] Mackay, Eric J. Oilfield Scale: A New Integrated Approach to Tackle an Old Foe. In *SPE Distinguished Lecturer Series*, Edinburgh, Lecture Season 2007-2008
- [4] Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A., King, G. (1999) Fighting Scale - Removal and Prevention. In *Oilfield Review*, [www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/fighting, ανακτήθηκε 15/3/2021]
- [5] Awad, Mostafa M., Fouling of Heat Transfer Surfaces, *Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*, InTech Publishing, Croatia, 506-521, January 2011
- [6] Kelland, Malcolm A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, CRC Press, Florida, 2014
- [7] Renpu, Wan. *Advanced Well Completion Engineering*, Gulf Professional Publishing, 2011, [www.sciencedirect.com/topics/engineering/formation-water, ανακτήθηκε 15/3/2021]
- [8] PetroWiki (2018) Scale Problems in Production, [petrowiki.spe.org/Scale\_problems\_in\_production, ανακτήθηκε 16/3/2021]
- [9] ScienceDirect (2021) Halite, [www.sciencedirect.com/topics/chemistry/halite, ανακτήθηκε 16/3/2021]
- [10] Turekian, Karl K. and Holland, Heinrich D. *Treatise on Geochemistry*, 2nd Edition, Elsevier Science, Italy, 2014
- [11] Umar A.A. and Said I.M. (2014) Effects of Temperature on Silicate Scale Inhibition During ASP Flooding. In *Journal of Applied Sciences*, vol. 14
- [12] McCartney, T.R., Gharaibeh, S., Shank, R. Improved Methods for Removal of Silicate Deposits. In *Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2017 Conference, Madrid, Spain, 11-16 June 2017, [www.heatexchanger-fouling.com/papers/papers2017/32\_McCartney\_Improved%20Methods%20for%20Removal%20of%20Silicate.pdf, ανακτήθηκε 17/3/2021]
- [13] Oilfield Glossary (2021) Enhanced Oil Recovery, [www.glossary.oilfield.slb.com/en/terms/e/enhanced\_oil\_recovery, ανακτήθηκε 17/3/2021]
- [14] Mahmoud, M., Kamal, M.S., Bageri, B.S., Hussein, I.A. Removal of Pyrite and Different Types of Iron Sulfide Scales in Oil and Gas Wells Without H<sub>2</sub>S Generation. In *International*

- Petroleum Technology Conference*, 2015 Conference, Doha, Qatar, December 2015, [www.researchgate.net/publication/286418374\_Removal\_of\_Pyrite\_and\_Different\_Types\_of\_Iron\_Sulfide\_Scales\_in\_Oil\_and\_Gas\_Wells\_without\_H2S\_Generation, ανακτήθηκε 17/3/2021]
- [15] El-Sherik, A.M. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research Technologies*, 1st Edition, Woodhead Publishing, London, 2017
- [16] Dyer, S., Orski, K., Menezes, C., Heath, S., McPherson, C., Simpson, C., Graham, G. Prediction and optimization of Pb/Zn/Fe sulphide scales in gas production fields. In *Geilo Oilfield Chemicals Symposium*, Geilo, Norway, March 2006, [www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20812086, ανακτήθηκε 17/3/2021]
- [17] Scale Consult (2016) Scale Prediction, [scaleconsult.com/services/scale%20predictions.html, ανακτήθηκε 18/3/2021]
- [18] PetroWiki (2015) Gamma Ray Logs, [petrowiki.spe.org/Gamma\_ray\_logs, ανακτήθηκε 18/3/2021]
- [19] Bai, Y. and Bai, Q. *Subsea Engineering Handbook*, 2nd Edition, Gulf Professional Publishing, Houston, 2018
- [20] Oilfield Wiki (2020) Scales, [oilfieldwiki.com/wiki/Scales, ανακτήθηκε 19/3/2021]
- [21] Mpelwa, M. and Tang, S.F. (2019) State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. *Petroleum Science*, 16, 830-849
- [22] Smith, P.S., Cowie, L.G., Bourne, H.M., Grainger, M., Heath, S.M. (2001) Field Experiences with a Combined Acid Stimulation and Scale Inhibition Treatment. In *International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, January 30-31, 2001, [onepetro.org/SPEOSS/proceedings-abstract/01OSS/All-01OSS/SPE-68312-MS/133206, ανακτήθηκε 19/3/2021]
- [23] PetroWiki (2015) Matrix Acidizing, [petrowiki.spe.org/Matrix\_acidizing, ανακτήθηκε 22/3/2021]
- [24] Graham, G.M., Dyer, S.J., Sablerolle, W.R., Shone, P., Frigo, D. Scale inhibitor selection for continuous and downhole squeeze application in HP/HT conditions. In *Proceedings of the 1998 SPE Technical Conference and Exhibition*, New Orleans, September 27-30, 1998, [onepetro.org/SPEATCE/proceedings-abstract/98SPE/All-98SPE/SPE-49197-MS/190786, ανακτήθηκε 22/3/2021]
- [25] Baugh, T.D., Lee, J., Winters, K., Waters, J., Wilcher, J. A fast and information-rich test method for scale inhibitor performance. In *Offshore Technology Conference*, Houston, April 2012, [onepetro.org/OTCONF/proceedings-abstract/12OTC/All-12OTC/OTC-23150-MS/37167, ανακτήθηκε 22/3/2021]

- [26] Fink, J.K. *Hydraulic Fracturing Chemicals and Fluids Technology*, Gulf Professional Publishing, USA, 2013
- [27] Hasson, D., Shemer, H., Sher, A. (2011) State of the art of friendly "green" scale control inhibitors: a review article. In *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 7601-7607
- [28] Chaussemier, M. et al. (2015) State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling: a review article. In *Desalination*, 356, 47-55
- [29] Gauthier, G. et al. (2012) Application of the fast controlled precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters. In *Desalination*, 299, 89-95
- [30] Abdel-Gaber, A.M., Abd-El-Nabey, B.A., Khamis, E., Abd-El-Khaled, D.E. (2008) Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO<sub>3</sub> calcareous deposits. In *Desalination*, 230, 314-328
- [31] Mehdipour, M., Ramezanzadeh, B., Arman, S.Y. (2015) Electrochemical noise investigation of aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 21, 318-327
- [32] Hassan, K.H., Khadom, A.A., Kurshed, N.H. (2016) Citrus aurantium leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid. In *South African Journal of Chemical Engineering*, 22, 1-5
- [33] 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. In *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71, 1-7
- [34] Qiang, X., Sheng, Z., Zhang, H. (2013) Study on scale inhibition performances and interaction mechanisms of modified collagen. In *Desalination*, 309, 237-242
- [35] Mazumder, M.A.J. (2020) A review of green scale inhibitors: process, types, mechanism and properties. In *Coatings*, 10, 928
- [36] Kan, Amy T., Dai, Zhaoyi, Tomson, Mason B. (2020) The state of the art in scale inhibitor squeeze treatment. In *Petroleum Science*, 17, 1590-1601

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

---

### Αντιστοίχιση όρων στα αγγλικά

#### A

αλμόλοιπο ..... brine

αναμίξιμος εκτοπισμός ..... miscible displacement

αναστολέας (επικαθίσεων) ..... (scale) inhibitor

αναστολέας κατωφλίου ..... threshold scale inhibitor

απογαλακτωματοποιητής ..... demulsifier

απόθεση ..... fouling

απολιθωμένο νερό ..... connate water, fossil water

αυτοδημιούργητες επικαθίσεις ..... self-scaling, autoscaling

#### B

βακτήρια μείωσης θεικών ενώσεων ..... sulfate reducing bacteria

βιοδιασπασιμότητα ..... biodegradability

#### Γ

γεώτρηση ..... wellbore

#### Δ

διαλυτότητα ..... solubility

#### Ε

εκρηκτικό νήμα ..... string shot

εναπόθεση, καθίζηση ..... precipitation

ενεργοποίηση υδραυλικής ρηγμάτωσης ..... hydraulic fracturing stimulation, fracking

ένυδρες ενώσεις φυσικών αερίων ..... (natural) gas hydrates

επικάθιση ..... scale

επικαθίσεις λόγω ασύμβατων υδάτων ..... scaling from incompatible waters

επικαθίσεις λόγω εξάτμισης ..... evaporation-induced scale

επιφανειοδραστική ουσία ..... surfactant

## Θ

θερμική ανάκτηση ..... thermal recovery

## Κ

καμπύλη επιστροφής ..... return curve

καταγραφή ακτίνων γάμμα ..... gamma ray log

κρυστάλλωση ..... crystallization

## Λ

λειαντικός πολτός ..... abrasive slurry

## Μ

μέθοδος βελτιωμένης ανάκτησης πετρελαίου ..... enhanced oil recovery method

## Ν

νερό έγχυσης ..... injection water, injection brine

νερό ταμειυτήρα ..... formation water

## Ξ

ξέπλυμα (χημικό) της γεώτρησης για την τοποθέτηση αναστολέα ..... flush

## Ο

όξινη ενεργοποίηση ..... acid stimulation, matrix acidizing

ομοπολυμερισμός ..... homopolymerization

## Π

πέτρωμα ταμιευτήρα, σχηματισμός ..... rock formation  
πλημμύρισμα αερίου ..... gas flood  
πλημμύρισμα αλκαλικού επιφανειοδραστικού πολυμερούς ..... alkaline surfactant  
polymer flood, ASP flood

πράσινος αναστολέας επικαθίσεων ..... green scale inhibitor, GSI

πυρηνοποίηση ..... nucleation

## **P**

ρευστό τελειώματος ..... completion fluid

## **Σ**

σπρώξιμο αναστολέα (εφαρμογή πίεσης για την προώθησή του σε συγκεκριμένο σημείο της γεώτρησης) ..... inhibitor squeeze

σπρώξιμο με προσρόφηση ..... adsorption squeeze

σπρώξιμο με καθίζηση ..... precipitation squeeze

συνδυασμένες αγωγές (εξυγίανσης) ..... combined treatments

συμπολυμερισμός ..... copolymerization

## **T**

ταμιευτήρας ..... reservoir

τεστ πλημμυρισμού πυρήνα ..... core flood test

τεστ σχηματισμού επικαθίσεων ..... scale precipitation test

## **Υ**

υδροβολή ..... water jetting

υπόγειος υδροφορέας ..... aquifer

## **Φ**

φρέαρ ..... well, oil well

φρέαρ υψηλής θερμοκρασίας - υψηλής πίεσης ..... HT/HP well

## **X**

χηλική ένωση ..... chelate compound



## Ενδεικτικά αριθμητικά δεδομένα από πραγματικές εφαρμογές χημικών αναστολέων (*squeeze treatments*)

Τα στοιχεία που απαρτίζουν τους κάτω πίνακες αφορούν μόνο επιβεβαιωμένα δεδομένα από εφαρμογές αναστολέων σε γεωτρήσεις διαφόρων τύπων και παραγωγικότητων, όπως συγκεντρωτικά καταγράφονται από τη μελέτη των Kan, Dai & Tomson<sup>[36]</sup>. Τα κενά κελιά δηλώνουν έλλειψη σαφών δεδομένων που να είναι δημοσιευμένα στο ευρύ κοινό.

| #  | Περιοχή        | Είδος γεώτρησης | Αναστολέας                           | Παροχή νερού (m <sup>3</sup> /d) | Θερμοκρασία Πυθμένα γεώτρησης (°C) | Συγκέντρωση Ca (mg/L) |
|----|----------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 1  | Σ. Αραβία      | Κάθετη          | Phosphonate                          | 1526                             | 88                                 | 4000                  |
| 2  | Β. Θάλασσα     | Κάθετη          | Phosphonate                          | 3498                             | -                                  | -                     |
| 3  | Β. Θάλασσα     | Οριζόντια       | Phosphonate                          | -                                | 90                                 | 3000                  |
| 4  | Β. Θάλασσα     | -               | Phosphonate                          | -                                | 130                                | 3400                  |
| 5  | Β. Θάλασσα     | Υποθαλάσσια     | Phosphonate                          | 497                              | 127                                | 21900                 |
| 6  | Κόλπος Μεξικού | Οριζόντια       | Phosphonate                          | 394                              | 90                                 | 1616                  |
| 7  | Β. Θάλασσα     | Κάθετη          | Polyacrylate                         | 1599                             | -                                  | -                     |
| 8  | Β. Θάλασσα     | Υποθαλάσσια     | Phosphorus, amine-containing polymer | 1602                             | 127                                | 21900                 |
| 9  | Β. Θάλασσα     | Οριζόντια       | Polyaspartate                        | -                                | 85                                 | 1000                  |
| 10 | Αγκόλα         | Υποθαλάσσια     | Phosphonate                          | 513                              | -                                  | 1645                  |
| 11 | Β. Θάλασσα     | Οριζόντια       | P end cap polymer                    | -                                | 85                                 | 1000                  |
| 12 | Β. Θάλασσα     | Υποθαλάσσια     | P end cap polymer                    | 667                              | 98                                 | 400                   |
| 13 | Β. Θάλασσα     | -               | Acrylate/ amine copolymer            | 790                              | -                                  | 400                   |
| 14 | Σ. Αραβία      | Κάθετη          | Phosphonate                          | 239                              | 71                                 | 717                   |
| 15 | Β. Θάλασσα     | Οριζόντια       | Phosphonate                          | -                                | 90                                 | 3000                  |
| 16 | Β. Θάλασσα     | Οριζόντια       | P end cap polymer                    | -                                | 85                                 | -                     |
| 17 | Β. Θάλασσα     | Οριζόντια       | P end cap polymer                    | 2083                             | 98                                 | -                     |

| #  | Κύριο Πρόβλημα                                     | Συνολική μάζα αναστολέα (kg) | Διάρκεια ζωής αναστολέα (d) | Ελάχιστη συγκέντρωση αναστολέα (mg/L) |
|----|--|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1  | Ασβεσίτης  | 12206                        | 2300                        | 1                                     |
| 2  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 11950                        | 175                         | 5                                     |
| 3  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 6715                         | -                           | 2                                     |
| 4  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 3180                         | -                           | -                                     |
| 5  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 22650                        | 210                         | 1-3                                   |
| 6  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 16650                        | 210                         | 2                                     |
| 7  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 2100                         | 275                         | 5                                     |
| 8  | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 26775                        | 230                         | 1-3                                   |
| 9  | Θαλασσινό νερό (ιόντα) και πηλός                   | 16000                        | -                           | 1                                     |
| 10 | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 8052                         | 651                         | 2,5                                   |
| 11 | Θαλασσινό νερό (ιόντα) και πηλός                   | 16000                        | -                           | 24                                    |
| 12 | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 11000                        | 240                         | -                                     |
| 13 | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 15000                        | 145                         | 5                                     |
| 14 | Ασβεσίτης  | 20366                        | 730                         | -                                     |
| 15 | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 5757                         | -                           | 2                                     |
| 16 | Θαλασσινό νερό (ιόντα) και χαμηλή πίεση ταμειυτήρα | 12740                        | -                           | 2,5                                   |
| 17 | Θαλασσινό νερό (ιόντα)                             | 37960                        | 240                         | 5                                     |