

## Research Paper

# Laboratory investigation of using a ternary polymer of itaconic acid-sodium polystyrene sulfonate-acrylamide as an inhibitor for calcium carbonate scaling in formation water

Abdolreza Dabiri<sup>1\*</sup>, Mohammad Afkhami Karaei<sup>2</sup>

1. Department of Petroleum Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

2. Department of Petroleum Engineering, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Firoozabad, Iran

Received:2023/12/31

Revised:2024/01/15

Accepted:2024/01/24

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32913.2023](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32913.2023)

### Keywords:

Formation water flooding, calcium carbonate deposition, inhibition performance coefficient, calcite crystal.

### Abstract

**Introduction:** Water flooding is one of the methods of enhanced oil recovery in which formation water is injected into the oil reservoir. Calcium carbonate deposition is one of the challenges in the field of water flooding and oil production. It leads to a reduction in oil production due to deposition on reservoir rocks and the path of oil movement.

**Methods:** The use of chemical additives, especially hydrophilic polymers, has been widely studied to prevent calcium carbonate deposition. In this study, a ternary hydrophilic polymer was used to investigate the inhibitory effect on calcium carbonate scale in the formation water of an Iranian oil reservoir. The optimal concentration of this polymer, considering its inhibitory performance coefficient in formation water, was determined to be 800 milligrams per liter based on the calcium ion concentration. This optimal concentration was then used for subsequent experiments. Temperature studies on the inhibitory performance of this polymer showed that at reservoir temperature (75 degrees Celsius), 800 milligrams/lit of this ternary polymer demonstrated good performance. Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD) were used to study the physical mechanisms involved in preventing calcium carbonate deposition.

**Findings:** SEM results showed that calcium carbonate crystals, in the form of stable calcite with a regular uniform structure before the presence of the inhibitor, became heterogeneous and smaller in size after adding the polymer, disrupting their structure. On the other hand, XRD analysis indicated that adding this ternary polymer could significantly inhibit the growth of calcium carbonate crystals and prevent the transformation of vaterite into calcite. Additionally, aragonite crystals are dispersed in the water and washed away by the water flow.

**Citation:** Abdolreza Dabiri, Mohammad Afkhami Karaei, Laboratory investigation of using a ternary polymer of itaconic acid-sodium polystyrene sulfonate-acrylamide as an inhibitor for calcium carbonate scaling in formation water, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (51): 89-101.

\*Corresponding author: Abdolreza Dabiri

Address: Department of Petroleum Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

Tell: +989171262271

Email: dabiri211@gmail.com

## Extended Abstract

### Introduction

Deposit formation is a critical issue in the oil industry, restricting oil production by causing issues in wells and pipelines, leading to increased energy consumption and safety concerns. Most oil fields are now experiencing a decline in production due to continuous exploitation and pressure drop. To sustain oil production, energy and reservoir pressure preservation is essential, often achieved by injecting water into the reservoir [1,2].

Environmental considerations and limited surface water availability drive the injection of formation water, containing ions like  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2^-$ , and  $\text{SO}_2^-$ . The chemical reactions between these ions and the formation fluid result in ion accumulation and deposit formation in reservoirs and facilities [3,4]. In the oil industry, carbonate deposits, especially calcium carbonate, pose significant challenges. Developing inhibitors resistant to temperature and salinity is crucial. Chemical additives, particularly polymeric inhibitors with polar groups, have proven effective. Sulfonate groups, known for water affinity, disperse ions like  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ . Terpolymer inhibitors, especially those with sulfonic acid and ester groups, exhibit superior inhibitory effects compared to homopolymers. Their performance, evaluated under variable conditions, shows high inhibitory rates against calcium carbonate deposition [4-20]. This study focuses on a terpolymer synthesized with itaconic acid, sodium p-styrene sulfonate, acrylamide, and ammonium persulfate. The terpolymer, environmentally friendly and lacking phosphate affinity, was tested for its inhibition against calcium carbonate deposition in formation water. The terpolymer demonstrates excellent temperature resistance, thermal stability, and high efficiency, making it suitable for deployment in oil fields.

### Materials and methods

The specifications of itaconic acid, sodium pstyrene sulfonate, and acrylamide, which were used for the synthesis of the triple polymer, are listed in Table 1. Also, a formation water sample was prepared from one of the oil reservoirs in southern Iran, and the results of its geochemical analysis are shown in Table 2.

### Findings and Discussion

Various concentrations of IA-AM-SSS polymer (ranging from 50 to 1000 mg/L) were tested to determine the optimal concentration for inhibition performance. Figure 2 illustrates the impact of concentration on inhibition performance at reservoir temperature (75°C). Initially, the inhibition performance increases with concentration, reaching its peak (96.87%) at 800 mg/L, beyond which it decreases. The carboxylic acid, sulfonate, and amide groups in the polymer exhibit synergistic inhibition effects, effectively sequestering and dispersing calcium ions. Considering the varying temperatures in the reservoir during water injection, the influence of temperature on inhibition performance was investigated. The inhibition performance of the optimized polymer concentration was measured at temperatures ranging from 30 to 80°C. As shown in Figure 3, inhibition performance increases from 30 to 75°C but decreases from 75 to 90°C. At the reported reservoir temperature of 75°C, the inhibition efficiency is 96.87%.

IA-AM-SSS ternary polymer, a 3-part polymer, comprises branches with carboxylic acid, sulfonic acid, and amide groups, all negatively charged and hydrophilic. The carboxylic acid groups effectively bind to positively charged active points on calcium carbonate crystal surfaces, altering their chemical charge and inducing a repulsive force, leading to the creation of a porous structure. Sulfonic acid groups enhance the dispersibility and solubility of calcium carbonate sediment. Amide groups exhibit a strong ability to absorb and chelate calcium ions, preventing calcium carbonate precipitation. The synergy of these three functional groups disrupts nucleation and growth, causing irregular crystal shapes. The ternary polymer transforms stable calcite into

unstable vaterite, resulting in porous and loosely structured calcium carbonate crystals.

### Conclusion

This study utilized a phosphate-free terpolymer containing carboxylic acid, sulfonate, and amide groups to investigate its efficacy in calcium carbonate scale inhibition. The optimal concentration for this terpolymer, determined by the inhibition performance for calcium ions, was found to be 800 mg/L. At reservoir temperature (75°C), the inhibition performance reached 96.87%. Temperature variations significantly impacted inhibition performance, with a decrease observed at temperatures exceeding the reservoir temperature. SEM and XRD analyses demonstrated that IA-AM-SSS alters the morphology of calcium carbonate crystals, destabilizing and weakening them for easy removal by water flow.

### Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

### Funding

No funding.

### Authors' contributions

Design experiments and perform: Abdolreza Dabiri

Results and Data analysis: Abdolreza Dabiri, Mohammad Afkhami Karaei

Supervision and final writing: Abdolreza Dabiri, Mohammad Afkhami Karaei

### Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی آزمایشگاهی استفاده از پلیمر سه گانه‌ی اسید آیتاکونیک-سدیم پی استایرن سولفونات-آکريل آميد به عنوان بازدارنده‌ی رسوب کربنات کلسیم در آب سازند

عبدالرضا دبیری<sup>۱\*</sup>، محمد افخمی کرای<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی نفت، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

۲. گروه مهندسی نفت، واحد فیروزآباد، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران

## چکیده

**مقدمه:** سیلابزنی آب سازند یکی از روش‌های ازدیاد برداشت نفت است که در آن آب سازند به درون مخزن نفتی تزریق می‌شود. رسوب کربنات کلسیم یکی از مشکلات در زمینه سیلابزنی آب سازند و تولید نفت است که بدلیل رسوب روی سنگ مخزن و مسیر حرکت نفت، باعث کاهش تولید نفت می‌شود. استفاده از افزودنی‌های شیمیایی، مخصوصاً پلیمرهای آبدوست، برای جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است.

**روش:** در این تحقیق از یک پلیمر سه گانه‌ی اسید آیتاکونیک-سدیم پی استایرن سولفونات-آکريل آميد آبدوست برای بررسی میزان بازدارندگی رسوب کربنات کلسیم در آب سازند یکی از مخازن نفتی ایران استفاده شده است. غلظت بهینه این پلیمر با توجه به ضریب عملکرد بازدارندگی در آب سازند، براساس غلظت یون کلسیم، ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر تعیین شد و در ادامه برای انجام آزمایشات بعدی، این غلظت بهینه بکار برده شد. بررسی دمایی در میزان بازدارندگی این پلیمر نشان داد که در دمای مخزن (۷۵ درجه سانتی گراد) ۸۰۰ میلی گرم از این پلیمر سه گانه، عملکرد خوبی را از خود نشان می‌دهد. همچنین برای مطالعه‌ی مکانیسم‌های فیزیکی دخیل در جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز پراش اشعه X استفاده شد.

**یافته‌ها:** نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که بلورهای کربنات کلسیم، پایدارترین حالت کلسیت با ساختار منظم یکنواخت قبل از حضور بازدارنده بودند که پس از افزودن پلیمر، کریستال‌های کربنات کلسیم، از نظر اندازه ناهمگون و کوچک شدند و ساختار آن‌ها به شدت بهم ریخت. از طرف دیگر، تجزیه و تحلیل پراش اشعه X نشان داد که افزودن این پلیمر سه گانه به طور قابل ملاحظه‌ای می‌تواند از رشد کریستال‌های کربنات کلسیم ممانعت و از تبدیل واتریت به کلسیت جلوگیری کند. از طرف دیگر کریستال‌های آراگونیت در آب پراکنده و توسط جریان آب شسته می‌شوند.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان دادند که پلیمر سه گانه‌ی اسید آیتاکونیک-سدیم پی استایرن سولفونات-آکريل آميد اثر قابل توجهی بر رشد و مورفولوژی کریستال کربنات کلسیم داشت و کربنات کلسیم را از کریستال کلسیت پایدار به واتریت ناپایدار تغییر می‌دهد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۰

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۱۰/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۴

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.32913.2023](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.32913.2023)

## واژه‌های کلیدی:

سیلابزنی آب سازند، رسوب کربنات کلسیم، ضریب عملکرد بازدارندگی، کریستال کلسیت.

\* نویسنده مسئول: عبدالرضا دبیری

نشانی: گروه مهندسی نفت، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تلفن: ۰۹۱۷۱۲۶۲۲۷۱

پست الکترونیکی: [dabiri211@gmail.com](mailto:dabiri211@gmail.com)

## مقدمه

تشکیل رسوب در صنعت نفت به یکی از مسائل کلیدی که تولید نفت را محدود می کند تبدیل شده است. تشکیل رسوب در چاه های نفت و خطوط لوله منجر به افزایش مصرف انرژی و حتی مشکلات ایمنی جدی می شود (۲۰). با بهره برداری پیوسته از مخازن نفتی، اکثر میادین نفتی اکنون به مرحله کاهش تولید در اثر افت فشار رسیده اند. بنابراین برای حفظ تولید نفت بایستی انرژی و فشار مخزن حفظ شود که این مهم با تزریق آب به مخزن، به عنوان یکی از روش های مرسوم ازدیاد برداشت نفت، انجام می شود. بنابر ملاحظات زیست محیطی و کمبود آب های سطحی، آب سازند یا پساب میدان نفتی که همراه با نفت به سطح زمین رسیده و در تاسیسات بهره برداری از نفت جدا شده، به مخزن نفت تزریق می شود. آب سازند مخزن نفتی حاوی مقدار قابل توجهی یون های شامل  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $HCO_3^-$ ،  $CO_3^{2-}$  و  $SO_4^{2-}$  است و هنگامی که یون های موجود در آب تزریق شده با یون های سیال سازند ناسازگار باشند به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی و ناسازگاری شیمیایی با یکدیگر واکنش می دهند، که باعث تجمع یون ها و تشکیل رسوب در مخزن، تجهیزات حمل و نقل، خطوط لوله و سایر مکان ها می شود. در میدان نفتی به دلیل تغییر pH، دما و فشار، تعادل اولیه بین آب سازند و مخزن از بین می رود به طوری که نمک معدنی محلول در آب شروع به رسوب کرده و رسوب تولید می کند. در این میان، برهمکنش آب سازند و مخزن نیز تشکیل رسوب را تسریع می کند. در صنعت نفت، معمولاً رسوبات کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، کربنات منیزیم و سولفات باریت باعث ایجاد مشکل می شوند، اما کربنات کلسیم رایج ترین آنهاست (۴۳). به عنوان مثال، در چاه NSZ-2 در یکی از میادین نفتی ایران و در چاه FAB-2 در جنوب مجارستان پدیده رسوب جدی کربنات کلسیم وجود دارد (۵و۶). بنابراین، توسعه بازدارنده های جدید با مقاومت بالا در برابر دما و نمک و همچنین کارایی خوب، در صنعت نفت ضروری است. در حال حاضر، یکی از موثرترین روش هایی که برای به تاخیر انداختن یا جلوگیری از رسوب گذاری بکار می رود، استفاده از افزودنی های شیمیایی به عنوان بازدارنده رسوب است (۴-۷). بازدارنده های پلیمری به دلیل داشتن گروه های قطبی، اثر قوی بر روی کاتیون های رسوب ساز دارند (۸و۹). با معرفی انواع گروه های عاملی مانند اسید سولفونیک، اسید فسفونیک و گروه های استر در مولکول پلیمر، (۱۰و۱۱) کارایی بازدارندگی پلیمرهای سه گانه در جلوگیری از تشکیل رسوب به وضوح افزایش یافته است (۱۱). پلیمرهای سه گانه، نوع خاصی از پلیمرها هستند که از سه واحد مونومر متمایز تشکیل شده و ویژگی ها و کاربردهای منحصر به فردی در علم مواد ارائه می دهند. گروه سولفونات با خاصیت آب دوستی و پراکندگی، برای پراکندگی  $Ca^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $Ba^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  مناسب است (۱۲و۱۳). از طرف دیگر مطالعات متعددی نشان داده است که پلیمرهای سه گانه سنتز شده در مقایسه با پلیمرهای یگانه، اثرات بازدارندگی بهتری از خود ارائه می دهند (۱۴و۱۵). همچنین عملکرد پلیمرهای سه گانه در شرایط متغیر غلظت، دما و pH محلول مورد ارزیابی قرار گرفته و مشاهده شده

است که آنها نرخ های بازدارندگی بالایی در برابر رسوب کربنات کلسیم دارند (۱۶-۲۰). بطور مثال، پلیمر سه گانه‌ی پلی (اسید اکریلیک): ۲-کریلامیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید: تی-بوتیل آکریل آمید) در غلظت بهینه‌ی خود، دارای راندمان بازدارندگی ۷۱/۲ درصد در جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم در آب دریای شبیه سازی شده، داشته است (۲۱). در یک مطالعه دیگر، میزان باز دارندگی پلیمر سه گانه‌ی اسید اکریلیک- آلایل پلی اتوکسی سولفات آمونیوم- اسید فسفونیک در جلوگیری از رسوب کربنات کلسیم در آب شبیه سازی شده با یون  $Ca^{2+}$  را ۹۲/۶ درصد گزارش داده است (۲۲). همچنین پلیمر سه گانه‌ی اسید ایتاکونیک-اسید مالئیک- هیپوفسفیت سدیم برای تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفت و نشان داد که دارای عملکرد بازدارندگی ۹۴/۳ درصد کربنات کلسیم را دارا است (۲۳). حتی عملکرد بازدارندگی رسوب کربنات کلسیم در آب شبیه سازی شده، داری یون های  $HCO_3^-$  و  $Ca^{2+}$ ، با استفاده از پلیمر سه گانه‌ی اپوکسی سوکسینیک اسید-اسید اکریلیک-مالئیک اسید اتانول آمین به ۱۰۰ درصد رسیده است (۲۴).

در این مطالعه، از یک پلیمر سه گانه‌ی اسید ایتاکونیک-سدیم پی استایرن سولفونات-آکریل آمید (IA-AM-SSS) استفاده شد تا بازدارندگی آن در برابر رسوب کربنات کلسیم بررسی شود. از اسید ایتاکونیک (IA)، سدیم پی استایرن سولفونات (SSS) ۲، آکریل آمید (AM) ۳ و آمونیوم پرسولفات<sup>۴</sup> برای سنتز پلیمر سه گانه استفاده شد. این پلیمر سه گانه با گروه های کربوکسیلیک اسید، سولفونیک اسید، آمید و بدون هیچ گونه فسفر دوستدار محیط زیست محسوب می شود. آزمایش بازدارندگی رسوب در حالت استاتیک بر روی آب سازند انجام شد. در صورتی که در تحقیقات گذشته بازدارندگی در آب شبیه سازی شده فقط با یون های  $Ca^{2+}$  انجام گرفته است. این تر-پلیمر بازدارنده دارای مقاومت دمایی عالی، پایداری حرارتی و کارایی بسیار بالا در آب سازندی است و برای استفاده در میدان نفتی مناسب است.

## مواد و روش ها

### ۱- مواد

مشخصات اسید ایتاکونیک، سدیم پی استایرن سولفونات و آکریل آمید که برای سنتز پلیمر سه گانه استفاده شدند در جدول ۱ آمده است. همچنین نمونه آب سازند از یکی از مخازن نفت جنوب ایران تهیه شد که نتایج تجزیه ژئوشیمیایی آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

<sup>1</sup>-Itaconic Acid

<sup>2</sup>-Sodium p-Styrene Sulfonate

<sup>3</sup>-Acrylamide

<sup>4</sup>-Ammonium Persulfate

جدول ۱- مشخصات مواد استفاده شده در سنتز پلیمر

	اسید آیتاکونیک (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	سدیم پی استایرن سولفونات (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>3</sub> S)	آکریل آمید (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO)	آمونیم پرسولفات (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
وزن ملکولی (g/mol)	130.1	206.19	71.079	228.18
چگالی <sup>۳</sup> g/cm <sup>۳</sup>	1.573	1.043	1.322	1.98

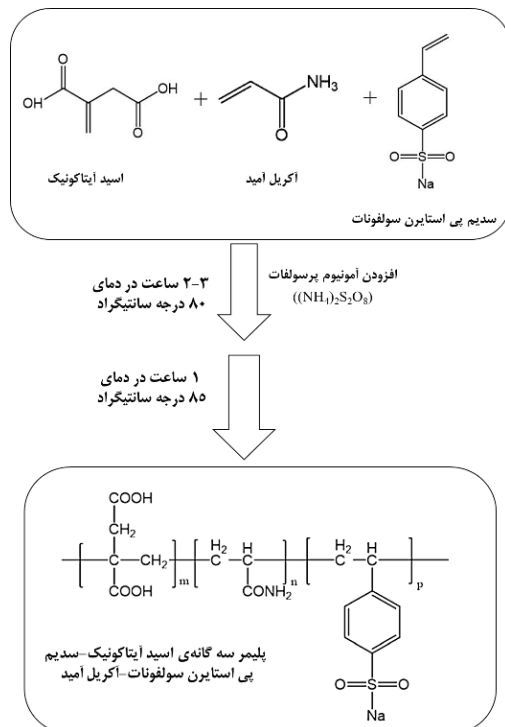
جدول ۲- تجزیه ژئوشیمیایی آب سازند

یون	غلظت
Na <sup>+</sup>	10316
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4743
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7524
Cl <sup>-</sup>	44833
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2721
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1264
K <sup>+</sup>	1936
Br <sup>-</sup>	0
pH	7.89

آزمایش بازدارندگی رسوب در حالت استاتیک، با استفاده از روش

### ۲- سنتز پلیمر IA-AM-SSS

در این مطالعه، پلیمر سه گانه‌ی IA-AM-SSS، دارای بار منفی و سازگار با محیط زیست، برای انجام آزمایشات استفاده شد. یک فلاسک ته گرد سه گردنه، مجهز به دماسنج، همزن مغناطیسی و واحد رفلکس با اتمسفر نیتروژن، برای سنتز این پلیمر استفاده شد. این پلیمر از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در یک محیط آبی با استفاده از پرسولفات آمونیم به عنوان آغازگر تولید شد. در ابتدا، سدیم پی استایرن سولفونات و مقدار مشخصی از آب دیونیزه شده در یک نسبت از پیش تعیین شده با هم ترکیب شدند، تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شدند و حل شدند. متعاقباً، اسید آیتاکونیک به محلول اضافه شد و به دنبال آن آکریل آمید محلول در آب دیونیزه شده به فلاسک تحت هم زدن مداوم اضافه شد. سپس دما به سرعت به ۸۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و در این سطح حفظ شد، در حالی که محلول آبی پرسولفات آمونیم به صورت قطره‌ای با سرعت ثابت در مدت ۲ ساعت اضافه شد. دمای واکنش متعاقباً به ۸۵ درجه سانتیگراد افزایش یافت و واکنش به مدت ۱ ساعت ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، پلیمر سه گانه‌ی زرد رنگ به دست آمد، خنک و وزن شد. برای حذف هر گونه مونومر واکنش نداده در معرض غشای دیالیز قرار گرفت. سپس محصول پلیمری خالص شده از طریق خشک کردن انجمادی به مدت ۴۸ ساعت به دست آمد. روش سنتز کوپلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است (۲۵).

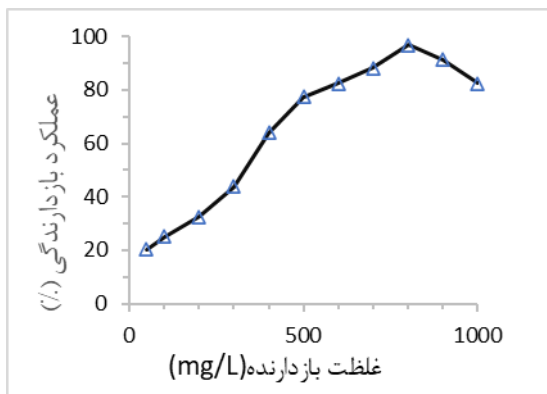


تیتراسیون اتیلن دی آمین تترا استیک اسید<sup>۱</sup> (EDTA) (ساخت شرکت مرک، با چگالی ۰/۸۶۰ گرم بر سانتی متر مکعب در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و جرم ملکولی ۲۹۲/۲۴ گرم بر مول) انجام شد. فرآیند آزمایشی به شرح زیر است: مقدار مشخصی از پلیمر سه گانه‌ی IA-AM-SSS به محلول حاصل اضافه شد. سپس محلول تهیه شده در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد در حمام آب با دمای ثابت و به

### ۳-آزمایش بازدارندگی رسوب در حالت ایستا

<sup>1</sup> Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid

برای تعیین غلظت بهینه بر میزان بازدارندگی، غلظت های متفاوتی بین ۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از پلیمر در آب سازند ساخته شد و برای هر محلول مقدار عملکرد بازدارندگی اندازه گیری شد. شکل ۲ تاثیر میزان غلظت بر عملکرد بازدارندگی را در دمای مخزن (۷۵ درجه سانتی گراد) نشان می دهد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود در ابتدا با افزایش غلظت عملکرد افزایش می یابد و بالاترین مقدار عملکرد بازدارندگی (۹۶/۸۷ درصد) مربوط به غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر از پلیمر می باشد و بعد از این غلظت عملکرد بازدارندگی شروع به کاهش می کند. می توان نتیجه گرفت که گروه کربوکسیلیک اسید، گروه سولفونات و گروه آمید اثر هم افزایی در بازدارندگی دارند (۲۶ و ۲۷) و به خوبی می توانند یون های کلسیم را معلق و پراکنده نگه دارند (۲۸-۳۰). از این رو در ادامه آزمایشات غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه استفاده می شود. با در نظر گرفتن داده های جدول ۲ و اینکه پلیمر دارای بار منفی است، به علت میزان شوری بالا و غلظت زیاد یون های مثبت موجود در آب سازند، غلظت بهینه پلیمر در مقایسه با تحقیقات قبلی افزایش یافته است. چون مقدار زیادی از یون های مثبت  $Na^+$ ,  $K^+$  و  $Mg^{2+}$  جذب بار منفی پلیمر شده و غلظت بهینه را افزایش می دهند. در تحقیقات گذشته آب شبیه سازی شده بکار برده شده و فقط غلظت محدود یون  $Ca^{2+}$  در آب های شبیه سازی شده استفاده شده است (۱۴-۳۰).



شکل ۲- عملکرد بازدارندگی پلیمر سه گانه در غلظت های مختلف

## ۲- تاثیر دما بر عملکرد بازدارندگی

با توجه به اینکه در تزریق آب سازند به مخزن نفتی دمای آب سازند در طول مسیر تزریق متفاوت است، بررسی تاثیر دما بر روی ضریب عملکرد بازدارندگی ضروری است. برای بررسی تاثیر دما بر میزان بازدارندگی پلیمر سه گانه‌ی IA-AM-SSS، محلولی با غلظت بهینه پلیمر و آب سازند ساخته شد و در دماهای ۳۰ تا ۸۰ درجه

مدت ۱۰ ساعت نگهداری و سپس آن را تا دمای اتاق خنک کرده و با کاغذ صافی کمی فیلتر شد. غلظت  $Ca^{2+}$  در محلول فیلتر شده با محلول استاندارد EDTA (۰/۰۱ مولار) تیترا شد. در نهایت راندمان بازدارندگی به صورت زیر محاسبه شد (۲۶):

$$\eta = \frac{C_2 - C_1}{C_0 - C_1} \times 100$$

که،  $\eta$  راندمان بازدارندگی رسوب است،  $C_0$  غلظت جرمی اولیه  $Ca^{2+}$  در نمونه آب سازند بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $C_1$  غلظت جرمی  $Ca^{2+}$  است بدون نمونه پس از آزمایش بر حسب میلی گرم بر لیتر و  $C_2$  غلظت جرمی  $Ca^{2+}$  بر حسب میلی گرم بر لیتر است که با افزودن بازدارنده رسوب به نمونه پس از آزمایش اندازه گیری شدند. همچنین تاثیر عوامل مختلفی از جمله غلظت و دما بر بازدارندگی این پلیمر سه گانه بررسی شد.

## ۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>

از پلیمر IA-AM-SSS به میزان ۰ و ۸۰۰ میلی گرم در لیتر، به آب سازند اضافه شد، غلظت های  $Ca^{2+}$  و  $HCO_3^-$  به ترتیب ۱۱۵۲۴ و ۷۲۱ میلی گرم در لیتر بود. دما به مدت ۱۰ ساعت در ۷۵ درجه سانتیگراد حفظ و محلول توسط کاغذ صافی فیلتر شد و رسوب کربنات کلسیم پس از فیلتراسیون خشک و سپس از میکروسکوپ الکترونی روبشی SU8010 (هیتاچی، ژاپن) در ولتاژ ۱۵ کیلو ولت، به منظور تعیین کریستال های رسوب کربنات کلسیم استفاده شد.

## ۵- پراش اشعه X<sup>۲</sup>

۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر از پلیمر سه گانه‌ی IA-AM-SSS به آب سازند اضافه شد. غلظت های  $Ca^{2+}$  و  $HCO_3^-$  به ترتیب ۱۱۵۲۴ و ۷۲۱ میلی گرم در لیتر بود. دما در  $75^\circ C$  به مدت ۱۰ ساعت حفظ شد. پیکربندی بلورهای کربنات کلسیم توسط پراش اشعه X مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق، از دستگاه Bruker D8 (آلمان) به منظور تعیین کریستال های کربنات استفاده شده است. از سرعت اسکن ۱ درجه بر دقیقه و در زاویه ۱۵ الی ۷۰ درجه در ۴۰ کیلو ولت بر ۴۰ میلی آمپر استفاده شده است.

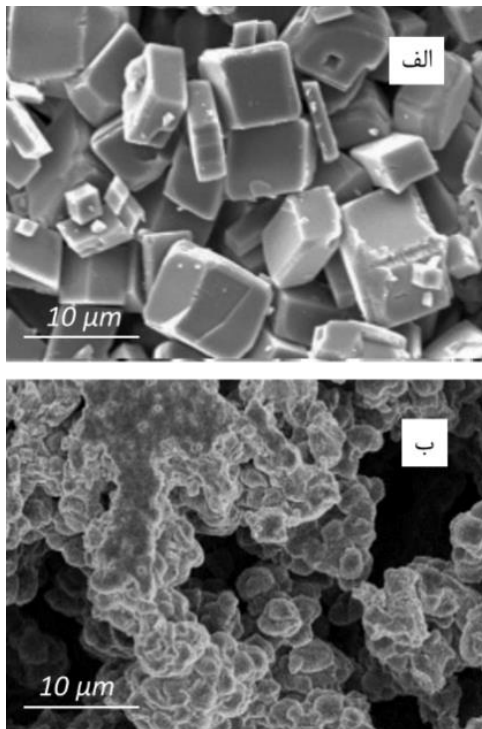
## بحث و تحلیل نتایج

### ۱- تاثیر غلظت پلیمر سه گانه‌ی IA-AM-SSS بر بازدارندگی

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>2</sup> X-ray Diffraction

نتیجه، اندازه متوسط بلورهای کربنات کلسیم کاهش می‌یابد، ساختار سست و به راحتی توسط آب شسته می‌شود (۲۶ و ۳۱).



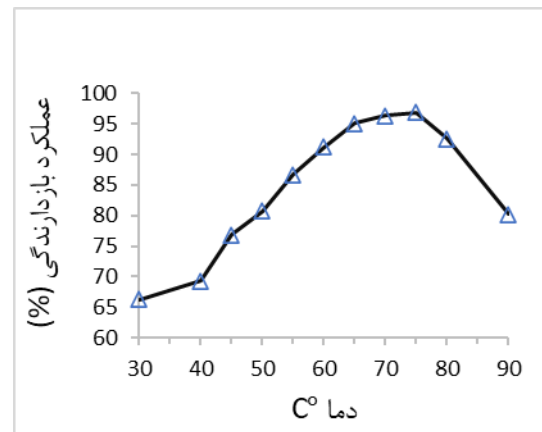
شکل ۴- کریستال های کلسیت، بدون بازدارنده (الف). در حضور بازدارنده (ب)

#### ۴- آنالیز پراش اشعه X

برای شناسایی فازهای کریستالی و مکانیسم بازدارندگی، کریستال های کربنات کلسیم با پراش اشعه X مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ طیف آنالیز پراش اشعه X بلورهای کربنات کلسیم را در حضور و عدم حضور پلیمر نشان می‌دهد. کریستال های کربنات کلسیم می‌توانند حاوی سه ساختار پلی مورفیک، مانند کلسیت، آراگونیت و واتریت باشند. کلسیت از نظر ترمودینامیکی پایدارترین ساختار و واتریت کمترین پایداری را در بین این سه ساختار دارا هستند (۳۲).

ساختارهای کریستالی معمولاً دارای چندین پیک های پراش مختلف و مشخص، متناظر با زاویه های پراش ( $2\theta$ ) مختلف هستند (۳۳). بر اساس شکل ۵ الف، پیک های مختلف در  $2\theta$  های  $23/02$ ،  $29/43$ ،  $31/32$ ،  $36/02$ ،  $39/25$ ،  $39/36$ ،  $43/22$ ،  $47/50$ ،  $48/55$  و  $57/42$  درجه مربوط به کلسیت، و پیک هایی که در  $2\theta$  های  $26/10$ ،  $27/24$

سانتی گراد، میزان بازدارندگی اندازه گیری شد. شکل ۳ میزان بازدارندگی پلیمر سه گانه IA-AM-SSS در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد با افزایش دما از  $30$  تا  $75$  درجه سانتی گراد، عملکرد بازدارندگی افزایش و از دمای  $75$  تا  $90$  درجه سانتی گراد به کاهش یافت. با توجه به دمای مخزن نفتی مورد نظر که  $75$  درجه سانتی گراد گزارش شده است، میزان بازدارندگی در این دما برابر با  $96/87$  درصد می‌باشد.

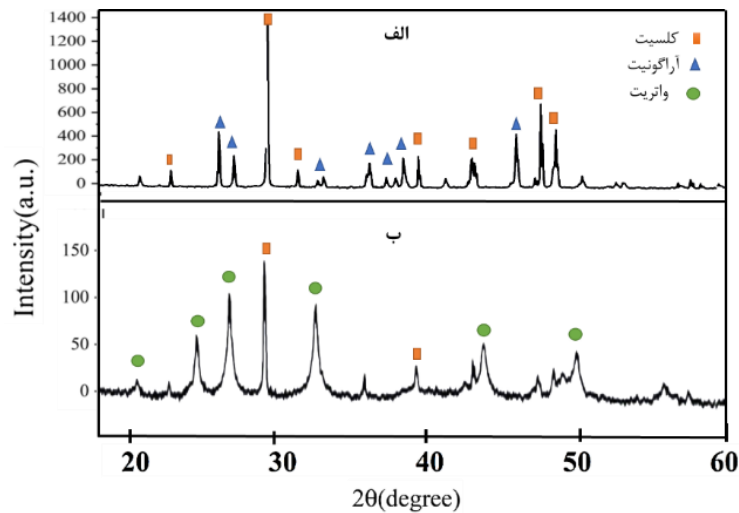


شکل ۳- عملکرد بازدارندگی پلیمر سه گانه در دماهای مختلف

#### ۳- بررسی میکروسکوپی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

همانطور که در شکل ۴ (الف، ب) مشاهده می‌شود، بلورهای کربنات کلسیم، پایدارترین حالت کلسیت با ساختار منظم و شکل کریستالی یکنواخت قبل از حضور بازدارنده ی رسوب بودند. پس از افزودن پلیمر بازدارنده و بعد از  $10$  ساعت، شکل بلورهای کربنات کلسیم تغییر کرده است. کریستال های کربنات کلسیم، کروی شکل و از نظر اندازه ناهمگون و کوچک شدند و مورفولوژی آنها به شدت بهم ریخت. در این زمان، شکل کریستال های کربنات کلسیم، ساختار منظم و شکل کریستالی یکنواخت خود را از دست داده و کروی شده اند. آرایش نامنظم تر، ساختار بسیار سست با حفره های زیاد و اندازه متوسط ذرات  $2$  تا  $7$  میکرومتر شده که به راحتی توسط تلاطم آب مختل شده و در محلول معلق می‌شود و شسته می‌شود (شکل ۴ ب). نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که پلیمر سه گانه IA-AM-SSS با تغییر مورفولوژی کریستال های کربنات کلسیم منجر به رشد نامنظم بلورهای کربنات کلسیم می‌شود. در





شکل ۵- الگوهای پراش اشعه X، بدون بازدارنده (الف). در حضور بازدارنده (ب)

تغییر داده و نیروی دافعه بین هسته‌ها ایجاد کند. در نتیجه، سطح بلورهای کربنات کلسیم را تخریب و ساختاری متخلخل ایجاد می‌کند و شکل ساختاری سطح بلورهای کربنات کلسیم را تغییر می‌دهد. از طرف دیگر گروه سولفونیک اسید قابلیت پخش و حلالیت رسوب کربنات کلسیم را بهبود می‌بخشد (۳۹ و ۴۰). همچنین گروه آمید دارای قابلیت جذب و کلاته کردن خوبی نسبت به یون کلسیم دارد و این منجر به عدم تشکیل رسوب کربنات کلسیم می‌شود (۳۰). این ۳ گروه همچنین در هسته‌زایی و رشد بلورهای کربنات کلسیم دخالت و آن را نامنظم می‌کنند. اثر هم‌افزایی این سه گروه عاملی در این پلیمر سه‌گانه، باعث تداخل در رشد بلورهای کربنات کلسیم می‌شوند و بلورهای کربنات کلسیم را از کلسیت پایدار به واتریت ناپایدار تبدیل می‌کنند. در نهایت یکپارچگی فرآیند رشد بلورهای کربنات کلسیم از بین می‌رود و عیوب کریستالی افزایش می‌یابد و در نتیجه ساختاری متخلخل و سست از بلورهای کربنات کلسیم ایجاد می‌شود.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق از یک پلیمر سه‌گانه‌ی اسید آیتاکونیک-سدیم پی استایرن سولفونات-آکریل آمید بدون فسفر حاوی گروه کربوکسیلیک اسید، گروه سولفونات و گروه آمید، برای بررسی خواص بازدارندگی رسوب کربنات کلسیم در آب‌سازندی استفاده شد. میزان غلظت بهینه‌ی این پلیمر سه‌گانه با توجه به ضریب عملکرد بازدارندگی برای یون کلسیم، ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بدست آمد. عملکرد بازدارندگی این نوع پلیمر در غلظت بهینه و دمای مخزن (۷۵ درجه سانتی‌گراد) برابر با ۹۶/۸۷ درصد اندازه‌گیری شد. کاهش و افزایش دما بروی عملکرد بازدارندگی موثر بود، بطوری که با کاهش و افزایش دما نسبت به دمای مخزن، ضریب عملکرد بازدارندگی کاهش داشت.

۳۳/۲۰، ۳۶/۱۳، ۴۱/۱۷، ۴۲/۷۹، ۴۵/۸۰، ۴۸/۴۰ و ۵۰/۲۶ درجه وجود دارند، مربوط به آراگونیت هستند. این نشان می‌دهد که کریستال‌های اولیه تشکیل شده در غیاب بازدارنده رسوب شامل کلسیت و آراگونیت است. بعد از افزودن بازدارنده رسوب، پیک‌های واتریت در  $\Theta$  ۲۰/۸۲، ۲۴/۸۱، ۲۶/۹۶، ۳۲/۶۵، ۴۳/۷۵ و ۴۹/۹۴ درجه در همراهی با کلسیت ظاهر می‌شوند. این نشان می‌دهد که کلسیت و واتریت، کریستال‌های اصلی تشکیل شده در حضور پلیمر سه‌گانه‌ی IA-AM-SSS هستند. مهمتر اینکه شدت پیک‌های پراش در ۲۹/۴۵ و ۴۶/۱۵ درجه، متناظر با رشد اصلی صفحات کریستالی کلسیت، بعد از افزودن بازدارنده کاهش یافته‌اند. این نشان‌دهنده‌ی این است که بازدارنده IA-AM-SSS به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای می‌تواند از رشد کریستال‌های کربنات کلسیم ممانعت و از تبدیل واتریت به کلسیت جلوگیری کند. از طرف دیگر چون کلسیت پایدارترین ساختار کریستالی را دارد، کریستال‌های آراگونیت در معرض پراکندگی در آب و شسته شدن قرار می‌گیرند (۳۴ و ۳۵).

### ۵- مکانیسم‌های بازدارنده‌ی رسوب

مولکول‌های پلیمر سه‌گانه‌ی IA-AM-SSS به‌عنوان یک پلیمر ۳ قسمتی، دارای ۳ شاخه، متشکل از گروه‌های کربوکسیلیک اسید، گروه‌های اسید سولفونیک و گروه‌های آمید هستند و این شاخه‌ها دارای بار منفی و آبدوست هستند. از طرف دیگر چون سطح بلورهای کربنات کلسیم دارای بار مثبت بوده، گروه‌های کربوکسیلیک اسید در پلیمر سه‌گانه به‌طور موثر به نقطه‌های فعال دارای بار مثبت، روی سطح بلورهای کلسیت متصل می‌شوند (۳۶-۳۸). این واکنش با رشد همزمان در داخل کریستال می‌تواند درجه‌ی بار شیمیایی سطح را

## تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز پراش اشعه X نشان دادند که پلیمر سه گانه‌ی اسید آیتاکونیک-سدیم پی استایرن سولفونات-آکریل آمید اثر قابل توجهی بر رشد و شکل ساختاری بلورهای کربنات کلسیم داشت و کربنات کلسیم را از بلورهای کلسیت پایدار به واتریت ناپایدار تغییر می‌دهد. در نتیجه سطح رسوبات کربنات کلسیم را ناپایدار و سست می‌کند تا براحتی توسط جریان آب شسته شود.

## ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

## حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

## مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: عبدالرضا دبیری  
تحلیل داده‌ها و نتایج: عبدالرضا دبیری، محمد افخمی کرایبی  
نگارش نهایی: عبدالرضا دبیری، محمد افخمی کرایبی

## References

- Li J, Zhou Y, Yao Q, Wang T, Zhang A, Chen Y, Wu W, Sun W. Preparation and evaluation of a polyether-based polycarboxylate as a kind of inhibitor for water systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017 Mar 15;56(10):2624-33. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04427>
- Liu X, Jungang L, Qianya Z, Jinlai F, Yingli L, Jingxin S. The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield. *Journal of petroleum Science and Engineering*. 2009 Jun 1;66(3-4):161-4. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.02.007>
- Olajire AA. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. *Journal of petroleum science and engineering*. 2015 Nov 1;135:723-37. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.011>
- Wang H, Zhou Y, Yao Q, Ma S, Wu W, Sun W. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance. *Desalination*. 2014 May 1;340:1-0. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.015>
- György Pátzay, F.H. Kármán, György Póta. Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary. *Geothermics*. 2003 Aug 1;32(4-6):627-38. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(03\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(03)00068-3)
- Amiri M, Moghadasi J, Jamialahmadi M, Shahri MP. The Study of Calcium Sulfate Scale Formation during Water Injection in Iranian Oil Fields at Different Pressures. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013 Apr;35(7):648-58. <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.509092>

- 7.Khan H, Malook K, Shah M. Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole–bimetallic oxide composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019 Mar 22;137(2):47680. <https://doi.org/10.1002/app.47680>
- 8.Liu F, Lu X, Yang W, Lu J, Zhong H, Chang X, Zhao C. Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system. *Desalination*. 2013 Mar 15;313:18-27. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.028>
- 9.Senthilmurugan B, Ghosh B, Sanker S. High performance maleic acid based oil well scale inhibitors—Development and comparative evaluation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011 May 25;17(3):415-20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.032>
- 10.Khormali A, Petrakov DG. Laboratory investigation of a new scale inhibitor for preventing calcium carbonate precipitation in oil reservoirs and production equipment. *Petroleum Science*. 2016 May;13:320-7. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0085-6>
- 11.Chaussemier M, Pourmohtasham E, Gelus D, Pécou N, Perrot H, Lédion J, Cheap-Charpentier H, Horner O. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. *Desalination*. 2015 Jan 15;356:47-55. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.014>
- 12.Rehman AU, Humayun M, Khan A, Zada A, Jing L. Effect of biocides on the precipitation of calcium fluoride in the presence of anionic copolymeric inhibitors. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2016 Aug 8;98(7):748-58. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1124107>
- 13.Yang L, Yang W, Xu B, Yin X, Chen Y, Liu Y, Ji Y, Huan Y. Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor. *Desalination*. 2017 Aug 15;416:166-74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.010>
- 14.Liu Y, Zhou Y, Yao Q, Wang H, Wu Z, Chen Y, Liu L, Yang C, Wu W, Sun W. Preparation of a multifunctional terpolymer inhibitor for CaCO<sub>3</sub> and BaSO<sub>4</sub> in oil fields. *Tenside Surfactants Detergents*. 2016 Mar 16;53(2):148-56. <https://doi.org/10.3139/113.110420>
15. Cui C, Zhang S. Synthesis, characterization and performance evaluation of an environmentally benign scale inhibitor IA/AMPS co-polymer. *New Journal of Chemistry*. 2019;43(24):9472-82. DOI <https://doi.org/10.1039/C9NJ01355E>
- 16.Yan J, Tan X, Qi S. High-Temperature-Resistant Scale Inhibitor Polyaspartic Acid-Prolineamide for Inhibiting CaCO<sub>3</sub> Scale in Geothermal Water and Speculation of Scale Inhibition Mechanism. *Water*. 2023 Apr 8;15(8):1457–7. <https://doi.org/10.3390/w15081457>
- 17.Liu G, Wang H, Tang L, Xue M, Zhang C, Liu Q, et al. Scale Inhibition by a Carboxylate-Terminated Double-Hydrophilic Block Copolymer in Industrial Recycling Water. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2019 Mar 1;41(2):73–80. <https://doi.org/10.3103/S1063455X19020024>
- 18.Bu Y, Zhou Y, Yao Q, Chen Y, Sun W, Wu W. Inhibition of calcium carbonate and sulfate scales by a non-phosphorus terpolymer AA-APEY-AMPS. *Desalination and Water Treatment*. 2014 Nov 5;57(5):1977–87. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.979443>
- 19.Huang J, Liu G, Zhou Y, Yao Q, Yang Y, Ling L, et al. Acrylic acid–allylpolyethoxy carboxylate copolymer as an environmentally friendly calcium carbonate and iron(III) scale inhibitor. *Clean Technologies and*

- Environmental Policy. 2012 Oct 30;15(4):677–85.  
<https://doi.org/10.1007/s10098-012-0540-z>
20. Zhou M, Gu Y, Yi R, Han H. Synthesis and property study of ter-copolymer P(MA-AMPS-HPA) scale inhibitor. Journal of Polymer Research. 2020 Sep 4;27(10).  
<https://doi.org/10.1007/s10965-020-02270-7>
21. Kamali S, Reza Arefinia. Effect of PAAT as an Environmentally Friendly Terpolymer on the Scale Inhibition of CaCO<sub>3</sub> in Artificial Seawater: Chemical and Electrochemical Study. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019 Dec 27;59(2):627–35.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05943>
22. Chen Y, Zhou Y, Yao Q, Nan Q, Zhang M, Sun W. Performance on calcium scales inhibition in the presence of a novel double-hydrophilic block terpolymer. DESALINATION AND WATER TREATMENT. 2019 Jan 1;161:66–75. DOI: 10.5004/dwt.2019.24188
23. Ma W, Zhang Y, Li H. Synthesis and performance evaluation of carboxyl-rich low phosphorus copolymer scale inhibitor. Journal of Applied Polymer Science. 2022 Nov 5;140(3). <https://doi.org/10.1002/app.53333>
24. Ma X, Zhou Z, Mu Y, Huang Q. Synthesis and evaluation of a new polymeric scale inhibitor with multiple scale inhibition properties. Journal of Dispersion Science and Technology. 2023 Feb 27;1–10.  
<https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2181182>
25. Ma W, Yang L, Wu Y, Zhang Y, Liu C, Ma J, Sun B. Synthesis, characterization and properties of a novel environmentally friendly ternary hydrophilic copolymer. RSC advances. 2023;13(17):11685–96.  
<https://doi.org/10.1039/D3RA00811H>
26. Yang L, Yang W, Xu B, Yin X, Chen Y, Liu Y, Ji Y, Huan Y. Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor. Desalination. 2017 Aug 15;416:166–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.010>
27. Shen Z, Li J, Xu K, Ding L, Ren H. The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate. Desalination. 2012 Jan 4;284:238–44.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.005>
28. Du K, Zhou Y, Wang L, Wang Y. Fluorescent-tagged no phosphate and nitrogen free calcium phosphate scale inhibitor for cooling water systems. Journal of applied polymer science. 2009 Aug 5;113(3):1966–74.  
<https://doi.org/10.1002/app.30213>
29. Senthilmurugan B, Ghosh B, Kundu SS, Haroun M, Kameshwari B. Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application. journal of Petroleum Science and Engineering. 2010 Dec 1;75(1-2):189–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.11.002>
30. Amjad Z, Koutsoukos PG. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. Desalination. 2014 Feb 17;335(1):55–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.012>
31. Khormali A, Petrakov DG, Moein MJ. Experimental analysis of calcium carbonate scale formation and inhibition in waterflooding of carbonate reservoirs. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016 Nov 1;147:843–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.048>
32. Liu Y, Zhou Y, Yao Q, Wang H, Wu Z, Chen Y, et al. Preparation of a Multifunctional Terpolymer Inhibitor for CaCO<sub>3</sub> and BaSO<sub>4</sub> in Oil Fields. Tenside Surfactants Detergents. 2016 Mar 16;53(2):148–56.  
<https://doi.org/10.3139/113.110420>

33. Zhang W, Li G, Jin F, Huo Y, Sun T, Li C. Synthesis and characterization of an ionic liquid-carboxylic acid copolymer scale inhibitor and its scale inhibition performance. *Water Science & Technology: Water Supply*. 2019 Jan 22;19(5):1463-72. <https://doi.org/10.2166/ws.2019.011>
34. Demadis KD, Katarachia SD. METAL-PHOSPHONATE CHEMISTRY: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE OF CALCIUM-AMINOTRIS-(METHYLENE PHOSPHONATE) AND INHIBITION OF CaCO<sub>3</sub> CRYSTAL GROWTH. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2004 Mar 1;179(3):627-48. <https://doi.org/10.1080/10426500490441514>
35. Wang H, Zhou Y, Yao Q, Ma S, Wu W, Sun W. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance. *Desalination*. 2014 May 1;340:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.015>
36. Li H, Hsieh MK, Chien SH, Monnell JD, Dzombak DA, Vidic RD. Control of mineral scale deposition in cooling systems using secondary-treated municipal wastewater. *Water research*. 2011 Jan 1;45(2):748-60. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.052>
37. Tang Y, Yang W, Yin X, Liu Y, Yin P, Wang J. Investigation of CaCO<sub>3</sub> scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP. *Desalination*. 2008 Aug 15;228(1-3):55-60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.006>
38. Liu Y, Zhou Y, Yao Q, Huang J, Liu G, Wang H, Cao K, Chen Y, Bu Y, Wu W, Sun W. Double-hydrophilic polyether antiscalant used as a crystal growth modifier of calcium scales in cooling-water systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014 Jan 15;131(2). <https://doi.org/10.1002/app.39792>
39. Yang L, Yang W, Xu B, Yin X, Chen Y, Liu Y, Ji Y, Huan Y. Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor. *Desalination*. 2017 Aug 15;416:166-74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.010>
40. Dietzsch M, Barz M, Schüler T, Klassen S, Schreiber M, Susewind M, Loges N, Lang M, Hellmann N, Fritz M, Fischer K. PAA-PAMPS copolymers as an efficient tool to control CaCO<sub>3</sub> scale formation. *Langmuir*. 2013 Mar 5;29(9):3080-8. <https://doi.org/10.1021/la4000044>