

**NOVO MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DE DANO DE FORMAÇÃO
POR INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS A PARTIR DE MEDIDAS DE PRESSÃO**

MARCELLE PINTO MAROTTI

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO - LENEP**

MACAÉ - RJ
Dezembro - 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

NOVO MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DE DANO DE FORMAÇÃO POR INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS A PARTIR DE MEDIDAS DE PRESSÃO

MARCELLE PINTO MAROTTI

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Reservatório e de Exploração.

Orientadora: Themis Carageorgos, Ph. D., Hidrometalurgia

Co-orientador: Pavel Bedrikovetsky, Ph.D., Reservatório.

MACAÉ - RJ
Dezembro - 2007

622.33825

M355n

2007

Marotti, Marcelle Pinto.

Novo método de caracterização de dano de formação por incrustação de sulfatos a partir de medidas de pressão/ Marcelle Pinto Marotti. --- Macaé: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro / Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, 2007.

xviii, 141p. : il.

Bibliografia

Tese de mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração.

1. Engenharia de reservatório – tese. 2. Dano de formação – tese. 3. Incrustação - tese. 4. Sulfato de bário – tese. I.Título.

NOVO MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DE DANO DE FORMAÇÃO POR INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS A PARTIR DE MEDIDAS DE PRESSÃO

MARCELLE PINTO MAROTTI

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como
parte das exigências para obtenção do
título de Mestre em Engenharia de
Reservatório e de Exploração.

Aprovada em 20 de dezembro de 2007

Comissão Examinadora:

Antonio Luiz Serra de Souza (Engenharia de Petróleo – CENPES/PETROBRAS)

Paulo Dore Fernandes (D. Sc., Engenharia de Petróleo – CENPES - PETROBRAS)

Ronaldo Oliveira de Paiva (D.Sc., Engenharia de Reservatório – UNBC/PETROBRAS)

Adolfo Puime Pires (D.Sc., Engenharia de Reservatório – LENEP/CCT/UENF)

André Bueno (D.Sc., Engenharia Mecânica – LENEP/CCT/UENF)

Pavel Bedrikovetsky (Ph.D., Reservatório – LENEP/CCT/UENF)
(co-orientador)

Themis Carageorgos (Ph.D., Hidrometalurgia – LENEP/CCT/UENF)
(orientadora)

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as graças concedidas diariamente.

À minha família, especialmente aos meus pais, Jorge e Bernardette, meus irmãos, Luciana e Heitor, e minha avó, Cenira, por todo amor, incentivo e dedicação.

Ao meu noivo e grande amigo Jonathas, com quem compartilhei sorrisos e lágrimas e de quem sempre recebi apoio e muito amor, por ter sido um importante encorajador para que este trabalho fosse realizado.

Aos meus orientadores, Themis e Pavel, pelo auxílio, disponibilidade e dedicação prestados durante todo o desenvolvimento da dissertação. Vocês foram muito importantes para minha formação profissional, ética e moral e com certeza deixarão muitas saudades (palavra que não tem tradução para o russo, mas que é um sentimento universal).

Aos meus colegas de turma Fátima, Tatiany, Melina, Nalon, Samir, Irineu, Álvaro, Flávia, Luiz Marques, Eduardo, Cardoso, e de grupo de trabalho, Afonso, Adelina, Aliel, Fernando e Peter, pelo companheirismo e valorosas discussões. Em especial à amiga Priscilia que muito me apoiou e incentivou em todos os momentos mostrando-se um exemplo de determinação e coragem.

Aos professores e funcionários do LENEP, que contribuíram de maneira direta ou indireta no desenvolvimento deste trabalho, e especialmente ao técnico Luiz Gonzaga de Abreu, pelo auxílio no desenvolvimento e execução dos testes laboratoriais.

À FAPERJ pelo suporte financeiro.

RESUMO

A mistura de água do mar e água de formação durante a injeção em reservatórios de óleo *offshore* resulta na reação entre os íons bário e sulfato causando precipitação de sulfato de bário com conseqüente queda de injetividade e declínio da produção dos poços. Um prognóstico confiável do declínio de produtividade é pode ser obtido utilizando-se modelos matemáticos com coeficientes conhecidos. O sistema de equações governantes do dano de formação por incrustação de sulfato contém dois parâmetros: o coeficiente cinético, caracterizando a velocidade da reação química, e o coeficiente de dano de formação, definindo a queda de injetividade devido à precipitação do sal.

Em trabalhos anteriores foi desenvolvido um método baseado em um modelo analítico para determinação de ambos os coeficientes a partir da concentração do efluente e da variação de pressão durante experimentos laboratoriais em regime quase permanente com injeção simultânea de água do mar e água de formação. O presente trabalho estende o método e obtém equações para calcular os coeficientes de dano de formação por incrustação apenas pela medida da variação de pressão durante dois testes com proporções diferentes de “água de formação : água do mar”.

Os dados de uma série de três experimentos com injeção simultânea de água de formação e água do mar com proporções diferentes foram tratados. A igualdade dos coeficientes de dano de formação por incrustação obtidos a partir desses experimentos em testemunhos artificiais similares valida o método proposto.

ABSTRACT

Mixing of sea and production waters during waterflooding of offshore oil reservoirs results in reaction between barium and sulphate ions causing precipitation of barium sulphate with consequent rock permeability decrease and well productivity decline. The reliable productivity decline prediction is based on mathematical modeling with well-known model coefficients. The system of governing equations for sulphate scaling formation damage contains two governing parameters: the kinetics coefficient characterizing the velocity of chemical reaction and the formation damage coefficient defining permeability decrease due to salt precipitation.

Previous works have derived analytical-model-based method for determination of both coefficients from breakthrough concentration and pressure drop during laboratory coreflood on quasi steady state commingled flow of injected and formation waters. Determination of breakthrough concentration requires expensive and cumbersome laboratory equipment, while pressure is determined by routine devices. The current study extends the method and derives formulae for calculation of two scale damage coefficients from just pressure drop measurements during two corefloods with two different ratios "formation water : seawater".

Data from series of three corefloods on commingled injection with three different "formation water : seawater" ratios, were treated. Equality of scaling damage parameters as obtained from three different floods in similar artificial cores validates the method proposed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Escopo do problema	14
1.2. Objetivos	16
1.3. Estrutura da dissertação	17
2. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS EM CAMPOS DE ÓLEO.....	19
2.1. Injeção de água	19
2.2. Dano de formação.....	22
2.3. Mecanismos de transporte de espécies químicas	23
2.3.1. Difusão.....	24
2.3.2. Dispersão.....	25
2.4. Incrustação	27
2.5. Causas da incrustação.....	29
2.5.1. Variações termodinâmicas.....	30
2.5.2. Mistura de águas quimicamente incompatíveis	30
2.6. Precipitação	32
2.7. Mecanismos de formação	33
2.8. Mecanismos de mistura das águas de formação e de injeção.....	34
2.9. Propriedades do sulfato de bário	39
2.10. Cinética de precipitação.....	40
2.10.1. Modelagem termodinâmica e conceitos de equilíbrio	43
2.10.2. Modelo cinético	46
2.11. Modelagem matemática da precipitação de sais em reservatórios.....	50
2.12. A precipitação de sais em meio poroso	53
2.13. Método dos três pontos de pressão.....	55
3. INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO E MODELO MATEMÁTICO PARA O DANO DE FORMAÇÃO	60
3.1. Descrição dos testes laboratoriais de incrustação em testemunhos artificiais com medidas somente de pressão	60
3.2. Equações governantes	66
3.3. Parâmetros do sistema de incrustação de sulfatos.....	68
3.4. Modelo analítico para experimentos quase permanente.....	69

4. FORMULAÇÃO DE UM NOVO MÉTODO PARA CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE DANO DE FORMAÇÃO POR INCRUSTAÇÃO DE SULFATO A PARTIR DE MEDIÇÕES DE PRESSÃO	72
5. MATERIAIS E MÉTODOS	75
5.1. Soluções e testemunhos.....	75
5.1.1. Soluções	75
5.1.2. Testemunhos – caracterização e preparação	76
5.2. Sistema de ensaio – descrição e montagem	78
5.2.1. Montagem do “core holder”	81
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
6.1. Resultados do tratamento de dados para testemunhos artificiais	82
6.2. Resultados do tratamento de dados para testemunhos naturais	85
6.3. Método de duas injeções seqüenciais utilizando um único testemunho	88
6.4. Comparação com dados de outros experimentos de incrustação de sulfatos	90
6.5. Estimativas do declínio de injetividade durante a re-injeção de água produzida devido à incrustação de sulfato.....	92
7. CONCLUSÕES	96
8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
9. NOVIDADES CIENTÍFICAS E TÉCNICAS	99
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
APÊNDICES.....	107
APÊNDICE A – Modelo matemático 1D para transporte reativo em rochas	108
APÊNDICE B – Obtenção da solução exata para injeção simultânea de águas incompatíveis	110
Apêndice C – Publicações	113

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Características dos vários mecanismos de produção (SATTER, 1998).	20
FIGURA 2 – Incrustação de sulfato de bário na coluna de produção.....	28
FIGURA 3 – Microfotografia de um testemunho onde ocorreu a formação de cristais de sulfato de bário (LOPES, 2002).....	34
FIGURA 4 – Mecanismo de mistura unidimensional para o caso homogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).....	35
FIGURA 5 - Mecanismo de mistura unidimensional para o caso heterogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).....	36
FIGURA 6 - Mecanismo de mistura 2D areal heterogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).....	37
FIGURA 7 – Mecanismo de mistura 2D vertical heterogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).....	38
FIGURA 8 - Esquema de precipitação de sulfato de bário em meio poroso.	51
FIGURA 9 – Arranjo laboratorial para testes sobre incrustação de sulfatos com medição de pressão em três pontos do testemunho.....	56
FIGURA 10 – Impedância para primeira seção do testemunho, para a segunda seção do testemunho e para todo o testemunho.	57
FIGURA 11 – Gráfico para determinação dos coeficientes λ e β a partir a interseção das curvas no plano (λ, β)	58
FIGURA 12 – Comportamento dos lados direito e esquerdo da equação transcendental, considerando a inclinação do testemunho inteiro (m) e de uma parte dele (m_1).....	59
FIGURA 13 – Mistura entre a água injetada e da formação em um reservatório submetido à injeção de água com precipitação de sulfato de bário ($BaSO_4$) na zona de mistura.....	61
FIGURA 14 – Mistura de água de formação e água do mar injetada causando incrustação próximo ao poço produtor.	62
FIGURA 15 – Esquema experimental de injeção simultânea de águas incompatíveis.	63
FIGURA 16 – Fotografia de um testemunho e o esquema para o teste em regime quase permanente.	64

FIGURA 17 – Variação da pressão durante a injeção simultânea em testemunhos com diferentes proporções de “água de formação : água do mar” (READ e RINGEN, 1982).	65
FIGURA 18 – Perfis de concentração para os íons bário e sulfato para $\lambda = 4042 \text{ (Mm)}^{-1}$	70
FIGURA 19 – Foto do testemunho Berea 1.....	76
FIGURA 20 – Esquema do sistema de escoamento em meio poroso.	79
FIGURA 21 - Sistema de Ensaio: Foto.....	80
FIGURA 22 - Sistema de Ensaio: Detalhes. a) Bombas; b) Difusor face B; c) Difusor face A.	80
FIGURA 23 – Solução da equação transcendental para determinar o coeficiente cinético; a) a partir dos terceiro e quarto testes; sua ampliação é mostrada em b); c) m^3/m^2 ; d) m^4/m^2	84
FIGURA 24 – (a) Solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético dos experimentos Berea 2 e 3; sua ampliação é mostrada em (b).	87
FIGURA 25 – (a) Solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético dos experimentos Berea 2 e 4; sua ampliação é mostrada em (b).	87
FIGURA 26 – Solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético do experimento Berea 1.	89
FIGURA 27 – Determinação gráfica da raiz no plano (β, λ) para o experimento Berea 1.....	90
FIGURA 28 – Injeção simultânea de água do mar e água produzida.	92
FIGURA 29 – Declínio da injetividade durante a injeção simultânea de água do mar e água produzida.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais incrustações inorgânicas em poços de petróleo	28
Tabela 2 - Solubilidade das principais incrustações em água pura a 25°C	40
Tabela 3 – Taxas de crescimento de cristal de uso comum para o sulfato de bário e outros minerais	49
Tabela 4 – Composição das soluções.....	76
Tabela 5 – Dimensões e propriedades petrofísicas dos testemunhos utilizados	77
Tabela 6 – Índice de saturação e volume poroso dos testemunhos utilizados.....	78
Tabela 7 – Coeficientes cinético e de dano de formação obtidos de diferentes pares de testes com diferentes razões “água de formação : água do mar”	85
Tabela 8 – Dados dos experimentos realizados com testemunhos naturais.....	86

NOMENCLATURA

Símbolos	Descrição	Unidades
C_{Ba}	Concentração adimensional de Ba^{2+}	-
C_{SO_4}	Concentração adimensional de SO_4^{2-}	-
c_{Ba}	Concentração molar de Ba^{2+} em solução aquosa	Molar
c_{SO_4}	Concentração molar de SO_4^{2-} em solução aquosa	Molar
f, g	Fração de água de formação no fluxo total	-
h	Espessura	m
II	Índice de injetividade	$m^3/(s \times Pa)$
J	Impedância	-
k_o	Permeabilidade inicial	mD
K_a	Constante da taxa de reação química (reação de 2ª ordem)	$(M \cdot s)^{-1}$
L	Comprimento do testemunho	m
m	Coeficiente de inclinação da impedância	
M_{BaSO_4}	Peso molecular do sulfato de bário	$Kg/mol/m^3$
p	Pressão	Pa
P	Pressão adimensional	-
$PWRI$	Production Water Re-injected	
Q	Vazão	m^3/s
r	Coordenada radial	M
R_c	Raio de contorno	M
r_w	Raio do poço	M
s_{or}	Saturação residual do óleo	-
S	Concentração adimensional do $BaSO_4$	-
t	Tempo	s
t_D	Tempo adimensional (VPI)	-
U	Velocidade do fluxo	m/s
V	Diferença de concentração	-
x	Coordenada linear	m
x_D	Coordenada linear adimensional	-
x_{Dd}	Coordenada da zona de dano adimensional	-

Letras Gregas		
Símbolos	Descrição	Unidades
α	Razão entre as concentrações injetadas de Ba^{2+} e SO_4^{2-}	-
β	Coeficiente de dano de formação	-
ε_K	Número cinético	-
ϕ	Porosidade	-
λ	Coeficiente cinético da reação química (reação de 2ª ordem)	$(M \times m)^{-1}$
μ	Viscosidade	kg/(m·s)
ρ_{BaSO_4}	Densidade do sulfato de bário	Kgmol/m ³
σ	Concentração molar de BaSO ₄ no sólido depositado	Molar

1. INTRODUÇÃO

1.1. Escopo do problema

Em operações em águas profundas onde a injeção de água do mar é uma prática comum, a incrustação da deposição de sulfato de bário, cálcio e/ou estrôncio é considerada um sério problema que causa dano de formação próximo ao poço produtor (MACKAY, 2002a, MACKAY E GRAHAM, 2002b, MACKAY *et al.*, 2002c, GOMES *et al.*, 2002, ROSÁRIO E BEZERRA, 2001).

A maior causa de incrustação é a incompatibilidade entre a água do mar injetada, que é rica em íons de sulfato, e a água de formação, que contém originalmente alta concentração de íons de bário, cálcio e/ou estrôncio (ODDO E TOMSON, 1994, SORBIE E MACKAY, 2000, NANCOLLAS E LIU, 1975, NIELSEN, 1959).

Um modelo confiável capaz de prever tais problemas de incrustação pode ser útil no desenvolvimento de um plano de injeção de água e na seleção de uma técnica efetiva de prevenção através da previsão da tendência de incrustação, seu tipo e intensidade. Além disso, o modelo deve utilizar valores de coeficientes conhecidos.

O modelo matemático contém dois parâmetros: o coeficiente cinético da lei das massas ativas da reação química (λ), que mostra quão rápido ocorrem a reação e a precipitação, e o coeficiente de dano de formação (β) refletindo a queda

de permeabilidade devido à deposição de sulfato (ARAQUE-MARTINEZ E LAKE, 1999, DELSHAD E POPE, 2003, PHILIPS,1991, ROCHA *et al.*, 2001, YORTSOS, 1990, WOODS E PARKER, 2003).

Ambos os coeficientes são parâmetros fenomenológicos que dependem da superfície mineralógica da rocha, da estrutura dos poros, da temperatura e da intensidade iônica da salmoura. Portanto, eles não podem ser calculados teoricamente para reservatórios, mas podem ser determinados a partir de experimentos laboratoriais.

Os perfis de concentração dos reagentes e da deposição durante escoamentos reativos são não uniformes, uma vez que as concentrações dos reagentes diminuem ao longo do testemunho devido à reação química. Deste modo, os parâmetros de incrustação não podem ser calculados de medições diretas em laboratório. Eles devem ser determinados a partir de dados de experimentos laboratoriais usando soluções de problemas inversos.

Experimentos em regime quase permanente com injeção simultânea de água do mar e água de formação foram realizados por um grande número de autores (LOPES, 2002, READ E RINGEN, 1982, TODD E YUAN, 1992, WAT *et al.*, 1992).

O coeficiente cinético pode ser calculado da concentração de saída em testes realizados em regime quase permanente com injeção simultânea de água do mar e água de formação; e o coeficiente de dano de formação pode ser determinado a partir da variação da pressão durante a injeção (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006a, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006b).

A medição da variação de pressão é um método simples e robusto enquanto a determinação da concentração do efluente do testemunho é um trabalhoso procedimento laboratorial. Por este motivo, dados de concentração não são fornecidos freqüentemente (READ E RINGEN, 1982). A disponibilidade de um método para caracterização do sistema de incrustação a partir de medições de pressão simplificaria o procedimento laboratorial. Portanto, a implementação deste método é um importante passo no desenvolvimento de técnicas de previsão de

incrustação em reservatórios petrolíferos e para ciência aplicada de engenharia de produção e de reservatórios.

1.2. Objetivos

O **objetivo geral** desta dissertação é o desenvolvimento de um método de caracterização do sistema de dano de formação por incrustação de sulfatos a partir de medições de pressão durante testes laboratoriais.

Os **objetivos específicos** são:

- Desenvolvimento de procedimentos laboratoriais de caracterização do sistema de dano de formação por incrustação de sulfatos a partir de medições de pressão;
- Desenvolvimento de um modelo matemático para tratamento dos testes laboratoriais com o objetivo de caracterizar o sistema de dano de formação por incrustação de sulfatos;
- Realizar testes laboratoriais e utilizar dados disponíveis na literatura para validar o método proposto.

Baseado em modelos analíticos para experimentos com injeção simultânea de água do mar e água de formação, é desenvolvido nesta dissertação um método para determinar os parâmetros de incrustação a partir de medições de pressão durante dois testes com proporções de “água de formação (AF) : água do mar (AM)” diferentes. Para isso, foram utilizados dados de experimentos laboratoriais realizados com testemunhos artificiais idênticos. Ao aplicar o método para testemunhos naturais, foi encontrada uma dificuldade visto que estes não apresentam as mesmas características (permeabilidade, porosidade, etc.). Neste

trabalho são apresentados resultados de experimentos de injeção simultânea de águas incompatíveis em testemunhos naturais Berea, que se comparados com os resultados de testemunhos artificiais, demonstram uma estabilidade menor.

É proposto ainda um outro método para caracterização do sistema de incrustação de sulfato a partir da injeção e medição da pressão em um mesmo testemunho. A seqüência de duas injeções simultâneas de água de formação e água do mar são realizadas no mesmo testemunho com diferentes proporções de “água de formação : água do mar”. Os dois coeficientes de dano de formação por incrustação de sulfato são determinados a partir de duas inclinações diferentes do aumento do fator de *skin* durante as duas injeções. O experimento com a seqüência de duas injeções simultâneas foi realizado e o método proposto foi aplicado para tratar os resultados. Os valores dos coeficientes obtidos estão razoavelmente em conformidade com os valores obtidos com a medição da concentração de saída durante os testes.

1.3. Estrutura da dissertação

A estrutura da dissertação é a seguinte:

No Capítulo 2 – FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS EM CAMPOS DE ÓLEO será apresentada uma revisão da bibliografia onde os trabalhos relevantes serão resumidos e comentados e conceitos básicos serão fornecidos para facilitar o entendimento desta dissertação.

No Capítulo 3 – INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO E MODELO MATEMÁTICO PARA O DANO DE FORMAÇÃO, será realizada uma descrição da incrustação de sulfato em testemunhos e em reservatórios e será formulado o problema de caracterização de dano de formação por incrustação a partir de medições de pressão durante experimentos laboratoriais. Serão também desenvolvido o modelo matemático para transporte reativo de águas incompatíveis com queda de permeabilidade e realizada a dedução do modelo analítico para regime quase permanente com injeção simultânea de água de formação e água do mar. Os detalhes matemáticos são apresentados nos apêndices A e B.

No Capítulo 4 – FOMULAÇÃO DE UM NOVO MODELO PARA CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE DANO DE FORMAÇÃO POR INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS A PARTIR DE MEDIÇÕES DE PRESSÃO, o coeficiente cinético será determinado com a solução de uma equação transcendental deduzida a partir de uma equação explícita para a variação da pressão e em seguida o coeficiente de dano de formação será calculado explicitamente a partir da variação da pressão.

No Capítulo 5 – MATERIAIS E MÉTODOS, será realizada uma descrição das soluções e dos testemunhos utilizados para realização dos experimentos; o sistema de ensaio será detalhado e o procedimento laboratorial desenvolvido será descrito.

No Capítulo 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO, os dados laboratoriais foram tratados e os valores de ambos os parâmetros de dano por incrustação de uma série de três experimentos foram apresentados. A proximidade dos valores dos parâmetros obtidos para os três testemunhos artificiais semelhantes valida o método proposto. Também serão apresentados dados para o mesmo esquema de injeção utilizando testemunhos naturais. Além disso, será descrito o método proposto para injeção simultânea de águas incompatíveis utilizando um único testemunho e o tratamento de dados de experimentos laboratoriais será apresentado.

As CONCLUSÕES, RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS e NOVIDADES CIENTÍFICAS são apresentadas nos Capítulos 7, 8 e 9, respectivamente. As PUBLICAÇÕES geradas a partir do desenvolvimento desta dissertação são apresentadas no Capítulo 10. Em seguida são apresentados os Apêndices onde todas as equações matemáticas desenvolvidas na presente dissertação são descritas.

2. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE INCRUSTAÇÃO DE SULFATOS EM CAMPOS DE ÓLEO

Neste capítulo apresentamos fenômenos físico-químicos importantes para incrustação de sulfatos em reservatórios petrolíferos, equações básicas para este fenômeno e modelo matemático para incrustação.

2.1. Injeção de água

Os reservatórios cujos mecanismos principais de produção, tais como gás em solução ou capa de gás, não são eficientes para recuperar a maior parte de suas reservas de hidrocarbonetos, são submetidos a uma análise técnica e econômica com o objetivo de se estudar possíveis métodos de recuperação secundária a serem implantados.

Na Figura 1 é apresentado um gráfico comparativo dos vários mecanismos de produção e seus respectivos fatores de recuperação (SATTER, 1998):

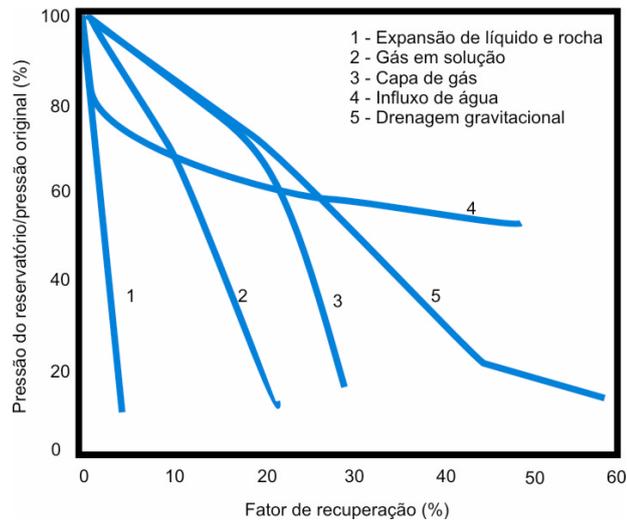


Figura 1 - Características dos vários mecanismos de produção (SATTER, 1998).

A injeção de água (item 4 na Figura 1) é um dos métodos mais usados na indústria do petróleo, pois, além de manter a pressão estática do reservatório em níveis desejáveis, tem por finalidade aumentar o fator de recuperação final do petróleo.

Entre as principais razões para o vasto uso da injeção de água, pode-se citar (SATTER, 1998):

- Disponibilidade da água;
- Baixo custo (de investimento e de operação) em relação a outros fluidos;
- A água é relativamente fácil de injetar na formação;
- A água possui alta eficiência no deslocamento do óleo;
- A água de injeção pode ter origens diversas (THOMAS, 2001):
 - Água subterrânea, coletada em mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim;
 - Água de superfície, coletada em rios, lagos, etc.;
 - Água do mar;

- Água produzida.

A seleção do tipo de água que será injetada é de vital importância para o sucesso do projeto de injeção. Um dos pré-requisitos na escolha desta água é que ela cause o mínimo dano ao reservatório e aos equipamentos de produção e injeção.

Em campos marítimos de petróleo, esta água de injeção, tradicionalmente, é a própria água do mar. Em algumas situações a água produzida é re-injetada, mas neste caso, podem-se ter limitações quanto aos volumes disponíveis.

Um projeto integrado de injeção de água consiste, entre outras partes, na caracterização dos reservatórios e fluidos envolvidos, no esquema de injeção adotado e na definição da planta de tratamento da água a ser injetada.

O tratamento da água injetada pode ser composto das seguintes etapas:

- **Desaeração:** retirada do oxigênio para evitar a corrosão nos equipamentos de injeção, evitar a cavitação das bombas de injeção e minimizar os processos biológicos aeróbicos. A presença do oxigênio e alguns outros gases na água de injeção causam corrosão nos equipamentos de superfície e de poço, comprometendo a segurança e podendo danificar o reservatório em função do carreamento de partículas de corrosão e entupimento dos poros;
- **Filtração:** retirada de partículas em suspensão para evitar o entupimento de poros e a ocorrência de dano de formação;
- **Adição de aditivos químicos** tais como bactericidas e algicidas. Algumas bactérias podem metabolizar tanto o óleo quanto a água da formação. Existem algumas bactérias que são sulfato-redutoras, isto é, elas

metabolizam o sulfato contido nas águas e produzem o H₂S (gás sulfídrico) que é corrosivo e nocivo à saúde;

- Dessulfatação: retirada dos íons de sulfato da água do mar injetada para evitar a formação e a deposição de incrustação próxima dos poços produtores. Este tipo de tratamento não faz parte da maioria dos sistemas de injeção devido ao seu alto custo de investimento e operação.

No início, a água produzida é constituída apenas pela água de formação que pode ser a água conata ou a água do aquífero. Com o passar do tempo, a água produzida irá, progressivamente, ter em sua composição a água do mar injetada.

O *breakthrough* da água injetada deve ser continuamente monitorado através dos compostos químicos presentes na água produzida. Para facilitar tal monitoramento, pode-se injetar traçadores junto com a água do mar. Porém, a injeção de traçadores nem sempre é feita e, para se monitorar os compostos químicos da água produzida é necessário que tanto a água do mar quanto a água de formação (conata e aquífero) tenham as suas composições químicas bem caracterizadas. Assim, o avanço da água do mar no reservatório poderá ser monitorado de uma forma indireta, ou seja, através da determinação da salinidade ou da concentração do magnésio na água produzida.

2.2. Dano de formação

O dano de formação pode ser definido como qualquer restrição à produtividade ou injetividade dos poços provocada por alterações químicas e/ou físicas tanto na rocha reservatório quanto nos fluidos nela contidos. Estas alterações são provocadas, principalmente, pela introdução de fluidos estranhos ao reservatório durante as operações de perfuração, completação, injeção e outras.

O dano pode ser identificado pelos testes de pressão efetuados nos poços e, também, pelas altas taxas de declínio de vazão não associadas a uma depleção compatível.

Dentre os principais mecanismos de dano de formação pode-se citar:

- Incompatibilidade química entre as águas de formação e do mar injetada que provoca a precipitação de sais como o sulfato de bário;
- Incompatibilidade dos fluidos estranhos ao reservatório com os minerais da rocha;
- Alteração de molhabilidade;
- Precipitação de frações pesadas do óleo;
- Migração de finos;
- Inchamento de argilas.

2.3. Mecanismos de transporte de espécies químicas

LAKE (1989) cita quatro mecanismos principais que causam o transporte de espécies químicas no meio poroso:

- Forças viscosas devido às diferenças de pressão;
- Forças gravitacionais devido às diferenças de densidade;
- Forças capilares;
- Difusão e dispersão.

Os mecanismos de difusão e dispersão exercem grande influência nos processos de deslocamentos miscíveis no meio poroso, por isto, estes fenômenos, foram e ainda são objetos de pesquisa e estudo na indústria do petróleo. A água de injeção (rica em sulfato) ao deslocar a água da formação (rica em bário) forma uma frente de avanço. Na interface entre elas poderão ocorrer os fenômenos de difusão e

dispersão, que são responsáveis pelo espalhamento ou mistura das espécies químicas.

Estes mecanismos podem ser definidos da seguinte forma:

2.3.1. Difusão

Quando dois fluidos miscíveis e de diferentes concentrações são postos em contato, inicialmente haverá uma superfície de separação entre eles, mas devido à movimentação aleatória das espécies químicas em solução (movimento browniano), logo haverá uma difusão gradativa de um fluido no outro, ou seja, o transporte de massa de um fluido para o outro. Com o tempo, a superfície inicial de separação entre os fluidos se transformará em uma zona de mistura. Na ausência de um meio poroso, este fenômeno é chamado de difusão molecular (dm) e na presença do meio poroso (consolidado ou não), denomina-se difusão aparente (dap).

LAKE (apud PIRSON, 1989), através de uma analogia entre difusão e condutividade elétrica no meio poroso, sugeriu a seguinte relação aproximada entre a difusão aparente e a difusão molecular:

$$dap = \frac{dm}{F\phi} \quad (1)$$

onde F é o fator resistividade elétrica da formação e ϕ é a porosidade.

Ou seja, há uma modificação no efeito da difusão molecular causada pelo meio poroso e suas heterogeneidades.

2.3.2. Dispersão

No mecanismo de difusão não se considera a movimentação dos fluidos. Assim, no caso de fluxo de fluidos no meio poroso, há um novo mecanismo de mistura, determinado pelo gradiente de velocidade entre as diversas linhas de fluxo, resultado das heterogeneidades do meio poroso. Este mecanismo é denominado de dispersão.

A dispersão é classificada em dois tipos:

- Dispersão longitudinal: ocorre na direção do movimento dos fluidos.
- Dispersão transversal: ocorre na direção perpendicular ao movimento dos fluidos.

O termo dispersão é utilizado para se referir ao mecanismo causado pelo gradiente de concentrações (difusão) somado ao mecanismo causado pelo gradiente de velocidades (LAKE, 1989).

Através de vários experimentos laboratoriais e, também, por razões de ordem qualitativa, Lake resumiu o coeficiente de dispersão longitudinal (D_L) através da seguinte equação, válida para fluxos unidimensionais:

$$D_L = \frac{dm}{F\phi} + U\alpha_L \quad (2)$$

sendo U a velocidade total do fluxo [m/s] e α_L a dispersividade longitudinal [m].

LAKE (apud BEAR, 1989) classifica α_L como uma propriedade fundamental do meio poroso e que pode ser considerada como uma medida da heterogeneidade do meio. O nível de dispersão, portanto, estaria relacionado com a heterogeneidade. Assim, em meios mais heterogêneos haveria uma maior dispersão.

A dispersividade pode ser considerada como uma medida da quantidade de mistura que ocorrerá no meio poroso, onde uma maior dispersividade implicará numa quantidade maior de mistura.

Para o caso de baixas velocidades de fluxo, o segundo termo da Equação (2) é desprezível, e D_L será proporcional a dm .

Para o caso de altas velocidades, não haverá tempo suficiente para que a difusão equalize as concentrações no meio poroso e, portanto, o segundo termo se torna mais significativo. Considerando-se a hipótese que as heterogeneidades ao longo das linhas de fluxo provoquem uma mistura completa dos fluidos, o primeiro termo da Equação (2) poderá ser desprezado.

Segundo LAKE (1989) à exceção de alguns casos particulares, quando a velocidade intersticial for maior que três centímetros por dia (cm/d), que é o caso da maioria dos métodos de EOR¹, o segundo termo é dominante e a dispersão longitudinal pode ser escrita como:

$$D_L \cong U\alpha_L \quad (3)$$

Os mecanismos da difusão e da dispersão são responsáveis pelo espalhamento e mistura das espécies químicas em solução, fazendo com que seja formada uma zona de mistura entre os dois fluidos. Quando não há nenhum destes mecanismos no fluxo de fluidos não haverá a formação da zona de mistura e o deslocamento será do tipo convectivo.

O tamanho da zona de mistura (ΔX) foi estimado por SORBIE E MACKAY(2000) para um sistema unidimensional, através da seguinte equação, em unidades adimensionais:

¹ EOR (*enhanced oil recovery*): recuperação melhorada de petróleo que é caracterizada pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório.

$$\Delta X = 3.625 \sqrt{\frac{\alpha_L * T}{L}} \quad (4)$$

onde L é o comprimento do testemunho utilizado nos experimentos laboratoriais [m] e T é o tempo adimensional em volumes porosos injetados.

2.4. Incrustação

Incrustações (ou *scale*) podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas, e que precipitam podendo se aderir à superfície sólida no reservatório, canhoneados, telas de *gravel pack*, colunas de produção e equipamentos de superfície (MARQUES *et al.*, 2001).

As conseqüências econômicas da ocorrência de incrustação em campos de petróleo são sérias e se devem à redução da produção e ao custo para prevenção e remoção da incrustação. A Figura 2 mostra uma coluna de produção que foi incrustada por sulfato de bário. A incrustação também é um problema de segurança porque pode danificar válvulas e equipamentos de segurança e controle de poço.

A acumulação da incrustação irá obstruir o fluxo de fluidos, limitando a produção e, possivelmente, causando danos aos equipamentos de fundo de poço. A segurança do poço pode ser comprometida pela deposição em válvulas de segurança submarina. Alguns incrustantes constituem um risco para saúde, já que são reconhecidos como Ocorrência Natural de Materiais Radioativos (NORM), cuja remoção e o descarte requerem alto custo, além de ser perigoso.



Figura 2 – Incrustação de sulfato de bário na coluna de produção.

De acordo com a *American Standard Test Method*, as principais incrustações, fórmulas químicas e o nome do mineral são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais incrustações inorgânicas em poços de petróleo

Tipo Incrustante	Fórmula Química	Nome do Mineral
Cloreto de Sódio	NaCl	Halita
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Calcita
Carbonato de Ferro	FeCO ₃	Siderita
Sulfeto de Ferro	FeS	Trolita
Óxido de Ferro	Fe ₃ O ₄	Magnetita
	Fe ₂ O ₃	Hematita
Hidróxido de Magnésio	Mg(OH) ₂	Brucita
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄ • 2H ₂ O	Gipsita
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄	Anidrita
Sulfato de Bário	BaSO ₄	Barita
Sulfato de Estrôncio	SrSO ₄	Celestita
Sulfato de Bário Estrôncio	BaSr(SO ₄) ₂	Sulfato de Bário Estrôncio

Dos minerais citados na Tabela 1, os mais comuns e que causam mais preocupação são: carbonato de cálcio (calcita), sulfato de cálcio (gipsita), sulfato de bário (barita) e sulfato de estrôncio (celestita), além dos compostos de ferro a partir da corrosão e oxidação.

A remoção da incrustação, em particular do sulfato de bário, pode ser muito custosa e tem se tornado um problema crescente com as regulamentações com respeito à ocorrência natural de materiais radioativos (NORM). Os materiais radioativos são categorizados com relação à quantidade de radiação que estes podem produzir.

Na indústria do petróleo, a *Ocorrência Natural de Materiais Radioativos* pode ser verificada em incrustantes que bloqueiam tubulações e equipamentos. Os riscos para saúde a partir de baixos níveis de radiação em NORM são considerados mínimos em muitos casos; entretanto, a remoção do resíduo pode criar um problema, uma vez que a radioatividade dos incrustantes normalmente é muito baixa de tubulação para tubulação, porém o nível de radiação total aumenta quando todos os tubos incrustados são armazenados em um mesmo lugar.

2.5. Causas da incrustação

A incrustação ocorre principalmente pela alteração das condições de equilíbrio em que uma solução aquosa se encontra.

Na indústria petrolífera tais alterações fazem parte da atividade de produção, onde há o deslocamento de fluidos em condições de altas temperaturas e pressões para condições menos severas.

Segundo MACKAY E SORBIE (1999) as principais causas da incrustação na indústria do petróleo são descritas a seguir:

2.5.1. Variações termodinâmicas

As variações termodinâmicas, (pressão, temperatura, concentração, pH, etc) decorrentes do processo de produção de petróleo, podem ocorrer no início da produção do poço, de modo que os problemas com incrustação podem ocorrer tão logo se inicie a produção de água de formação (conata ou aquífero), ou seja, bem cedo na vida do campo. Se tivermos durante a produção de petróleo água rica em Ca^{2+} e HCO_3^- , quando ocorrer redução de pressão ou aumento de temperatura poderá ocorrer precipitação de carbonato de cálcio ou calcita ($CaCO_3$). Este mecanismo de precipitação envolve um desequilíbrio termodinâmico entre o dióxido de carbono (CO_2) e o bicarbonato HCO_3^- e se dá conforme a seguinte reação:

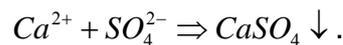
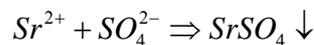
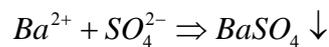


A incrustação de carbonato de cálcio, assim como outros tipos como carbonato de ferro ($FeCO_3$, siderita) e FeS_2 , pirita, tem a vantagem de ser facilmente removida através de uma operação de acidificação, apesar de terem a desvantagem de serem dificilmente previstas por modelos existentes, por necessitarem de dados de entrada mais precisos, tais como pressão de bolha do CO_2 , pH no poço e concentração de bicarbonato. Os modelos de previsão de incrustações por carbonatos são mais complexos e, freqüentemente, menos precisos.

2.5.2. Mistura de águas quimicamente incompatíveis

A água de formação encontra-se inicialmente em equilíbrio químico com a rocha e com os hidrocarbonetos presentes. Ao se injetar uma outra água não nativa, estranha ao reservatório, isto é, sem estar em equilíbrio químico com o mesmo, começam surgir diversos problemas.

Em função da incompatibilidade química da água do mar e da água de formação, poderá ocorrer reação química entre elas. A água de formação (rica em cátions divalentes da família dos metais alcalinos terrosos tais como Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+}) e a água de injeção (rica em íons sulfatos, SO_4^{2-}), quando submetidas a condições termodinâmicas adequadas, faz com que sejam depositados compostos insolúveis tais como $BaSO_4$ (sulfato de bário ou barita), $SrSO_4$ (sulfato de estrôncio ou celestita) e $CaSO_4$ (sulfato de cálcio ou anidrita), conforme as seguintes reações:



Dentre estes compostos, o sulfato de bário é o mais problemático por ser o de menor solubilidade e o de mais difícil remoção.

Portanto, a natureza do gerenciamento dos problemas de incrustação varia ao longo do tempo de produção. Inicialmente, os problemas são relacionados com deposições de incrustações de carbonato, pois a primeira água a ser produzida é composta apenas de água de formação. Depois do *breakthrough* da água do mar injetada, os problemas de incrustações de carbonato tendem a diminuir e os problemas com incrustações de sulfato tendem a aumentar e chegar a um máximo, quando o índice de saturação (definido mais adiante) for máximo. Este máximo é alcançado para uma determinada razão de mistura entre a água de formação e a água do mar. A partir deste ponto, à medida que a quantidade de água do mar aumenta, a incidência destas incrustações tende a diminuir.

2.6. Precipitação

A reação para que ocorra incrustação depende se haverá concentração de íons sulfato suficiente na água do mar injetada, e cátions divalentes de bário, estrôncio e/ou cálcio na água de formação para gerar incrustação de sulfatos; ou se haverá concentração suficiente de bicarbonato e íons de cálcio para permitir a formação de carbonatos. Assim a incrustação pode ocorrer em qualquer lugar onde haja mistura de salmouras incompatíveis, ou exista mudança nas condições físicas – como queda de pressão. JORDAN *et al.* (2006) apresentam uma revisão de todos os ambientes possíveis para formação de incrustação:

- Primeiramente em poços injetores, por exemplo, se a água do mar for suplementada com a re-injeção de água produzida (PWRI);
- Ao redor dos poços injetores, quando a água injetada entra no reservatório em contato com a água de formação;
- No reservatório, devido ao deslocamento da água de formação pela água injetada, ou por causa da convergência das linhas de fluxo;
- Quando as águas de injeção e de formação convergem em direção ao poço produtor, mas fora do raio de tratamento com inibidores;
- Quando as águas de injeção e de formação convergem em direção ao poço produtor, e dentro do raio de tratamento com inibidores;
- Em um intervalo completado de um poço produtor, onde uma salmoura é produzida pelo intervalo produtor, enquanto que a outra salmoura esta sendo produzida por uma seção abaixo;
- Na junção de poços multilaterais, onde um poço está produzindo uma única salmoura e outro poço está produzindo uma salmoura incompatível;
- Em *manifold* submarino, onde um poço está produzindo uma salmoura e outro poço está produzindo uma salmoura diferente;
- Em equipamentos de superfície, onde as linhas de produção estão fluindo com diferentes salmouras.

2.7. Mecanismos de formação

A cristalização e formação de uma incrustação requerem a ocorrência de três fatores simultâneos (Oliveira apud YORK e SCHORLE, 1997):

- Supersaturação;
- Nucleação;
- Tempo de contato.

A supersaturação é a causa primária da formação de incrustação, sendo as alterações de pressão, temperatura, pH, etc., consideradas causas secundárias, pois estes fatores influenciam na solubilidade de um dado composto.

A nucleação pode ser definida como o início de um processo de precipitação. Podem existir dois tipos de nucleação, com mecanismos distintos:

- Nucleação homogênea;
- Nucleação heterogênea: a existência de substâncias estranhas como, por exemplo, partículas em suspensão, microorganismos, etc., reduzem a energia necessária para a formação de uma superfície inicial para o crescimento da incrustação.

É necessário que haja um tempo de contato entre a solução e os núcleos formados para que ocorra o processo de crescimento do cristal e uma incrustação possa se formar.

A co-precipitação é um fenômeno em que diferentes componentes solúveis são removidos da solução durante a formação do precipitado (OLIVEIRA, 1997).

A formação e precipitação do sulfato de bário durante o fluxo da água do mar e da água de formação em meios porosos podem ser constatadas pela microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Figura 3 apresenta a formação do cristal de $BaSO_4$ no espaço poroso.

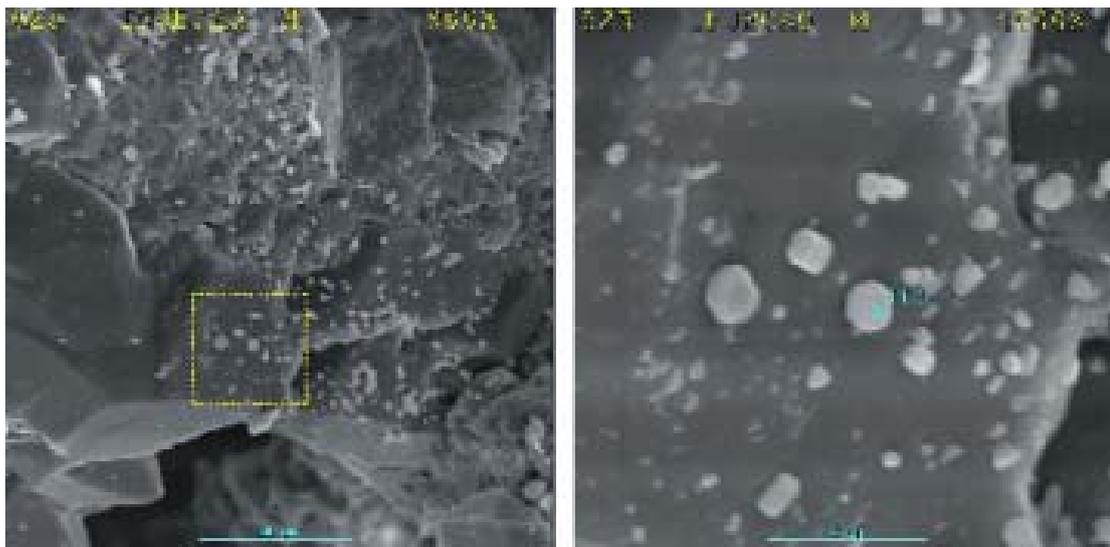


Figura 3 – Microfotografia de um testemunho onde ocorreu a formação de cristais de sulfato de bário (LOPES, 2002).

2.8. Mecanismos de mistura das águas de formação e de injeção

SORBIE E MACKAY(2000) mostraram, do ponto de vista teórico, como ocorre a mistura *in situ* das águas de formação e injeção, começando pelo caso unidimensional mais simples e estendendo para o caso real heterogêneo tridimensional. Foram identificados os principais mecanismos de misturas entre as diversas águas:

- Deslocamento unidimensional linear (1D), para os casos homogêneos e heterogêneos;
- Deslocamento e mistura em reservatórios heterogêneos estratificados (2D vertical);
- Deslocamento e mistura em reservatórios areais e horizontais (2D areal);
- Combinações dos casos anteriores (3D).

Em todos estes casos, sempre haverá a formação de um banco de água de formação sendo deslocado em contato direto com a água injetada. Este deslocamento pode ser considerado frontal e o grau de mistura que poderá ocorrer entre estas águas dependerá do nível de heterogeneidade (dispersividade) do meio poroso.

No primeiro destes casos, é analisada uma situação ideal onde o deslocamento acontece em um canal de fluxo homogêneo, sendo utilizada uma extensão da teoria de Buckley-Leverett para se estudar o problema. Neste caso, há a formação de uma fronteira entre o banco de água conata ou água de formação (AF) e o banco de água do mar (AM), sendo mínima a mistura devido à dispersão (Figura 4). Portanto, os bancos de água vão se deslocar em direção ao poço produtor sem que haja alguma mistura significativa dentro do reservatório ou mesmo no poço produtor, pois, dentre os fluidos produzidos haveria uma mudança brusca de composição: primeiramente, somente água conata seria produzida e, depois, somente água injetada. Este caso é mostrado analiticamente, numericamente e experimentalmente por SORBIE E MACKAY(2000).

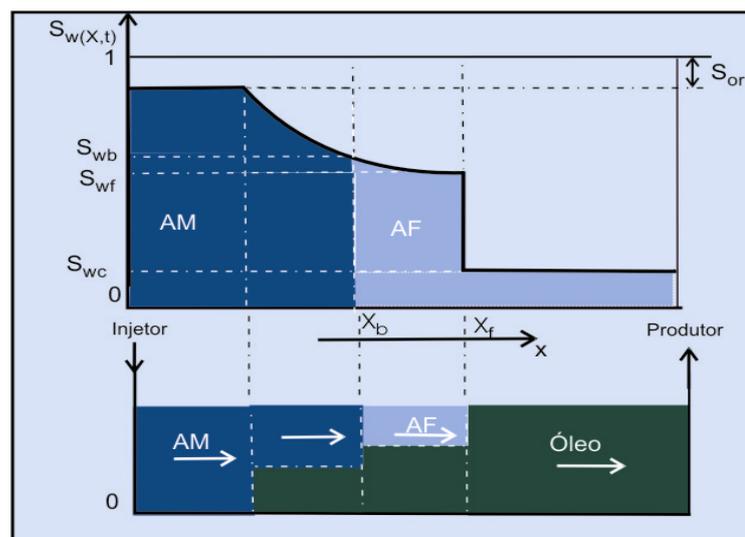


Figura 4 – Mecanismo de mistura unidimensional para o caso homogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).

Quando se considera a heterogeneidade no deslocamento unidimensional, há a formação de uma zona de mistura dentro da qual poderá haver a deposição do *scale* consumindo os íons causadores da incrustação (Figura 5).

Esta deposição, além de não causar nenhum dano significativo à formação (BERTERO *et al.*, 1986), não se acumula devido ao contínuo deslocamento desta zona de mistura em direção ao poço produtor. A zona de mistura funciona como uma barreira ou um espaçador entre as águas conata e injetada, prevenindo futuras deposições. Este mecanismo é importante porque ocorre nos demais mecanismos de deslocamento e mistura.

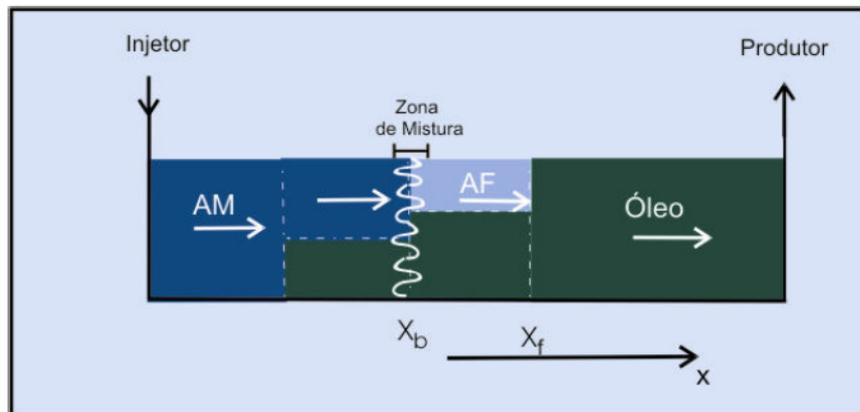


Figura 5 - Mecanismo de mistura unidimensional para o caso heterogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).

No caso de uma geometria 2D areal, haverá a formação de linhas de fluxo, partindo do poço injetor, com diferentes tempos de trânsito, e convergindo para o poço produtor. As linhas de fluxo mais velozes são aquelas que se deslocam pelo centro do reservatório e são responsáveis pelo *breakthrough* da água do mar

injetada. Pelas extremidades do reservatório se deslocam as linhas de fluxo mais lentas, onde ainda haveria a produção de água da formação. Esta convergência de diferentes linhas de fluxo provocará a mistura das águas nas proximidades do poço produtor (Figura 6).

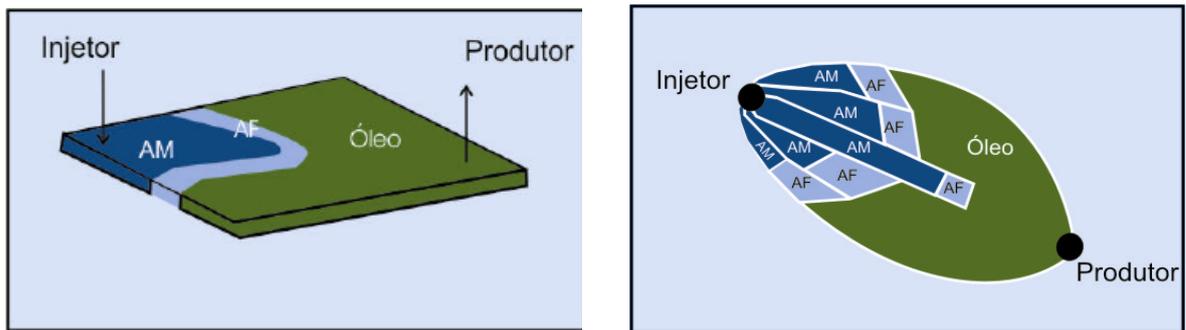


Figura 6 - Mecanismo de mistura 2D areal heterogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).

No caso de uma litologia que seja composta pela presença de heterogeneidades no plano vertical do reservatório, um outro tipo de mistura ocorrerá entre as diferentes águas, pois o *breakthrough* da água do mar ocorrerá, primeiramente, nas camadas mais permeáveis e a água da formação continuará chegando pelas camadas de mais baixa permeabilidade. Este tipo de mecanismo de mistura provocará, também, a mistura das águas nas proximidades do poço produtor (Figura 7).

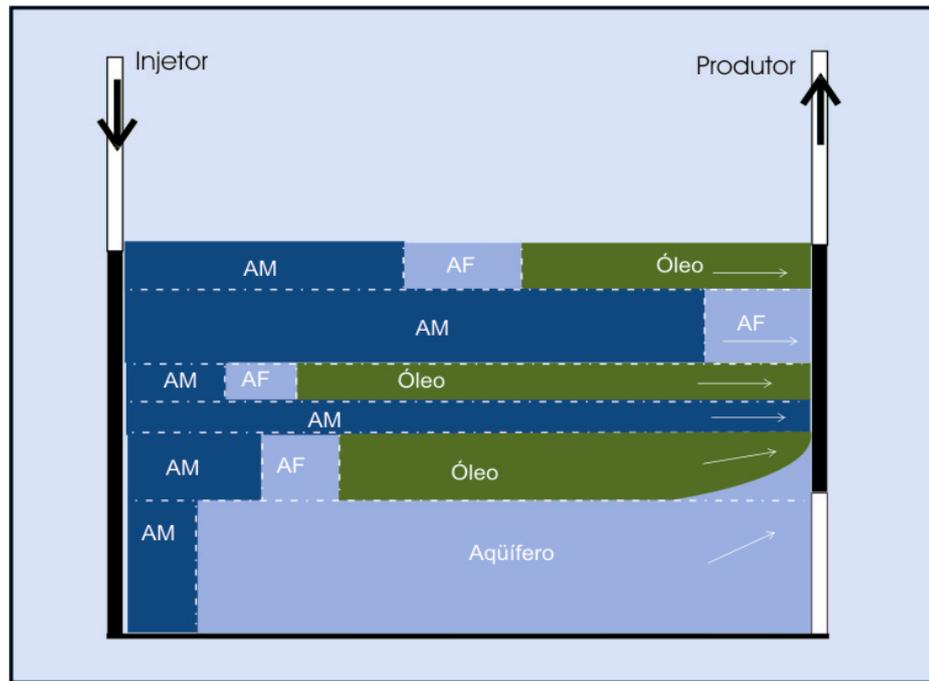


Figura 7 – Mecanismo de mistura 2D vertical heterogêneo (SORBIE E MACKAY, 2000).

A presença de um aquífero somente pode vir a complicar o problema, pois a água do mesmo poderá vir a ser produzida conjuntamente com a água de injeção, aumentando a mistura e a possibilidade de formação de incrustação (Veja Figura 7).

No caso de um reservatório tridimensional e heterogêneo tem-se uma combinação de todos os mecanismos de misturas citados anteriormente.

Portanto, esta contínua chegada de águas incompatíveis entre si, aliada às altas velocidades de fluxo, provoca a formação e deposição das incrustações nas proximidades do poço produtor, causando dano de formação.

Quanto maior a presença de heterogeneidades, estes mecanismos de mistura se tornam mais efetivos, aumentando os possíveis danos nas proximidades dos poços produtores.

BEDRIKOVETSKY *et al.* (2002) propuseram um novo mecanismo de mistura dentro dos reservatórios de petróleo. O mecanismo leva em consideração a difusão do íon bário proveniente de camadas impermeáveis adjacentes para dentro do

reservatório. Neste caso, poderá ocorrer acumulação do sal precipitado no reservatório, podendo causar dano de formação. Entretanto, estas camadas impermeáveis são paralelas à direção do fluxo de tal modo que a incrustação não cria uma barreira ao fluxo.

2.9. Propriedades do sulfato de bário

A presença excessiva de cátions de bário na água de formação deve-se a vários fatores responsáveis pelo consumo de sulfato solubilizado, possibilitando a dissolução de maior quantidade de sulfato de bário, que na sua forma mineral é denominado barita. Dentre os fatores que alteram o equilíbrio das águas de formação em relação à barita pelo consumo de sulfato aquoso pode-se citar a ação de bactérias redutoras de sulfato (DUNN *et al.*, 1991).

Em geral, a barita é um cristal ortorrômbico, com densidade de $4,47 \text{ g/cm}^3$ nesta morfologia. Entretanto, formas diferentes são obtidas em diferentes condições reacionais, sendo o grau de supersaturação um dos fatores determinantes: em um índice de saturação acima de 1000 ($\log(IS) > 3$), obtêm-se cristais dendríticos, em forma de agulha, estrela e rosetas.

Sua solubilidade em água deionizada a 25°C é de $0,0023 \text{ g/L}$. Apresenta insolubilidade a ponto de certos métodos quantitativos de análise de sulfato e de bário basearem-se na sua precipitação (OSTROFF, 1965).

O seu produto de solubilidade nas mesmas condições é de $1,1024 \times 10^{-10} M^2$, muito pequeno se comparado ao sulfato de cálcio, com constante de solubilidade de $2,4 \times 10^{-5} M^2$ (HARRIS, 2001).

Comparando as solubilidades das principais incrustações da indústria do petróleo, Tabela 2, pode-se perceber que o sulfato de bário é o mais insolúvel.

Tabela 2 - Solubilidade das principais incrustações em água pura a 25°C

Incrustações	Solubilidade (mg/l)
BaSO ₄ (barita)	2,3
CaCO ₃ (calcita)	53
SrSO ₄ (celestita)	114
CaSO ₄ (gipsita)	2000

O aumento de temperatura e o aumento da força iônica da solução influenciam favoravelmente a solubilidade do sulfato de bário, que é proporcional ao somatório dos produtos entre concentrações e as cargas dos íons elevadas ao quadrado; sendo a solubilidade correlacionada com essas variáveis, inclusive pressão, por vários autores (ATKINSON E RAJU, 1991, YUAN E TODD, 1991, ODDO E TOMSON, 1994, MONNIN, 1999). A variação da solubilidade do sulfato de bário com a temperatura pode ocasionar grandes problemas, caso medidas preventivas não sejam tomadas, pois mesmo não havendo supersaturação da solução ao deixar o reservatório, a água de formação pode se tornar supersaturada em razão do resfriamento, a ponto de causar graves danos a tanques e equipamentos.

A carga elétrica superficial da barita apresenta forte dependência do pH da solução. Verifica-se também influência das concentrações e espécies presentes na solução e conseqüentemente da sua força iônica (COLLINS, 1998).

2.10. Cinética de precipitação

Um modelo ideal de previsão do potencial de incrustações deveria levar em consideração, entre outros, os seguintes itens:

- Termodinâmica: variações de pressão, temperatura, pH e de composições da água;

- Cinética: as reações químicas que resultam na formação de incrustações podem não ser instantâneas, por isto, a importância da inclusão da cinética de precipitação que levará em consideração a velocidade de fluxo e o tempo de residência no reservatório e tubulações;

- Hidrodinâmica;

- Aderência e dissolução da incrustação;

- Redução da permeabilidade do meio poroso;

- Precipitação simultânea dos diversos tipos de incrustações (co-precipitação).

A previsão do potencial de incrustação deve ser feita para todo o período de produção do reservatório de petróleo. De preferência, esta previsão deve ser feita na fase inicial do projeto do campo, pois é nesta fase que os investimentos são feitos (CAPEX). É nesta fase que se decide, por exemplo, a compra de uma planta dessulfatadora para remover os íons sulfatos da água de injeção. Decide-se, também, a estratégia de injeção de água, o esquema de completações dos poços, etc.

É preferível que os futuros problemas de incrustações sejam avaliados na fase de investimentos preventivamente, em vez de uma maneira reativa, em que

sejam deixados para ser tratados depois que ocorra o *breakthrough* da água (fase de operação) (JORDAN *et al.*, 2001).

MASTIN *et al.* (2003) efetuaram uma análise técnica e econômica da estratégia adotada no campo maduro de Dunbar (Mar do Norte) para combater os problemas de incrustação de sulfato de bário. Para simular o fenômeno que ocorre no reservatório, foi utilizado, primeiramente, um modelo físico-químico para caracterizar a mistura dos íons incrustantes e o potencial de incrustação. Depois, utilizou-se um simulador de fluxo para ajustar o histórico de produção do campo. Não foram fornecidos muitos detalhes sobre este trabalho de simulação. Porém, como conclusão, foi citada a importância de se realizar um estudo deste tipo, na fase de concepção e implantação de um projeto de desenvolvimento de um campo de petróleo sujeito a problemas de incrustações, para se poder avaliar qual a melhor estratégia a se adotar no combate desta incrustação. No caso do campo de Dunbar, a análise, tardia, mostrou que se na fase inicial de investimentos tivesse sido adotado o uso de uma planta de dessulfatação, o retorno econômico seria maior.

Pode-se identificar dois tipos principais de modelos para a previsão do potencial de incrustação:

- Modelos termodinâmicos: consideram os fatores termodinâmicos e as propriedades químicas das misturas para a determinação do estado de equilíbrio do sistema;

- Modelos cinéticos: baseiam-se na determinação da taxa de reação química e sua dependência por vários fatores (temperatura, pressão, concentrações, etc).

A escolha de qual modelo será usado dependerá muito do grau de proximidade que o sistema se encontra do seu equilíbrio termodinâmico e da natureza e complexidade do sistema (LOPES, 2002).

Uma das maneiras de se avaliar a predominância termodinâmica ou cinética é através do número adimensional de Damköhler (Nda), que é uma relação entre a velocidade de reação e a velocidade de fluxo (MACKAY, 2002a).

Um alto valor de Nda corresponde a velocidades de fluxo pequenas, sendo o caso que ocorre *in situ* no reservatório, onde se pode até atingir o equilíbrio local. Neste caso, um modelo termodinâmico é mais apropriado.

Enquanto que um baixo valor de Nda pode ocorrer nas proximidades dos poços produtores, devido às altas velocidades de fluxo, que crescem numa proporção maior do que a velocidade de reação. Neste caso, o equilíbrio pode não ser alcançado e um modelo cinético seria mais apropriado.

Os dois modelos serão descritos a seguir.

2.10.1. Modelagem termodinâmica e conceitos de equilíbrio

A modelagem termodinâmica baseia-se na determinação do estado de equilíbrio do sistema. Os critérios clássicos de condição de equilíbrio em sistemas fechados na termodinâmica química são entropia máxima, com energia interna e volume constantes; energia livre de Helmholtz mínima, a temperatura e volume constantes; e finalmente, energia livre de Gibbs mínima com pressão e temperatura constantes (SANDLER, 1989).

Além do equilíbrio completo, ou clássico, definido acima, onde o sistema não apresenta tendência espontânea de mudança, com todas as reações químicas possíveis em equilíbrio, existem na modelagem geoquímica algumas outras definições de equilíbrio aplicáveis a situações específicas que diferem desta definição mais geral.

Quando as reações caminham para o equilíbrio em taxas muito pequenas para a escala de tempo de interesse, considera-se a hipótese de equilíbrio metaestável. Em ocasiões onde as reações não progridem para o equilíbrio, havendo supersaturação esta hipótese também é adequada.

O equilíbrio parcial aplica-se a situações onde o sistema tem equilíbrio interno, porém suas diferentes fases não se encontram em equilíbrio. Por exemplo, um arenito em contato com fluidos que estão em equilíbrio entre eles, porém não estão em equilíbrio com os grãos minerais do arenito, ou alguns deles.

Na hipótese de equilíbrio local, escolhe-se uma porção do sistema, pequena o suficiente para ser considerada em equilíbrio. É útil em situações onde a temperatura, composição mineralógica e outros fatores variam ao longo do sistema (BETHKE, 1996).

A modelagem termodinâmica utiliza constantes de solubilidade obtidas da literatura, equilíbrio entre as fases, coeficiente de atividade pelo formalismo de Pitzer e finalmente calcula as espécies insolúveis utilizando equações das constantes de equilíbrio e de balanço de massa.

O modelo considera que nas condições termodinâmicas especificadas para a mistura de águas, a massa precipitada de um composto insolúvel será equivalente à quantidade que excede o seu produto de solubilidade (K_{ps}) dado por:

$$K_{ps_{CA}} = a_c a_a = [A] Y_a [C] Y_c \quad (5)$$

sendo K_{ps} o produto de solubilidade do composto CA, na força iônica e temperatura da solução; a_a é a atividade do ânion A; a_c é a atividade do ânion C; $[A]$ é a concentração molar de A; $[C]$ é a concentração molar de C; Y_a é o coeficiente de atividade de A; Y_c é o coeficiente de atividade de C.

Na prática, sabe-se que os sistemas podem existir em suas formas saturadas nas quais os produtos das atividades dos íons precipitantes é maior que o K_{ps} . Estas previsões devem ser interpretadas como sendo as máximas quantidades de precipitado que podem ocorrer. Outro parâmetro, além do produto de solubilidade, que nos ajuda a caracterizar o potencial de precipitação é o índice de saturação (IS) ou razão de solubilidade (RS), definido por:

$$IS_{CA} = RS_{CA} = \frac{a_c a_a}{K_{SPCA}} \quad (6)$$

O índice de saturação varia ao longo do tempo com as diferentes razões de mistura das águas de injeção e de formação. Sendo assim, o potencial de incrustação também muda, podendo haver pontos em que não será mais provável a formação da incrustação, como é o caso de altos valores de razão de mistura (JORDAN *et al.*, 2001). O máximo índice de saturação na mistura das águas corresponde ao ponto onde as precipitações deverão ocorrer com maior gravidade para o reservatório. É a condição mais crítica para a precipitação, mas que nem sempre corresponde à maior massa que poderá precipitar.

Por outro lado, no laboratório vê-se que para o máximo *IS*, a inibição da precipitação torna-se mais difícil, requerendo inibidores mais eficientes. O *IS* varia com a pressão e temperatura, o que permite a previsão dos pontos sujeitos à ocorrência de incrustação. Quando $IS > 1$ a solução é supersaturada e poderá ocorrer precipitação; se $IS = 1$, a solução é saturada, ou seja, está em equilíbrio e, neste caso, não ocorrerá precipitação; caso $IS < 1$, a solução é subsaturada e poderá ocorrer dissolução.

Na utilização do modelo termodinâmico para a previsão do potencial de incrustação, o índice de saturação e a massa a precipitar devem ser obtidos em função de diferentes razões de mistura entre a água de formação e a água do mar injetada. Ou seja, devem ser calculados ao longo de toda a vida produtiva do reservatório em estudo.

A obtenção destes parâmetros não é uma condição suficiente para se obter uma boa previsão do potencial de incrustação. Comparações devem ser feitas com parâmetros de reservatórios de comportamentos conhecidos, nas mesmas condições de pressão e temperatura, para que se possam efetuar ajustes nas previsões.

Segundo LOPES (2002), a modelagem do processo de injeção de água do mar em um reservatório e a conseqüente precipitação de sais insolúveis é mais precisa caso se utilize uma abordagem cinética.

Portanto, o modelo termodinâmico não foi considerado nesta dissertação pelo fato do mesmo não levar em consideração a cinética das reações e não representar bem o processo de injeção de água em um reservatório.

2.10.2. Modelo cinético

ARAQUE-MARTINEZ E LAKE (1999) afirmam que devido às altas velocidades de fluxo nas proximidades dos poços, é razoável assumir uma condição de “não equilíbrio local”, ou seja, uma predominância dos efeitos da cinética química.

A cinética química possui como objeto o estudo quantitativo das taxas de reação química e sua dependência por vários fatores (concentração, pressão, temperatura, etc). Esta taxa ou velocidade de reação pode ser expressa em termos da concentração de qualquer reagente ou produto da reação.

Na literatura existem diversos trabalhos que tratam desta cinética, não havendo, ainda, um consenso de qual seria a melhor equação para descrever a taxa de crescimento do cristal.

De acordo com ROCHA (2001), a cinética de precipitação do sulfato de bário não é, ainda, bem definida devido ao grande número de parâmetros físicos que influenciam na determinação desta taxa.

NANCOLLAS E LIU (1975) investigaram, através de dados laboratoriais, uma cinética de segunda ordem, tanto para o crescimento quanto para a dissolução do sulfato de bário, independente da dinâmica do fluido. Estes resultados têm amplo uso na modelagem envolvendo incrustações.

WAT *et al.* (1992) apresentaram resultados de testes laboratoriais efetuados em reatores e em *sandpacks* objetivando determinar a cinética de formação do sulfato de bário. Foi obtida uma cinética de segunda ordem para os casos de

nucleação provocada por barita adicionada. Nos casos de nucleação heterogênea, esta cinética não é válida.

BEDRIKOVETSKY *et al.* (2003a) apresentam uma nova metodologia para a determinação, em laboratório, da constante da taxa de reação química (K_a) levando em consideração os efeitos do meio poroso. Foi estabelecida uma seqüência de testes laboratoriais para a determinação desta constante:

- Deslocamento da água (sem os íons bário) no meio poroso por uma outra água com traçadores sem que haja reação química entre as mesmas para se determinar o coeficiente de dispersão em função da velocidade de fluxo;
- Injeção simultânea, em diferentes velocidades, de água rica em íons bário e outra água rica em sulfato para se determinar a constante da taxa de reação química em função da velocidade de fluxo. Este teste é denominado de teste em regime permanente (*steady state*);
- Deslocamento da água no meio poroso, rica em íons bário, por uma outra água rica em sulfato, permitindo comparar e validar os resultados desta experiência com os dados da modelagem matemática baseados no teste anterior. Este teste atual é denominado de teste transiente.

Um modelo semi-analítico e numérico foi desenvolvido para tratar os dados laboratoriais para o fluxo unidimensional da água injetada no meio poroso levando em consideração o efeito da dispersão e da reação química entre o bário (água de formação) e o sulfato (água do mar).

Neste modelo, a reação química foi representada pela “lei das massas ativas” que é uma cinética de primeira ordem, onde é assumido que a taxa de reação química é diretamente proporcional às concentrações de bário (c_{Ba}) e de sulfato (c_{SO_4}), sendo a constante de proporcionalidade denominada de constante da taxa de reação química (K_a). Isto representa uma grande simplificação do processo real de reação, que, além de ser não-linear, a constante de reação química pode ser função da pressão, da temperatura e das concentrações de bário e de sulfato.

O principal resultado do trabalho de BEDRIKOVETSKY *et al.* (2003) foi a obtenção da proporcionalidade entre a constante da taxa de reação química (K_a) e a velocidade de fluxo (U) no range de velocidades estudadas para vários formatos de taxa, sendo a constante de proporcionalidade (λ) denominada de coeficiente cinético:

$$K_a = \lambda U \tag{7}$$

BEDRIKOVETSKY *et al.* (2006a) apresentam uma tabela resumida e ilustrativa de algumas taxas de crescimento do cristal aplicadas tanto para o sulfato de bário quanto para outros minerais (Tabela 3).

Tabela 3 – Taxas de crescimento de cristal de uso comum para o sulfato de bário e outros minerais

Referência	Equação	Comentários
Nielsen (1959)	$q = 630 c_{Ba} (m\mu/s)^4$ $K_a = 6.1 \cdot 10^{17} (\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s})$ $(\text{cm}^3/\text{mol})^4$	Mistura equimolar. A taxa é determinada pela superfície de adsorção.
Nancollas e Liu (1975)	$q = K_a A_s (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$ $K_a A_s: 150\text{--}1480 (\text{M min})^{-1}$ $A_s: 0.138\text{--}0.430 (\text{m}^2 \text{ L}^{-1})$	Mistura equimolar. A precipitação é induzida por sementes sólidas
Garder e Nancollas (1983)	$q = K_a A_s (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$ $K_a (150 \text{ }^\circ\text{C}): 6.33 \cdot 10^4$ $(\text{L}^2 \text{ Mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2})$	Fornecer a concentração de sementes ao invés da área de reação.
Goulding (1987)	$q = K_a A_s \left(\frac{c_{Ba}}{c_{Ba}^{eq}} - 1 \right)^2$ $K_a A_s \sim 1.6 \cdot 10^6 (\text{M s})^{-1}$	Afirma nucleação heterogênea quase instantânea no ambiente de reservatório.
Steeffel e Cappelen (1990)	$q = K_a A_s \left(\left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} \right)^m - 1 \right)^n$ $m, n > 0$	Lista os valores de m e n para alguns minerais.
Wat, Sorbie, <i>et al.</i> (1992)	$q = K_a (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$ $K_a = 1.26 \cdot 10^2 (\text{M min})^{-1}$	Mistura equimolar.
Christy e Putnis (1992)	$q = (126 \pm 65) A_s (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$	Mistura equimolar. Quanto maiores são as concentrações, maior é a ordem da reação química.
Stumm (1992)	$q = K_a \left(\left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} \right)^{1/2} - 1 \right)^2$	Apresenta uma equação geral para taxa.
Bethke (1996)	$q = K_a A_s \left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} \right)$	A área da superfície é tomada fora dos parênteses. Para baixas concentrações, a fórmula tende à lei das massas ativas.
Aoun <i>et al.</i> (1998)	$q = ((2.5 \pm 0.5) 10^{-7})$ $(\sqrt{c_{Ba} c_{SO_4}} - \sqrt{K_{sp}})^{2.1 \pm 0.1}$	Mistura equimolar. Mede simultaneamente a nucleação e o crescimento do cristal.
Araque-Martinez e Lake (1999)	$q = K_a A_s (a_{Ba} a_{SO_4} - K_{sp})$	São consideradas diferentes áreas de superfície para dissolução e precipitação.
Azaroual <i>et al.</i> (2001)	$q = K_a A_s \left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{\alpha K_{sp}} - 1 \right)$, α : crit. sat. coef., $K_a: 10^{-11}\text{--}10^{-10}$ $(600\text{--}3700 \text{ m}) \frac{\text{mol}}{\text{sKg}_{H_2O}}$	O coeficiente de área A_s é a área total multiplicada por sua fração reativa.
Rocha <i>et al.</i> (2001)	$q = 5.310^{-6} \exp \left(0.011 \left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} - 1 \right) \right)$	A área de precipitação A_s foi obtida através de ajustes de dados experimentais, e está incluída na expressão da taxa.

2.11. Modelagem matemática da precipitação de sais em reservatórios

As equações básicas de fluxo em meios porosos com reações químicas se encontram nos livros de LAKE (1989), PHILLIPS (1991) e BEDRIKOVETSKY (1994) e são baseadas no princípio da mecânica dos fluidos.

A primeira estratégia de modelagem do processo de incrustação em projetos de injeção de água do mar foi baseada no equilíbrio termodinâmico, tendo como exemplo, BERTERO *et al.* (1986). Segundo ARAQUE-MARTINEZ E LAKE (1999), o problema de formação de incrustação é mais grave nas proximidades dos poços produtores, devido à grande velocidade do fluxo, não havendo tempo de residência suficiente para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, ou seja, ocorre uma predominância dos efeitos da cinética química, fato que invalida a modelagem termodinâmica, pelo menos nas vizinhanças dos poços produtores.

Como já foi dito anteriormente, uma forma de avaliar a predominância cinética ou termodinâmica em determinada região é feita pelo número de Dankholer, que confronta a velocidade de escoamento com a velocidade da reação. MACKAY (2002) utiliza esse adimensional para situar regiões onde o modelo desenvolvido é capaz de determinar adequadamente a composição da fase aquosa.

O trabalho de ARAQUE-MARTINES E LAKE (1999) utiliza taxas de precipitação e dissolução baseadas na teoria do estado de transição, utilizando diferentes termos para as superfícies de dissolução e precipitação. É assumida a hipótese de “não equilíbrio termodinâmico local”, que provê soluções próximas às obtidas pela hipótese de “equilíbrio local”, quando as taxas de reação são altas. O cálculo de STEEFEL E CAPELLEN (1990) para a supersaturação crítica, que seria função do mineral formado, temperatura e composição da solução, é utilizado para definir o momento onde a precipitação será iniciada.

SORBIE E MACKAY (2000) apresentam uma descrição detalhada da precipitação de sulfato de bário em diferentes zonas do reservatório e o conseqüente dano de formação causado pela incrustação. Mostram como ocorre a mistura *in situ* das águas de formação e injeção. No primeiro desses casos, o deslocamento unidimensional, a dispersão dos íons é obtida por uma relação linear com a velocidade do escoamento, sendo a dispersão proporcional à velocidade.

BEDRIKOVETSKY *et al.* (2002) obtiveram uma correlação entre a partição volumétrica de camadas impermeáveis a partir do histórico da concentração de um traçador, no caso o ânion cloreto, na água produzida; baseando-se na solução exata do problema inverso. Um percentual de heterogeneidade maior pode tornar os mecanismos de mistura acima citados mais efetivos, tornando mais severa a precipitação nas proximidades do poço produtor.

A mistura de água injetada e de formação ocorre ao longo de toda área varrida do reservatório durante o processo de injeção. Quando a água de formação for rica em íons de bário e a água de injeção for rica em íons sulfato, a precipitação poderá ocorrer, no interior do reservatório, durante o processo de deslocamento da água de formação pela água injetada. Esta deposição não causa dano significativo à formação (BERTERO *et al.*, 1986), porque o acúmulo é desprezível devido ao contínuo deslocamento desta zona de mistura em direção ao poço produtor (Figura 8).

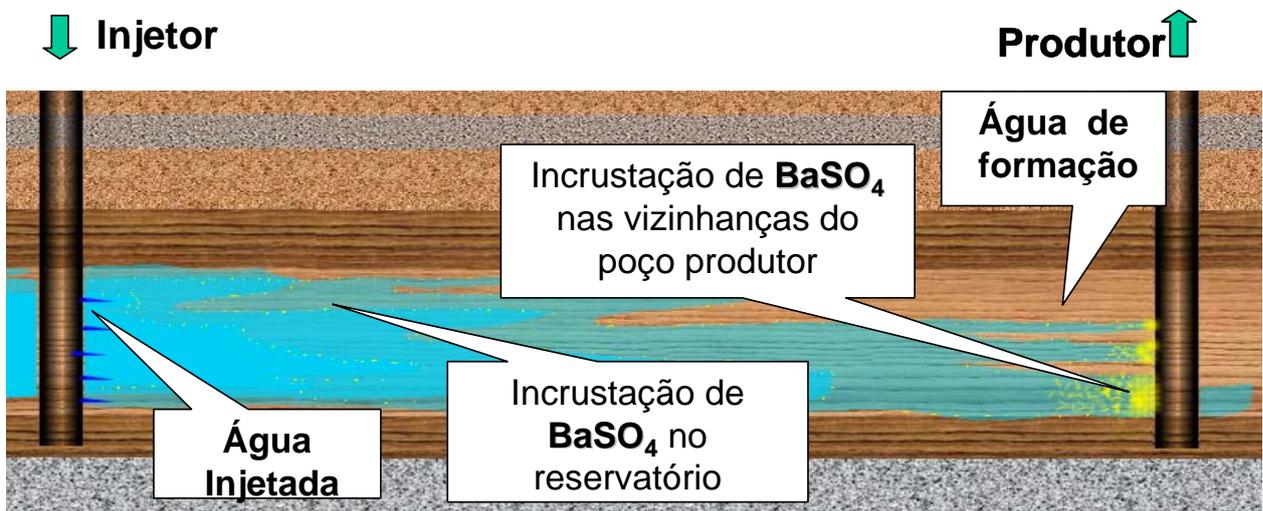


Figura 8 - Esquema de precipitação de sulfato de bário em meio poroso.

Pode ocorrer acúmulo de precipitado nos limites entre camadas com permeabilidades diferentes. Este mecanismo leva em consideração a difusão do íon bário proveniente de camadas de baixa permeabilidade adjacentes para dentro do reservatório. A redução da permeabilidade pode ser significativa. Entretanto, geralmente, estas camadas impermeáveis são paralelas à direção do fluxo de tal modo que a incrustação não cria uma barreira ao fluxo (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2002).

Nas proximidades dos poços produtores ocorre um aumento da velocidade de fluxo, então uma mistura mais intensa ocorre nesta zona (aumenta a difusão) (NIKOLAEVSKII, 1990). O aumento da velocidade de fluxo também causa um aumento na taxa de cinética química (LOPES, 2002), de tal forma que a precipitação nas imediações do poço produtor acontece de forma mais intensa do que no reservatório. Pode-se concluir que grande parte da acumulação de precipitado ocorre nas vizinhanças dos poços produtores provocando redução de permeabilidade.

BEDRIKOVETSKY *et al.* (2003) desenvolveram um modelo em simetria radial para o fluxo simultâneo da água de formação e da água injetada na vizinhança do poço produtor. O modelo é baseado na constatação que o principal dano de formação devido à incrustação durante a injeção de água na vizinhança dos poços produtores é devido à intensa mistura e acumulação do depósito (SORBIE E MACKAY, 2000). O modelo é unidimensional e não conta com a transferência difusiva dos íons reagentes entre as camadas, a qual tem influência no dano à produtividade do poço.

MACKAY *et al.* (2003) mostraram que em sistemas com geometria complexa, a mistura de água de injeção e de formação pode ocorrer no interior do reservatório, conduzindo a um espalhamento da frente de mistura antes da mesma alcançar os poços produtores. Entretanto, se a deposição ocorrer no interior do reservatório, longe dos poços produtores, esta não se torna um problema. De fato, pode ser até benéfico, pois causa uma depleção nos íons incrustantes reduzindo o potencial de incrustação em áreas mais sensíveis como nas proximidades dos poços produtores.

Um modelo simplificado de linhas de fluxo para a previsão da perda de concentração de bário e de sulfato no interior do reservatório, durante o processo de deslocamento da água de formação pela água do mar injetada foi apresentado por BOIM (2003). Neste trabalho foi utilizado um modelo semi-analítico para fluxo unidimensional levando em consideração a dispersão e a cinética de reação. A distribuição das linhas de fluxo foi obtida através da solução de um problema inverso a partir da curva de concentração de um traçador obtida no poço produtor. Este modelo nos permite determinar as concentrações dos íons de bário e de sulfato que chegam nas proximidades dos poços produtores.

2.12. A precipitação de sais em meio poroso

A solubilização e precipitação de sais em *sandpack* (areia não agregada compactada) foram estudadas em ALLAGA *et al.* (1992). Foram desenvolvidos dois tipos de experimentos: no primeiro, houve injeção simultânea de soluções ricas em sulfato e bário ou cálcio, observando-se queda em torno de 60% da permeabilidade, que teve um registro bastante oscilatório, indicando possível instabilidade das pontes de partículas. O segundo experimento incluía os sais sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e sulfato de potássio (K_2SO_4) na mistura do *sandpack*, para posterior injeção de cloreto de bário ($BaCl_2$) e cloreto de cálcio ($CaCl_2$) possibilitando assim a construção de diagrama X versus T , onde se observam as ondas de precipitação e dissolução dos sais presentes.

A precipitação de sais em meio poroso foi observada por READ E RINGEN (1982) tanto em meio poroso formado por testemunho de alumina sintética como em pacote de esferas de vidro de 4 mm de diâmetro. Foi observada severa perda de permeabilidade em todas as proporções de injeção de águas de formação e do mar, porém as concentrações de saída não foram medidas ou reportadas. Também foi realizado teste em reator, onde a massa precipitada ficou de acordo com as previsões termodinâmicas.

A formação da solução sólida dos sulfatos de bário e estrôncio devido à co-precipitação desses sais, que sempre ocorre caso os dois existam em condições incompatíveis com a concentração de sulfato da água injetada, foi estudada em

temperatura ambiente e a 70°C (TODD E YUAN, 1992). Tanto as concentrações de saída, quanto o registro de pressões ao longo do testemunho foram medidos durante a injeção simultânea de águas ricas em bário e estrôncio, e sulfato, porém não foi estudado o comportamento da constante reacional, mas sim o declínio de permeabilidade durante a injeção.

A precipitação *in situ* de sulfato de bário em teste de deslocamento de soluções incompatíveis foi realizada por MCELHINEY *et al.* (2001). Os perfis de concentração do efluente são fornecidos, porém a injeção de 1,0 mL de solução inerte antes da injeção de solução reativa, para prevenir precipitação no difusor, prejudica a modelagem e a aplicação dos resultados para casos práticos.

O efeito da taxa de injeção na redução de permeabilidade foi investigado por MOGHADASI *et al.* (2002). Observou-se um efeito diferente do que o reportado para tubulações – à medida que a taxa de injeção aumenta, a taxa da queda de pressão também aumenta. Em outras palavras, o aumento da taxa de injeção no meio poroso leva a uma mais rápida e severa redução da permeabilidade.

WAT *et al.* (1992) realizaram testes em *sandpack* onde a concentração de saída do Ba^{2+} foi de 3,5 mg/L ao longo da injeção simultânea de água de formação e do mar. A análise em MEV (microscopia eletrônica de varredura) mostra que o local de deposição mais abundante foi próximo ao ponto de mistura, como esperado. Não houve indício de que a nucleação homogênea e o conseqüente bloqueio da partícula tenham importância no dano à formação, mas sim o depósito de sais causado pelo crescimento contínuo dos cristais que permaneceram estacionários no sítio ativo de crescimento.

LOPES (2002) apresentou uma nova metodologia para a determinação, em laboratório, da constante da taxa de reação química levando em consideração os efeitos do meio poroso. Um modelo semi-analítico e numérico foi desenvolvido para tratar os dados laboratoriais para o fluxo unidimensional da água injetada no meio poroso levando em consideração o efeito da dispersão e da reação química entre o bário (água da formação) e o sulfato (água do mar). Neste trabalho foi mostrado que a constante reacional para precipitação de sulfato de bário em meio poroso é proporcional à velocidade de fluxo.

A seqüência de testes proposta por LOPES (2002) consiste em:

- Testes de difusão, para determinar o coeficiente de dispersão em função da velocidade de fluxo;
- Testes de precipitação em regime permanente, com diferentes velocidades, para determinar a constante da taxa de reação química em função da velocidade de fluxo;
- Testes de precipitação em regime transiente, para validação do modelo.

2.13. Método dos três pontos de pressão

O conhecimento dos parâmetros empíricos (λ e β) do modelo matemático que descreve o sistema dano de formação devido à incrustação é essencial para a previsão da queda de produtividade do poço associada à incrustação de sulfato de bário/estrôncio no meio poroso. Geralmente, testes laboratoriais de injeção simultânea das águas do mar e da formação, aplicados a testemunhos representativos da formação do reservatório, são realizados para determinar estes parâmetros.

O método dos três pontos de pressão utiliza a variação de pressão total no testemunho e a variação de pressão em uma primeira seção do testemunho como duas fontes independentes de informação para a obtenção dos dois parâmetros λ e β . O esquema do teste laboratorial é apresentado na Figura 9. Durante a injeção simultânea das águas do mar e da formação, as pressões $p(x=0,t)$, $p(x=\omega_1 L,t)$ e $p(x=L,t)$ são medidas. O ponto intermediário onde a pressão deve ser medida ($0 < \omega_1 < 1$) está a uma distância $\omega_1 L$ da face de entrada do testemunho. A vazão q é constante durante o teste e o comprimento do testemunho é conhecido.

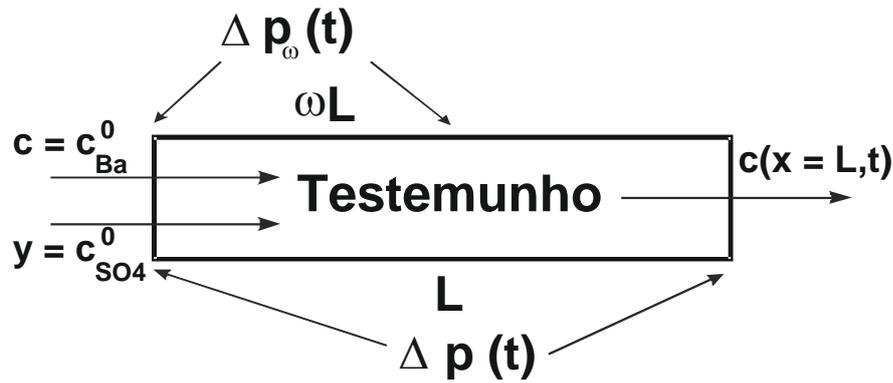


Figura 9 – Arranjo laboratorial para testes sobre incrustação de sulfatos com medição de pressão em três pontos do testemunho.

De acordo com MONTEIRO (2006), a expressão para a razão entre os valores inicial e atual do índice de produtividade, chamada de impedância $J(t_D)$, é dada por:

$$J(t_D) = 1 + mt_D$$

$$m = \beta \lambda L c_{SO_4}^0 c_{Ba}^0 \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \left[\frac{(1 - \alpha) \exp(\lambda L c_{SO_4}^0)}{(\alpha \exp(\alpha \lambda L c_{SO_4}^0) - \exp(\lambda L c_{SO_4}^0)) \alpha \lambda L c_{SO_4}^0} + \frac{1}{\alpha \lambda L c_{SO_4}^0} \right] \quad (8)$$

A inclinação da impedância m pode ser determinada através das medidas de variação de pressão pela injeção simultânea das águas em testemunhos. De posse desse valor constante de m , considerando a variação de pressão ocorrida no testemunho inteiro, é possível determinar a curva $\beta = \beta(\lambda)$.

O cálculo da inclinação m_ω correspondente à variação de pressão de uma ω -ésima parte do testemunho (contando a partir da entrada). O comprimento do testemunho L na Equação (8) deve ser reescrito como ωL . A fórmula para m_ω é dada por:

$$m_\omega = \beta \lambda \omega L c_{SO_4}^0 c_{Ba}^0 \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \left[\frac{(1 - \alpha) \exp(\lambda \omega L c_{SO_4}^0)}{(\alpha \exp(\alpha \lambda \omega L c_{SO_4}^0) - \exp(\lambda \omega L c_{SO_4}^0)) \alpha \lambda \omega L c_{SO_4}^0} + \frac{1}{\alpha \lambda \omega L c_{SO_4}^0} \right] \quad (9)$$

MONTEIRO (2006) construiu um gráfico com as impedâncias para o testemunho total e para duas primeiras seções (Figura 10), onde a pressão foi medida em dois pontos intermediários. As inclinações da impedância na primeira e na segunda seção do testemunho e em todo testemunho diferem significativamente, permitindo o uso dos três valores da impedância com fontes independentes de informações para a determinação dos coeficientes cinético e dano de formação, além de validar o método proposto.

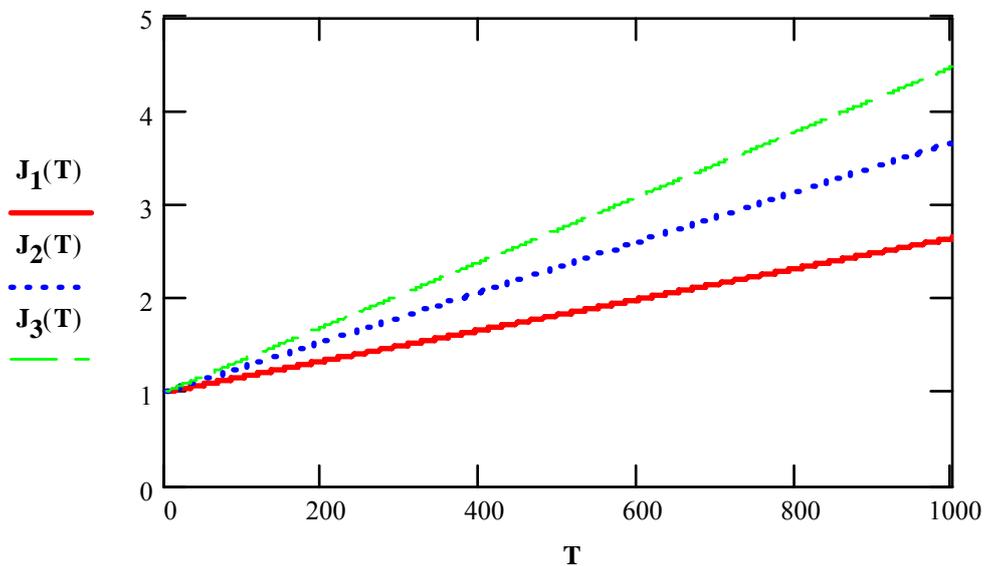


Figura 10 – Impedância para primeira seção do testemunho, para a segunda seção do testemunho e para todo o testemunho.

As Equações (8) e (9) formam um sistema de duas equações que determina os coeficientes desconhecidos λ e β . A solução corresponde ao ponto de interseção das duas curvas no plano (λ, β) (Figura 11). A unicidade do ponto de interseção das duas curvas no plano (λ, β) determina que os dois coeficientes podem ser obtidos a partir da medida de três pontos de pressão no testemunho.

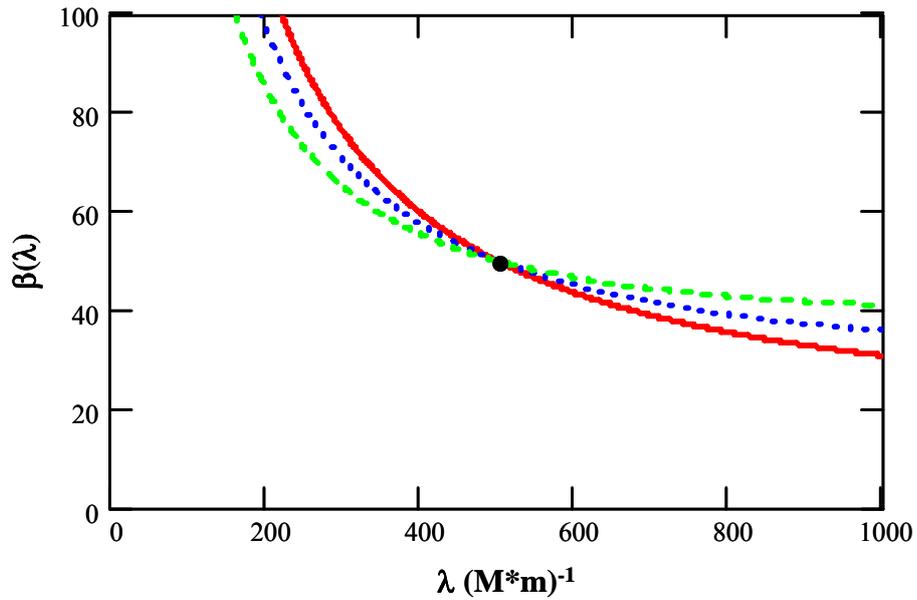


Figura 11 – Gráfico para determinação dos coeficientes λ e β a partir a interseção das curvas no plano (λ, β) .

A divisão da Equação (8) pela Equação (9) corresponde a:

$$\omega \left[\frac{(1-\alpha)y^\omega}{(\alpha y^{\omega\alpha} - y^\omega)\alpha\omega \ln(y)} + \frac{1}{\alpha\omega \ln(y)} \right] \frac{m}{m_\omega} = \left[\frac{(1-\alpha)y}{(\alpha y^\alpha - y)\alpha \ln(y)} + \frac{1}{\alpha \ln(y)} \right] \quad (10)$$

Onde

$$\lambda = \frac{1}{Lc_{SO_4}^0} \ln(y) \quad (11)$$

O valor de y pode ser obtido a partir de solução numérica da equação transcendental (10). Depois, λ pode ser encontrado pela Fórmula exata (11).

A Figura 12 apresenta a solução gráfica da equação transcendental (10), onde são traçados ambos os lados separados da Equação (10) e a raiz é dada pela interseção das curvas.

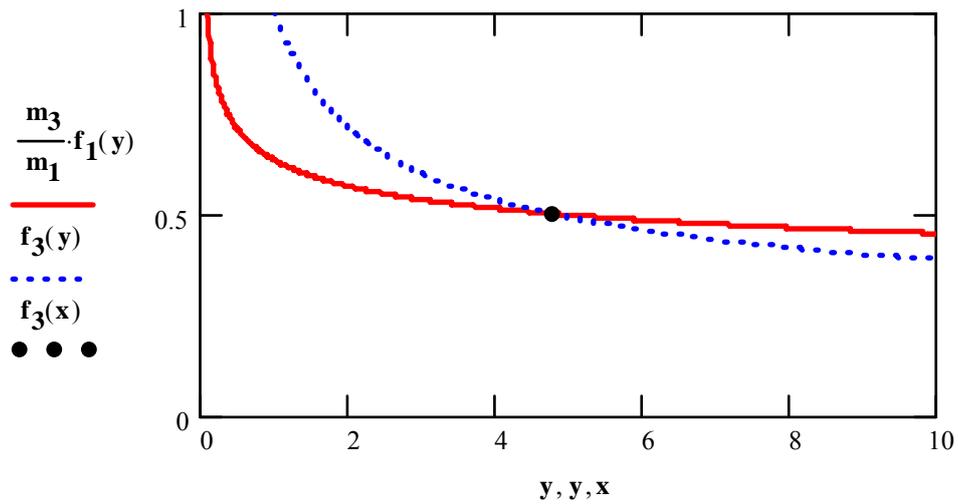


Figura 12 – Comportamento dos lados direito e esquerdo da equação transcendental, considerando a inclinação do testemunho inteiro (m) e de uma parte dele (m_1).

3. INCRUSTAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO E MODELO MATEMÁTICO PARA O DANO DE FORMAÇÃO

Neste capítulo é discutido o dano de formação devido à precipitação de sulfato de bário, que é um dos principais mecanismos físicos para o dano de formação em poços produtores. Discutimos testes laboratoriais de incrustação nos quais foram realizadas apenas medições de pressão.

Além disso, deduzimos o sistema de equações básicas para incrustação de sulfato de bário e apresentamos a solução analítica para testes laboratoriais em regime permanente. Esta solução é base para caracterização do sistema de incrustação desenvolvidas nesta dissertação e apresentadas nos Capítulos 5 e 6.

3.1. Descrição dos testes laboratoriais de incrustação em testemunhos artificiais com medidas somente de pressão

Normalmente, a água do mar, que contém ânions SO_4^{2-} é injetada em operações *offshore*. Se a água de formação contém cátions Ba^{2+} , a mistura de água injetada e da água de formação pode causar deposição de sulfato de bário (Figura 13).



A mesma reação ocorre entre ânions de sulfato e cátions de estrôncio, cálcio e outros metais (ODDO E TOMSON, 1994, BETHKE, 1996).

A deposição de sulfato ocorre na zona de mistura entre as duas águas. Durante a injeção de água, a zona de mistura move-se continuamente do poço injetor para o poço produtor, i.e., a acumulação do depósito em todo o teste ocorre durante um curto intervalo de tempo em que a zona de mistura passa (Figura 1). Este depósito ocupa uma fração negligenciável do espaço poroso e não causa queda de permeabilidade (SORBIE E MACKAY, 2000, MACKAY, 2002).

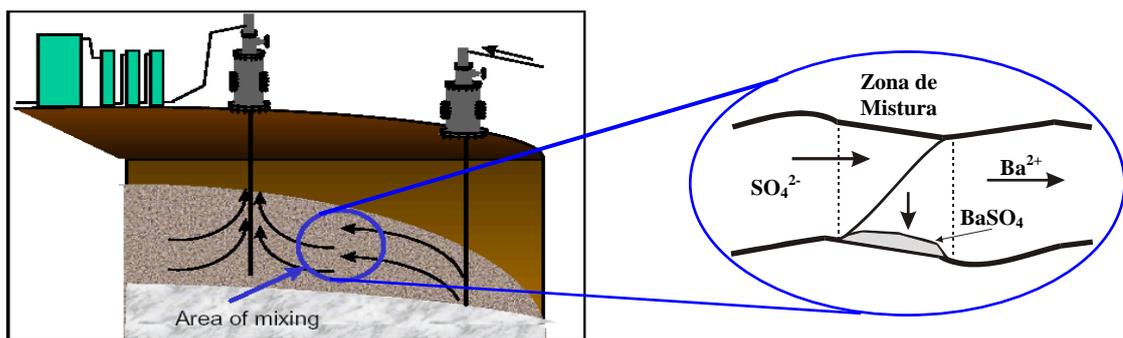


Figura 13 – Mistura entre a água injetada e da formação em um reservatório submetido à injeção de água com precipitação de sulfato de bário (BaSO_4) na zona de mistura.

Em alguns casos, a precipitação de sulfato ocorre na fronteira entre camadas com contraste de permeabilidades. No caso de poços verticais, as fronteiras são em geral horizontais e não atravessam linhas de fluxo. Assim, este

tipo de precipitação em reservatórios também não causa dano de formação (SORBIE E MACKAY, 2000).

Uma mistura contínua de água injetada e água de formação ocorre próximo ao poço produtor onde há produção simultânea de água injetada via camadas mais permeáveis e de água de formação via camadas com baixa permeabilidade (Figura 14). A água injetada e a água de formação que chegam por diferentes linhas de fluxo também se misturam próximo ao poço produtor. A alta velocidade do fluxo próximo aos poços produtores intensifica a mistura e, conseqüentemente, a precipitação, resultando na acumulação de depósito próximo aos poços produtores e no declínio da produtividade (MACKAY, 2002, SORBIE E MACKAY, 2000).

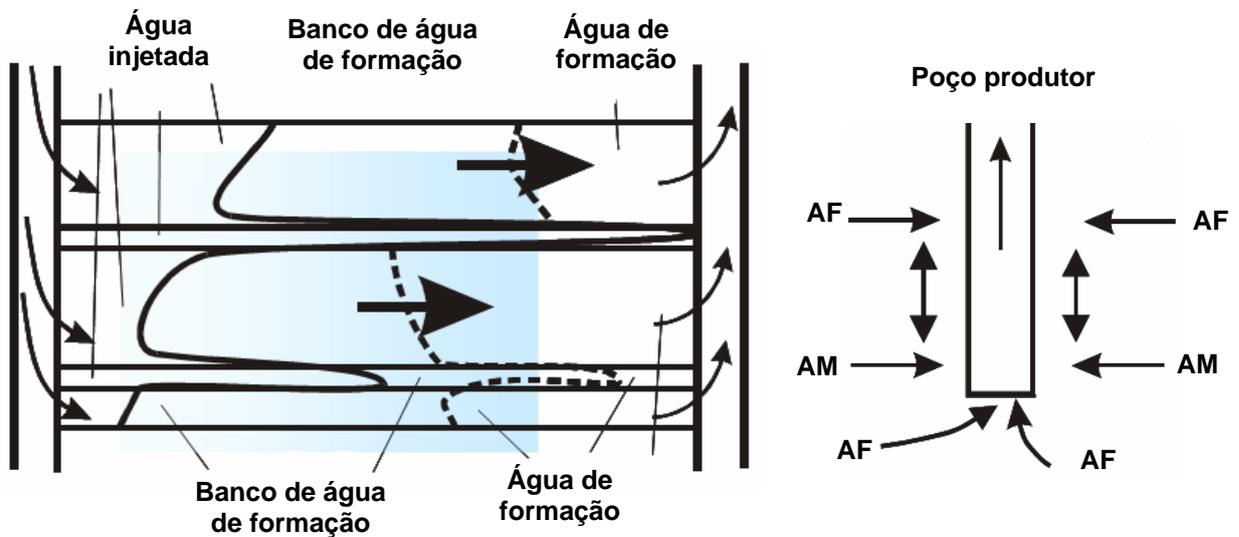


Figura 14 – Mistura de água de formação e água do mar injetada causando incrustação próximo ao poço produtor.

Uma previsão confiável da queda da produtividade devido à incrustação é baseada em um modelo matemático com coeficientes conhecidos, que são determinados a partir da realização de experimentos laboratoriais com injeção simultânea de água do mar e água de formação (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006a, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006b).

A Figura 15 mostra um esquema experimental de injeção simultânea de água de formação e água do mar. Duas bombas injetam ambas as águas no testemunho. A pressão é mantida constante na saída e um transdutor mede a variação de pressão (ΔP) ao longo do testemunho que é confinado até a pressão de sobrecarga por óleo/água. A pressão de confinamento e a velocidade do fluxo são medidas por um manômetro e por um medidor de fluxo, respectivamente. Também é medida a concentração de bário na água injetada e em amostras do efluente.

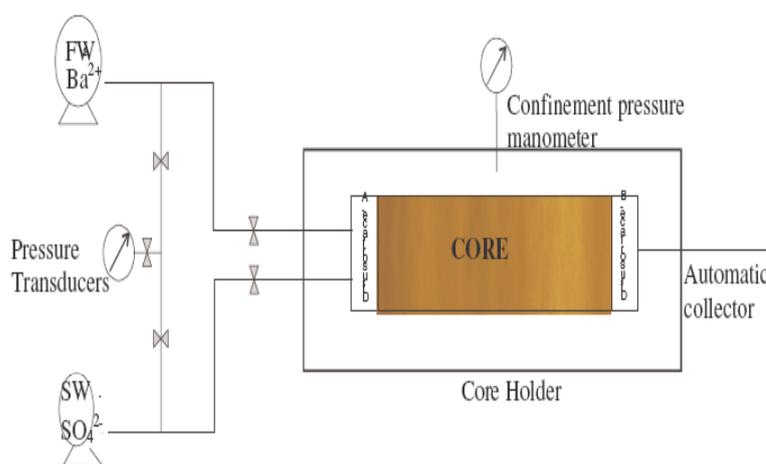


Figura 15 – Esquema experimental de injeção simultânea de águas incompatíveis.

Um testemunho com perfil de deposição de sal é mostrado na Figura 16. Como pode ser observado, as concentrações dos reagentes diminuem ao longo do testemunho devido à reação química. Conseqüentemente, o perfil de deposição do sal também diminui. Os dados medidos, usados para caracterizar o sistema de incrustação, são: a concentração na saída e o “Índice de Injetividade” ($\Delta P/U$).

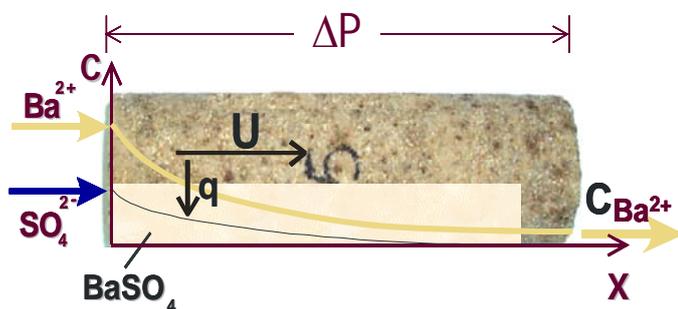


Figura 16 – Fotografia de um testemunho e o esquema para o teste em regime quase permanente.

O experimento realizado por READ E RINGEN (1982) com injeção simultânea de água do mar (AM) e água de formação (AF) com diferentes proporções AF : AM, mediu a variação de pressão em cada teste enquanto a taxa de fluxo foi mantida constante. Os resultados são apresentados na Figura 17, onde as quatro curvas correspondem a diferentes proporções AF : AM.

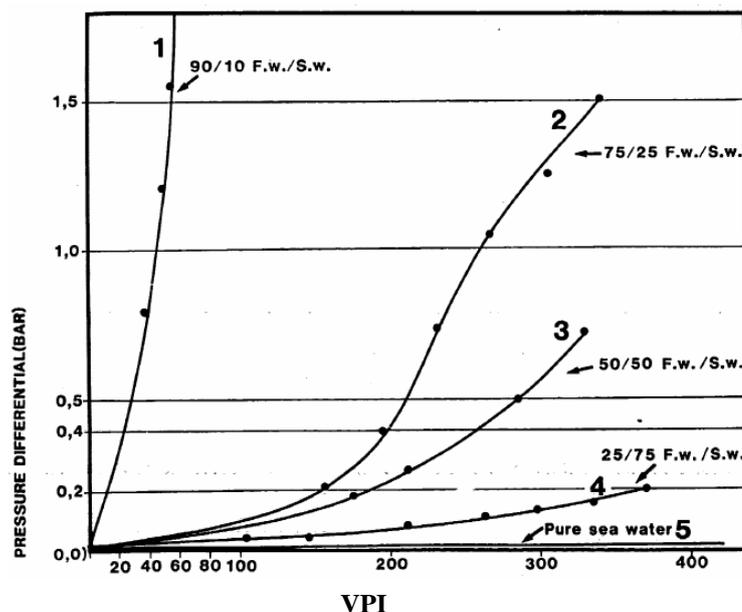


Figura 17 – Variação da pressão durante a injeção simultânea em testemunhos com diferentes proporções de “água de formação : água do mar” (READ e RINGEN, 1982).

A curva 1 corresponde a AF : AM = 9:1. As concentrações de injeção para o bário na água de formação e para o sulfato na água do mar são 210 ppm e 2300 ppm respectivamente. A concentração de sulfato excede 11 vezes a do bário. Conseqüentemente, a proporção da concentração injetada para o bário e o sulfato é 0,82, i.e., as concentrações injetadas têm a mesma ordem de magnitude. Para a curva 2 que corresponde a AF : AM = 3:1, a proporção de concentração injetada para o bário e para o sulfato é 0,27. Os coeficientes estequiométricos para a reação (12) são iguais à unidade, assim a taxa de reação no segundo caso onde um reagente excede muito o outro é menor do que aquela para o primeiro caso onde as concentrações dos reagentes são quase iguais.

A proporção de concentração bário-sulfato diminui nos casos 3 e 4, resultando em uma diminuição do dano de formação.

Os testes foram preparados para testemunhos artificiais com propriedades iguais, mesma temperatura e usando as mesmas soluções de água do mar e água de formação para garantir que a reação química e as condições de deposição

fossem as mesmas. Os resultados dos testes com diferentes proporções AF : AM são fontes de informação independentes. Dessa forma, é razoável propor o problema inverso para determinação dos coeficientes do sistema de dano de formação a partir de dados de diferentes testes.

A caracterização do sistema de dano de formação por incrustação a partir de dados de laboratório (Figura 17) apresentada é baseada em problemas inversos para modelos matemáticos de fluxo reativo em rochas.

3.2. Equações governantes

As principais suposições do modelo matemático para incrustação de sulfato e conseqüente dano de formação são as seguintes:

- Irreversibilidade da reação química entre os ânions de sulfato e os cátions de bário;
- Lei das massas ativas para a cinética de reação química de segunda ordem;
- Deposição instantânea para todo sal que aparecer sem ser transportado via rocha;
- A constante da taxa de reação é independente da concentração depositada;
- Conservação de volume durante a reação química para o sistema “solução aquosa de dois reagentes e deposição de sólido”;
- Temperatura constante;
- Dispersão dos reagentes negligenciável.

Foi assumido que a reação química entre bário (estrôncio, cálcio) e sulfato é irreversível e obedece a lei das massas ativas de segunda ordem (FOGLER, 1998). Essa hipótese é válida para curtos instantes de tempo, longe do equilíbrio

termodinâmico entre a deposição de sal e sua solução aquosa. A cinética de dissolução do depósito de sólido na água deve ser levada em consideração para o caso de altas concentrações depositadas.

Para baixas concentrações de depósito é assumido que a constante de taxa de reação é independente da concentração depositada.

Assume-se também que a deposição do sal sulfato é imediata, i.e., a cinética de crescimento de cristal é negligenciada.

O sistema de equações governantes para o fluxo da mistura de água do mar e de formação com reação química entre as duas espécies consiste na equação do balanço de massa para o cátion bário, para o ânion sulfato, para o sal depositado e da lei de Darcy modificada considerando o declínio de permeabilidade devido a deposição de sal (ARAQUE-MARTINEZ E LAKE, 1999, PHILIPS, 1991, WOODS E PARKER, 2003, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006a, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006b).

$$\phi \frac{\partial c_{Ba}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{Ba}}{\partial x} = -\lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \quad (13)$$

$$\phi \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial x} = -\lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \quad (14)$$

$$\phi \frac{\rho_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \quad (15)$$

$$U = -\frac{k_o}{\mu(1 + \beta\sigma)} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (16)$$

O termo de reação química no lado direito das Equações (13,14) contém o produto das concentrações dos reagentes, ou seja, a lei das massas ativas é satisfeita (YORTSOS, 1990, FOGLER, 1998). O termo contém também a velocidade do fluxo como um multiplicador porque a constante da taxa de reação química para

a reação de sulfato de bário é proporcional à velocidade (FOGLER, 1998, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006a, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006b). O coeficiente de proporcionalidade λ é chamado de coeficiente cinético.

A permeabilidade decresce com o aumento da concentração do depósito σ . Assume-se uma dependência hiperbólica entre a permeabilidade e a concentração depositada (PANG E SHARMA, 1994).

$$k(\sigma) = \frac{k_o}{1 + \beta\sigma}$$

onde β é chamado de coeficiente de dano de formação.

Assume-se também que o coeficiente cinético é independente do depósito e da pressão. Portanto, as Equações (13,14) podem ser separadas das Equações (15,16). A solução do sistema (13,14) determina a concentração dos íons. A concentração depositada é calculada da Equação (15) contando que a solução sistema (13,14) já tenha sido obtida.

Para as coordenadas e parâmetros adimensionais (A-1,2) do Apêndice A, o sistema fica na forma (A-3-6).

3.3. Parâmetros do sistema de incrustação de sulfatos

O sistema de equações governantes (A-3-6) contém dois parâmetros adimensionais: o número cinético ε_k e o coeficiente de dano de formação β .

O número cinético (ε_k) é proporcional ao coeficiente cinético (λ) o qual mostra quão rápido a reação química ocorre. Este parâmetro depende da temperatura, da força iônica da salmoura, do espaço poroso e do índice mineralógico da superfície da rocha.

O coeficiente de dano de formação (β) depende do espaço poroso, da distribuição de tamanhos de poros, do número de coordenação e da tortuosidade da rocha.

O sistema de equações governantes 3-D para escoamento de óleo-água com reação química entre bário e sulfato também contém os coeficientes cinético e de dano de formação. O conhecimento destes coeficientes é necessário para um prognóstico confiável do comportamento do poço durante a incrustação de campos de óleo.

Os valores dos coeficientes cinético e de dano de formação podem ser determinados a partir de experimentos em regime quase estático com injeção simultânea de água do mar e de formação.

3.4. Modelo analítico para experimentos quase permanente

Considerando-se escoamento simultâneo de duas soluções aquosas reagindo com perfil de concentração em regime quase permanente obtêm-se as fórmulas para os perfis de concentração dos íons bário e sulfato, detalhadas no Apêndice B:

$$C_{Ba} = \frac{(1-\alpha)}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - \alpha} \quad (17)$$

$$C_{SO_4} = \frac{(1-\alpha)}{1 - \alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D}} \quad (18)$$

De acordo com as Equações (17) e (18), podemos observar que os perfis para as concentrações de bário e sulfato são permanentes no tempo.

A Figura 18 mostra os perfis de concentração para ambos os reagentes. O caso corresponde ao experimento realizado no trabalho de READ E RINGEN (1982)

para razões AF : AM = 75 : 25 e 25 : 75 (curvas 2 e 4 na Figura 17). A concentração de bário no caso 2 excede a do caso 4 nove vezes, dessa forma o perfil de concentração de bário no caso 2 declina mais rápido que no caso 4 (Figura 18). Em ambos os casos, a concentração de sulfato excede altamente a concentração de bário (o perfil de concentração do sulfato está localizado acima do perfil do bário), assim a diferença entre as concentrações de sulfato nos dois casos não são tão significativas como para o bário.

Erro!

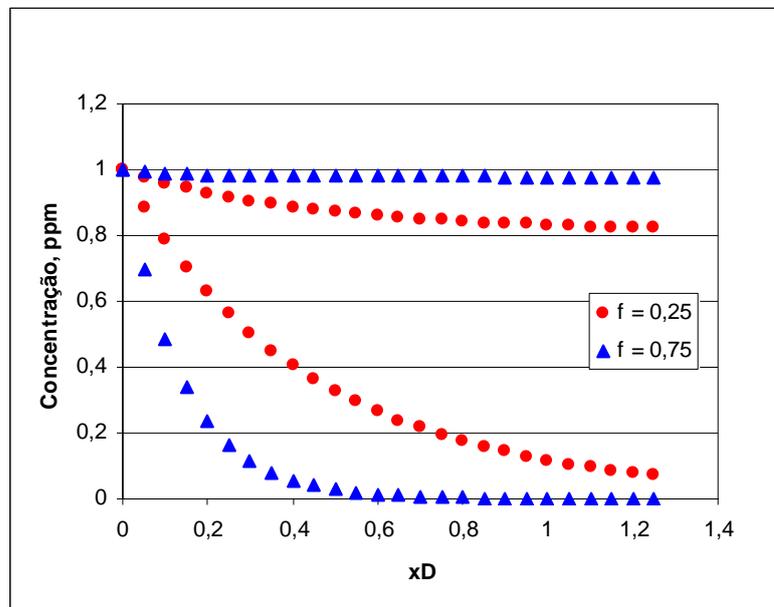


Figura 18 – Perfis de concentração para os íons bário e sulfato para $\lambda = 4042 \text{ (Mm)}^{-1}$.

O perfil de deposição do sulfato de bário não é permanente no tempo. Para grandes intervalos de tempo $t_D \gg 1$ a concentração de sal depositada é proporcional ao tempo, veja (B-9)

$$S = \varepsilon_k \left[\frac{(1-\alpha)^2}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} + \alpha(\alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - 2)} \right] t_D \quad (19)$$

Introduzindo a variação de pressão adimensional como um recíproco ao índice de injetividade, obtemos:

$$\Delta P = \frac{\Delta p(t_D) U(t_D = 0)}{U(t_D) \Delta p(t_D = 0)} = J \quad (20)$$

onde J é chamado impedância.

Visto que a concentração depositada é proporcional ao tempo, a impedância também será proporcional a t_D , veja (B-12):

$$J = 1 + mt_D \quad (21)$$

onde o coeficiente de inclinação da impedância é

$$m = \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta c_{Ba}^o \left[\frac{\alpha(e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1)}{\alpha e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1} \right] \quad (22)$$

O modelo analítico para incrustação (17-22) permite determinar os parâmetros de dano de formação a partir de testes com injeção simultânea de água do mar e água de formação (Figura 15).

4. FORMULAÇÃO DE UM NOVO MÉTODO PARA CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE DANO DE FORMAÇÃO POR INCRUSTAÇÃO DE SULFATO A PARTIR DE MEDIÇÕES DE PRESSÃO

Neste capítulo será desenvolvido um novo método para determinação dos parâmetros de dano de formação por incrustação de sulfato a partir de medições de pressão em dois testemunhos com injeção de água do mar e água de formação com diferentes razões AF : AM.

O número cinético ε_k pode ser calculado da relação entre as concentrações de bário em amostras coletadas no efluente. Quanto maior for o número cinético, maiores serão a intensidade da reação química e a diferença entre as concentrações dos reagentes na entrada e na saída. Fixando $x_D = 1$ na Equação (17), podemos calcular o número cinético ε_k e o coeficiente cinético λ .

O coeficiente de dano de formação β pode ser calculado a partir do aumento da variação de pressão durante a injeção no testemunho (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006a, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006b). Quanto maior for o coeficiente de dano de formação, maior será a redução da permeabilidade e, conseqüentemente, o aumento da variação de pressão. Portanto, o problema inverso para determinação do coeficiente de dano de formação a partir do histórico da variação da pressão é bem posto.

Reescrevendo a Fórmula (22) em termos da fração de água de formação f no fluxo total (a fração de água do mar injetada é $1-f$), obtemos:

$$m = \beta c_{Ba}^o f \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \left[\frac{\left(e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1 \right)}{\left(\alpha \frac{f}{(1-f)} e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1 \right)} \right] \quad (23)$$

O coeficiente de inclinação da impedância m pode ser encontrado a partir de medições da variação de pressão, (20). Conhecendo o número cinético a partir das concentrações do efluente, pode-se calcular o coeficiente de dano de formação β com a Equação (22).

A medição da variação de pressão requer um método simples, confiável e equipamento rotineiro. Entretanto, as medições de concentração são procedimentos trabalhosos e requerem equipamentos de custo mais elevado. Portanto, o desenvolvimento de um método para determinação dos parâmetros de dano de formação utilizando apenas medições de pressão torna-se bastante interessante.

Este método pode ser útil na realização experimentos em plataformas *offshore* evitando o atraso no transporte das águas e dos testemunhos até o laboratório.

Os parâmetros de dano de formação por incrustação foram calculados para testes com diferentes razões de AF : AM assumindo que são iguais para os dois testemunhos.

Considerando a Equação (23) para dois testes com diferentes frações de água de formação f e g , obtemos um sistema com duas incógnitas, ε_k e β . Dividindo a Equação (23) com fração f pela outra com fração g , obtemos uma equação transcendental para uma incógnita, ε_k

$$\frac{Mg \left(e^{\varepsilon_k (g(\alpha+1)-1)} - 1 \right)}{\alpha \frac{g}{(1-g)} e^{\varepsilon_k (g(\alpha+1)-1)} - 1} = \frac{f \left(e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1 \right)}{\alpha \frac{f}{(1-f)} e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1} \quad (24)$$

onde a constante $M = \frac{m_f}{m_g}$.

O número cinético ε_k é calculado numericamente pela solução da equação transcendental (24). Já o coeficiente de dano de formação é calculado explicitamente com a Equação (23).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Soluções e testemunhos

5.1.1. Soluções

As soluções utilizadas foram baseadas na composição da água de formação do Campo de Namorado (Bacia de Campos – Brasil). A solução sintética apresenta a mesma força iônica que a original, porém composta apenas por sais de interesse na pesquisa.

O preparo se deu em balões volumétricos de 1,0 e 2,0 litros, com reagentes do fabricante MERK. As pesagens foram feitas em balança analítica e o volume completado com água Millipore. A Tabela 4 lista a composição das soluções utilizadas.

Tabela 4 – Composição das soluções

Solução	Concentrações em ppm								
	SO ₄	Mg	Ca	Sr	Ba	HCO ₃	Na	K	Cl
Água de formação (AF)	14	374	2760	415	229	837	33500	554	59100
Água do mar (AM)	2834	1390	504	9	1	150	11500	226	21300

5.1.2. Testemunhos – caracterização e preparação

Nesse trabalho foram utilizados quatro testemunhos Berea (Figura 19) cujas propriedades petrofísicas e dimensões estão listadas na Tabela 5.



Figura 19 – Foto do testemunho Berea 1.

Tabela 5 – Dimensões e propriedades petrofísicas dos testemunhos utilizados

Testemunhos	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)	Comprimento (m)	Diâmetro (m)
Berea 1	752,50	24,21	0,06610	0,03810
Berea 2	88,39	21,11	0,10212	0,03788
Berea 3	85,06	21,09	0,10135	0,03787
Berea 4	91,11	21,69	0,10229	0,03781

Antes do início dos testes, cada testemunho foi pesado e posteriormente saturado a vácuo com uma solução de NaCl 1,46 Molar. Após a saturação, a amostra foi pesada novamente. A diferença entre as duas pesagens, dividida pela densidade da solução resulta na quantidade de solução absorvida pelo testemunho. A divisão desse valor pelo volume poroso obtido para a amostra deve ser no mínimo 0,95. Esse quociente é denominado ISp. Caso o ISp seja menor que 0,95 o procedimento de saturação da amostra é repetido, até que esse valor mínimo de ISp seja atingido.

Ao obter-se um ISp satisfatório, o testemunho está preparado para a montagem do equipamento. O volume poroso obtido pelo processo de saturação é o valor utilizado como volume poroso da amostra (VP). A Tabela 6 lista os dados referentes às saturações dos testemunhos.

Tabela 6 – Índice de saturação e volume poroso dos testemunhos utilizados

Amostra	VP (mL)	IS _P
Berea 1	18,13	0,99
Berea 2	24,29	0,98
Berea 3	24,29	0,99
Berea 4	24,92	0,99

5.2. Sistema de ensaio – descrição e montagem

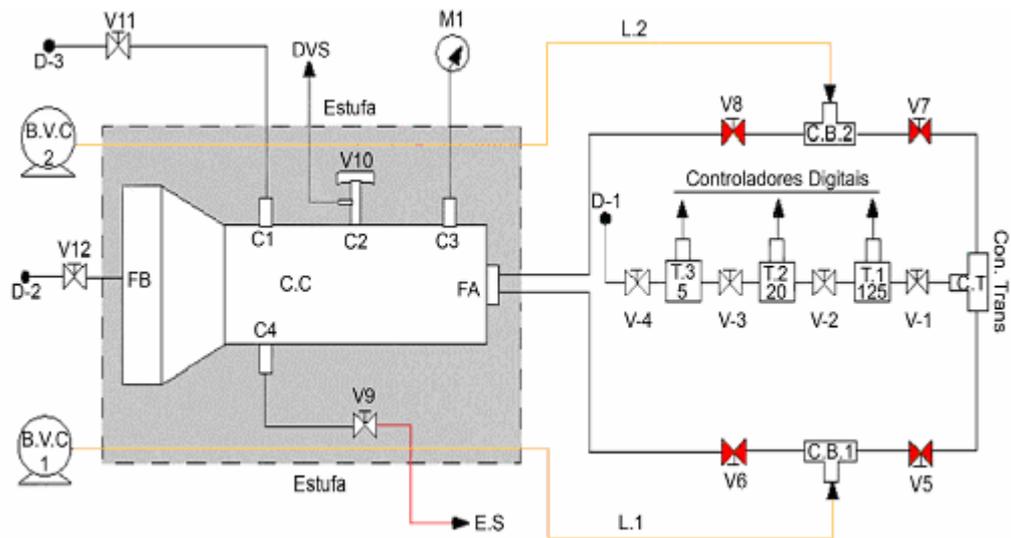
Foi necessário o desenvolvimento de um sistema que possibilitasse a injeção simultânea de duas soluções incompatíveis, onde a mistura destas ocorresse apenas no meio poroso. Isto foi possível com o uso de um “core holder” com um difusor com duas entradas independentes. Nesse trabalho esta face de injeção será referida como face A, e analogamente, a face B estará relacionada com a face de saída.

As Figuras 20, 21 e 22 descrevem o sistema com maior detalhe.

O confinamento ao longo de todos os testes foi mantido em torno de 2500 psi, que é a pressão registrada no campo de Namorado.

Dados de pressão foram registrados através de um sistema de aquisição de sinais gerados por transdutores de pressão de 5, 20 e 125 psi.

O volume entre a saída do meio poroso e o final da linha de coleta, denominado volume morto, foi de 4 mL e deve ser descontado do volume poroso injetado a ser relacionado com a amostra.



C.C. - célula de confinamento;

E.S - entrada de serviço;

FA - face "A" da entrada de solução da célula de confinamento;

FB - face "B" da saída célula de confinamento;

B.V.C.1 e 2 - bomba de vazão constante.

CB1 - conexão bomba 1;

CB2 - conexão bomba 2;

CTLB - conexão dos transdutores à linha das bombas 1 e 2

M1 - manômetro

T1, T2, T3 - transdutores

V1 - válvula de entrada da linha dos transdutores

V2 - válvula intermediária da linha dos transdutores

V3 - válvula do transdutor de baixa pressão

V4 - válvula de dreno da linha dos transdutores

V5 - válvula de bloqueio da L1 para os transdutores

V6 - válvula de bloqueio da L1 para a célula de confinamento

V7 - válvula de bloqueio de L2 para os transdutores

V8 - válvula de bloqueio de L2 para célula de confinamento

V9 - válvula de entrada de serviço

V10 - válvula de segurança

V11 - válvula de dreno da pressão de confinamento

V12 - válvula de dreno da saída da célula de confinamento

D1 - dreno de saída da linha dos transdutores

D2 - dreno da saída da c.c.

D3 - dreno da pressão de confinamento

D4 - dreno da válvula de segurança

C1 - conexão do dreno da pressão de confinamento

C2 - conexão da válvula de segurança

C3 - conexão do manômetro

Figura 20 – Esquema do sistema de escoamento em meio poroso.



Figura 21 - Sistema de Ensaio: Foto.

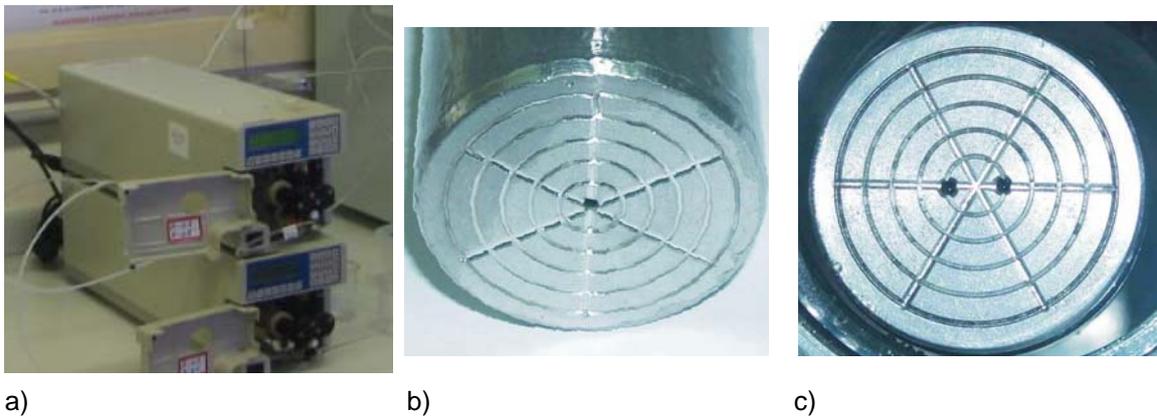


Figura 22 - Sistema de Ensaio: Detalhes. a) Bombas; b) Difusor face B; c) Difusor face A.

5.2.1. Montagem do “core holder”

Precedendo a montagem do “core holder”, é necessária a saturação das linhas do difusor da face A com as soluções a serem usadas. Procedeu-se da seguinte maneira: as soluções foram bombeadas para as linhas de entrada do difusor da face A. Após o preenchimento das linhas pelas soluções, as bombas foram desligadas, as válvulas de cada linha foram fechadas, e a face de injeção do difusor foi limpa.

O testemunho já saturado foi inserido no “core holder”, o qual possuía uma camisa de borracha em seu interior, até que a face de injeção da amostra seja conectada no difusor da face A. Colocou-se então o difusor da face B no interior da camisa fazendo com que as faces da rocha e do difusor entrem em contato. O “core holder” foi fechado de forma a isolar o sistema de fluxo (entrada e saída dos difusores e amostra, todos no interior da camisa) do sistema de confinamento (face interna do “core holder” e a face externa da camisa) e posicionado dentro da estufa. Água destilada foi injetada no sistema de confinamento até que a pressão desejada tenha sido atingida. A eficiência do isolamento entre o sistema de confinamento e fluxo foi verificada pela manutenção da pressão de confinamento.

Caso a pressão de confinamento tenha se mantido estável, as conexões de entrada e saída do “core holder”, como ilustrado na Figura 20, foram ligadas às bombas e coletor, respectivamente, e os testes foram iniciados.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Resultados do tratamento de dados para testemunhos artificiais

Os dados laboratoriais (READ E RINGEN, 1982) (Figura 17) foram utilizados para calcular os parâmetros de dano de formação por incrustação de sulfato de bário a partir de medições de pressão.

A razão AF : AM no quarto teste é 1 : 3. Visto que a proporção entre o bário e o sulfato é $\alpha = \frac{1}{16}$, a relação de concentração do sulfato e do bário no volume de líquido injetado é 48. Assim, a reação ocorre sob excesso de sulfato. Dessa forma a concentração depositada no final do teste (370 v.p.i.) é relativamente baixa se comparada com os outros testes e pode-se assumir que a deposição não altera a geometria do espaço poroso e as condições de reação, i.e., o coeficiente cinético λ é constante. Então, de acordo com a Equação (21) a curva do quarto teste é aproximadamente linear.

No terceiro teste, a razão AF : AM é 1 : 1. A relação de concentração do sulfato e do bário no volume do líquido injetado é 16, i.e., três vezes menor que no quarto teste. Então, a concentração depositada no final do terceiro teste (330 v.p.i.) é mais elevada que no quarto teste e a curva da impedância torna-se não linear. Neste trabalho, foi considerada apenas a região linear da curva até 200 v.p.i.

O comportamento não linear mostra que ocorrem algumas violações ao modelo após 200 v.p.i. Havendo alguma deposição de sal, o sólido depositado começa a dissolver-se na água, e a cinética química (13-15) deve ser modificada com a inclusão da transferência de massa do equilíbrio não linear da interface sólido-líquido (YORTSOS, 1990, BEDRIKOVETSKY, 1994, FOGLER, 1998). Uma outra explicação para a discordância entre a curva não linear da impedância obtida com os dados experimentais e a linha reta modelada (Equação 21) é a mudança da superfície sólido-líquido durante a deposição, que causa alteração na cinética de reação química, i.e., o número cinético torna-se dependente da deposição.

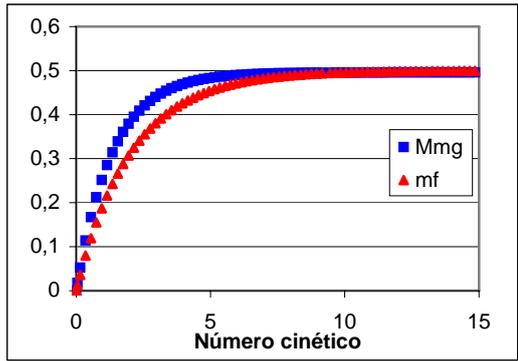
A razão AF : AM no segundo teste é 3 : 1, e a relação de concentração do sulfato e do bário no volume do líquido injetado é $\frac{16}{3}$. A curva da variação da pressão demonstra uma não linearidade devido à grande concentração depositada e alteração na cinética da reação. Neste caso, foi considerada a região da curva da impedância até 190 v.p.i.

A Figura 23 mostra os gráficos dos lados esquerdo e direito da Equação (24) versus o número cinético ε_k . As duas curvas se interceptam em um único ponto indicando a existência e a unicidade da solução no caso particular considerado. O valor obtido $\varepsilon_k = 9,95$ pode ser visto claramente na ampliação mostrada na Figura 23b. O coeficiente cinético é calculado a partir da expressão adimensional (A-2) para ε_k : $\lambda = 4146 \text{ (Mm)}^{-1}$. O coeficiente de dano de formação é determinado a partir da Equação (23): $\beta = 28,4$.

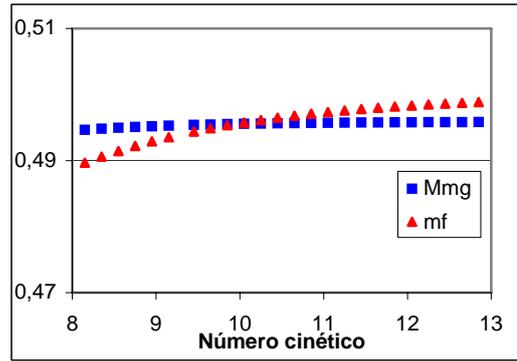
O método proposto para calcular λ e β a partir de experimentos com diferentes razões de injeção de água do mar e água de formação pode ser validado pelo tratamento dos pares de testes 3-2 e 4-2 e comparando os resultados.

As Figuras 23c e 23d mostram os gráficos dos lados esquerdo e direito da Equação (24) para os pares de testes 3-2 e 4-2 respectivamente. Em cada caso, as curvas cruzam-se em um único ponto, assim, existe solução para Equação (24) e a solução é única.

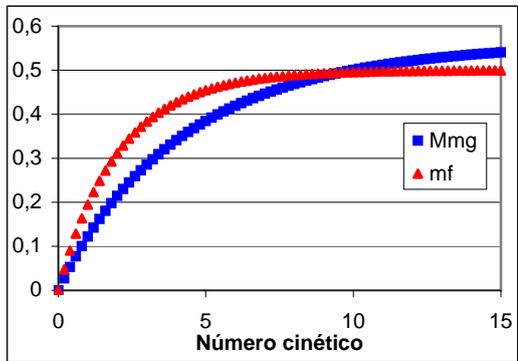
Os resultados são mostrados na Tabela 4. Como era esperado, os parâmetros de dano de formação são semelhantes.



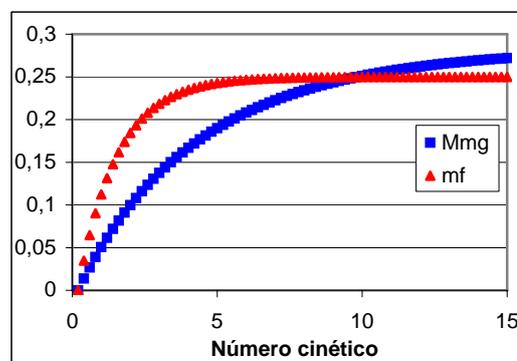
a)



b)



c)



d)

Figura 23 – Solução da equação transcendental para determinar o coeficiente cinético; a) a partir dos terceiro e quarto testes; sua ampliação é mostrada em b); c) m_3/m_2 ; d) m_4/m_2 .

Tabela 7 – Coeficientes cinético e de dano de formação obtidos de diferentes pares de testes com diferentes razões “água de formação : água do mar”

Testes	ε_k	$\lambda, (Mm)^{-1}$	β	Constante M
2 - 3	9,54	3975	22,13	1,33
2 - 4	9,60	4000	27,90	2,64
3 - 4	9,95	4146	28,40	1,98
Média	9,70	4042	26,14	

Visto que os três testes foram realizados em testemunhos artificiais semelhantes, as condições de reação química são as mesmas e os coeficientes cinéticos devem também ser os mesmos. O coeficiente de dano de formação depende da estrutura do espaço poroso e do tamanho do cristal, logo, também deve ser igual nos três testes. A semelhança entre os três valores dos parâmetros obtidos a partir dos três testes laboratoriais (de fontes de informação independentes) valida o método proposto.

6.2. Resultados do tratamento de dados para testemunhos naturais

Para aplicar o método de injeção simultânea de água de formação e água do mar com duas proporções AF : AM diferentes para testemunhos naturais, a injeção foi realizada em testemunhos Berea. Os dados dos experimentos são apresentados na Tabela 5.

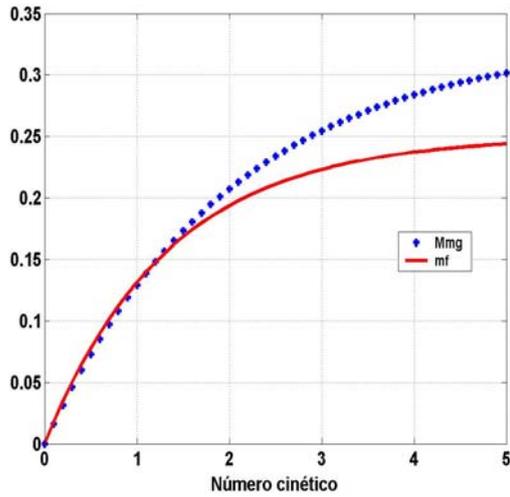
Tabela 8 – Dados dos experimentos realizados com testemunhos naturais

Testemunhos	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)	Comprimento (m)	Diâmetro (m)	Vazão (ml/min)	Tempo de injeção (min)	Tempo de injeção (VPI)	FW : SW
Berea 1	752,5	24,21	0,06610	0,0381	4	135+22	29.6+5	1:1 + 3:1
Berea 2	88,39	21,11	0,10212	0,03788	4	42	7	1:3
Berea 3	85,06	21,09	0,10135	0,03787	4	33	5,5	1:1
Berea 4	91,11	21,69	0,10229	0,03781	4	30	5	1:1

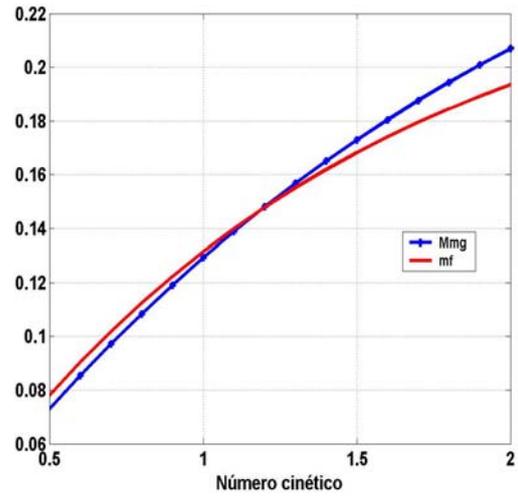
As Figuras 24 e 25 apresentam a solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético. Os cálculos com os dados dos experimentos realizados com os testemunhos Berea 2 e Berea 3 (Figura 24) resultaram em $\lambda = 371,24 (Mm)^{-1}$ e $\beta = 1585$. Com os dados dos experimentos realizados com os testemunhos Berea 2 e Berea 4 (Figura 25) foram obtidos $\lambda = 415,28 (Mm)^{-1}$ e $\beta = 1481$.

A estabilidade da solução da equação transcendental para testemunhos naturais (Figuras 24 e 25) é menor que para testemunhos artificiais (Figura 23), visto que uma pequena perturbação na medição dos dados m_f e m_g pode ocasionar uma variação significativa no ponto de interseção das curvas (raiz da Equação (24)). Além disso, os resultados apresentados nas Figuras 24 e 25 são diferentes, o que indica o efeito do meio poroso no dano de formação por incrustação de sulfato, uma vez que os testemunhos utilizados nos experimentos são similares, mas não idênticos.

A importância de efeitos do meio poroso na incrustação de sulfato tem sido mencionada em diversas publicações, entretanto um estudo sistemático dos efeitos da permeabilidade, porosidade, tortuosidade, número de coordenação na constante cinética, entre outros, não está disponível na literatura.

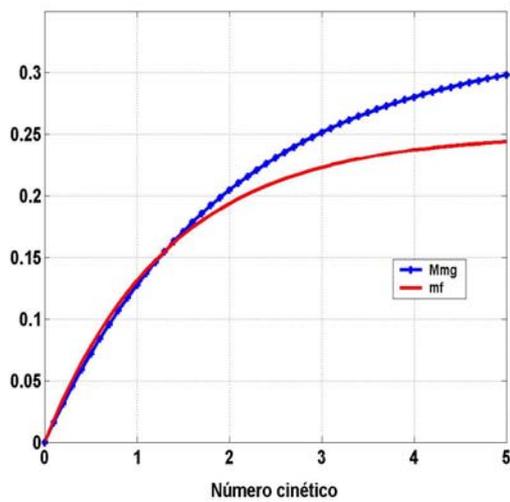


a)

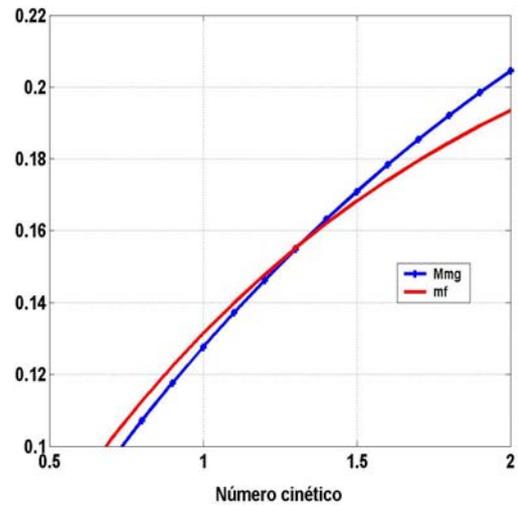


b)

Figura 24 – (a) Solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético dos experimentos Berea 2 e 3; sua ampliação é mostrada em (b).



a)



b)

Figura 25 – (a) Solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético dos experimentos Berea 2 e 4; sua ampliação é mostrada em (b).

6.3. Método de duas injeções seqüenciais utilizando um único testemunho

Esta seção contém a descrição do método para determinar os dois coeficientes de dano de formação por incrustação de sulfato a partir de duas injeções seqüenciais no mesmo testemunho natural. O método consiste em duas injeções de água com diferentes proporções de “água de formação : água do mar” com medição da variação da pressão.

O desvio da curva da variação de pressão com intensa precipitação de sulfato na modelagem dos resultados (curva 1 na Figura 17) indica que a deposição de sal modifica a superfície da matriz e as condições para novas reações e precipitações. Portanto, para manter as considerações do modelo (1-3) durante a segunda injeção, é necessário minimizar o quanto possível a precipitação de sulfato durante a primeira injeção. No experimento de injeção simultânea de águas incompatíveis realizado, assim que a forma linear da impedância ($J(t_D)$) foi estabelecida, o sistema foi interrompido para se iniciar a segunda injeção.

Uma situação similar ocorre em filtração profunda onde a injeção de água com partículas causa declínio na injetividade em projetos de injeção de água (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2001, WOJTANOWICZ *et al.*, 1987). O modelo do coeficiente de filtração (λ) reflete a intensidade da captura de partículas pela rocha; a diminuição da permeabilidade com acumulação de partículas retidas é descrita pelo mesmo coeficiente de dano de formação (β). Assim como no caso de injeção simultânea de água de formação e água do mar, ambos os parâmetros de dano de injetividade λ e β podem ser determinados a partir da concentração de partículas na saída e pela medição da variação da pressão. A informação adicional para substituir a complexa e trabalhosa análise da concentração do efluente é o histórico da variação de pressão na primeira seção do testemunho, o qual requer uma medição de pressão em algum ponto intermediário do testemunho (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2001). Para incrustação de sulfato, a informação adicional é obtida a partir da injeção simultânea com duas proporções diferentes “água de formação : água do mar”.

O experimento foi realizado com o testemunho Berea 1. Os dados do experimento são apresentados na Tabela 5. A Figura 26 apresenta o resultado da equação transcendental (24), onde a abscissa do ponto de interseção das curvas corresponde ao número cinético ε_k . Com a raiz $\varepsilon_k = 14,96$ foi calculado o coeficiente cinético $\lambda = 7247 (Mm)^{-1}$. O coeficiente de dano de formação, $\beta = 45817$, foi calculado utilizando a Equação (23). Os valores obtidos para os coeficientes estão dentro de uma escala comum para estes parâmetros.

A Figura 27 mostra a determinação gráfica da raiz no plano (β, λ) . As linhas horizontais $\lambda = 5975 (Mm)^{-1}$ e $\lambda = 8147 (Mm)^{-1}$ correspondem à análise da concentração de bário na saída do testemunho ($c_1 = 0,32 ppm$ e $c_2 = 4,27 ppm$, respectivamente) que foram utilizadas para calcular o coeficiente cinético com a Equação (17). Os valores para o coeficiente cinético obtidos a partir da concentração na saída do testemunho e a partir da medição da variação de pressão são diferentes, fato que é atribuído à heterogeneidade do testemunho o que resulta em perfis dos coeficientes cinético e de dano de formação não homogêneos ao longo do testemunho.

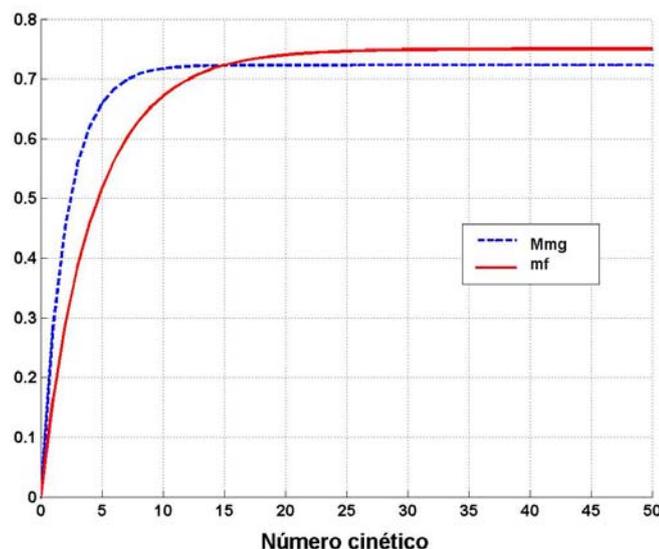


Figura 26 – Solução gráfica da equação transcendental (24) para determinar o número cinético do experimento Berea 1.

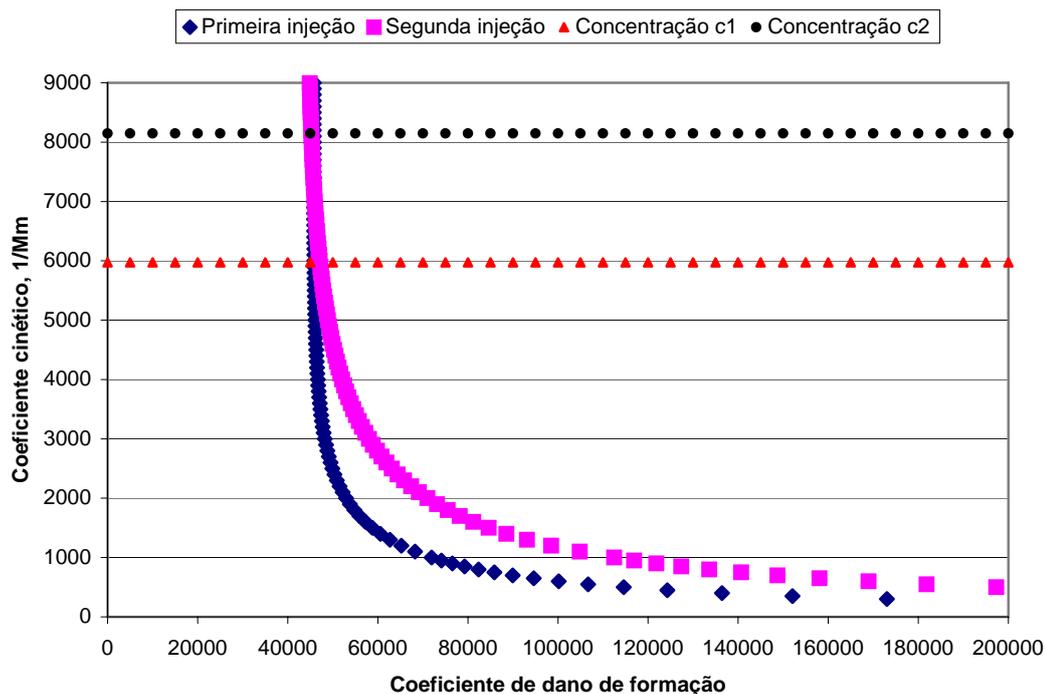


Figura 27 – Determinação gráfica da raiz no plano (β, λ) para o experimento Berea 1.

6.4. Comparação com dados de outros experimentos de incrustação de sulfatos

Os resultados obtidos com o tratamento dos dados dos experimentos realizados por READ E RINGEN (1982) apresentados na Tabela 4, são comparados neste capítulo com resultados de outros estudos laboratoriais.

O trabalho de LOPES (2002) contém dois experimentos com medição da concentração do efluente realizados à temperatura de 25°C, para os quais foram obtidos os seguintes valores para o coeficiente cinético: $\lambda = 3003 \text{ (Mm)}^{-1}$ e $\lambda = 3951 \text{ (Mm)}^{-1}$. Nos experimentos do trabalho de READ E RINGEN (1982) a temperatura foi de 70°C e o coeficiente cinético obtido com o modelo proposto neste trabalho foi $\lambda = 4042 \text{ (Mm)}^{-1}$.

Os artigos (TODD E YUAN, 1992, WAT *et al.*, 1992) apresentam testes com medidas da concentração do efluente e do aumento da variação de pressão durante a injeção para temperaturas de 70°C e 20°C. Os coeficientes cinéticos e de dano de formação foram calculados utilizando o modelo analítico (17-24). O coeficiente cinético para o experimento utilizando a salmoura BSSO é igual a $\lambda = 23720 \text{ (Mm)}^{-1}$ e $\lambda = 10740 \text{ (Mm)}^{-1}$ para as temperaturas de 70°C e 20°C respectivamente. Para o experimento no qual foi utilizada a salmoura BSS1, o coeficiente cinético é igual a $\lambda = 5540 \text{ (Mm)}^{-1}$ e $\lambda = 4974 \text{ (Mm)}^{-1}$. Como pode ser visto, o coeficiente cinético aumenta com o aumento da temperatura. A força iônica da reação química influencia no coeficiente cinético, entretanto não foram disponibilizados dados sobre a salinidade das salmouras utilizadas em ambos os experimentos.

A variação de pressão quase não sofreu alterações nos experimentos de LOPES (2002) por esta razão, o coeficiente de dano de formação não pode ser obtido.

Nos experimentos de TODD E YUAN (1992) e WAT *et al.* (1992) a variação de pressão aumenta diversas vezes e o coeficiente de dano de formação varia no intervalo 50 - 300027. O mesmo intervalo foi obtido para o coeficiente de dano de formação durante a deterioração de rochas pela injeção de água do mar e água produzida com partículas (BOAK *et al.*, 2005).

A comparação permite concluir que os valores dos parâmetros de dano de formação por incrustação de sulfato obtidos no presente trabalho possuem a mesma ordem de magnitude que os obtidos de outros dados laboratoriais.

6.5. Estimativas do declínio de injetividade durante a re-injeção de água produzida devido à incrustação de sulfato

Nesta seção, os valores dos coeficientes cinéticos obtidos são utilizados para estimar a queda da injetividade durante a injeção simultânea de água do mar e água produzida.

A re-injeção de água produzida (Figura 28) é uma importante opção para o gerenciamento de campos submetidos à injeção de água. A quantidade de água injetada excede a de água produzida, assim o volume de água necessário pode ser completado pela injeção simultânea de água produzida e água do mar. Atualmente, esta opção de re-injeção de água produzida está sob consideração na literatura (BOAK *et al.*, 2005, MOTA *et al.*, 2004).

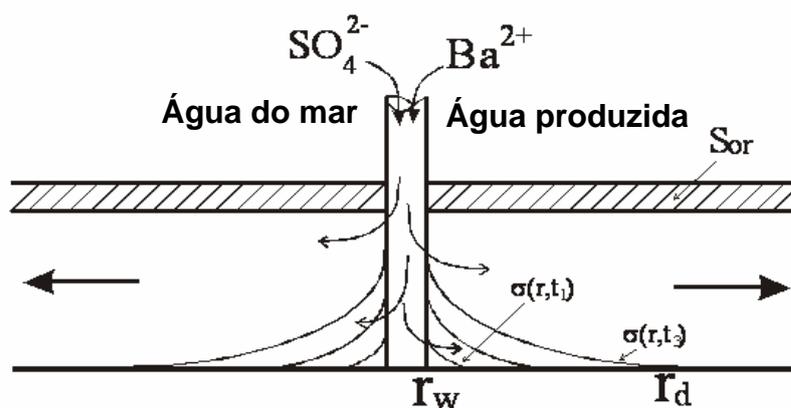


Figura 28 – Injeção simultânea de água do mar e água produzida.

A concentração de sulfato na água do mar está geralmente em torno de 3000 ppm. A presença de bário na água produzida re-injetada pode causar incrustação de sulfato e conseqüentemente declínio da injetividade. Estimativas do

declínio da injetividade durante a re-injeção são importantes para o desenvolvimento de uma estratégia de gerenciamento de água eficiente.

O modelo analítico para injeção de água produzida e água do mar contém fórmulas explícitas para o índice de injetividade.

$$\frac{II^o}{II(t_D)} = 1 + \frac{\beta \varepsilon_k c_{Ba}^o (1-f) f}{2(1-s_{or}) \ln\left(\frac{R_c}{r_w}\right)^2} \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} t_D \int_1^{x_{Dd}} \frac{C(x_D) Y(x_D)}{x_D \sqrt{x_D}} \quad (25)$$

$$x_D = \left(\frac{r}{r_w}\right)^2, \quad t_D = \frac{Qt}{\pi r_w^2 h \phi}$$

onde f é a razão entre a água produzida (AP) e a água do mar (AM) e os parâmetros adimensionais x_D e t_D são definidos pelo fluxo axi-simétrico (ARAQUE-MARTINEZ E LAKE, 1999, BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2006b).

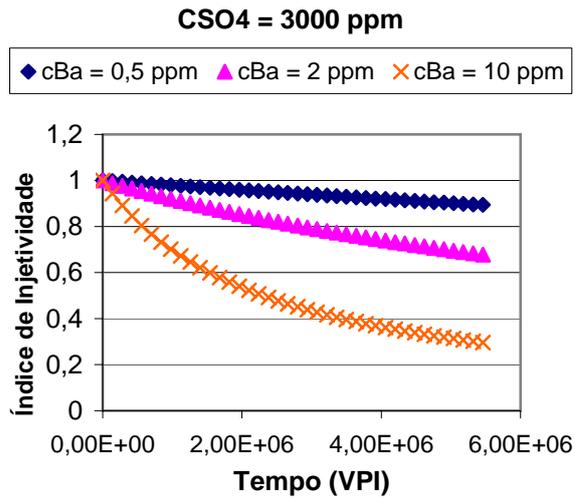
O crescimento da impedância é proporcional ao volume acumulado de água injetada; $m(\lambda, \beta)$ é o coeficiente de proporcionalidade que determina o fator de *skin*.

$$m = \frac{\beta \varepsilon_k c_{Ba}^o (1-f) f}{2(1-s_{or}) \ln\left(\frac{R_c}{r_w}\right)^2} \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \int_1^{x_{Dd}} \frac{C(x_D) Y(x_D)}{x_D \sqrt{x_D}} \quad (26)$$

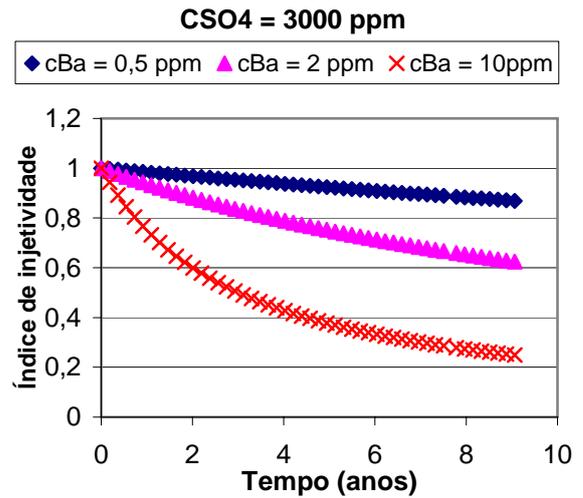
A Figura 29 mostra o índice de injetividade versus o tempo. Os cálculos são realizados para um campo *offshore* A (Bacia de Campos, Brasil). Os dados do campo mostram que logo após o *breakthrough*, a concentração de bário na água produzida está em torno de 2 ppm (DAHER *et al.*, 2005). Três valores de concentração de bário são utilizados para realizar uma análise de sensibilidade – 0,5 ppm, 2,0 ppm e 10 ppm. As Figuras 29a e 29b mostram gráficos do índice de injetividade normalizado versus o tempo adimensional e versus o tempo real em

dias, respectivamente. Esses gráficos mostram que depois de 3500 dias de injeção, o índice de injetividade decresce mais de quatro vezes para o caso onde a concentração de bário é igual a 10 ppm.

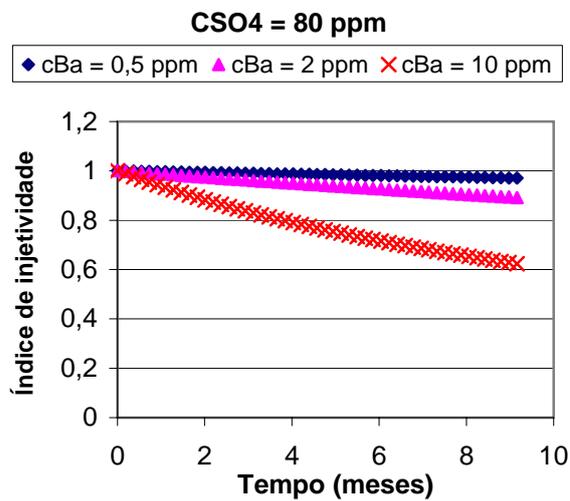
Sendo assim, vale a pena considerar a instalação de uma planta de redução de sulfato para a plataforma marítima no campo A (BOAK *et al.*, 2005, MOTA *et al.*, 2004), que pode reduzir o índice de sulfato na água do mar de 3000 ppm até 80 ou 40 ppm. As Figuras 29c e 29d mostram o declínio do índice de injetividade versus o tempo real para concentrações de sulfato de 80 ppm e de 40 ppm, respectivamente. Para o caso em que a concentração de bário é de 10 ppm, após a injeção durante 3500 dias, o índice de injetividade decresce 1,4 e 1,7 vezes, respectivamente.



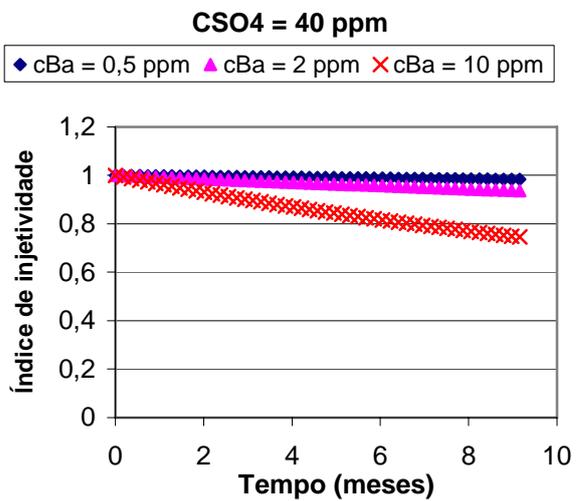
a)



b)



c)



d)

Figura 29 – Declínio da injetividade durante a injeção simultânea de água do mar e água produzida a) Injeção de água do mar, $c_{SO_4}^o = 3000 \text{ ppm}$, e três valores de concentração de bário 0,5, 2,0 e 10,0 ppm, versus o tempo t_D , p.v.i.; b) Injeção de água do mar, $c_{SO_4}^o = 3000 \text{ ppm}$, e três valores de concentração de bário 0,5, 2,0 e 10,0 ppm, versus o tempo real em dias; c) água do mar tratada pela planta de redução de sulfato, $c_{SO_4}^o = 80 \text{ ppm}$, e três valores de concentração de bário 0,5, 2,0 e 10,0 ppm, versus o tempo real em dias; d) água do mar tratada pela planta de redução de sulfato, $c_{SO_4}^o = 40 \text{ ppm}$, e três valores de concentração de bário 0,5, 2,0 e 10,0 ppm, versus o tempo real em dias.

7. CONCLUSÕES

O modelo matemático com coeficiente cinético constante exibe um crescimento linear da variação da pressão durante a injeção simultânea de água do mar e água de formação. A análise baseada na modelagem analítica dos dados laboratoriais mostra que isto acontece somente para baixas concentrações depositadas. Para altas concentrações, os experimentos laboratoriais exibem um comportamento não linear.

O método proposto de determinação dos parâmetros de dano de formação a partir de medições de pressão foi validado para períodos lineares para os três testes. O método mostra-se inválido para experimentos com deposição intensiva e comportamento não linear no início da injeção.

O não-equilíbrio da dissolução do sal na água e a dependência do coeficiente cinético em relação à concentração do depósito devem ser considerados no modelo matemático para tratar as curvas de impedância não lineares a partir da injeção simultânea de água do mar e de formação.

O tratamento de dados laboratoriais com injeção simultânea de águas incompatíveis permite concluir o seguinte:

- Os dois parâmetros de dano de formação por incrustação – coeficientes cinético e de dano de formação – podem ser determinados a partir da injeção simultânea de água de formação e água do mar com duas razões diferentes “AF : AM”;
- O método proposto foi validado pelo tratamento simultâneo de três testemunhos com diferentes proporções “AF : AM”; o tratamento de dados medidos independentemente conduz aos mesmos valores de parâmetros de dano de formação por incrustação de sulfato.
- Os dois parâmetros de dano de formação por incrustação – coeficientes cinético e de dano de formação – podem ser determinados a partir de duas injeções com duas proporções de “água de formação : água do mar” diferentes utilizando um único testemunho.
- A estabilidade do método é significativamente maior para testemunhos artificiais que para testemunhos naturais.

8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes laboratoriais com medidas simultâneas da variação de pressão e da concentração com objetivo de testar a metodologia laboratorial e fazer uma avaliação de precisão dos métodos desenvolvidos na dissertação.

- Fazer testes com mesmas velocidades e composições de água injetadas em:
 - testemunhos artificiais com propriedades idênticas;
 - testemunhos heterogêneos, como o Berea, com propriedades idênticas;
 - testemunhos de campos de petróleo.

e comparar os resultados para avaliar o papel da heterogeneidade nos métodos desenvolvidos,

- Desenvolver um modelo matemático para incrustação levando em consideração a cinética da dissolução de sulfato de bário na água;

- Aplicar este modelo para tratamento de dados laboratoriais.

9. NOVIDADES CIENTÍFICAS E TÉCNICAS

As novidades científicas e técnicas são:

- Desenvolvimento de um novo método para a determinação dos coeficientes cinético e de dano de formação utilizando somente medições de pressão, sem medidas da concentração, com a injeção simultânea de águas incompatíveis com diferentes razões e em diferentes testemunhos;

- Desenvolvimento de um modelo matemático e métodos semi-analíticos para determinação dos coeficientes cinético e de dano de formação a partir de medições de pressão;

- Aplicação do método para testes laboratoriais com injeção de soluções que simulam águas de campos reais e validação do método;

- Proposta de um método para a determinação dos coeficientes cinético e de dano de formação utilizando somente medições de pressão, sem medidas da concentração, com injeção de águas incompatíveis com diferentes razões em um mesmo testemunho, com duas injeções seqüenciais.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAGA, D.A., WU, G., SHARMA, M.M, LAKE, L.W., 1992. Barium and Calcium Sulphate Precipitation and Migration inside Sandpacks. *SPEFE*, Março.
- ALVAREZ, A. C., BEDRIKOVETSKY, P., HIME, G., MARCHESIN, D., RODRÍGUEZ, J. R., 2006. A fast inverse solver for the filtration function for flow of water with particles in porous media, *Journal of Inverse Problems*, v. 22, p. 69 - 88.
- ALVAREZ, A. C., HIME, G., MARCHESIN, D., BEDRIKOVETSKY, P., 2006. The inverse problem of determining the filtration function and permeability reduction in flow of water with particles in porous media, *Journal of Transport in Porous Media*, Novembro.
- ARAQUE-MARTINEZ, A., LAKE, L.W., 1999. A Simplified Approach to Geochemical Modelling and its Effect on Well Impairment. SPE paper 56678, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, Texas, 3 - 6 Outubro.
- ATKINSON, G., RAJU, K., 1991. The Thermodynamics of Scale Prediction, SPE 21021, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Anaheim, California, Fevereiro.
- BEDRIKOVETSKY, P.G., 1994. *Mathematical Theory of Oil and Gas Recovery*. Kluwer Academic Publishers, London/Boston.
- BEDRIKOVETSKY, P. G., LOPES Jr., R.P., GLADSTONE, P. M., ROSÁRIO, F. F., BEZERRA, M. C., LIMA, E. A., 2004, Barium Sulphate Oilfield Scaling: Mathematical and Laboratory Modelling, SPE paper 87457 *6-th International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 26-27 Maio.

- BEDRIKOVETSKY, P. G., LOPES Jr., R.P., ROSÁRIO, F. F., M. C., BEZERRA, LIMA, E. A., 2003. Oilfield Scaling – Part I: Mathematical and Laboratory Modelling, SPE paper 81127 *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Port-of-Spain, Trinidad, West Indies, 27–30 April.
- BEDRIKOVETSKY, P.G., GLADSTONE, P.M., LOPES JR, R.P., ROSÁRIO, F.F., SILVA, M.F., BEZERRA, M.C.M., LIMA, E.A., 2003. Oilfield Scaling – Part II: Productivity Index Theory, SPE paper 81128 *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Port-of-Spain, Trinidad, West Indies, 27-30 Abril.
- BEDRIKOVETSKY, P.G., MACKAY, E.J., MONTEIRO, R.P.S., MORAES, G.P., ROSÁRIO, F.F., 2006b. Laboratory- and Field Prediction of Sulfate Scaling Damage. SPE paper 100611, *SPE International Oilfield Scale Symposium*, Aberdeen, Scotland, U.K., 30 Maio –1 Junho.
- BEDRIKOVETSKY, P. G., MONTEIRO, R. P., LOPES, Jr. R. P., MORAES, G. P., CARAGEORGOS, T., ROSÁRIO, F. F., LIMA, E. A., 2004, Mathematical and Laboratory Modeling of Reservoir Sulphate Scaling, *J. Progress in Mining and Oilfield Chemistry*, Akadémia Kiadó, Budapest, Vol. 6., pp. 1-36
- BEDRIKOVETSKY, P.G, MONTEIRO, R.P., LOPES, Jr. R.P., MORAES, G.P., CARAGEORGOS, T, ROSÁRIO, F.F., LIMA, E.A., 2006a. Mathematical and Laboratory Modeling of Reservoir Sulphate Scaling. In: Lakatos, I. (ed.), *Mining and Oilfield Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.
- BEDRIKOVETSKY, P. G., ROSARIO, F., BEZERRA, M., SILVA, M., R. LOPES Jr., 2002, Mathematical modelling of scaling in a reservoir which contains impermeable layers, *Journal Engenharia Térmica*, N^o.2, p.15-22.
- BEDRIKOVETSKY, P.G., ROSÁRIO, F.F., SILVA, M.F. E LOPES JR, R.P., 2002. Role of Impermeable Layers in Barium Sulphate Oilfield Scaling: Modelling and Field Study, SPE paper 74664 *SPE 4th International Symposium on Oilfield Scaling*, Aberdeen, UK, 30 - 31 Janeiro.
- BERTERO, L., CHIERICI, G.L., GOTTARDI, G., MESINI, E., MORMINO, G., 1986. Chemical Equilibrium Models: Their Use in Simulating the Injection of

Incompatible Waters. SPE paper 14126 *SPE International Meeting on Petroleum Engineering*, Beijing, China 17 - 20 Março.

BETHKE, C., 1996. *Geochemical Reaction Modelling*. Oxford University Press.

BOAK, L.S., AL-MAHROUQI, K., MACKAY, E.J., INCHES, C.E., SORBIE, K.S., BEZERRA, M.C.M., MOTA, R.O., 2005. What Level of Sulphate Reduction is Required to Eliminate the Need for Scale-Inhibitor Squeezing?. SPE paper 95089, *7th International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 11 - 12 Maio.

COLLINS, I.A., 1998. Surface Electrical Properties of Barium Sulfate Modified by Adsorption of Poly aspartic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212: 535-544.

DAHER, J.S., GOMES, J.A.T., ROSÁRIO, F.F., BEZERRA, M.C., MACKAY, E.J., SORBIE, K.S., 2005. Evaluation of Inorganic Scale Deposition in Unconsolidated Reservoir by Numerical Simulation. SPE paper 95107, *7th International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 11 - 12 Maio.

DELSHAD, M., POPE, G.A., 2003. Effect of Dispersion on Transport and Precipitation of Barium and Sulphate in Oil Reservoir. SPE paper 80253, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, USA, 5 - 7 Fevereiro.

DUNN, K., DANIEL, E., SHULER, P., 1998. Mechanisms of Precipitation and Dissolution of Barite: A Morphology Approach. *Journal of Coll and Interface Sci.*, 214: 427-437.

DUNN, T.L., MACGOWAN, D.B., SURDAM, R.C., 1991. Modeling the Geochemistry of Scale Formation and Formation Damage in Carbonate and Sulphate-Bearing Clastic Reservoirs, SPE 21839, *Rocky Mountain Regional Meeting and Low-Permeability Reservoirs Symposium*, Denver.

FOGLER, S., 1998. *Chemical Reactions Engineering*, Prentice Hall, New York City.

- GOMES, J., BEZERRA, M.C., DAHER, J.S., ROSARIO, F.F., 2002. The Impact of Mineral Scale Formation on Deep Water Fields: A Campos Basin Overview. *SPE Oilfield Scaling Symposium*, Aberdeen, UK, 30 - 31 Janeiro.
- JORDAN, M.M., COLLINS, I.R., MACKAY, E.J., 2006. Low Sulphate Seawater Injection for Barium Sulphate Scale Control: A Life-of-Field Solution to a Complex Challenge. SPE paper 98096, *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, L.A., 15 – 17 Fevereiro.
- JORDAN, M.M., SJURAETHER, K., COLLINS, I.R., FEASEY, N.D., EMMONS, D., 2001. Life Cycle Management of Scale Control within Sub sea Fields and its Impact on Flow Assurance Gulf of Mexico and the North Sea Basin. SPE paper 71557 *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, New Orleans, Louisiana, 30 Setembro -3 Outubro
- LAKE, L.W., 1989, *Enhanced Oil Recovery*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY 07632.
- LOPES, R.P.J., 2002. *Cinética de Precipitação de Sulfato de Bário em Meio Poroso: Modelagem Matemática e Laboratorial*. Tese (Mestrado em Engenharia de Reservatório e Exploração de Petróleo), Universidade do Norte Fluminense, Macaé, Rio de Janeiro.
- MACKAY, E.J., 2002. Modelling of In-Situ Scale Deposition: The Impact of Reservoir and Well Geometries and Kinetics Reaction Rates. SPE paper 74683, *Oilfield Scaling Symposium*, Aberdeen, UK, 30-31 Janeiro.
- MACKAY, E.J., GRAHAM, G.M., 2002. The Use of Flow Models in Assessing the Risk of Scale Damage. SPE paper 80252, *SPE International Symposium Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, USA, 20 - 21 Fevereiro.
- MACKAY, E.J, JORDAN, M.M., TORABI, F., 2002. Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments. SPE paper 73779, *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, LA, 20 - 21 Fevereiro.

- MACKAY, E.J, JORDAN, M.M., TORABI, F., 2003. Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments. *Journal SPEPF*, August, p. 210 - 220.
- MARQUES, L.C.C., PEREIRA, A.Z.I., MEIRELLES, R.O., GONÇALVES, M.A.C., 2001, How PETROBRAS Has Faced Oilfield Scale Problems: Evolution of Concepts and Lessons Learned in Campos Basin, Brazil, SPE paper 68327, *SPE International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 30 - 31 Janeiro.
- McELHINEY, J.E., LINTELMANN, K. A., BENZEL, W.M., DAVIDSON, K. B., 2001. Determination of In-situ Precipitation of Barium Sulphate During Coreflooding, SPE 68309, *SPE Oilfield Scale Symposium*, Aberdeen, 2001.
- MOGHADASI, J., JAMIALAHMADI, M., MÜLLER-STEINHAGEN, H., SHARIF, A., IZADPANA, M. R., 2002. Formation Damage in Iranian Oil Fields, SPE 73781, *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette.
- MONNIN, C., 1999. A Thermodynamic model for the Solubility of Barite and Celestite in Electrolyte Solutions and Sea Water to 2000 C to 1 kbar, *Chemical Geology*, 153: 187 - 209.
- MOTA, R.O., BEZERRA, M.C.M, ROSARIO, F.F., PRAIS, F., 2004. Forecasts and Alternative Analysis for Sulphate Removal or Chemical Treatments for Barium and Strontium Scale Deposition – Offshore Brazil. SPE paper 87464, *6th International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 26 - 27 Maio.
- NANCOLLAS, G., LIU, T., 1975. Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulphate. SPE paper 5300, *SPE/AIME Oilfield Chemistry Symposium*, Dallas, Janeiro.
- NIELSEN, A.E., 1959. The Kinetics of Crystal Growth in Barium Sulphate Precipitation II – Temperature Dependence and Mechanism. *Acta Chemical Scandinavica*, 13: 784 - 802.
- NIKOLAEVSKII, V.N., 1990. *Mechanics of Porous and Fractured Media*. World Scientific Publishing Co., Singapore.

- ODDO, J.E., TOMSON, M.B., 1994. Why Scale Forms and How to Predict It. *SPEPF*, February: 47 - 54.
- OSTROFF, (1965) *Introduction to Oilfield Water Technology*, Prentice-Hall.
- PANG, S., SHARMA, M.M., 1994. A Model for Predicting Injectivity Decline in Water Injection Wells. SPE paper 28489, *SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition*, New Orleans, LA, 25 – 28 Setembro.
- PHILIPS, O.M., 1991. *Flow and Reactions in Porous Media*. Cambridge University Press.
- READ, P.A., RINGEN, J.K., 1982. The Use of Laboratory Tests to Evaluate Scaling Problems-During Water Injection. SPE paper 10593, *SPE Sixth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry*, Dallas, Texas, 25 - 27, January.
- ROCHA, A., FRYDMAN, M., FONTOURA, S., ROSARIO, F.F., BEZERRA, M.C., 2001. Numerical Modelling of Salt Precipitation during Produced Water Reinjection. SPE paper 68336 *SPE Third International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 30 - 31 January.
- ROSARIO, F.F., BEZERRA, M.C., 2001. Scale Potential of a Deep Water Field – Water Characterisation and Scaling Assessment. SPE paper 68332, *SPE Third International Symposium on Oilfield Scaling*, Aberdeen, UK, 30 - 31 Janeiro.
- SANDLER, I.S., 1989. *Chemical Engineering Thermodynamics*, John Wiley and Sons, Singapore.
- SATTER, A., THAKUR, G.C., 1988, *Integrated Waterflood Asset Management – PennWell Corporation*, Tulsa, Oklahoma 74112.
- SORBIE, K.S., MACKAY, E.J., 2000. Mixing of Injected, Connate and Aquifer Brines in Waterflooding and its Relevance to Oilfield Scaling. *Journal Petroleum Science Engineering*, 27: 85 - 106.

- STEEFEL, C., van CAPPELLEN, P., 1990. A New Kinetic Approach to Modeling Water-Rock Interaction: The Role of Nucleation and Ostwald Ripening, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Julho, Vol. 54, 2657 – 2677
- TODD, A.C., YUAN, M.D., 1992. Barium and Strontium Sulphate Solid-Solution Scale Formation at Elevated Temperatures. *SPEPE*: 85 - 92, February.
- WAT, R.M.S., SORBIE, K.S., TODD, A.C., 1992. Kinetics of BaSO₄ Crystal Growth and Effect in Formation Damage. SPE paper 23814 *SPE International Symposium on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, 26 - 27 February.
- WOODS, A.W., PARKER, G., 2003. Barium Sulphate Precipitation in Porous Rock Through Dispersive Mixing. SPE paper 80401 *SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale*, Aberdeen, UK, 29 - 30 Janeiro.
- YORTSOS, Y.C. (1990). Reaction and transport in porous media. *Von Karman institute lecture notes on modeling and application of transport phenomena in porous media*, Brussels, Belgium, 5 - 9 Fevereiro.
- YUAN, M.D., TODD, A.C., 1991, Prediction of Sulphate Scaling Tendency in Oilfield Operations, SPE paper 18484, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston*, 8 - 10 Fevereiro.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Modelo matemático 1D para transporte reativo em rochas

Introduzindo os seguintes parâmetros e coordenadas adimensionais no sistema de equações governantes para transporte reativo 1D em meio poroso (13-16)

$$C_{Ba} = \frac{c_{Ba}}{c_{Ba}^o}, C_{SO_4} = \frac{c_{SO_4}}{c_{SO_4}^o}, S = \frac{\rho_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} \frac{\sigma}{c_{Ba}^o}, P = \frac{k_o p}{U \mu L} \quad (A-1)$$

$$x_D = \frac{x}{L}, t_D = \frac{Ut}{\phi L}, \varepsilon_k = \lambda L c_{SO_4}^o \quad (A-2)$$

Obtemos o sistema na forma adimensional:

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial t_D} + \frac{\partial C_{Ba}}{\partial x_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (A-3)$$

$$\frac{\partial C_{SO_4}}{\partial t_D} + \frac{\partial C_{SO_4}}{\partial x_D} = -\alpha \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4}, \quad \alpha = \frac{c_{Ba}^o}{c_{SO_4}^o} \quad (A-4)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t_D} = \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (A-5)$$

$$1 = -\frac{1}{1 + \beta \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} c_{Ba}^o S} \frac{\partial P}{\partial x_D} \quad (A-6)$$

O sistema de quatro equações (A-3-6) determina quatro incógnitas adimensionais: C_{Ba} , C_{SO_4} , S e P . As duas primeiras equações (A-3-6) não contêm as variáveis S e P , dessa forma, podem ser separadas das Equações (A-5) e (A-6). A terceira equação (A-5) é independente de P . Então, a ordem de solução do sistema (A-3-6) é a seguinte: primeiro é resolvido do sistema (A-3, 4), determinando as concentrações dos íons bário e sulfato, depois a concentração do sal depositado é determinada (A-5) e por último é calculada a pressão P a partir da Equação (A-6).

APÊNDICE B – Obtenção da solução exata para injeção simultânea de águas incompatíveis

Considerando regime permanente, o sistema (A-3,4) torna-se

$$\frac{dC_{Ba}}{dx_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (B-1)$$

$$\frac{dC_{SO_4}}{dx_D} = -\alpha \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (B-2)$$

Ambas as concentrações dos reagentes são fixas na entrada do testemunho durante a injeção, o que fornece a condição de fronteira para o sistema (B-1, 2):

$$x_D = 0 : c_{Ba} = c_{SO_4} = 1 \quad (B-3)$$

Multiplicando a Equação (B-1) por α e subtraindo-a da Equação (B-2):

$$\frac{d(C_{SO_4} - \alpha C_{Ba})}{dx_D} = 0 \quad (B-4)$$

A integração em x_D resulta na primeira integral para o sistema de duas equações diferenciais ordinárias (B-1,2). O valor constante de $C_{SO_4} - \alpha C_{Ba}$ pode ser encontrado a partir da condição de fronteira (B-3):

$$C_{SO_4} - \alpha C_{Ba} = 1 - \alpha \quad (B-5)$$

Expressando a concentração de sulfato a partir da Equação (25) e substituindo na Equação (23), obtemos a equação diferencial ordinária de primeira ordem:

$$\frac{dC_{Ba}}{dx_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} (\alpha C_{Ba} + 1 - \alpha) \quad (B-6)$$

A Equação (B-6) pode ser resolvida por separação de variáveis. Com a condição de fronteira (B-3), obtemos a solução para o perfil de bário:

$$C_{Ba} = \frac{(1 - \alpha)}{e^{\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} - \alpha} \quad (B-7)$$

Substituindo (B-7) na Equação (B-5), obtemos o perfil de concentração para o sulfato:

$$C_{SO_4} = \frac{(1 - \alpha)}{1 - \alpha e^{-\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D}} \quad (B-8)$$

Substituindo (B-7,8) na equação para taxa de deposição (A-5) e integrando em t_D , obtemos o perfil de distribuição do depósito $S(x_D, t_D)$

$$S = \varepsilon_k \left[\frac{(1 - \alpha)^2}{e^{\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} + \alpha (\alpha e^{-\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} - 2)} \right] t_D \quad (B-9)$$

Expressando o gradiente de pressão a partir da Equação (A-6) e integrando em x_D , obtemos a variação de pressão no testemunho durante a injeção:

$$\Delta P = \int_0^1 -\frac{\partial P}{\partial X} dx_D = \int_0^1 \left(1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta \varepsilon_k c_{Ba}^o S \right) dx_D$$

$$\Delta P = 1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta \varepsilon_k c_{Ba}^o \int_0^1 S(x_D, t_D) dx_D \quad (B-10)$$

A variação da pressão adimensional é recíproca ao índice de injetividade e é chamada de impedância:

$$\Delta P = \frac{\Delta p(t_D)}{U(t_D)} \frac{U(t_D=0)}{\Delta p(t_D=0)} = J \quad (B-11)$$

Integrando a Equação (B-10) e considerando a definição (B-11), obtemos a fórmula para impedância:

$$J = 1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta c_{Ba}^o \left[\frac{\alpha (e^{\varepsilon_k (\alpha-1)} - 1)}{\alpha e^{\varepsilon_k (\alpha-1)} - 1} \right] t_D \quad (B-12)$$

Apêndice C – Publicações

1) O artigo

Bedrikovetsky, P., **Marotti, M.**, Lima Neto, I. A., Carageorgos, T. , **2007**, Characterization of Sulphate Scale Damage System from Pressure Measurements, SPE paper 107884 *SPE Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference*, Buenos Aires, Argentina, 15-18 Abril

foi publicado pelo SPE e foi apresentado no LACPEC 2007.

2) O artigo

Carageorgos, T., **Marotti, M.**, Bedrikovetsky, P., **2008**, A New Method To Characterize Scaling Damage From Pressure Measurements, SPE paper 112500 *SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Lafayette, Louisiana, U.S.A., 13–15 Fevereiro

foi publicado pelo SPE e será apresentado em 2008 no SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control.



SPE 107884

Characterisation of Sulphate Scale Damage System from Pressure Measurements

P. Bedrikovetsky, SPE, M. Marotti, I. A. Lima Neto and T. Carageorgos, North Fluminense State University (UNF-LENEP)

Copyright 2006, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the 2007 SPE Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Buenos Aires, Argentina, 15-18 April 2007. This paper was selected for presentation by an SPE Program Committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper, as presented, have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material, as presented, does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Papers presented at SPE meetings are subject to publication review by Editorial Committees of the Society of Petroleum Engineers. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of where and by whom the paper was presented. Write Librarian, SPE, P.O. Box 833836, Richardson, TX 75083-3836, U.S.A., fax 01-972-952-9435.

Abstract

Mixing of sea- and production waters during waterflooding of offshore oil reservoirs results in reaction of barium and sulphate ions causing precipitation of barium sulphate with consequent rock permeability decrease and well productivity decline. The reliable productivity decline prediction is based on mathematical modelling with well-known model coefficients. The sulphate scaling system contains two governing parameters: the kinetics coefficient characterising the velocity of chemical reaction and the formation damage coefficient defining permeability decrease due to salt precipitation.

Previous works have derived analytical-model-based method for determination of both coefficients from breakthrough concentration and pressure drop during laboratory coreflood on quasi steady state commingled flow of injected and formation waters. The current study extends the method and derives formulae for calculation of two scale damage coefficients from just pressure drop measurements during two corefloods with two different ratios "formation water : seawater".

Data from series of three corefloods on commingled injection with three different "formation water : seawater" ratios, were treated. Equality of scaling damage parameters as obtained from three different floods in similar artificial cores validates the method proposed.

Introduction

In deepwater offshore operations where seawater injection is a common development practice, barium, calcium, and strontium sulphate scale deposition is a serious concern. Barium sulphate and related scale occurrence is considered a serious potential problem that causes formation damage near the production-well zone¹⁻⁵. The major cause of sulphate scaling is the chemical incompatibility between the injected seawater, which is high in sulphate ions, and the formation

water, which originally contains high concentrations of barium, calcium, and/or strontium ions⁶⁻⁹.

A reliable model capable of predicting such scaling problems may be helpful in planning a waterflood scheme. It may also aid in selection of an effective scale prevention technique through the prediction of scaling tendency, type, and potential severity.

A reliable predictive model must use well-known values of the model coefficients.

The mathematical model for sulphate scaling contains two phenomenological parameters: the kinetics coefficient from active mass law of chemical reaction showing how fast the reaction and precipitation occurs, and the formation damage coefficient reflecting the permeability decrease due to sulphate salt deposit¹⁰⁻¹⁵.

Both coefficients are phenomenological parameters depending on rock surface mineralogy, pore space structure, temperature and brine ionic strength. Therefore, they cannot be calculated theoretically for natural reservoirs and must be determined from laboratory corefloods.

Reagent and deposition concentration profiles during reactive flows are non-uniform. So, the sulphate damage parameters cannot be directly calculated from laboratory measurements. They must be determined from laboratory coreflood data using solutions of inverse problems.

The quasi steady state commingled corefloods by sea- and formation waters were performed by numerous authors¹⁶⁻¹⁹.

The kinetics coefficient can be calculated from breakthrough concentration in quasi steady state coreflood with commingled injection of sea- and formation waters. Then the formation damage coefficient can be determined from pressure drop increase during flooding^{20,21}.

The pressure drop measurements are simple and robust while breakthrough concentration determination is a cumbersome laboratory procedure. Therefore, often concentration data are unavailable¹⁷. Availability of the method for characterisation of scaling damage system from pressure measurements would simplify the laboratory procedure on sulphate scaling studies. This is the subject of the current paper.

Based on analytical model for commingled coreflood by sea- and formation waters, the current paper develops a method to determine two scaling damage parameters from pressure measurements during two floods with different "formation water : seawater" ratios.

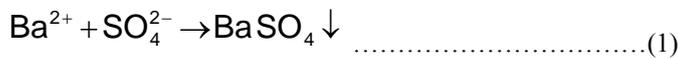
The structure of the paper is as follows. First we present the mathematical model for reactive transport of incompatible

waters accounting for permeability damage and derive an analytical model for quasi steady state coreflood with simultaneous injection of sea- and formation waters. The detailed derivations are present in Appendixes A and B. An explicit formula for pressure drop rise during flooding allows deriving of one transcendental equation to determine the kinetics coefficient. Then we treat the laboratory data and present values of both scaling damage parameters for series of three laboratory tests. Equality of the parameter values as obtain for three similar artificial cores validates the proposed method.

Barium Sulphate Scaling in Rocks and Reservoirs

We discuss formation damage due to barium sulphate precipitation, which is one of main physics mechanisms for production well formation damage. Usually seawater is injected in offshore operations, and it contains SO_4^{2-} anions.

If the formation water contains Ba^{2+} cations, mixing of injected and formation waters may cause the $BaSO_4$ deposition (Fig. 1a).



The same reaction takes place between sulphate anions and cations of strontium, calcium and other metals^{6,22}.

Sulphate salt deposition takes place in the zone of mixture of two waters. During waterflooding, the mixture zone continuously moves from injector to producer, i.e. deposit accumulation in any reservoir pattern takes place during the short time when the mixture zone passes the pattern (Fig. 1b). This deposit occupies negligible fraction of porous space and does not cause permeability damage^{7,3}.

Some sulphate salt precipitation occurs also on the boundaries between layers with contrast permeabilities. In the case of vertical wells, the boundaries are mostly horizontal and do not cross streamlines. Therefore, this kind of precipitation in situ the reservoir also does not cause the formation damage⁷.

Continuous mixing of injected and formation waters takes place near to production wells where simultaneous production of injected water via highly permeable layers and of produced water via low permeability layers occurs. Injected and formation waters arriving by different length streamlines also mix near to producers. High flow velocity near to production wells intensifies the mixing and consequent precipitation. It results in deposit accumulation near to production wells and in productivity decline^{3,7}.

Reliable prediction of sulphate scaling productivity decline is based on mathematical modelling with well-known values of the model coefficients. One way around the problem of determination of model coefficients is laboratory coreflood with commingled injection of sea- and formation waters^{20,21}.

Fig. 2 shows the schema for commingled corefloods. Two pumps inject both waters into the core. Constant pressure is maintained at the core effluent, and the pressure transducer measures the pressure drop on the core Δp . The core is confined up to the overburden pressure by oil/water; the confinement pressure is measured by manometer. The flow

velocity U is measured by flow meter. Barium concentration is measured in the injected water and also in effluent samples.

The core with possible salt deposition profile is shown in Fig. 3. Reagent concentrations decrease along the core due to chemical reaction. Therefore, the salt deposition profile also declines. The measured data used to characterise the sulphate scaling system are histories of the effluent concentration and of “injectivity index” $\Delta p / U$.

The tests¹⁷ on commingled injection of sea- and formation waters with different ratios FW:SW measured just flow rate and pressure drop in each flooding. The results are presented in Fig. 4. Four curves correspond to different FW:SW ratios.

Curve 1 corresponds to FW:SW = 9:1. The injected concentrations for barium in formation water and for sulphate in seawater are 210 ppm and 2300 ppm respectively. The sulphate concentration exceeds that of barium 11 times. Therefore, the ratio of injected concentrations for barium and sulphate is 0.82, i.e. the injected concentrations have the same order of magnitude. For the second curve that corresponds to FW:SW = 3:1, the injected concentration ratio for barium and sulphate is 0.27, i.e. sulphate exceeds barium. The stoichiometric coefficients for reaction (1) are equal unity; so the reaction rate in the second case where one reagent highly exceeds the other one is lower than that for the first case where reagent concentrations are almost equal.

The barium-sulphate concentration ratio further decreases in cases 3 and 4, resulting in decrease of the formation damage.

The tests have been performed for artificial cores with equal properties, for the same temperature and using the same sea- and formation waters. So, the chemical reaction and deposition conditions in the tests are the same. The results of corefloods with different FW:SW ratios are independent sources of information. Therefore, it is reasonable to pose the inverse problem for determination of the model coefficients from the data of different tests. It is expected that this inverse problem is well posed^{23,24}.

Characterisation of the sulphate scaling damage system from laboratory data (Fig. 4) presented further in the text is based on inverse problems for mathematical model of reactive flow in rocks^{23,24}.

Mathematical Model for Sulphate Scaling Formation Damage

Assumptions of the Model

Let us describe the mathematical model for one-dimensional reactive flow in porous media^{10-14,25}.

The main assumptions with mathematical modelling of sulphate scaling and consequent formation damage are as follows:

- irreversible chemical reaction between sulphate anions and cations of barium (strontium, calcium),
- active mass law for kinetics of the second order chemical reaction,
- instantaneous deposition of all appearing salt without its transport via rock,
- independence of reaction rate constant on deposited concentration,

- volume conservation during chemical reaction for the system “aqueous solution of two reagents and solid deposit”,
- constant temperature,
- negligible reagent dispersion.

We assume that the chemical reaction between barium (strontium) and sulphate is irreversible and obeys the second order active mass law²⁶. This hypothesis is valid for small times, far away from thermodynamic equilibrium between the deposited salt and its aqueous solution. Short times correspond to low deposited concentrations. Kinetics of dissolution of the solid deposit into water must be taken into account for the case of high deposited concentrations.

For low deposited concentrations it is assumed that the reaction rate constant is independent of the deposited concentration.

It is also assumed an instant deposition of formed sulphate salt, i.e. kinetics of crystal growth is neglected.

The system of governing equations for flow of sea- and formation water mixture with chemical reaction between two species consists of mass balance equations for barium cations, for sulphate anions, for deposited salt and of modified Darcy’s law accounting for permeability damage due to salt deposition^{10,12,15,20,21}:

$$\phi \frac{\partial c_{Ba}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{Ba}}{\partial x} = -\lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \dots\dots\dots(2)$$

$$\phi \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial x} = -\lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \dots\dots\dots(3)$$

$$\phi \frac{\rho_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \dots\dots\dots(4)$$

$$U = -\frac{k_o}{\mu(1 + \beta\sigma)} \frac{\partial p}{\partial x} \dots\dots\dots(5)$$

The chemical reaction term in right hand sides of (2-3) contains the product of reagent concentrations, i.e. the active mass law is fulfilled^{14,26}. The term contains also flow velocity as a multiplier because the reaction rate constant for barium sulphate reaction is proportional to velocity^{26,20,21}. The proportionality coefficient λ is called the kinetics coefficient.

Permeability decreases with increase of deposited concentration σ . The hyperbolic dependence is assumed for dependency of permeability versus deposited concentration^{27,20,21}

$$k(\sigma) = \frac{k_o}{1 + \beta\sigma}$$

β is called the formation damage coefficient.

It is assumed that the kinetics coefficient is independent of deposit and pressure. Therefore, Eqs. (2,3) separate from Eqs. (4,5). Solution of the system (2,3) determines unknown ion concentrations. The deposited concentration is calculated from

(4) provided that solution of system (2,3) is already obtained. Afterwards, pressure distribution is determined from (5).

For dimensionless coordinates and parameters (A-1,2), system (2-5) takes the form (A-3-6).

Parameters of Sulphate Scale Damage System

The governing system (A-3-6) contains two dimensionless parameters: kinetics number ε_k and formation damage coefficient β ^{20,21}.

The kinetics number is proportional to kinetics coefficient that shows how fast the chemical reaction occurs. This parameter depends on temperature and ionic strength of the brine. It also depends on pore space structure and mineralogical content of the rock surface.

The formation damage coefficient depends on pore space structure, pore size distribution, co-ordination number and tortuosity of the rock.

The system of 3-D governing equations for oil-water flow with chemical reaction between barium and sulphate also contains the kinetics and formation damage coefficients. Knowledge of these coefficients is necessary for reliable prediction of production well behaviour during oilfield sulphate scaling.

The values of kinetics and formation damage coefficients can be determined from quasi steady state corefloods with commingled injection of sea- and formation waters.

Analytical Model for Quasi Steady State Corefloods

Consider commingled flow of two reacting aqueous solutions in core with steady state concentration profiles. Formulae for barium and sulphate ion concentration profiles are obtained in Appendix B:

$$C_{Ba} = \frac{(1 - \alpha)}{e^{\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} - \alpha} \dots\dots\dots(6)$$

$$C_{SO_4} = \frac{(1 - \alpha)}{1 - \alpha e^{-\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D}} \dots\dots\dots(7)$$

The profiles (6) and (7) are steady state.

Fig. 5 shows concentration profiles for both reagents. The case corresponds to commingled coreflood carried out in work¹⁷ for ratios FW:SW = 75:25 and 25:75 corresponding to $f = 0.75$ and $f = 0.25$ respectively (curves 2 and 4 in Fig. 4). In both cases, sulphate concentration highly exceeds barium concentration (sulphate concentration profiles are located upper than the barium profiles). Barium concentration in case 2 exceeds that in case 4 nine times, so barium concentration in case 2 declines faster than that in case 4 (Fig. 5). Sulphate concentrations in both cases highly exceed barium concentrations, so the difference between sulphate concentrations in both cases is not as significant as that for barium.

The barium sulphate deposition profile is unsteady state. For large times $t_D \gg 1$ the salt deposited concentration is proportional to time, see (B-9)

$$S = \varepsilon_k \left[\frac{(1-\alpha)^2}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} + \alpha(\alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - 2)} \right] t_D \dots\dots\dots(8)$$

Two reagent concentrations (6,7) are steady state, so deposited concentration is proportional to time t_D , (8).

Let us introduce the dimensionless pressure drop as the reciprocal to injectivity index and call it the impedance:

$$\Delta P = \frac{\Delta p(t) U(t=0)}{U(t) \Delta p(t=0)} = J \dots\dots\dots(9)$$

Since deposited concentration is proportional to t_D , impedance is also proportional to t_D , see (B-12):

$$J = 1 + m t_D \dots\dots\dots(10)$$

where the impedance slope is

$$m = \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta c_{Ba}^o \left[\frac{\alpha(e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1)}{\alpha e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1} \right] \dots\dots\dots(11)$$

Analytical model for sulphate scaling (6-11) allows determining the sulphate scaling damage parameters from coreflood tests on commingled flow of produced and injected waters (Fig. 2).

Characterisation of Sulphate Scale Damage System from Pressure Measurements

In the current section the method for determining of sulphate scaling damage parameters from pressure data during two corefloods with commingled injection of sea- and produced waters with two different FW:SW ratios is developed.

Kinetics number ε_k can be calculated from the ratio between injected and breakthrough concentrations of barium^{20,21}. The higher is the kinetics coefficient the more intensive is the chemical reaction and the larger is the difference between inlet and outlet reagent concentrations. Fixing $x_D = 1$ in (6) we calculate the kinetics number ε_k and kinetics coefficient λ .

Formation damage coefficient β can be calculated from pressure drop rise during the commingled coreflood^{20,21}. The larger is the formation damage coefficient the higher is the permeability reduction and, consequently, the pressure drop increase.

Let us rewrite formula (11) in terms of formation water fraction f in the total flux (the injected water fraction is $1-f$)

$$m = \beta c_{Ba}^o f \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \left[\frac{e^{\varepsilon_k(f(\alpha+1)-1)} - 1}{\left(\alpha \frac{f}{1-f} e^{\varepsilon_k(f(\alpha+1)-1)} - 1 \right)} \right] \dots\dots\dots(12)$$

The impedance growth coefficient m can be found from pressure drop measurements, (9). If the kinetics number is

already known from the breakthrough concentration, (6) allows for calculation of formation damage coefficient β .

Pressure drop measurements are simple, reliable and require routine equipment. Concentration measurements are cumbersome and require more expensive equipment. Therefore, it is attractive to develop a method for determination of scale damage parameters from pressure measurements only.

This method may be useful for performing the commingled corefloods on offshore platforms avoiding transport delay of waters and cores in location of laboratory.

Several corefloods with commingled injection of sea- and produced waters have been performed in the work¹⁷. Fig. 4 shows pressure drop development during five corefloods. The details of the tests are described above.

Assuming that the scaling damage parameters are equal for two cores, let us calculate the parameters from the tests with different FW:SW ratios.

Consider (12) for two tests with two different fractions of formation water f and g . Two equations (12) form a system for two unknowns ε_k and β . Dividing eq. (12) with fraction g by that with fraction f , we obtain one transcendental equation for unknown ε_k :

$$\frac{Mg(e^{\varepsilon_k(g(\alpha+1)-1)} - 1)}{\alpha \frac{g}{1-g} e^{\varepsilon_k(g(\alpha+1)-1)} - 1} = \frac{f(e^{\varepsilon_k(f(\alpha+1)-1)} - 1)}{\alpha \frac{f}{1-f} e^{\varepsilon_k(f(\alpha+1)-1)} - 1} \dots\dots\dots(13)$$

where the constant M is $M = \frac{m_f}{m_g}$.

The kinetics number ε_k is calculated numerically by solution of transcendental eq. (13). Then the formation damage coefficient is calculated explicitly from eq. (12).

Results

In this section the values of two sulphate scaling damage parameters are calculated from pressure drop data on commingled injections of incompatible waters with different FW:SW ratios. The data of laboratory study¹⁷ (Fig. 4) are used.

The FW:SW ratio in fourth test is 1:3. Since the barium-sulphate concentration ratio $\alpha = 1/16$, the concentration ratio of sulphate and barium in the bulk of injected liquid is 48. So, the reaction occurs under high sulphate excess; its rate is determined by barium concentration. Thus, the deposited concentration at the end of the test (370 p.v.i.) is relatively low if compared with three other tests, and it can be assumed that deposition does alternate pore space geometry and the reaction conditions, i.e. the kinetics coefficient λ is constant. Therefore, in accordance to (10) the fourth test curve is almost linear.

In the third test, the FW:SW ratio is 1:1. The concentration ratio of sulphate and barium in the bulk of liquid is 16, i.e. three times lower than that in fourth test. Therefore, the deposited concentration in the third test at the end of flooding (330 p.v.i.) is higher than that in the fourth test, and the impedance curve becomes non-linear. We considered the linear growth in the third test only until 200 p.v.i.

The non-linear behaviour shows that some violations of the model assumptions happen after 200 p.v.i. Since deposition of some salt, the solid deposit starts dissolving in water, and the chemical kinetics (2-4) must be enriched by non-equilibrium solid-water interface mass transfer^{14,25,26}. Another explanation for disagreement between the laboratory non-linear impedance curve and the modelling straight line (10) is change of solid-water surface during the deposition causing alteration of chemical reaction kinetics, i.e. the kinetics number becomes S-dependent.

The FW:SW ratio in second test is 3:1, and concentration ratio is 16/3. The pressure drop curve exhibits non-linearity due to large deposition and reaction kinetics alternation. The linear development of impedance in this case was considered until 190 p.v.i.

Let us determine the λ - and β -values from tests three and four. Fig. 6a shows plots of the values of left and right hand sides of eq. (13) versus unknown kinetics number ϵ_k . Two curves intersect in a single point indicating the existence and uniqueness of solution in the considered particular case. The obtained value $\epsilon_k = 9.95$ can be clearly see in zoom (Fig. 6b). The kinetics coefficient is calculated from dimensionless expression (A-2) for ϵ_k : $\lambda = 4146$ 1/Mm. The formation damage coefficient is determined from (12): $\beta = 28.4$.

The proposed method for determination of λ and β from corefloods with different ratios of injected sea- and formation waters can be validated by data treatment of test couples 3-2 and 4-2 and comparison the results.

Figs. 6 c, d shows plots of left and right hand sides of eq. (13) for pairs of tests 3-2 and 4-2 respectively. In each case, the curves cross in single point, so there does exist the solution of equation (13), and the solution is unique.

The results are presented in the Table. As it was expected, the scaling damage parameters are almost equal.

Since the three tests have been performed in similar artificial cores, the conditions of chemical reaction are the same and the kinetics coefficients must be also the same. The formation damage coefficient depends on pore space structure and crystal size and must be equal for three tests too. The agreement between three values of parameters as obtained from three different laboratory tests (from three independent sources of information) validates the method proposed.

Comparison with Another Sulphate Scaling Coreflood Data

The obtained results (Table) are compared in this section with results of other laboratory studies. Several data on treatment of sulphate scaling coreflood tests are presented in works^{20,21}.

The work¹⁶ contains two coreflood tests with measurement of barium breakthrough concentration. The test temperature in the tests was 25°C while in the work¹⁷ it was 70°C.

The kinetics coefficient values obtained¹⁶ are 3003 and 3951 1/Mm while in the present work based on data from¹⁷ $\lambda = 4042$ 1/Mm.

Paper^{18,19} presents tests with measurements of breakthrough concentration and pressure drop rise on the core during commingled flooding for temperatures 70°C and 20°C. The kinetics and formation damage coefficients were calculated from laboratory data using the analytical model (6)-

(13). Kinetics coefficient for test BSSO is equal 23720 1/Mm and 10740 1/Mm for 70°C and 20°C respectively. For test BSS1, the kinetics coefficient is equal 5540 1/Mm and 4974 1/Mm. One could see that kinetics coefficient increases with the temperature increase.

The kinetics coefficient is ionic-strength-dependent. The salinity data in tests^{18,19} are unavailable.

The formation damage coefficient obtained in the current work is equal to 26.1.

Pressure drop almost did not change in tests¹⁶ due to short test period. So, the formation damage coefficient cannot be obtained from these data.

Pressure drop arises several times during tests^{18,19}. The formation damage coefficient varies in the interval 50-3000^{27,24}. The same interval was obtained for formation damage coefficient during rock impairment by injection of sea- and produced water with particles²⁷.

The comparison allows concluding that the values of sulphate scaling damage parameters obtained in the current work by treatment of laboratory data¹⁷ have the same order of magnitude as those obtained from another laboratory data^{18,19}.

Estimates of Injectivity Decline During PWRI due to Sulphate Scaling

In this section the obtained above values of kinetics and formation damage coefficients are used to estimate the injectivity impairment during commingled injection of sea- and produced water.

Produced water re-injection is an important option for water management of the fields submitted to waterflooding. The amount of injected water exceeds that for produced water. The volumetric balance for injected-produced liquids can be completed by commingled injection of seawater with produced water. This PWRI option is presently under consideration in the literature²⁸⁻³⁰.

Concentration of sulphate in seawater is usually around 3000 ppm. Presence of barium in the re-injected produced water may cause sulphate scaling and consequent injectivity decline. Estimates of injectivity decline during PWRI are important for development of water management strategy.

Analytical model for commingled injection of produced and seawater^{20,21} contains explicit formulae for injectivity index decline due to sulphate scaling:

$$\frac{II^o}{II(t_D)} = 1 + \frac{\beta \epsilon_k c_{Ba}^o (1-f) f}{2(1-s_{or}) \ln\left(\frac{R_c}{r_w}\right)^2} \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} t_D \int_1^{x_D} \frac{C(x_D) Y(x_D)}{x_D \sqrt{x_D}} \dots \dots \dots (14)$$

where f is the ratio PW:SW, and dimensionless parameters x_D and t_D are defined for axi symmetric flow^{10,21}

$$x_D = \left(\frac{r}{r_w}\right)^2, t_D = \frac{Qt}{\pi r_w^2 h \phi}$$

The impedance growth is proportional to accumulated

injected water volume; $m(\lambda, \beta)$ is the proportionality coefficient. This coefficient determines the skin factor

$$m = \frac{\beta \varepsilon_k c_{Ba}^o (1-f) f}{2(1-s_{or}) \ln\left(\frac{R_c}{r_w}\right)^2} \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \int_1^{x_{Dd}} \frac{C(x_D) Y(x_D)}{x_D \sqrt{x_D}} \dots (15)$$

Fig.7 shows injectivity index decline versus time. The calculations are performed for the giant deep-water offshore field A (Campos Basin, Brazil). Field data shows that soon after water breakthrough, the barium concentration in produced water is around 2 ppm³¹. So, three values of barium concentrations were used to perform the sensitivity analysis – 0.5 ppm, 2.0 ppm and 10 ppm. Figs 7a,b shows plots of normalised injectivity index versus dimensionless time in p.v.i. and versus real time in days, respectively. The plots show that after 3500 days of injection, the injectivity index decreased more than four times, for the case where barium concentration is equal to 10 ppm.

Therefore, it is worth to consider the installation of sulphate reduction plant on the sea platform in field A²⁸⁻³⁰. It may reduce sulphate content in seawater from 3000 ppm up to 80 ppm or 40 ppm. Figs. 7c and 7d show injectivity index decline versus real time for sulphate concentrations 80 ppm and 40 ppm, respectively. For the case of 10 ppm of barium concentration, after injection during 3500 days, injectivity index decreases 1.4 and 1.7 times, respectively.

Discussions

The mathematical model with constant kinetics coefficient exhibits linear pressure drop growth during the commingled coreflood by sea- and formation waters. The laboratory data shows that it happens only at low deposited concentrations. At higher concentrations, the laboratory tests exhibit non-linear behaviour.

The proposed method of scale damage parameter determination from pressure measurements was validated for “linear” periods of corefloods for three tests. The method was shown to be invalid for the test with intensive deposition and non-linear behaviour from the very beginning of injection.

Conclusions

Treatment of laboratory data on commingled coreflood by two incompatible waters allows to conclude the following:

- Two sulphate scaling damage parameters – kinetics and formation damage coefficients – can be determined from two commingled corefloods by sea- and formation waters with two different “FW:SW” ratios;
- The method proposed was validated by simultaneous treatment of three corefloods with different ratios “FW:SW”; treatment of independently measured data leads to the same values of sulphate scaling damage parameters

Nomenclature

C_{Ba}	= dimensionless Ba ²⁺ concentration
C_{SO_4}	= dimensionless SO ₄ ²⁻ concentration
c_{Ba}	= Ba ²⁺ molar concentration in aqueous solution, M
c_{SO_4}	= SO ₄ ²⁻ molar concentration in aqueous solution, M
f, g	= formation water fraction in the total flux
h	= thickness, m
I	= injectivity index, m ³ /(s×Pa)
J	= dimensionless impedance
k_o	= initial permeability, D
K_a	= chemical reaction rate constant, (M*s) ⁻¹ (2nd order reaction)
m	= slope of the impedance straight line versus t_D
M_{BaSO_4}	= molecular weight for Barium Sulphate equals gmol/L (equals Kg/mol/m ³)
p	= Pressure, Pa
P	= dimensionless pressure
Q	= total rate, m ³ /s
r	= radial co-ordinate, m
R_c	= contour radius, m
r_w	= well radius, m
s_{or}	= residual oil saturation
S	= dimensionless BaSO ₄ concentration
t	= time, s
t_D	= dimensionless time, p.v.i.
U	= flow velocity, m/s
V	= concentration difference
x	= linear co-ordinate
x_D	= dimensionless linear co-ordinate
x_{Dd}	= dimensionless damage zone coordinate
L	= Core length, m

Greek letters

α	= ratio between injected concentrations of Ba ²⁺ and SO ₄ ²⁻
β	= formation damage coefficient
ε_k	= dimensionless chemical kinetics number
ϕ	= porosity
λ	= kinetics intensity, (M×m) ⁻¹ (2nd order reaction)
μ	= viscosity, kg/(m×s)
ρ_{BaSO_4}	= density of the Barite, Kg/m ³
σ	= BaSO ₄ molar concentration in solid deposit, M

References

1. Mackay, E.J, Jordan, M.M. and Torabi, F., 2002. Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments. SPE paper 73779, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, LA, 20–21 February.
2. Mackay, E.J. and Graham, G.M., 2002. The Use of Flow Models in Assessing the Risk of Scale Damage.

- SPE paper 80252, SPE International Symposium Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 20–21 February.
3. Mackay, E.J., 2002. Modelling of In-Situ Scale Deposition: The Impact of Reservoir and Well Geometries and Kinetics Reaction Rates. SPE paper 74683, Oilfield Scaling Symposium, Aberdeen, UK, 30–31 January.
 4. Gomes, J., Bezerra, M.C., Daher, J.S. and Rosario, F.F., 2002. The Impact of Mineral Scale Formation on Deep Water Fields: A Campos Basin Overview. SPE Oilfield Scaling Symposium, Aberdeen, UK, 30–31 January.
 5. Rosario, F.F. and Bezerra, M.C., 2001. Scale Potential of a Deep Water Field – Water Characterisation and Scaling Assessment. SPE paper 68332, SPE Third International Symposium on Oilfield Scaling, Aberdeen, UK, 30–31 January.
 6. Oddo, J.E. and Tomson, M.B., 1994. Why Scale Forms and How to Predict It. SPEPE: 47–54, February.
 7. Sorbie, K.S. and Mackay, E.J., 2000. Mixing of Injected, Connate and Aquifer Brines in Waterflooding and its Relevance to Oilfield Scaling. *Journal Petroleum Science Engineering*, 27: 85–106.
 8. Nancollas, G. and Liu, T., 1975. Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulphate. SPE paper 5300, SPE/AIME Oilfield Chemistry Symposium, Dallas, January.
 9. Nielsen, A.E., 1959. The Kinetics of Crystal Growth in Barium Sulphate Precipitation II – Temperature Dependence and Mechanism. *Acta Chemical Scandinavica*, 13: 784–802.
 10. Araque-Martinez, A. and Lake, L.W., 1999. A Simplified Approach to Geochemical Modelling and its Effect on Well Impairment. SPE paper 56678, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 3–6 October.
 11. Delshad, M. and Pope, G.A., 2003. Effect of Dispersion on Transport and Precipitation of Barium and Sulphate in Oil Reservoir. SPE paper 80253, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 5–7 February.
 12. Philips, O.M., 1991. *Flow and Reactions in Porous Media*. Cambridge University Press.
 13. Rocha, A., Frydman, M., Fontoura, S., Rosario, F.F. and Bezerra, M.C., 2001. Numerical Modelling of Salt Precipitation during Produced Water Reinjection. SPE paper 68336 SPE Third International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 30–31 January.
 14. Yortsos, Y.C. (1990). Reaction and transport in porous media. Von Karman institute lecture notes on modeling and application of transport phenomena in porous media, Brussels, Belgium (February 5–9).
 15. Woods, A.W. and Parker, G., 2003. Barium Sulphate Precipitation in Porous Rock Through Dispersive Mixing. SPE paper 80401 SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 29–30 January.
 16. Lopes, R.P.J., 2002. Barium Sulphate Kinetics of Precipitation in Porous Media: Mathematical and Laboratory Modelling, in Portuguese. MSc. Thesis, North Fluminense State University, Macaé, Rio de Janeiro.
 17. Read, P.A., and Ringen, J.K., 1982. The Use of Laboratory Tests to Evaluate Scaling Problems-During Water Injection. SPE paper 10593, SPE Sixth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Dallas, Texas, 25-27, January.
 18. Todd, A.C. and Yuan, M.D., 1992. Barium and Strontium Sulphate Solid-Solution Scale Formation at Elevated Temperatures. SPEPE: 85–92, February.
 19. Watt, R.M.S., Sorbie, K.S. and Todd, A.C., 1992. Kinetics of BaSO₄ Crystal Growth and Effect in Formation Damage. SPE paper 23814 SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 26–27 February.
 20. Bedrikovetsky, P.G., Monteiro, R.P., Lopes, Jr. R.P., Moraes, G.P., Carageorgos, T., Rosário, F.F. and Lima, E.A., 2006a. Mathematical and Laboratory Modeling of Reservoir Sulphate Scaling. In: Lakatos, I. (ed.), *Mining and Oilfield Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.
 21. Bedrikovetsky, P.G., Mackay, E.J., Monteiro, R.P.S., Moraes, G.P. and Rosário, F.F., 2006b. Laboratory- and Field Prediction of Sulfate Scaling Damage. SPE paper 100611, SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, Scotland, U.K., 30 May–1 June.
 22. Bethke, C., 1996. *Geochemical Reaction Modelling*. Oxford University Press.
 23. Alvarez, A. C., Bedrikovetsky, P., Hime, G., Marchesin, D., Rodríguez, J. R., 2006, A fast inverse solver for the filtration function for flow of water with particles in porous media, *Journal of Inverse Problems*, v. v.22, p.69-88.
 24. Alvarez, A. C., Hime, G., Marchesin, D., Bedrikovetsky, P., The inverse problem of determining the filtration function and permeability reduction in flow of water with particles in porous media (accepted by *Journal of Transport in Porous Media* in 11/ 2006).
 25. Bedrikovetsky, P.G., 1994. *Mathematical Theory of Oil and Gas Recovery*. Kluwer Academic Publishers, London/Boston.
 26. Fogler, S., 1998. *Chemical Reactions Engineering*, Prentice Hall, New York City.
 27. Pang, S. and Sharma, M.M., 1994. A Model for Predicting Injectivity Decline in Water Injection Wells. SPE paper 28489, SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA, September 25–28.
 28. Boak, L.S., Al-Mahrouqi, K., Mackay, E.J., Inches, C.E., Sorbie, K.S., Bezerra, M.C.M., Mota, R.O., 2005. What Level of Sulphate Reduction is Required to Eliminate the Need for Scale-Inhibitor Squeezing?. SPE paper 95089, 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 11-12 May.
 29. Jordan, M.M., Collins, I.R. and Mackay, E.J., 2006. Low Sulphate Seawater Injection for Barium Sulphate Scale Control: A Life-of-Field Solution to a Complex Challenge. SPE paper 98096, SPE

International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, L.A., 15–17 February.

30. Mota, R.O., Bezerra, M.C.M, Rosario, F.F., Prais, F., 2004. Forecasts and Alternative Analysis for Sulphate Removal or Chemical Treatments for Barium and Strontium Scale Deposition – Offshore Brazil. SPE paper 87464, 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 26-27 May.
31. Daher, J.S., Gomes, J.A.T., Rosário, F.F., Bezerra, M.C., Mackay, E.J., Sorbie, K.S., 2005. Evaluation of Inorganic Scale Deposition in Unconsolidated Reservoir by Numerical Simulation. SPE paper 95107, 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 11-12 May.

Appendix A. Mathematical Model for 1d Reactive Transport in Rocks

Introducing dimensionless parameters and co-ordinates into governing system of equations for 1d reactive transport in porous media (2-5)

$$C_{Ba} = \frac{c_{Ba}}{c_{Ba}^o}, C_{SO_4} = \frac{c_{SO_4}}{c_{SO_4}^o}, S = \frac{\rho_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} \frac{\sigma}{c_{Ba}^o}, P = \frac{k_o p}{U \mu L} \dots (A-1)$$

$$x_D = \frac{x}{L}, t_D = \frac{Ut}{\phi L}, \varepsilon_k = \lambda L c_{SO_4}^o \dots (A-2)$$

we obtain the system in dimensionless form:

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial t_D} + \frac{\partial C_{Ba}}{\partial x_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \dots (A-3)$$

$$\frac{\partial C_{SO_4}}{\partial t_D} + \frac{\partial C_{SO_4}}{\partial x_D} = -\alpha \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4}, \quad \alpha = \frac{c_{Ba}^o}{c_{SO_4}^o} \dots (A-4)$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \dots (A-5)$$

$$1 = - \frac{1}{1 + \beta \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} c_{Ba}^o S} \frac{\partial P}{\partial X} \dots (A-6)$$

The system of four equations (A-3-6) determined four dimensionless unknowns: C_{Ba} , C_{SO_4} , S and P . First two eqs. (A-3,4) do not contain variables S and P and, therefore, they separate from eqs. (A-5) and (A-6). Third eq. (A-5) is independent of pressure P . Therefore, the order of solution of the system (A-3-6) is as follows: first one solves system (A-3,4) and determines barium and sulphate ion concentrations, than deposited salt concentration is determined from eq. (A-5) and afterwards pressure P is calculated from (A-6).

Appendix B. Derivation of Exact Solution for Commingled Injection of Incompatible Waters

Consider steady state distributions of both ions. The system (A-3,4) becomes that with ordinary derivatives

$$\frac{dC_{Ba}}{dx_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \dots (B-1)$$

$$\frac{dC_{SO_4}}{dx_D} = -\alpha \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \dots (B-2)$$

Both reagent concentrations are fixed at the core inlet during the injection, providing boundary conditions for system (B-1,2):

$$x_D = 0 : c_{Ba} = c_{SO_4} = 1 \dots (B-3)$$

Multiply eq. (B-1) by α and subtract it from eq. (B-2):

$$\frac{d(C_{SO_4} - \alpha C_{Ba})}{dx_D} = 0 \dots (B-4)$$

Integration in x_D results in the first integral for system of two ordinary differential eqs. (B-1,2). The constant value of $C_{SO_4} - \alpha C_{Ba}$ can be found from boundary inlet condition (B-3):

$$C_{SO_4} - \alpha C_{Ba} = 1 - \alpha \dots (B-5)$$

Expressing sulphate concentration from (14) and substituting it into eq. (12), we obtain a first order ordinary differential equation

$$\frac{dC_{Ba}}{dx_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} (\alpha C_{Ba} + 1 - \alpha) \dots (B-6)$$

It can be solved by separation of variables. Accounting for boundary conditions (B-3) we obtain the solution - barium concentration profile:

$$C_{Ba} = \frac{(1 - \alpha)}{e^{\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} - \alpha} \dots (B-7)$$

Substitution of (B-7) into (B-5) results in sulphate ion profile

$$C_{SO_4} = \frac{(1 - \alpha)}{1 - \alpha e^{-\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D}} \dots (B-8)$$

Substituting (B-7,8) into eq. for depositional rate (A-5) and integrating in t_D , obtain the deposit distribution $S(x_D, t_D)$:

$$S = \varepsilon_k \left[\frac{(1 - \alpha)^2}{e^{\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} + \alpha (\alpha e^{-\varepsilon_k (1 - \alpha) x_D} - 2)} \right] t_D \dots (B-9)$$

Two reagent concentrations are steady state, so deposited concentration is proportional to time t_D , (B-9).

Expressing pressure gradient from (A-6) and integrating in x_D , we obtain pressure drop on the core during the flood:

$$\Delta P = \int_0^1 -\frac{\partial P}{\partial X} dx_D = \int_0^1 \left(1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta \varepsilon_k c_{Ba}^o S \right) dx_D$$

$$\Delta P = 1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta \varepsilon_k c_{Ba}^o \int_0^1 S(x_D, t_D) dx_D \dots\dots\dots(B-10)$$

Dimensionless pressure drop is reciprocal to injectivity index and is called the impedance:

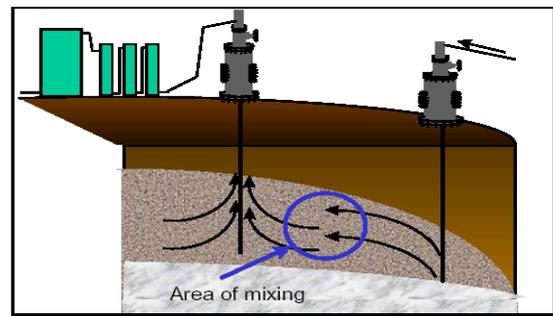
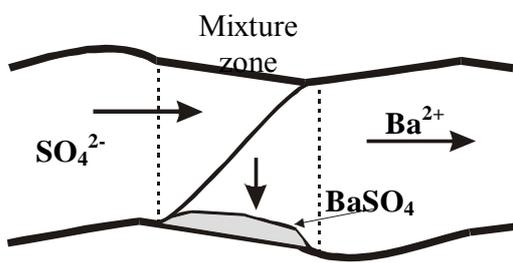
$$\Delta P = \frac{\Delta p(t)}{U(t)} \frac{U(t=0)}{\Delta p(t=0)} = J \dots\dots\dots(B-11)$$

Performing integration in (B-10) and accounting for definition (B-11), we obtain formula for impedance:

$$J = 1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta c_{Ba}^o \left[\frac{\alpha(e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1)}{\alpha e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1} \right] t_D \dots\dots\dots(B-12)$$

Table. Kinetics and formation damage coefficients as obtained from different couples of tests with different ratios "formation water : seawater"

Tests	ε_k	$\lambda, 1/\text{Mm}$	β	Constant M
2-3	9.54	3975	22.13	1.33
2-4	9.60	4000	27.90	2.64
3-4	9.95	4146	28.40	1.98
medium	9.70	4042	26.14	



a)

b)

Figure 1. Precipitation of barium sulphate in the mixing zone a) in stream tube during displacement of formation water by injection water; b) in the reservoir

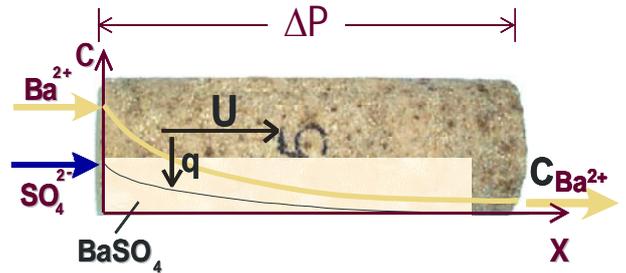
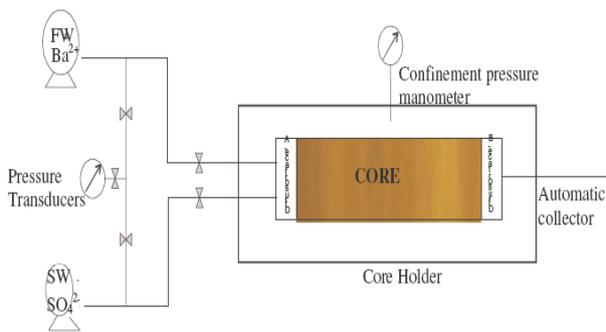


Figure 2. Experimental setup schematic

Figure 3. Photo of the core and schematic of quasi steady state test

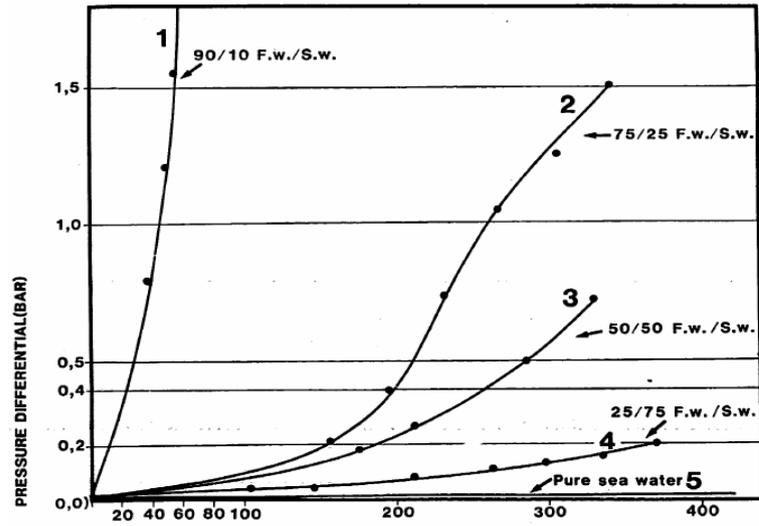


Figure 4. Pressure drop during commingled injection in coreflood tests with different ratio "formation water : seawater"

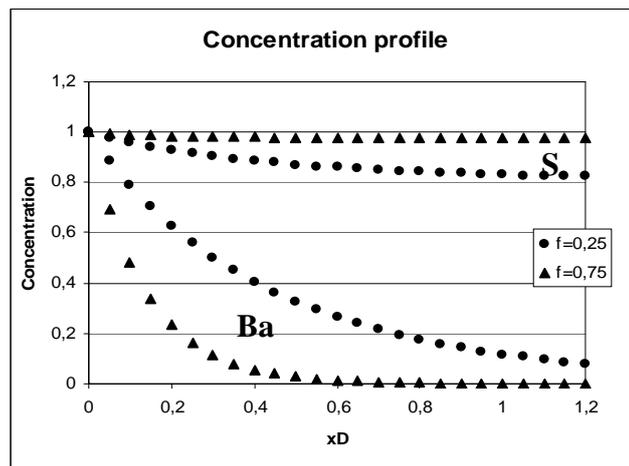
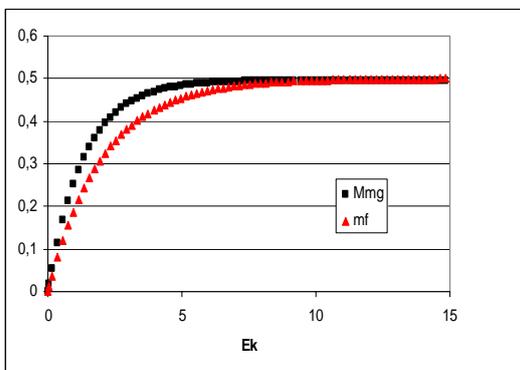
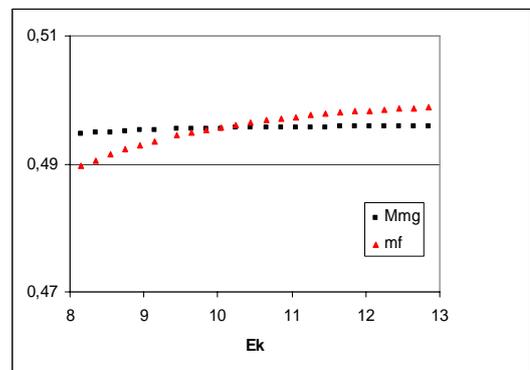


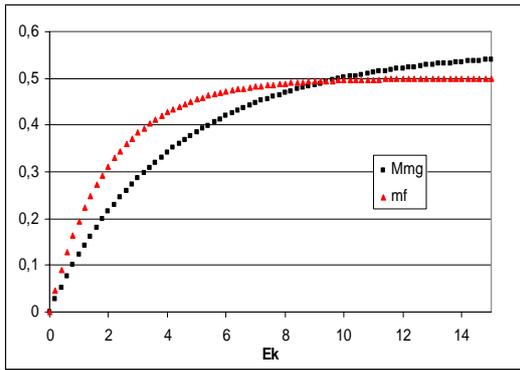
Figure 5. Concentration profiles for barium and sulphate ions for $\lambda = 4042 \text{ 1/Mm}$



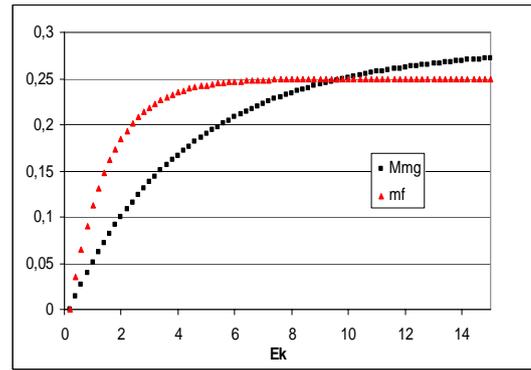
a)



b)

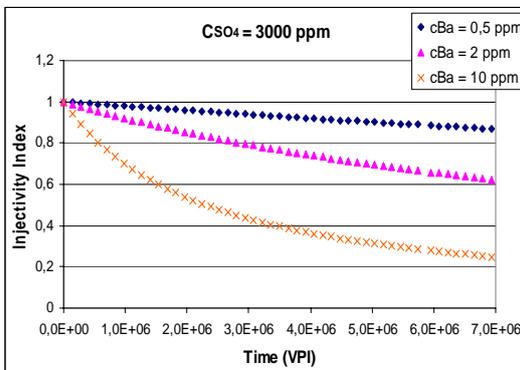


c)

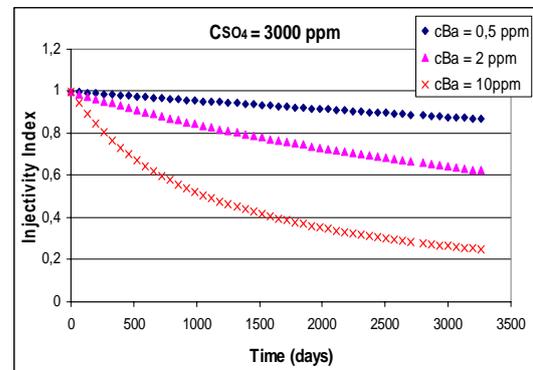


d)

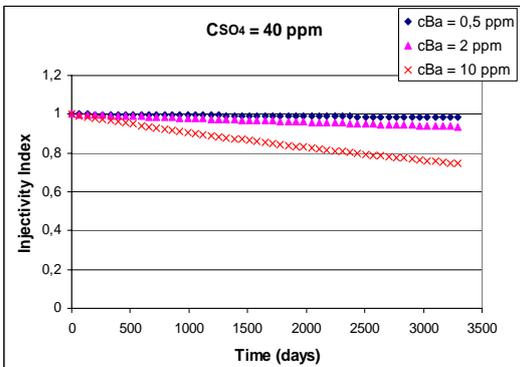
Figure 6. Solution of transcendental equation to determine the kinetics coefficient; a) from third and fourth tests; its zoom is shown in b); c) m_3/m_2 ; d) m_4/m_2 .



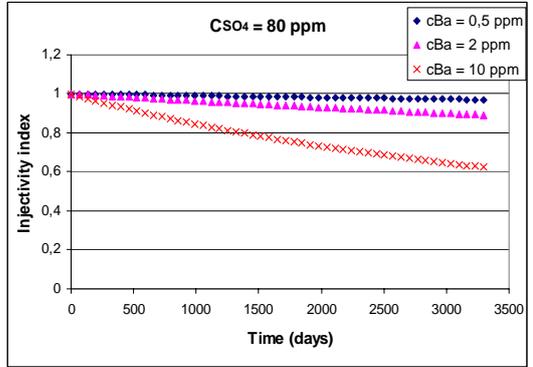
a)



b)



c)



d)

Figure 7. Injectivity decline during commingled injection of sea- and produced waters

- a) injection of seawater, $c_{SO_4}^o = 3000 \text{ ppm}$, three values of barium concentration 0.5, 2.0 and 10.0 ppm, versus time t_D , p.v.i.;
- b) injection of seawater, $c_{SO_4}^o = 3000 \text{ ppm}$, three values of barium concentration 0.5, 2.0 and 10.0 ppm, versus real time t in days;
- c) seawater treated by sulphate reduction plant, $c_{SO_4}^o = 40 \text{ ppm}$, three values of barium concentration 0.5, 2.0 and 10.0 ppm, versus real time t in days;
- d) seawater treated by sulphate reduction plant, $c_{SO_4}^o = 80 \text{ ppm}$, three values of barium concentration 0.5, 2.0 and 10.0 ppm, versus real time t in days.



SPE 112500

A New Method to Characterize Scaling Damage From Pressure Measurements

T. Carageorgos, M. Marotti and P. Bredrikovetsky, SPE, North Fluminense State University (UENF - LENEP)

Copyright 2008, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the 2008 SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, U.S.A., 13–15 February 2008.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Sulphate scaling with consequent deposit formation and wellbore damage is a well-known phenomenon that occurs during waterflooding, when mixing of incompatible injection and formation waters may result in sulphate salt precipitation and flow restriction. The reliable productivity decline prediction is based on mathematical modelling with well-known model coefficients. The sulphate scaling system contains two governing parameters: the kinetics coefficient characterising the velocity of chemical reaction and the formation damage coefficient showing how the permeability decreases due to salt precipitation.

Previous works have derived analytical-model-based method for determination of both coefficients from breakthrough concentration and pressure drop during laboratory coreflood on quasi steady state commingled flow of injected and formation waters, and also from just pressure drop measurements during two corefloods with two different ratios “formation water : seawater”.

This paper extends the previous works, by sequence of two commingled injections of incompatible waters into the same core with two different ratios “formation water : seawater”. Two different slopes of skin factor increase during two injections allow calculating the kinetics and formation damage coefficients in order to predict scaled-up well behaviour.

Introduction

The Ba / SrSO₄ scaling is a chronicle disaster in waterflood projects with incompatible injected and formation waters. Barium sulphate and related scale occurrence is considered a serious potential problem that causes formation damage near the production-well zone¹⁻⁵. This phenomenon is attributed to precipitation of barium/strontium sulphate from the mixture of both waters and the consequent permeability reduction resulting in loss of well productivity. The chemical incompatibility between the injected seawater, which is high in sulphate ions, and the formation water, which originally contains high concentrations of barium, calcium, and/or strontium ions, may result in disastrous well productivity decline with consequent economic damage to waterflood project⁶⁻⁹.

A reliable model capable of predicting such scaling problems may be helpful in planning a waterflood scheme. It may also aid in selection of an effective scale prevention technique through the prediction of scaling tendency, type, and potential severity.

A reliable predictive model must use well-known values of the model coefficients.

The mathematical model for sulphate scaling contains two phenomenological parameters: the kinetics coefficient from active mass law of chemical reaction showing how fast the reaction and precipitation occurs, and the formation damage coefficient reflecting the permeability decrease due to sulphate salt deposit¹⁰⁻¹⁵.

Both coefficients are phenomenological parameters depending on rock surface mineralogy, pore space structure, temperature and brine ionic strength. Therefore, they cannot be calculated theoretically for natural reservoirs and must be determined from laboratory corefloods.

Reagent and deposition concentration profiles during reactive flows are non-uniform. So, the sulphate damage parameters cannot be directly calculated from laboratory measurements. They must be determined from laboratory coreflood data using solutions of inverse problems.

The quasi steady state commingled corefloods by formation water (AF) and seawater (SW) were performed by numerous authors¹⁶⁻¹⁹.

The kinetics coefficient can be calculated from breakthrough concentration in quasi steady state coreflood with commingled injection of sea- and formation waters. Then the formation damage coefficient can be determined from pressure drop increase during flooding^{20,21}.

The pressure drop measurements are simple and robust while breakthrough concentration determination is a cumbersome laboratory procedure. Therefore, often concentration data are unavailable¹⁷.

The method for characterisation of scaling damage system from pressure measurements³² treats data from two corefloods performed with different ratios “formation water : injected water”. Based on analytical model for commingled coreflood by sea- and formation waters, the pressure drop rise during two corefloods allows determining two scaling damage parameters. The experimental data for three different corefloodings, performed in order to validate the method, exhibit excellent agreement.

The work³² was using results of coreflooding in identical artificial cores. Applying the method to real reservoir cores faces the difficulty that there are no identical natural cores. In the current paper are reported results of commingled injection of incompatible waters into natural Berea cores. If compared with results from identical artificial cores, stability of the method is lower.

In the current paper is proposed another method to characterise the sulphate scaling system from coreflood and pressure measurements at the same core. Using the same core is the particularity of the proposed method. Two sequential commingled injections of formation water and seawater are performed in the same core with different ratios “formation water : injected water”. Two sulphate scaling damage coefficients are determined from two different slopes of skin factor increase during two injections. The sequence of two commingled waterfloodings was performed, and the method proposed was applied to treat the results. The obtained coefficient values are in a reasonable agreement with those obtained from breakthrough concentration measured during the tests.

The structure of the paper is as follows. First we describe the sulphate scaling in cores and in reservoirs and formulate the problem of scaling damage characterisation from pressure measurements during laboratory coreflooding. Then we present the mathematical model for reactive transport of incompatible waters accounting for permeability damage and derive an analytical model for quasi steady state coreflood with simultaneous injection of sea- and formation waters. The detailed derivations are present in Appendixes A and B. An explicit formula for pressure drop rise during flooding allows deriving of one transcendental equation to determine the kinetics coefficient; afterwards the formation damage coefficient is calculated explicitly from pressure drop rise. Then we treat the laboratory data and present values of both scaling damage parameters for series of three laboratory tests. Equality of the parameter values as obtain for three similar artificial cores validates the proposed method. Afterwards are presented data of the same schema coreflooding using artificial cores. At the end is described the proposed method of coreflooding of a single core and data treatment of laboratory test.

Formulation of the problem

We discuss formation damage due to barium sulphate precipitation, which is one of main physics mechanisms for production well formation damage. Usually seawater is injected in offshore operations, and it contains SO_4^{2-} anions. If the formation water contains Ba^{2+} cations, mixing of injected and formation waters may cause the $BaSO_4$ deposition (Fig. 1a).



The same reaction takes place between sulphate anions and cations of strontium, calcium and other metals^{6,22}.

Sulphate salt deposition takes place in the zone of mixture of two waters. During waterflooding, the mixture zone continuously moves from injector to producer, i.e. deposit accumulation in any reservoir pattern takes place during the short time when the mixture zone passes the pattern (Fig. 1b). This deposit occupies negligible fraction of porous space and does not cause permeability damage^{7,3}.

Some sulphate salt precipitation occurs also on the boundaries between layers with contrast permeabilities. In the case of vertical wells, the boundaries are mostly horizontal and do not cross streamlines. Therefore, this kind of precipitation in situ the reservoir also does not cause the formation damage⁷.

Continuous mixing of injected and formation waters takes place near to production wells where simultaneous production of injected water via highly permeable layers and of produced water via low permeability layers occurs. Injected and formation waters arriving by different length streamlines also mix near to producers. High flow velocity near to production wells intensifies the mixing and consequent precipitation. It results in deposit accumulation near to production wells and, consequently, in productivity decline^{3,7}.

Reliable prediction of sulphate scaling productivity decline is based on mathematical modelling with well-known values of the model coefficients. One way around the problem of the model coefficient determination is laboratory coreflood with commingled injection of sea- and formation waters^{20,21}.

Fig. 2 shows the schema for commingled corefloods. Two pumps inject both waters into the core. Constant pressure is maintained at the core effluent, and the pressure transducer measures the pressure drop on the core Δp . The core is confined up to the overburden pressure by artificial oil; the confinement pressure is measured by manometer. The flow velocity U is measured by flow meter. Barium concentration is measured in the injected water and also in effluent samples.

The core with possible salt deposition profile is shown in Fig. 3. Reagent concentrations decrease along the core due to chemical reaction. Therefore, the salt deposition profile also declines. The measured data used to characterise the sulphate scaling system are histories of the effluent concentration and of “reciprocal injectivity index” $\Delta p / U$.

The tests¹⁷ on commingled injection of formation water and seawater with different ratios FW : SW measured just flow rate and pressure drop in each flooding. The results are presented in Fig. 4. Four curves correspond to different FW : SW ratios.

Curve 1 corresponds to FW : SW = 9:1. The injected concentrations for barium in formation water and for sulphate in seawater are 210 ppm and 2300 ppm respectively. The sulphate concentration exceeds that of barium 11 times. Therefore, the ratio of injected concentrations for barium and sulphate is 0.82, i.e. the injected concentrations have the same order of magnitude. For the second curve that corresponds to FW : SW = 3 : 1, the injected concentration ratio for barium and sulphate is 0.27, i.e. sulphate exceeds barium. The stoichiometric coefficients for reaction (1) are equal unity; so the reaction rate in the second case where one reagent highly exceeds the other one is lower than that for the first case where reagent concentrations are almost equal. So, curve 1 in Fig. 4 is located above the curve 2.

The barium-sulphate concentration ratio further decreases in cases 3 and 4, resulting in decrease of the formation damage.

The tests have been performed for artificial cores with equal properties, for the same temperature and using the same sea- and formation waters. So, the chemical reaction and deposition conditions in the tests are the same. The results of corefloods with different FW : SW ratios are independent sources of information. Therefore, it is reasonable to pose the inverse problem for determination of the model coefficients from the data of different tests. It is expected that this inverse problem is well posed^{23,24}.

Characterisation of the sulphate scaling damage system from laboratory data (Fig. 4) presented further in the text is based on inverse problems for mathematical model of reactive flow in rocks^{23,24}.

Direct and Inverse Problems for Sulphate Scaling Formation Damage

Let us describe the mathematical model for one-dimensional reactive flow in porous media^{10-14, 25}.

The main assumptions with mathematical modelling of sulphate scaling and consequent formation damage are as follows:

- irreversible chemical reaction between sulphate anions and cations of barium (strontium, calcium),
- active mass law for kinetics of the second order chemical reaction,
- instantaneous deposition of all appearing salt without its transport via rock,
- independence of reaction rate constant on deposited concentration,
- volume conservation during chemical reaction for the system “aqueous solution of two reagents and solid deposit”,
- constant temperature,
- negligible reagent dispersion.

We assume that the chemical reaction between barium and sulphate is irreversible and obeys the second order active mass law²⁶. This hypothesis is valid for small times, far away from thermodynamic equilibrium between the deposited salt and its aqueous solution. Short times correspond to low deposited concentrations. Kinetics of dissolution of the solid deposit into water must be taken into account for the case of high deposited concentrations during long-time tests.

For low deposited concentrations it is assumed that the reaction rate constant is independent of the deposited concentration.

It is also assumed an instant deposition of formed sulphate salt, i.e. kinetics of crystal growth^{8,9} is neglected.

The system of governing equations for flow of sea- and formation water mixture with chemical reaction between two species consists of mass balance equations for barium cations, for sulphate anions, for deposited salt and of modified Darcy’s law accounting for permeability damage due to salt deposition^{10,12,15,20,21}:

$$\phi \frac{\partial c_{Ba}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{Ba}}{\partial x} = -\lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \quad (2)$$

$$\phi \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial x} = -\lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \quad (3)$$

$$\phi \frac{\rho_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \lambda U c_{Ba} c_{SO_4} \quad (4)$$

$$U = -\frac{k_o}{\mu(1 + \beta\sigma)} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5)$$

The chemical reaction term in right hand sides of (2-3) contains the product of reagent concentrations, i.e. the active mass law is fulfilled^{14,26}. The term contains also flow velocity as a multiplier because the

reaction rate constant for barium sulphate reaction is proportional to velocity^{26,20,21}. The proportionality coefficient λ is called the kinetics coefficient.

Permeability decreases with increase of deposited concentration σ . The hyperbolic dependence is assumed for dependency of permeability versus deposited concentration^{27,20,21}

$$k(\sigma) = \frac{k_o}{1 + \beta\sigma}$$

β is called the formation damage coefficient.

It is assumed that the kinetics coefficient is independent of deposit and pressure. Therefore, Eqs. (2,3) separate from Eqs. (4,5). Solution of the system (2,3) determines unknown ion concentrations. The deposited concentration is calculated from (4) provided that solution of system (2,3) is already obtained. Afterwards, pressure distribution is determined from (5).

For dimensionless coordinates and parameters (A-1,2), system (2-5) takes the form (A-3-6).

The governing system (A-3-6) contains two dimensionless parameters: kinetics number ε_k and formation damage coefficient β ^{20,21}.

The kinetics number is proportional to kinetics coefficient that shows how fast the chemical reaction occurs. This parameter depends on temperature and ionic strength of the brine. It also depends on pore space structure and mineralogical content of the rock surface.

The formation damage coefficient depends on pore space structure, pore size distribution, co-ordination number and tortuosity of the rock.

The system of 3-D governing equations for oil-water flow with chemical reaction between barium and sulphate also contains the kinetics and formation damage coefficients. Knowledge of these coefficients is necessary for reliable prediction of production well behaviour during oilfield sulphate scaling.

The values of kinetics and formation damage coefficients can be determined from quasi steady state corefloods with commingled injection of sea- and formation waters.

Analytical Model for Quasi Steady State Corefloods

Consider commingled flow of two reacting aqueous solutions in core with steady state concentration profiles. Formulae for barium and sulphate ion concentration profiles are obtained in Appendix B:

$$C_{Ba} = \frac{(1 - \alpha)}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - \alpha} \quad (6)$$

$$C_{SO_4} = \frac{(1 - \alpha)}{1 - \alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D}} \quad (7)$$

The profiles (6) and (7) are steady state.

Fig. 5 shows concentration profiles for both reagents. The case corresponds to commingled coreflood carried out in work¹⁷ for ratios FW : SW = 75 : 25 and 25 : 75 corresponding to $f = 0.75$ and $f = 0.25$ respectively (curves 2 and 4 in Fig. 4). In both cases, sulphate concentration highly exceeds barium concentration (sulphate concentration profiles are located upper than the barium profiles). Barium concentration in case 2 exceeds that in case 4 nine times, so barium concentration in case 2 declines faster than that in case 4 (Fig. 5). Sulphate concentrations in both cases highly exceed barium concentrations, so the difference between the sulphate concentrations is not as significant as that for barium.

The barium sulphate deposition profile is unsteady state. The salt deposited concentration is proportional to time, see (B-9)

$$S = \varepsilon_k \left[\frac{(1 - \alpha)^2}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} + \alpha(\alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - 2)} \right] t_D \quad (8)$$

Two reagent concentrations (6,7) are steady state; it explains the proportionality (8) between S and t_D .

Let us introduce the dimensionless pressure drop as the reciprocal to injectivity index and call it the impedance:

$$\Delta P = \frac{\Delta p(t) U(t=0)}{U(t) \Delta p(t=0)} = J \quad (9)$$

Since deposited concentration is proportional to t_D , impedance is also proportional to t_D , see (B-12):

$$J = 1 + mt_D \quad (10)$$

where the impedance slope is

$$m = \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta c_{Ba}^o \left[\frac{\alpha (e^{\varepsilon_k (\alpha-1)} - 1)}{\alpha e^{\varepsilon_k (\alpha-1)} - 1} \right] \quad (11)$$

Analytical model for sulphate scaling (6-11) allows determining the sulphate scaling damage parameters from coreflood tests on commingled flow of sea- and injected waters (Fig. 2).

Characterisation of Sulphate Scale Damage System from Pressure Measurements

In the current section the method for determining of sulphate scaling damage parameters from pressure data during two corefloods with commingled injection of sea- and formation waters with two different FW : SW ratios is developed.

Kinetics number ε_k can be calculated from the ratio between injected and breakthrough concentrations of barium^{20,21} (Figs. 2, 3). The higher is the kinetics coefficient the more intensive is the chemical reaction and the larger is the difference between inlet and outlet reagent concentrations. Therefore, the inverse problem for determination of kinetics coefficient from breakthrough curve is well posed²³. Fixing $x_D = 1$ in (6) one can calculate the kinetics number ε_k and, consequently, the kinetics coefficient λ .

Formation damage coefficient β can be calculated from pressure drop rise during the commingled coreflood^{20,21}. The larger is the formation damage coefficient the higher is the permeability reduction and, consequently, the pressure drop increase. Therefore, the inverse problem for determination of formation damage coefficient from pressure drop history is also well posed²⁴.

Let us rewrite formula (11) in terms of formation water fraction f in the total injected flux (the seawater fraction is $1-f$)

$$m = \beta c_{Ba}^o f \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \left[\frac{(e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1)}{\left(\alpha \frac{f}{(1-f)} e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1 \right)} \right] \quad (12)$$

The impedance growth coefficient m can be found from pressure drop measurements, (9). If the kinetics number is already known from the breakthrough concentration, (6) allows for calculation of formation damage coefficient β .

Pressure drop measurements are simple, reliable and require cheap routine equipment. Concentration measurements are cumbersome and require more expensive equipment. Therefore, it is attractive to develop a method for determination of scale damage parameters from pressure measurements only.

This method may be useful for performing the commingled corefloods directly on offshore platforms avoiding transport of waters and cores in location of laboratory, storage problems, etc.

Several corefloods with commingled injection of sea- and formation waters have been performed in the work¹⁷. Fig. 4 shows pressure drop development during five corefloods. The details of the tests are described above.

Assuming that the scaling damage parameters are equal for two cores, let us calculate the parameters from the tests with different FW : SW ratios.

Consider (12) for two tests with two different fractions of formation water f and g . Two equations (12) form a system for two unknowns ε_k and β . Dividing eq. (12) with fraction g by that with fraction f , we obtain one transcendental equation for unknown ε_k :

$$\frac{Mg (e^{\varepsilon_k (g(\alpha+1)-1)} - 1)}{\alpha \frac{g}{(1-g)} e^{\varepsilon_k (g(\alpha+1)-1)} - 1} = \frac{f (e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1)}{\alpha \frac{f}{(1-f)} e^{\varepsilon_k (f(\alpha+1)-1)} - 1} \quad (13)$$

where the constant M is $M = \frac{m_f}{m_g}$.

The kinetics number ϵ_k is calculated numerically by solution of transcendental eq. (13). Then the formation damage coefficient is calculated explicitly from eq. (12).

Results of Laboratory Data Treatment for Artificial Cores

In this section the values of two sulphate scaling damage parameters are calculated from pressure drop data on commingled injections of incompatible waters with different FW : SW ratios. The data of laboratory study¹⁷ (Fig. 4) are used.

The FW : SW ratio in fourth test is 1 : 3. Since the barium-sulphate concentration ratio $\alpha = 1/16$, the concentration ratio of sulphate and barium in the bulk of injected liquid is 48. So, the reaction occurs under high sulphate excess; its rate is determined by barium concentration. Thus, the deposited concentration at the end of the test (370 p.v.i.) is relatively low if compared with three other tests, and it can be assumed that deposition does alternate pore space geometry and the reaction conditions, i.e. the kinetics coefficient λ is constant. Therefore, in accordance to (10) the fourth test curve is almost linear.

In the third test, the FW : SW ratio is 1 : 1. The concentration ratio of sulphate and barium in the bulk of liquid is 16, i.e. three times lower than that in fourth test. Therefore, the deposited concentration in the third test at the end of flooding (330 p.v.i.) is higher than that in the fourth test, and the impedance curve becomes non-linear. We considered the linear growth in the third test only until 200 p.v.i.

The non-linear behaviour shows that some violations of the model assumptions happen after 200 p.v.i. Since deposition of some salt, the solid deposit starts dissolving in water, and the chemical kinetics (2-4) must be enriched by non-equilibrium solid-water interface mass transfer^{14, 25, 26}. Another explanation for disagreement between the laboratory non-linear impedance curve and the modelling straight line (10) is change of solid-water surface during the deposition causing alteration of chemical reaction kinetics, i.e. the kinetics number becomes S-dependent.

The FW : SW ratio in second test is 3 : 1, and concentration ratio is 16/3. The pressure drop curve exhibits non-linearity due to large deposition and reaction kinetics alternation. The linear development of impedance in this case was considered until 190 p.v.i.

Let us determine the λ - and β -values from tests three and four. Fig. 6a shows plots of the values of left and right hand sides of eq. (13) versus unknown kinetics number ϵ_k . Two curves intersect in a single point indicating the existence and uniqueness of solution in the considered particular case. The obtained value $\epsilon_k = 9.95$ can be clearly see in zoom (Fig. 6b). The kinetics coefficient is calculated from dimensionless expression (A-2) for kinetics number ϵ_k : $\lambda = 4146 \text{ (Mm)}^{-1}$. The formation damage coefficient is determined from (12): $\beta = 28.4$.

The proposed method for determination of λ and β from corefloods with different ratios of injected sea- and formation waters can be validated by data treatment of test couples 3-2 and 4-2 and comparison the results.

Figs. 6c,d show plots of left and right hand sides of eq. (13) for pairs of tests 3-2 and 4-2 respectively. In each case, the curves cross in a single point, so there does exist the solution of equation (13), and the solution is unique.

The results are presented in the Table 1. As it was expected, the scaling damage parameters are almost equal for three cases.

Since the three tests have been performed in similar artificial cores, the conditions of chemical reaction are the same and the kinetics coefficients must be also the same. The formation damage coefficient depends on pore space structure and crystal size and must be equal for three tests too. The agreement between three values of parameters as obtained from three different laboratory tests (from three independent sources of information) validates the method proposed.

Results of Laboratory Data Treatment for Reservoir Cores

In order to apply the method of two-water-ratios to real reservoir cores, the commingled corefloods with different "formation water: injected water" ratios was performed in three Berea cores. The data of three tests Berea 1-5, 2-5 and 3-5 are shown in Table 2.

Figs. 7 and 8 presents graphical solution of transcendental equation (13) to determine kinetics number. Calculation from two tests Berea 1-5 and 2-5 (Fig. 7) results in $\lambda = 371.24 \text{ (Mm)}^{-1}$, $\beta = 1584.63$. From tests Berea 1-5 and 3-5 were obtained the data $\lambda = 415.28 \text{ (Mm)}^{-1}$, $\beta = 1480.72$ (Fig. 8).

The solution stability in Figs 7 and 8 are lower than that for artificial cores (Fig. 6). Small perturbation of measured data $m1$ and $m2$ may result in significant variation of intersection point co-ordinates (root of eq. (13)). Also, the results from Figs 7 and 8 are different that indicates effect of porous media on sulphate formation damage (Berea cores are similar but not identical).

The importance of porous media effects on sulphate scaling has been mentioned in several publications^{1-6, 34}. Nevertheless, systematic study of the effects of permeability, porosity, tortuosity, co-ordination number on kinetics constant is not available in the literature.

A Method of Two Sequential Injections in The Same Reservoir Core

This section contains the description of a method to determine two sulphate scaling damage coefficients from two sequential injections in the same reservoir core. The method consists of two commingled injections of water with different ratios “formation water : injection water” with simultaneous pressure drop measurement.

Deviation of the pressure drop curve with intensive sulphate precipitation from the modelling results (curve 1 in Fig. 4) indicates that the salt deposition changes matrix surface and conditions for further reaction and precipitation. Therefore, in order to keep assumptions of the model (1-3) during second flood, it is necessary to possibly minimise sulphate precipitation during first injection. In the coreflood performed, the only linear form of impedance $J(t_D)$ was established, the system was switched to the second flood.

Similar situation appears in deep bed filtration of injected water particles causing injectivity decline in waterflood projects^{33, 34}. The model filtration coefficient λ reflects the intensity of particle capture by the rock; decrease of permeability with retained particle accumulation is described by the same formation damage coefficient β , (5). Like in commingled coreflooding with sea- and formation waters, both injectivity damage parameters λ and β can be determined from effluent particle concentration and pressure drop evolution on the core. The additional information to substitute complex and cumbersome breakthrough concentration measurements is pressure drop history on the first core section, which requires additional pressure measurement in some intermediate point of the core³³. For the oilfield sulphate scaling, the additional information is obtained from commingled coreflood with two different ratios “formation water : injected water”.

The test was performed with core Berea 1. The test data are presented in Table 2. Fig. 9 shows the result of solution of transcendental equation (13), abscissa of intersection point of two curves corresponds to kinetics number ϵ_k . From the root $\epsilon_k = 14.96$ was calculated the kinetics coefficient $\lambda = 7246.88 \text{ (Mm)}^{-1}$. Formation damage coefficient $\beta = 45817.4$ was calculated from eq. (12). The obtained values of sulphate damage coefficients are in the common range of these parameters^{20, 21}.

Fig. 10 shows graphical determination of the root on plane (β, λ) . Horizontal lines $\lambda = 5975.03 \text{ (Mm)}^{-1}$ and $\lambda = 8147.3 \text{ (Mm)}^{-1}$ corresponds to measurement of effluent barium concentration ($c1 = 0.32 \text{ ppm}$ and $c2 = 4.27 \text{ ppm}$, respectively) and calculation of kinetics coefficient using formula (6). The kinetics coefficient values obtained from effluent concentration and from pressure drop measurements are different. We attribute it to heterogeneity of the core which results in inhomogeneous profiles of kinetics and formation damage coefficients along the core.

Discussions

The mathematical model with constant kinetics coefficient exhibits linear pressure drop growth during the commingled coreflood by sea- and formation waters. The laboratory data shows that it happens only at low deposited concentrations. At higher concentrations, the laboratory tests exhibit non-linear behaviour.

The proposed method of scale damage parameter determination from pressure measurements was validated for “linear” periods of corefloods for three tests. The method was shown to be invalid for the test with intensive deposition and non-linear behaviour from the very beginning of injection.

Non-equilibrium dissolution of salt in water and dependence of kinetics coefficient on deposit concentration must be accounted for in the mathematical model in order to treat non-linear impedance curves from commingled corefloods by sea- and formation waters.

Conclusions

Treatment of laboratory data on two sequential commingled corefloods by two incompatible waters with different ratios “formation water : seawater” in the same core allows to conclude the following:

- Two sulphate scaling damage parameters – kinetics and formation damage coefficients – can be determined from two commingled corefloods with two different FW : SW ratios in a single core;
- Stability of the method is significantly higher for artificial cores rather than for natural reservoir cores.

Acknowledgement

The authors thank Petrobras for permission to publish the results and Dr. Francisca Rosario (Petrobras/Cenpes) for support and encouragement of the project in course of many years.

We thank Prof. Eric Mackay (Heriot Watt U., UK) and Eng. J. K. Ringen (Statoil, Norway) for fruitful discussions.

Nomenclature

- C_{Ba} = dimensionless Ba^{2+} concentration
- C_{SO_4} = dimensionless SO_4^{2-} concentration
- c_{Ba} = Ba^{2+} molar concentration in aqueous solution, M
- c_{SO_4} = SO_4^{2-} molar concentration in aqueous solution, M
- f, g = formation water fraction in the total flux
- h = Reservoir thickness, m

II = injectivity index, $\text{m}^3/(\text{s}\times\text{Pa})$
 J = dimensionless impedance
 k_o = initial permeability, D
 m = slope of the impedance straight line versus t_D
 M_{BaSO_4} = molecular weight for Barium Sulphate in gmol/L (equals Kgmol/m^3)
 p = Pressure, Pa
 P = dimensionless pressure
 Q = total rate, m^3/s
 r = radial co-ordinate, m
 R_c = contour radius, m
 r_w = well radius, m
 s_{or} = residual oil saturation
 S = dimensionless BaSO_4 concentration
 t = time, s
 t_D = dimensionless time, p.v.i.
 U = flow velocity, m/s
 V = concentration difference
 x = linear co-ordinate
 x_D = dimensionless linear co-ordinate
 L = Core length, m

Greek letters

α = ratio between injected concentrations of Ba^{2+} and SO_4^{2-}
 β = formation damage coefficient
 ε_k = dimensionless chemical kinetics number
 ϕ = porosity
 λ = kinetics intensity, $(\text{M}\times\text{m})^{-1}$ (2nd order reaction)
 μ = viscosity, $\text{kg}/(\text{m}\times\text{s})$
 ρ_{BaSO_4} = density of the Barite, Kg/m^3
 σ = BaSO_4 molar concentration in solid deposit, M

32. Mackay, E.J, Jordan, M.M. and Torabi, F., 2002. *Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments*. SPE paper 73779, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, LA, 20–21 February.
33. Mackay, E.J. and Graham, G.M., 2002. *The Use of Flow Models in Assessing the Risk of Scale Damage*. SPE paper 80252, SPE International Symposium Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 20–21 February.
34. Mackay, E.J., 2002. *Modelling of In-Situ Scale Deposition: The Impact of Reservoir and Well Geometries and Kinetics Reaction Rates*. SPE paper 74683, Oilfield Scaling Symposium, Aberdeen, UK, 30–31 January.
35. Gomes, J., Bezerra, M.C., Daher, J.S. and Rosario, F.F., 2002. *The Impact of Mineral Scale Formation on Deep Water Fields: A Campos Basin Overview*. SPE Oilfield Scaling Symposium, Aberdeen, UK, 30–31 January.
36. Rosario, F.F. and Bezerra, M.C., 2001. *Scale Potential of a Deep Water Field – Water Characterisation and Scaling Assessment*. SPE paper 68332, SPE Third International Symposium on Oilfield Scaling, Aberdeen, UK, 30–31 January.
37. Oddo, J.E. and Tomson, M.B., 1994. *Why Scale Forms and How to Predict It*. SPEPF: 47–54, February.
38. Sorbie, K.S. and Mackay, E.J., 2000. *Mixing of Injected, Connate and Aquifer Brines in Waterflooding and its Relevance to Oilfield Scaling*. Journal Petroleum Science Engineering, 27: 85–106.
39. Nancollas, G. and Liu, T., 1975. *Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulphate*. SPE paper 5300, SPE/AIME Oilfield Chemistry Symposium, Dallas, January.
40. Nielsen, A.E., 1959. *The Kinetics of Crystal Growth in Barium Sulphate Precipitation II – Temperature Dependence and Mechanism*. Acta Chemical Scandinavica, 13: 784–802.
41. Araque-Martinez, A. and Lake, L.W., 1999. *A Simplified Approach to Geochemical Modelling and its Effect on Well Impairment*. SPE paper 56678, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 3–6 October.
42. Delshad, M. and Pope, G.A., 2003. *Effect of Dispersion on Transport and Precipitation of Barium and Sulphate in Oil Reservoir*. SPE paper 80253, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 5–7 February.
43. Philips, O.M., 1991. *Flow and Reactions in Porous Media*. Cambridge University Press.
44. Rocha, A., Frydman, M., Fontoura, S., Rosario, F.F. and Bezerra, M.C., 2001. *Numerical Modelling of Salt Precipitation during Produced Water Reinjection*. SPE paper 68336 SPE Third International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 30–31 January.
45. Yortsos, Y.C. (1990). *Reaction and transport in porous media*. Von Karman institute lecture notes on modeling and application of transport phenomena in porous media, Brussels, Belgium (February 5–9).

46. Woods, A.W. and Parker, G., 2003. *Barium Sulphate Precipitation in Porous Rock Through Dispersive Mixing*. SPE paper 80401 SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 29–30 January.
47. Lopes, R.P.J., 2002. *Barium Sulphate Kinetics of Precipitation in Porous Media: Mathematical and Laboratory Modelling*, in Portuguese. MSc. Thesis, North Fluminense State University, Macaé, Rio de Janeiro.
48. Read, P.A., and Ringen, J.K., 1982. *The Use of Laboratory Tests to Evaluate Scaling Problems-During Water Injection*. SPE paper 10593, SPE Sixth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Dallas, Texas, 25-27, January.
49. Todd, A.C. and Yuan, M.D., 1992. *Barium and Strontium Sulphate Solid-Solution Scale Formation at Elevated Temperatures*. SPEPE: 85–92, February.
50. Watt, R.M.S., Sorbie, K.S. and Todd, A.C., 1992. *Kinetics of BaSO₄ Crystal Growth and Effect in Formation Damage*. SPE paper 23814 SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 26–27 February.
51. Bedrikovetsky, P.G, Monteiro, R.P., Lopes, Jr. R.P., Moraes, G.P., Carageorgos, T, Rosário, F.F. and Lima, E.A., 2006a. *Mathematical and Laboratory Modeling of Reservoir Sulphate Scaling*. In: Lakatos, I. (ed.), Mining and Oilfield Chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary.
52. Bedrikovetsky, P.G., Mackay, E.J., Monteiro, R.P.S., Moraes, G.P. and Rosário, F.F., 2006b. *Laboratory- and Field Prediction of Sulfate Scaling Damage*. SPE paper 100611, SPE International Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, Scotland, U.K., 30 May–1 June.
53. Bethke, C., 1996. *Geochemical Reaction Modelling*. Oxford University Press.
54. Alvarez, A. C., Bedrikovetsky, P., Hime, G., Marchesin, D., Rodríguez, J. R., 2006, *A fast inverse solver for the filtration function for flow of water with particles in porous media*, Journal of Inverse Problems, v. 22, p.69-88.
55. Alvarez, A. C., Hime, G., Marchesin, D., Bedrikovetsky, P., *The inverse problem of determining the filtration function and permeability reduction in flow of water with particles in porous media* (accepted by Journal of Transport in Porous Media in 11/2006).
56. Bedrikovetsky, P.G., 1994. *Mathematical Theory of Oil and Gas Recovery*. Kluwer Academic Publishers, London/Boston.
57. Fogler, S., 1998. *Chemical Reactions Engineering*, Prentice Hall, New York City.
58. Pang, S. and Sharma, M.M., 1994. *A Model for Predicting Injectivity Decline in Water Injection Wells*. SPE paper 28489, SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA, September 25–28.
59. Boak, L.S., Al-Mahrouqi, K., Mackay, E.J., Inches, C.E., Sorbie, K.S., Bezerra, M.C.M., Mota, R.O., 2005. *What Level of Sulphate Reduction is Required to Eliminate the Need for Scale-Inhibitor Squeezing*. SPE paper 95089, 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 11-12 May.
60. Jordan, M.M., Collins, I.R. and Mackay, E.J., 2006. *Low Sulphate Seawater Injection for Barium Sulphate Scale Control: A Life-of-Field Solution to a Complex Challenge*. SPE paper 98096, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, L.A., 15–17 February.
61. Mota, R.O., Bezerra, M.C.M, Rosario, F.F., Prais, F., 2004. *Forecasts and Alternative Analysis for Sulphate Removal or Chemical Treatments for Barium and Strontium Scale Deposition – Offshore Brazil*. SPE paper 87464, 6th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 26-27 May.
62. Daher, J.S., Gomes, J.A.T., Rosário, F.F., Bezerra, M.C., Mackay, E.J., Sorbie, K.S., 2005. *Evaluation of Inorganic Scale Deposition in Unconsolidated Reservoir by Numerical Simulation*. SPE paper 95107, 7th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 11-12 May.
63. Bedrikovetsky, P., Marotti, M., Lima Neto, I. A. and Carageorgos, T. , 2007, *Characterisation of Sulphate Scale Damage System from Pressure Measurements*, SPE paper 107884 presented at the 2007 SPE Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Buenos Aires, Argentina, 15-18 April 2007.
64. Bedrikovetsky P.G., Marchesin, D., Shecaira, F., Serra, A. L. and Resende, E., *Characterization of Deep Bed Filtration System from Laboratory Pressure Drop Measurements*, Journal of Petroleum Science & Engineering, 2001,v.64, No. 3, p.167-177.
65. Wojtanowicz, A., K., Krilov, Z., Langlinais, J., P.: *Study on the Effect of Pore Blocking Mechanisms on Formation Damage*, paper SPE 16233, Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, March 8-10, 1987.

Appendix A. Dimensionless Equations for 1d Reactive Transport in Rocks

Introducing dimensionless parameters and co-ordinates

$$C_{Ba} = \frac{c_{Ba}}{c_{Ba}^o}, C_{SO_4} = \frac{c_{SO_4}}{c_{SO_4}^o}, S = \frac{\rho_{BaSO_4}}{M_{BaSO_4}} \frac{\sigma}{c_{Ba}^o}, P = \frac{k_o p}{U \mu L} \quad (A-1)$$

$$x_D = \frac{x}{L}, t_D = \frac{Ut}{\phi L}, \varepsilon_k = \lambda L c_{SO_4}^o \quad (A-2)$$

into governing system of equations for 1d reactive transport in porous media (2-5), we obtain the system in dimensionless form:

$$\frac{\partial C_{Ba}}{\partial t_D} + \frac{\partial C_{Ba}}{\partial x_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (A-3)$$

$$\frac{\partial C_{SO_4}}{\partial t_D} + \frac{\partial C_{SO_4}}{\partial x_D} = -\alpha \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4}, \quad \alpha = \frac{C_{Ba}^o}{C_{SO_4}^o} \quad (A-4)$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (A-5)$$

$$1 = -\frac{1}{1 + \beta \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} C_{Ba}^o S} \frac{\partial P}{\partial X} \quad (A-6)$$

The system of four equations (A-3-6) determined four dimensionless unknowns: C_{Ba} , C_{SO_4} , S and P . First two eqs. (A-3,4) do not contain variables S and P and, therefore, they separate from eqs. (A-5) and (A-6). Third eq. (A-5) is independent of pressure P and separates from eq. (A-6). Therefore, the order of solution of the system (A-3-6) is as follows: first one solves system (A-3,4) and determines barium and sulphate ion concentrations, then deposited salt concentration is determined from eq. (A-5) and afterwards pressure P is calculated from (A-6).

Appendix B. Derivation of Exact Solution for Commingled Injection of Incompatible Waters

Consider steady state distributions of both ions. In this case, eqs. (A-3,4) become a system of two ordinary differential equations:

$$\frac{dC_{Ba}}{dx_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (B-1)$$

$$\frac{dC_{SO_4}}{dx_D} = -\alpha \varepsilon_k C_{Ba} C_{SO_4} \quad (B-2)$$

Both reagent concentrations are fixed at the core inlet during the injection, providing boundary conditions for system (B-1,2):

$$x_D = 0 : c_{Ba} = c_{SO_4} = 1 \quad (B-3)$$

Multiply eq. (B-1) by α and subtract it from eq. (B-2):

$$\frac{d(C_{SO_4} - \alpha C_{Ba})}{dx_D} = 0 \quad (B-4)$$

Integration in x_D results in the first integral for system of two ordinary differential eqs. (B-1,2). The constant value of $C_{SO_4} - \alpha C_{Ba}$ can be found from the inlet boundary condition (B-3):

$$C_{SO_4} - \alpha C_{Ba} = 1 - \alpha \quad (B-5)$$

Expressing sulphate concentration from (14) and substituting it into eq. (12), we obtain a first order ordinary differential equation

$$\frac{dC_{Ba}}{dx_D} = -\varepsilon_k C_{Ba} (\alpha C_{Ba} + 1 - \alpha) \quad (B-6)$$

It can be solved by separation of variables. Accounting for boundary conditions (B-3) we obtain the solution - barium concentration profile:

$$C_{Ba} = \frac{(1-\alpha)}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - \alpha} \quad (B-7)$$

Substitution of (B-7) into (B-5) results in sulphate ion profile

$$C_{SO_4} = \frac{(1-\alpha)}{1 - \alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D}} \quad (B-8)$$

Substituting (B-7,8) into eq. for deposition rate (A-5) and integrating in t_D , obtain the deposit distribution $S(x_D, t_D)$:

$$S = \varepsilon_k \left[\frac{(1-\alpha)^2}{e^{\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} + \alpha(\alpha e^{-\varepsilon_k(1-\alpha)x_D} - 2)} \right] t_D \quad (B-9)$$

Two reagent concentrations are steady state, so deposited concentration is proportional to time t_D , (B-9). Expressing pressure gradient from (A-6) and integrating in x_D , we obtain pressure drop on the core during the flood:

$$\Delta P = \int_0^1 -\frac{\partial P}{\partial X} dx_D = \int_0^1 \left(1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta \varepsilon_k c_{Ba}^o S \right) dx_D$$

$$\Delta P = 1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta \varepsilon_k c_{Ba}^o \int_0^1 S(x_D, t_D) dx_D \quad (B-10)$$

Dimensionless pressure drop is reciprocal to injectivity index and is called the impedance:

$$\Delta P = \frac{\Delta p(t)}{U(t)} \frac{U(t=0)}{\Delta p(t=0)} = J \quad (B-11)$$

Performing integration in (B-10) and accounting for definition (B-11), we obtain formula for impedance:

$$J = 1 + \frac{M_{BaSO_4}}{\rho_{BaSO_4}} \beta c_{Ba}^o \left[\frac{\alpha(e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1)}{\alpha e^{\varepsilon_k(\alpha-1)} - 1} \right] t_D \quad (B-12)$$

Table 1. Kinetics and formation damage coefficients as obtained from different couples of tests with different ratios “formation water : seawater”

Tests	Kinetic number, ϵ_k	Kinetic coefficient, λ , 1/Mm	Formation damage coefficient, β	Constant M
2-3	9.54	3975	22.13	1.33
2-4	9.60	4000	27.90	2.64
3-4	9.95	4146	28.40	1.98
medium	9.70	4042	26.14	

Table 2. Parameters for corefloods

Core	Permeability (mD)	Porosity (%)	Lenth (m)	Diameter (m)	Rate (ml/min)	Injection time, min	Injection time, pvi	FW : SW
Berea 1	752.5	24.21	0.0661	0.0381	4	135+22	29.6+5	1:1 + 3:1
Berea 1-5	88.39	21.11	0.10212	0.03788	4	42	7	1:3
Berea 2-5	85.06	21.09	0.10135	0.03787	4	33	5.5	1:1
Berea 3-5	91.11	21.69	0.10229	0.03781	4	30	5	1:1

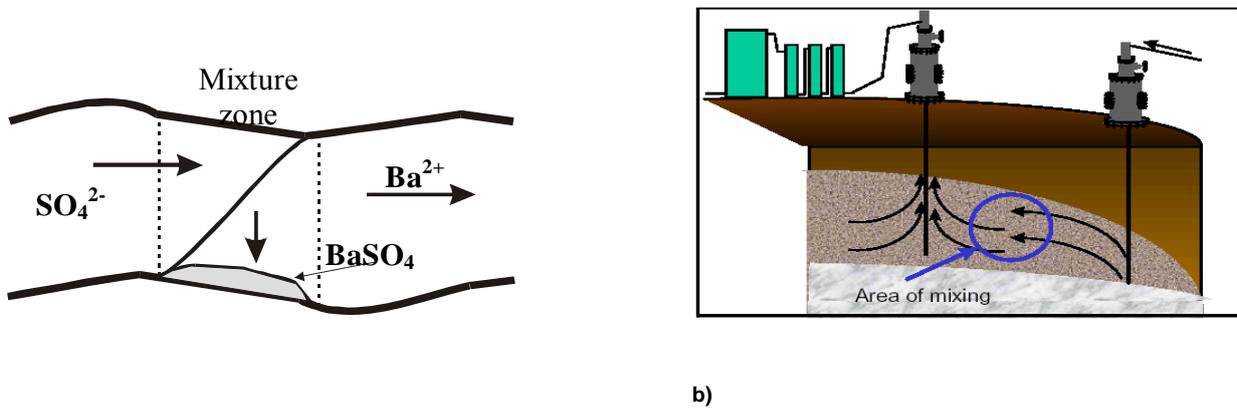


Figure 1. Precipitation of barium sulphate in the mixing zone a) in stream tube during displacement of formation water by injection water; b) in the reservoir

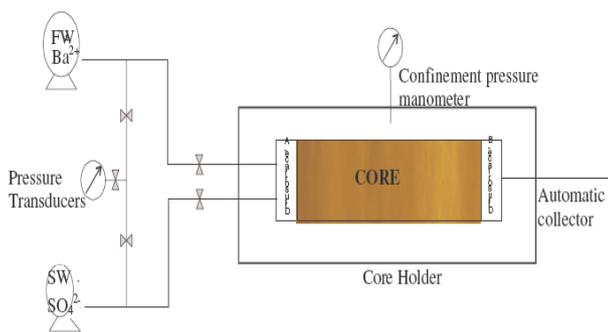


Figure 2. Experimental setup schematic

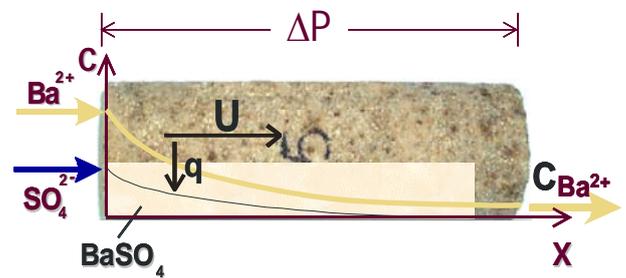


Figure 3. Photo of the core and schematic of quasi steady state test

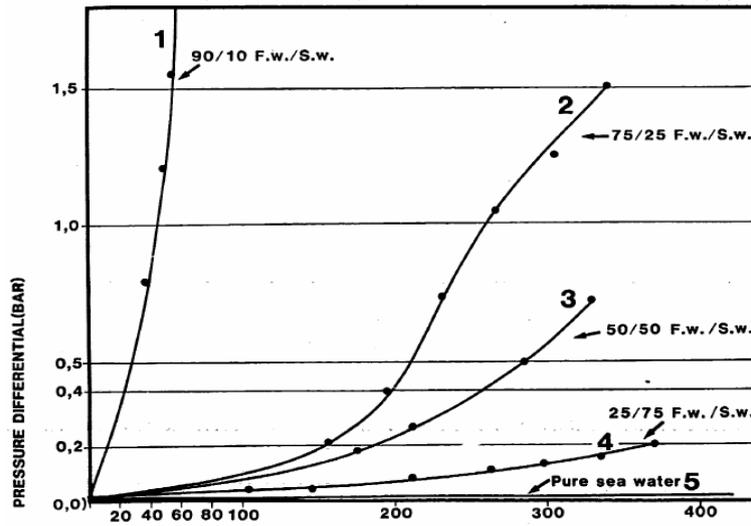


Figure 4. Pressure drop during commingled injection in coreflood tests with different ratio "formation water : seawater"

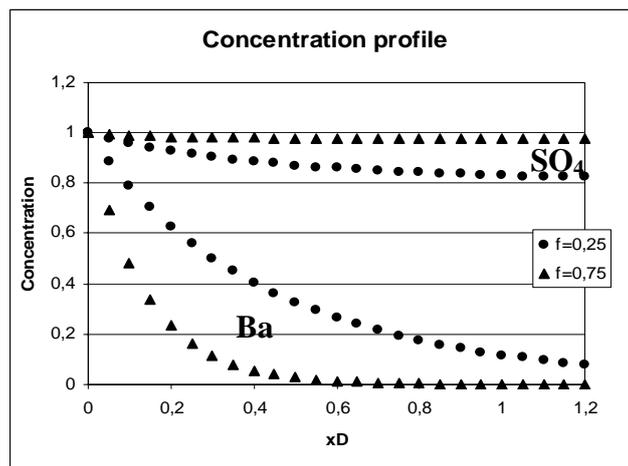
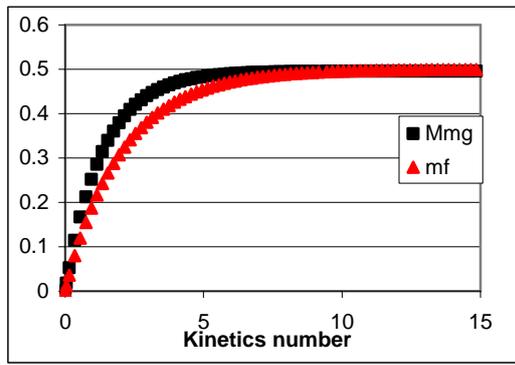
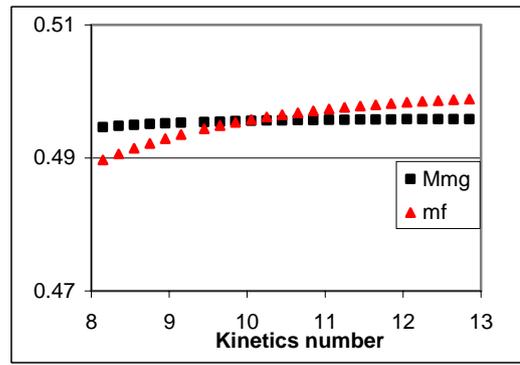


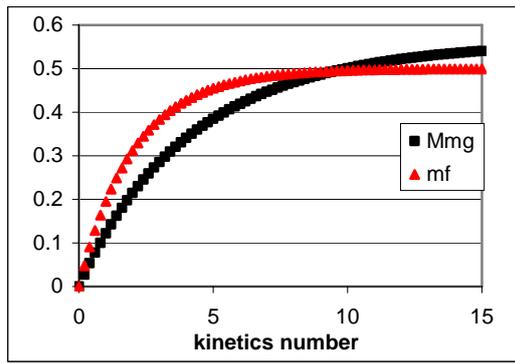
Figure 5. Concentration profiles for barium and sulphate ions for $\lambda = 4042$ 1/Mm.



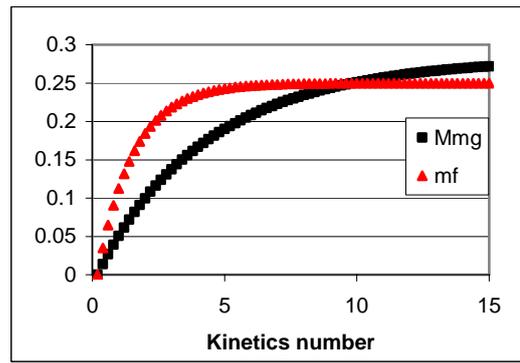
a)



b)

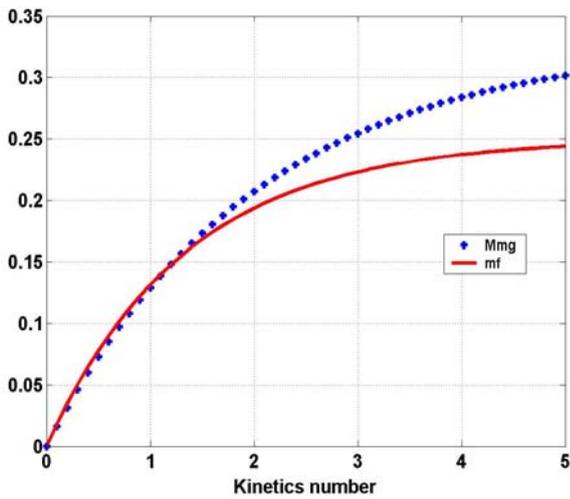


c)

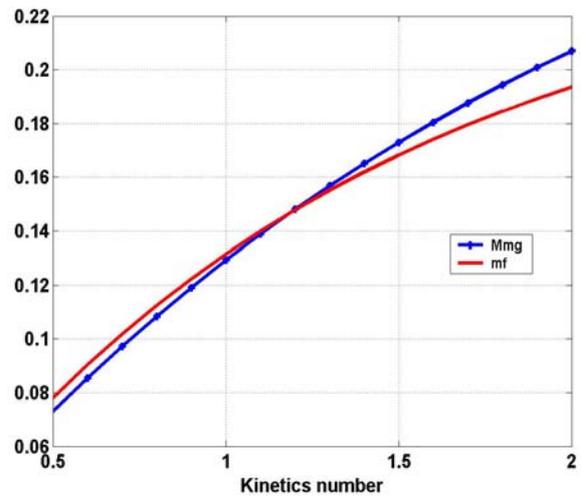


d)

Figure 6. Solution of transcendental equation to determine the kinetics coefficient; a) from third and fourth tests; its zoom is shown in b); c) m_3/m_2 ; d) m_4/m_2 .

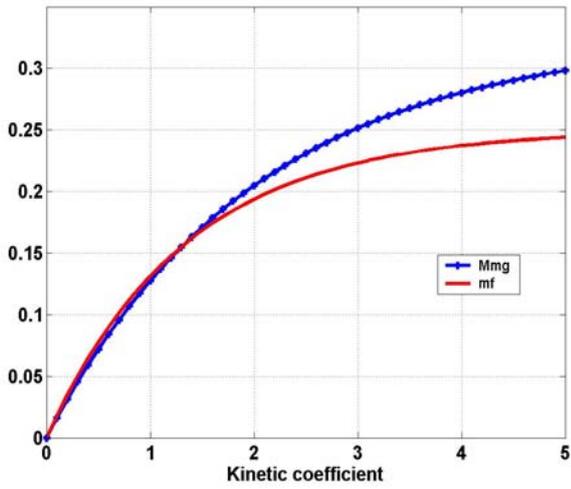


a)

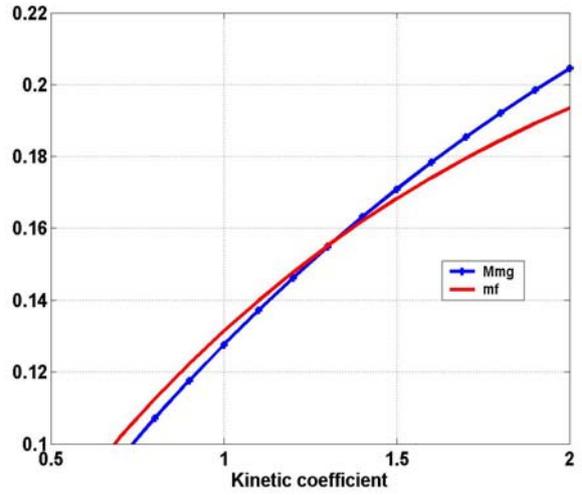


b)

Figure 7. a) Graphical solution of transcendental equation (13) to determine kinetics number from tests Berea 1-5 and 2-5; its zoom is shown in b).



a)



b)

Figure 8. a) Graphical solution of transcendental equation (13) to determine kinetics number from tests Berea 1-5 and 3-5; its zoom is shown in b).

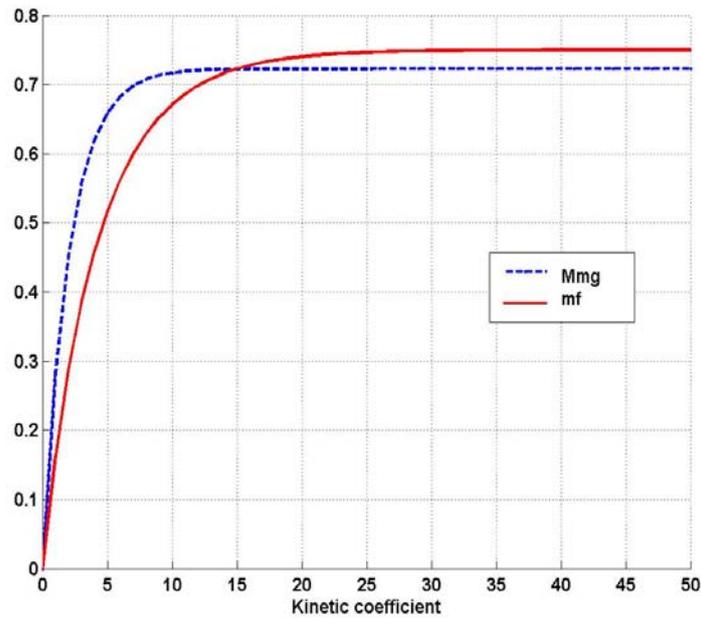


Figure 9. Graphical solution of transcendental equation (13) to determine kinetics number from tests Berea.

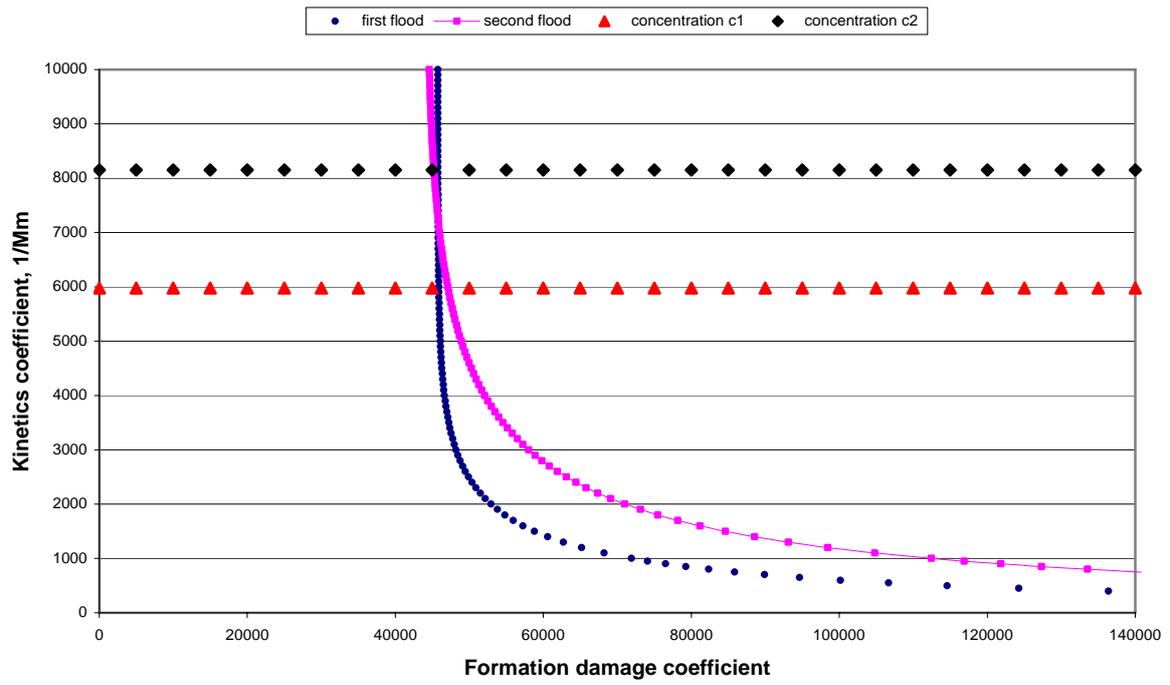


Figure 10. graphical determination of the root on plane (β, λ) from test Berea.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)