

**MODELO MATEMÁTICO PARA QUEDA DA PRODUTIVIDADE DE
POÇOS DEVIDO À INCRUSTAÇÃO**

GLADSTONE PEIXOTO MORAES

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

MACAÉ - RJ
MAIO – 2004

MODELO MATEMÁTICO PARA QUEDA DA PRODUTIVIDADE DE POÇOS DEVIDO À INCRUSTAÇÃO

Dissertação de Mestrado

GLADSTONE PEIXOTO MORAES

Tese 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 de
Petróleo.

Orientador: Pavel Bedrikovetsky, Ph.D

MACAÉ - RJ
MAIO - 2004

MODELO MATEMÁTICO PARA QUEDA DA PRODUTIVIDADE DE POÇOS DEVIDO À INCRUSTAÇÃO

GLADSTONE PEIXOTO MORAES

Tese 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 de Petróleo.

Aprovada em 12 de maio de 2004.

Comissão Examinadora:

Antônio Luiz Serra de Souza (Ph.D., Engenharia de Petróleo - CENPES/PETROBRAS)

Francisca Ferreira do Rosário (D.Sc., Geoquímica - CENPES/PETROBRAS)

André Duarte Bueno (D.Sc., Engenharia - LENEP/CCT/UENF)

Pavel Bedrikovetsky (Ph.D., Engenharia de Reservatório - LENEP/CCT/UENF)
(orientador)

Índice

<i>Índice</i>	2
<i>Lista de Figuras</i>	4
<i>Lista de Tabelas</i>	5
<i>Lista de Tabelas</i>	5
<i>Nomenclatura</i>	6
<i>Resumo</i>	8
<i>Abstract</i>	10
1. Introdução	11
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Incrustação	14
2.1.1. Definição de incrustação e porque é um problema	14
2.1.2. Causas da incrustação	14
2.1.5. Mecanismos de formação	16
2.1.5.1 Nucleação e supersaturação	16
2.1.5.2 Taxa de crescimento de cristal	18
2.2. Propriedades do Sulfato de bário	19
2.2.1. Propriedades físicas	20
2.2.1.1. Forma cristalina	20
2.2.1.2. Solubilidade	20
2.2.2. Cinética de precipitação	21
2.5. Modelagem da precipitação de sais em reservatórios	23
2.5.1. Modelagem matemática	23
2.5.2. Experimentos de precipitação em meio poroso	25
2.5.3. Resumo da revisão bibliográfica	27
3. Fluxo Reativo Linear – Testes em plugues	29
3.1. Equações governantes	30
3.2. Fluxo reativo linear permanente	32
3.1. Solução Analítica	33
3.2. Índice de produtividade no plugue	34
3.2. Determinação da constante cinética – Problema inverso 1	34
3.3. Determinação do coeficiente de dano de formação – Problema inverso 2	41
4. Fluxo nas Proximidades do Poço Produtor	43
4.1. Solução analítica	45
4.2. Fator de Skin	47

4.3. Índice de Produtividade	49
5. Caracterização do Dano de Formação Devido à Incrustação	51
6. Ajuste do histórico de concentração do íon Ba^{2+} na água produzida	54
7. Conclusões	59
8. Novidades Científicas	60
9. Recomendações Futuras	61
10. Referências Bibliográficas.	62
Apêndice A – Fluxo Reativo Linear	66
Apêndice B - Solução para o Fluxo Reativo Linear Permanente	68
Apêndice C. Índice de produtividade - Plugue	71
Apêndice D. Fluxo Reativo Radial	72
Apêndice E - Solução para o Fluxo Reativo Radial Permanente	74
Apêndice F. Asymptotic solution	75
Apêndice G. Índice de produtividade – Poço	77
Apêndice H. Programa	79

Lista de Figuras

Figura 01 - Esquema de precipitação de sulfato de bário em meio poroso	24
Figura 02 - Esquema do teste de precipitação em regime permanente	29
Figura 03 - Layout do aparato usado no teste de precipitação	35
Figura 04 - Fluxograma para calcular λ a partir da concentração do efluente	38
Figura 05 - Sensibilidade do coeficiente cinético vs coeficiente de dispersão.....	39
Figura 06 - Cálculo do coeficiente de dano de formação	41
Figura 07 - Esquema de produção simultânea de água de formação e do mar nas proximidades do poço produtor.....	43
Figura 08 - Comparação entre a solução numérica (C_n) e solução analítica (C_a).....	47
Figura 09 - Modelo esquemático da precipitação nas vizinhanças do poço	48
Figura 10 - Efeito do parâmetro cinético (ϵ_k) na inclinação da impedância m	50
Figura 11 - Dinâmica da queda do índice de produtividade para vários valores de coeficiente cinético λ	50
Figura 12 - Caracterização do índice de produtividade através da impedância	51
Figura 13 - Declínio do índice de produtividade.....	53
Figura 14 - Previsão do declínio do índice de produtividade com o tempo	53
Figura 15 - Perfil da produção do íon Ba^{2+} de um poço típico.....	54
Figura 16 - Esquema do poço produtor	55
Figura 17 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.018m	56
Figura 18 - Correlação entre o coeficiente cinético e o coeficiente de dispersão	57
Figura 19 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.005m	57
Figura 20 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.01m	58
Figura 21 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.03m	58

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química de águas do mar e de formação de campos do Brasil e do Mar do Norte.	12
Tabela 2 - Solubilidade das principais incrustações em água pura a 250C.....	20
Tabela 3 - Taxas de crescimento de cristal de uso comum para o sulfato de bário e outros minerais.	22
Tabela 4 - Composição das soluções dos testes experimentais.....	35
Tabela 5 - Composição da água do mar e de formação sintéticas (mg/l).....	36
Tabela 6 - Concentração dos íons no efluente.....	36
Tabela 7 - Resultados dos coeficientes cinéticos obtidos pelo tratamento dos dados dos testes laboratorias realizados por Todd et al., 1992.	39
Tabela 8 - Resultados dos coeficientes cinéticos obtidos pelo tratamento dos dados dos testes laboratorias realizados por Wat et al., 1992.	40
Tabela 9 - Comparação dos valores da constante cinética obtida nos testes de precipitação em regime permanente	40
Tabela 10 - Resultados dos coeficientes de dano de formação (β)	42
Tabela 11 - Dados do poço.....	52
Tabela 12 - Dados para ajuste de Histórico.....	54
Tabela 13 - Comparação dos valores obtidos para o coeficiente cinético.....	59

Nomenclatura

<i>Letras Latinas</i>		
Símbolos	Descrições	Unidades
c	Concentração	M
C	Concentração de bário adimensional	-
D	Coeficiente de difusividade	m^2/s
d_{Ba}	densidade do sulfato de bário	kg/m^3
f	Fluxo fracionário	-
h	Espessura do reservatório	m
IP	índice de produtividade	$m^3/(s.pa)$
k	Permeabilidade absoluta da rocha	D
k_{rw}	Permeabilidade relativa à água	-
k_{ro}	Permeabilidade relativa ao óleo	-
K_a	Coeficiente de reação de precipitação	$(Ms)^{-1}$
L	comprimento do plugue	m
M	Concentração molar	mol/L
M_w	Peso molecular do sulfato de bário	kg/mol
p	Pressão	$kg/(m.s^2)$
q	Taxa de reação química	M/s
s	Saturação de água	-
S	Concentração adimensional do sólido precipitado	-
t	Tempo	s
T	Tempo adimensional	-
U	Velocidade total do fluxo	m/s
x	Distância linear	m
X	Distância adimensional	-
Y	Concentração de sulfato adimensional	-

<i>Letras Gregas</i>		
Símbolos	Descrições	Unidades
α	Proporção entre concentrações adimensionais	-
α_D	coeficiente de dispersão	m
β	Coeficiente do dano à formação	-
ε_c	Parâmetro de difusividade	-
ε_r	Parâmetro de reatividade	-
ϕ	Porosidade	-
λ	Coeficiente cinético	(M m) ⁻¹
μ	Viscosidade	kg/(m s)
ρ	coordenada radial adimensional	-
σ	concentração do sólido precipitado	ppm
ΔP	Diferença de pressão	kg/(m.s ²)

<i>Subscritos e Sobrescritos</i>	
Símbolos	Descrições
<i>0</i>	Inicial
<i>Ba</i>	Bário
<i>SO₄</i>	Sulfato
<i>BaSO₄</i>	Sulfato de bário
<i>o</i>	Óleo
<i>w</i>	Água
<i>wi</i>	Água inicial
<i>or</i>	Óleo residual

Resumo

A produção de petróleo impõe mudanças ao sistema fluido gás-óleo-água, causando desequilíbrios químicos responsáveis pelo aparecimento de espécies insolúveis (precipitados). Estes precipitados formam incrustações e podem causar severos danos à formação e aos equipamentos de produção, provocando perdas na produção de petróleo.

A injeção de água do mar é um dos métodos de recuperação secundária mais utilizados na indústria do petróleo visando aumentar a recuperação dos campos petrolíferos. A incompatibilidade química entre a água da formação de alguns reservatórios (rica em íons bário) e a água do mar injetada (rica em sulfatos) provoca uma reação química que resulta na formação e precipitação do sulfato de bário que pode causar severos danos à formação, provocando perdas na produção de petróleo.

A precipitação destes sais pode ocorrer ao longo de todo o reservatório, porém, a acumulação tende a ser mais severa nas proximidades dos poços produtores, reduzindo a permeabilidade, causando um dano à formação.

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para fluxo de óleo e água, levando em conta a cinética de precipitação de sulfato de bário e a formação de precipitado sólido. O efeito da proporcionalidade entre o coeficiente de reação e a velocidade de fluxo foi incorporado ao modelo. O modelo analítico desenvolvido permitiu a derivação de uma fórmula para a queda do índice de produtividade do poço devido ao dano de formação provocado pela incrustação. O modelo matemático para a precipitação de sulfato contém dois parâmetros empíricos: o coeficiente cinético de precipitação, que caracteriza a velocidade com que a reação de precipitação ocorre, e o coeficiente de dano de formação, que indica a influencia da precipitação na redução da permeabilidade. O conhecimento destes dois parâmetros é essencial para previsão da queda do índice de produtividade durante a injeção de água do mar. Estes parâmetros são empíricos e dependem das propriedades das rochas, dessa forma eles devem ser determinados através de testes de injeção com plugues de rocha em laboratório.

Uma nova metodologia para determinação dos dois parâmetros através dos dados laboratoriais foi desenvolvida neste trabalho. O método determina o coeficiente cinético através da medida da concentração do íon Ba^{2+} no efluente; o coeficiente de dano de formação é determinado através da medição da queda de

pressão ao longo do plugue. Estes procedimentos laboratoriais são rotineiros, os dados estão disponíveis na literatura. Embora vários papers tenham apresentado estes testes, nenhum trabalho foi desenvolvido no sentido de determinar os coeficientes do modelo através desses dados laboratoriais com o intuito de realizar uma simulação de reservatório.

Foram tratados os dados de laboratório do Cenpes/Petrobras e Herriot-Watt University, UK, esses dados foram usados para previsão da queda do índice de produtividade do campo N da bacia de campos. Os resultados se ajustam ao histórico de produção.

A previsão do comportamento do poço e o ajuste do histórico validam o método proposto.

Palavras Chaves: incrustação, dano à formação, sulfato de bário, $BaSO_4$.

Abstract

Barium and strontium sulphate scaling is a chronic disaster during offshore waterflood project where injected and formation waters are incompatible, and their mixing causes salt precipitation. It was detected in several fields of Campos Basin (Brazil). Oilfield scaling prediction is based on mathematical modelling for production well conditions.

The mathematical model for sulphate precipitation contains two empirical parameters: the reaction kinetics coefficient that characterizes how fast the precipitation is going on, and the formation damage coefficient showing which permeability impairment the precipitation causes. Knowledge of these two parameters is essential for reliable prediction of the well productivity decline during sea/produced water injection. These parameters are empirical and depend on rock properties; therefore they should be determined from laboratory coreflood tests by forcing the injected and formation waters through rock.

Despite these tests have been presented in numerous papers, there were no attempts to determine the model coefficients from laboratory data in order to perform the laboratory-data-based reservoir simulation.

A new method for the simultaneous determination of both coefficients from the coreflood data is developed. The method determines the kinetic coefficient from ion concentration measurements at the core effluent; then the formation damage coefficient is determined from the pressure drop measurements. The laboratory procedures are routine, the data are available in the literature.

The method is based on inverse problem for reactive flow in rocks. The inverse solution is obtained from the exact quasi steady state concentration profile during coreflood. The proposed method furnishes unique values for the two coefficients, and the solution is stable with respect to small perturbations of the measured values.

The laboratory data on sulphate scaling by Cenpes/Petrobras and Herriot-Watt University, UK, were treated, and the data were used for prediction of productivity decline in reservoir N (Campos Basin). The results are fitted to the production history.

Keywords: scale, oilfield scaling, barium sulphate, BaSO₄.

1. Introdução

A produção de petróleo impõe alterações nas condições de equilíbrio da solução salina original do reservatório, causando desequilíbrios químicos responsáveis pelo aparecimento de espécies insolúveis (precipitados). Estes precipitados formam incrustações e podem causar severos danos à formação e aos equipamentos de produção, provocando perdas na produção de petróleo.

As incrustações mais comuns nos campos de petróleo são os sulfatos e carbonatos, tais como o sulfato de bário (barita), o sulfato de estrôncio (celestita), o sulfato de cálcio (anidrita) e o carbonato de cálcio (calcita).

A precipitação de carbonato de cálcio está associada com as variações de pressão, temperatura e pH. Tais variações fazem parte da atividade de produção petrolífera, onde há o deslocamento de fluidos em condições de alta pressão para condições menos severas, como por exemplo, nos pontos da linha de produção onde ocorre queda de pressão (bombas submersíveis, sistemas de gás-lift etc). O carbonato de cálcio é facilmente removido através de uma operação de acidificação, e embora possa causar prejuízos consideráveis, não será objeto de estudo deste trabalho.

As incrustações pelos sulfatos também podem resultar de mudanças na pressão e/ou temperatura, mas na maioria dos casos, são provocadas pela alteração de outro fator: a composição da solução aquosa presente no meio poroso. Este tipo de incrustação ocorre em campos de petróleo onde a água de formação (conata¹ ou aquífero²) é rica em cátions de sais insolúveis, como bário, estrôncio, cálcio, e que sejam submetidos ao processo de recuperação secundária por injeção de água do mar, que é rica em sulfato. Os cátions presentes na água de formação reagem ao se combinarem com o sulfato fornecido pela água injetada, formando precipitado.

A injeção de água é um método muito usado na indústria do petróleo com o objetivo de se aumentar a recuperação de petróleo dos campos petrolíferos. Na Bacia de Campos, 85% do óleo é produzido pelo método de injeção de água: água é

¹ Água conata é aquela naturalmente existente no meio poroso junto ao petróleo.

² Água do aquífero é aquela proveniente de zonas cem por cento saturadas com água e que normalmente se encontram abaixo ou lateralmente à zona de óleo.

injetada em poços injetores, e a produção é realizada por poços produtores. Em campos marítimos, utiliza-se da água do mar³, por sua disponibilidade. Por isso incrustações desta natureza são comuns nos campos de petróleo da Bacia de Campos e do Mar do Norte (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição química de águas do mar e de formação de campos do Brasil e do Mar do Norte.

Constituintes	Bacia de Campos		Mar do Norte		
	Água do Mar (mg/l)	Água de Formação (mg/l)	Água do Mar (mg/l)	Água de Formação (mg/l)	
		Namorado		Miller	Magnus
Na ⁺	11500	33500	10900	28780	41265
K ⁺	226	554	380	1830	1200
Ca ²⁺	504	2760	405	1060	20500
Mg ²⁺	1390	374	1300	115	4330
Ba ²⁺	1	229	0,5	1050	414
Sr ²⁺	9	415	7	11	-
Cl ⁻	21300	59100	19800	47680	97400
SO ₄ ²⁺	2834	14	2780	-	200
HCO ₃ ⁻	150	837	160	2090	1200

Dentre os compostos mencionados anteriormente, o sulfato de bário é, sem dúvida, o que causa maior preocupação à indústria do petróleo por ser o de menor solubilidade e de mais difícil remoção.

A incrustação de sulfato de bário é um problema crônico em projetos de injeção de água em vários campos de petróleo do mundo, daí a importância do conhecimento do seu mecanismo de formação, do tipo e a quantidade de deposição e a sua localização para, em função disto, se tomar medidas preventivas e/ou corretivas.

Esta tese desenvolve um modelo matemático, em regime permanente, levando em conta a reação química de precipitação de sulfato de bário. O modelo matemático para a precipitação de sulfato de bário contém dois parâmetros empíricos: o coeficiente cinético de precipitação, que caracteriza a velocidade com que a reação de precipitação ocorre, e o coeficiente de dano de formação, que

³Em poucas situações há a injeção de água produzida.

indica a influencia da precipitação na redução da permeabilidade. O conhecimento destes dois parâmetros é essencial para previsão da queda do índice de produtividade durante a injeção de água do mar. Estes parâmetros dependem das propriedades das rochas, dessa forma eles devem ser determinados através de testes de injeção com plugue de rocha em laboratório.

Uma nova metodologia para determinação dos dois parâmetros através dos dados laboratoriais foi desenvolvida neste trabalho. O método determina o coeficiente cinético através da medida da concentração do íon Ba^{2+} no efluente; o coeficiente de dano de formação é determinado através da medição da queda de pressão ao longo do plugue. Embora estes procedimentos laboratoriais de testes de injeção em plugues, com medição das concentrações no efluente e pressões, nenhum trabalho foi desenvolvido no sentido de determinar tais coeficientes do modelo, utilizando estes dados presentes na literatura, com o intuito de realizar uma simulação de reservatório.

Foram tratados os dados de laboratório do Cenpes/Petrobras e Herriot-Watt University, UK, esses dados foram usados para previsão da queda do índice de produtividade do campo N da bacia de campos. Os resultados se ajustam ao histórico de produção.

A previsão do comportamento do poço e o ajuste do histórico validam o método proposto.

O modelo desenvolvido foi aplicado a um campo de petróleo e os resultados foram comparados com os dados de produção, sendo obtido razoáveis concordâncias.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Incrustação

2.1.1. Definição de incrustação e porque é um problema

Incrustações ou *scale* é a deposição de compostos químicos de natureza inorgânica, inicialmente solúveis em soluções salinas (Marques et al., 2001).

As principais incrustações inorgânicas encontradas na indústria do petróleo são: sulfato de Bário (barita), sulfato de estrôncio (celestita), sulfato de cálcio (gipsita) e o carbonato de cálcio (calcita). É importante ressaltar que não é só a formação ou precipitação destes minerais que é um problema, mas sua tendência de se depositar e se acumular em uma superfície. A precipitação e acúmulo de incrustação na formação, canhoneados, colunas de produção, válvulas e equipamentos de superfície pode causar restrições ao fluxo e reduzir a produtividade do poço.

Depósitos de incrustação em algumas situações podem ser radioativos devido à co-precipitação de pequenas quantidades de sulfato de rádio. Estes depósitos quando removidos devem ser tratados e armazenados como lixo radioativo.

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 incrustação também é um problema de segurança porque pode danificar válvulas e equipamentos de segurança e controle de poço.

Este trabalho, trata somente do caso específico de incrustações de sulfato de bário, sendo que o modelo desenvolvido pode ser aplicado também para o sulfato de estrôncio.

2.1.2. 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:

1. Variações termodinâmicas (pressão, temperatura, concentração, pH, etc) decorrentes do processo de produção de petróleo. A variação de temperatura, assim como o decréscimo da pressão, contribuem para o processo que promove a formação de incrustações;

As variações termodinâmicas citadas acima podem ocorrer, no início da produção do poço. E os problemas com incrustação podem ocorrer tão logo se inicie a produção de água da 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:

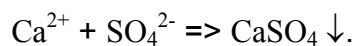
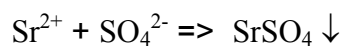
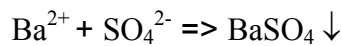


A incrustação de carbonato de cálcio, assim como outros tipos como carbonato de ferro (FeCO_3 , siderita) e FeS_2 , pirita, têm a vantagem de serem facilmente removidas através de uma operação de acidificação, apesar de terem a desvantagem de serem dificilmente previstas por modelos existentes, por necessitarem 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. Mistura de águas quimicamente incompatíveis entre si. A água da 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 da formação, poderá ocorrer reação química entre elas. A água da 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.

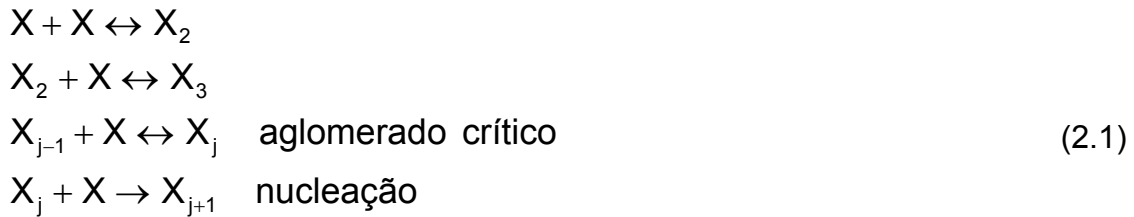
A natureza do gerenciamento dos problemas de incrustação varia ao longo do tempo de produção. Inicialmente, os problemas são relacionados com deposições de incrustações de carbonato, pois a primeira água a ser produzida é composta apenas de água da formação. Depois do *breakthrough* da água do mar injetada, os problemas de incrustações de carbonato tendem a diminuir e os problemas com incrustações de sulfato tendem a aumentar.

2.1.5. Mecanismos de formação

2.1.5.1 Nucleação e supersaturação

O processo da formação de uma fase sólida a partir de uma solução aquosa com concentrações das espécies a serem precipitadas acima das admitidas pelo equilíbrio termodinâmico, determinadas pela constante do produto de solubilidade, K_{sp} ; pode ser exemplificado de maneira simplificada da seguinte forma:

1- Interações entre íons ou moléculas, representados por “X”, levando à formação de um “aglomerado crítico”, que representa a partícula estável de menor raio. Esta etapa tem a denominação de nucleação.



2- Com a formação de um núcleo estável, há deposição de material sobre esses ocorrendo então o processo de crescimento de cristal.

Um aumento gradual da concentração de uma solução, mesmo excedendo o limite de solubilidade, somente acarretará a formação de uma nova fase quando um grau mínimo, acima do limite de solubilidade, for atingido, grau esse responsável pela formação do primeiro núcleo estável.

Pela teoria clássica, a energia de Gibbs necessária à formação dessa superfície é composta de duas quantidades: a primeira, favorável termodinamicamente, diz respeito à energia ganha pela formação de ligações, sendo influenciada, portanto, pela concentração da espécie. A outra refere-se à energia necessária para que se possa “criar” uma superfície, ou seja, o trabalho requerido para tal (Stumm, 1992).

Existe, portanto, uma barreira energética a ser superada para a formação de nova fase na solução, somente havendo favorecimento termodinâmico para o processo a partir de uma determinada concentração. Esse fato explica a existência do que se chama supersaturação: concentrações acima do permitido pelo equilíbrio termodinâmico somente gerarão precipitação caso a barreira energética ligada à formação de superfície seja sobreposta, encontrando-se em um estado metaestável (Nielsen, 1964).

Uma solução supersaturada contém mais íons do que é termodinamicamente possível, desta forma, quanto maior o grau de supersaturação, maior a possibilidade de precipitação salina. A supersaturação, entretanto, não nos informa a quantidade de sal que pode precipitar. Desta forma o grau de supersaturação determina se um sal irá precipitar ou não e a cinética química nos dirá quão rápida a reação de

precipitação se processa (BAARD KAASA, 1998). Logo é necessário incluir considerações cinéticas na avaliação do potencial de incrustação.

O índice de saturação, IS, reflete o grau de supersaturação, sendo uma relação entre o produto das concentrações, ou atividades, dos íons formadores do precipitado em questão, e a constante de solubilidade, K_{sp} , nas condições da reação. A supersaturação pode ser equacionada de várias formas, até mesmo logarítmicas, sendo uma das mais comuns a citada abaixo (Steefel e Cappelen, 1990).

$$IS = \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (2.3)$$

onde IAP é o produto das atividades iônicas.

O índice de saturação necessário para que haja precipitação, denominado índice de saturação crítico, vai ser função de todos os fatores capazes de afetar a cinética molecular, tornando muito imprecisa a sua estimativa para casos práticos (Steefel e Cappelen, 1990).

A pré-existência de cristais na solução favorece termodinamicamente a reação de precipitação, pois atenua o efeito do trabalho requerido para formação da superfície, uma vez que esta surgirá sustentada por outra já presente no sistema. Chama-se esse tipo de nucleação heterogênea (Stumm, 1992).

2.1.5.2 Taxa de crescimento de cristal

No ambiente do reservatório há uma grande superfície específica, evidente pelos grãos minerais do meio poroso. Aliado a esse fato, a existência de uma grande quantidade de partículas finas na fase fluida deixa bastante clara a idéia da supremacia da nucleação heterogênea em relação à homogênea, que se refere ao caso onde não há cristais na solução. Considerando-se a vasta superfície de precipitação, pode-se inferir que a formação de núcleos estáveis é praticamente instantânea, sobre paredes porosas e partículas no meio fluido, cabendo à etapa de crescimento de cristal o controle da reação de precipitação (Goulding, 1987). Apesar de impossibilitar uma análise focando o número de núcleos e sua distribuição, as

taxas de crescimento de cristal são mais confiáveis e mais gerais, possibilitando estimar a massa precipitada.

A taxa de crescimento de cristal mais comumente usada é proveniente da teoria do estado de transição, e tem o seguinte formato (Bethke, 1996):

$$q = -K_a A_s (IS - 1) \quad (2.4)$$

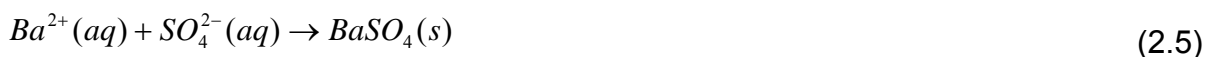
onde K_a representa a constante reacional e A_s a área disponível para a precipitação.

Caso a solução esteja em grande supersaturação, o termo de dissolução pode ser negligenciado (Goulding, 1987). O termo referente à área superficial de precipitação, ou seja, à área disponível para o crescimento, pode ser determinado pela área específica de sementes (Nancollas et al., 1975), ou estimado pela superfície interna dos capilares que compõem o meio poroso (Goulding, 1987).

Algumas taxas levam em consideração apenas um íon, ou o IS é baseado na concentração de apenas um componente, ao invés do produto entre as espécies envolvidas. Esse tipo de equacionamento só é possível quando as concentrações molares das duas espécies envolvidas são iguais.

2.2. Propriedades do Sulfato de bário

Um dos mais insolúveis sais, se forma pela reação química que ocorre entre a água de injeção (rica em sulfatos) e a água da formação (rica em íons bário). como mostra-se abaixo:



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).

2.2.1. Propriedades físicas

2.2.1.1. Forma cristalina

Em geral, a barita é um cristal ortorrômbico, com densidade de 4,47 g/cm³ 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 ($\log(IS) > 3$), obtém-se cristais dendríticos, em forma de agulha, estrela e rosetas.

2.2.1.2. Solubilidade

Sua solubilidade em água deionizada à 25°C é de 0,0023 g/L. Apresenta insolubilidade a ponto de certos métodos quantitativos de análise de sulfato e de bário basearem-se na sua precipitação (Ostroff, 1963).

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

Comparando as solubilidades das principais incrustações da indústria do petróleo, Tabela 3, pode-se perceber que o sulfato de bário é o mais insolúvel.

Tabela 2 -Solubilidade das principais incrustações em água pura a 250C.	
Incrustações	solubilidade (mg/l)
BaSO ₄ (barita)	2,3
SrSO ₄ (celestita)	114
CaSO ₄ (gipsita)	2000
CaCO ₃ (calcita)	53

Influenciam favoravelmente a solubilidade do sulfato de bário tanto o aumento de temperatura como o aumento da força iônica da solução, que é proporcional ao somatório dos produtos entre concentrações e cargas dos íons elevadas ao quadrado; sendo a solubilidade correlacionada com essas variáveis, inclusive

pressão, por vários autores, (Monnin, 1997; Oddo e Tomson, 1994; Yuan e Todd, 1991; Atkinson e Raju, 1991). 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, 1999).

2.2.2 Cinética de precipitação

No que diz respeito à cinética de precipitação do BaSO_4 , vários formatos da lei de velocidade são encontrados na literatura, tanto provenientes da teoria do estado de transição (equação xxx) como modelos de segunda ordem e exponenciais.

Lopes *et al.*, 2002, apresentou, uma tabela resumida e ilustrativa de algumas taxas de crescimento do cristal aplicadas tanto para o sulfato de bário quanto para outros minerais (Tabela 2). Pode-se observar, nesta tabela, modelos de segunda ordem, quarta ordem e exponenciais. É interessante notar que nas taxas obtidas por Nancollas e Liu (1975), Wat et al. (1992) e Gardner e Nancollas (1983), todas de segunda ordem e de amplo uso na modelagem envolvendo formação de incrustação, levam em consideração apenas a concentração de bário. Todavia, os dados foram obtidos em condições onde as concentrações dos íons reagentes eram iguais. Não há, portanto, embasamento para descartar a concentração de sulfato no cálculo da velocidade de precipitação quando não houver equimolaridade na mistura reacional.

Nancollas e Liu (1975) investigaram, através de dados laboratoriais, obtiveram importantes resultados sobre a precipitação de sulfato de bário. Foi reportada 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 um amplo uso na modelagem envolvendo incrustações. Observou-se também a eficiência de fosfonatos e polifosfonatos na inibição da cristalização.

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

Referência	Equação	Condições/Comentários
Nielsen, 1959	$q = 630 c_{Ba}^4$ (m μ /s) $K_a = 6,1 \cdot 10^{17} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^4$	Misturas equimolares. Válido para $c_{Ba} < 0,3\text{mM}$, onde a etapa determinante é a adsorção na superfície
Nancollas e Liu, 1975	$q = K_a A_s (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$ $K_a A_s : 0,150 - 1,480$ (M min) ⁻¹ $A_s : 0,138 - 0,430$ (m ² L ⁻¹)	Misturas equimolares, precipitação iniciada por adição de sementes. $c_{Ba}^0 = 7,02 \cdot 10^{-5}$ M
Gardner e Nancollas, 1983	$q = K_a A_s (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$ $K_a(105^\circ\text{C}) = 6,33 \cdot 10^4$ L ² mol ⁻¹ min ⁻¹ m ⁻²	Fornece a concentração de sementes, ao contrário do valor de A_s
Goulding, 1987	$q = K_a A_s \left(\frac{c_{Ba}}{c_{Ba}^{eq}} - 1 \right)^2$ $K_a A_s \sim 1,6 \cdot 10^6$ (M s) ⁻¹	Afirma nucleação heterogênea praticamente instantânea em ambiente de reservatório. Injeção simultânea de soluções incompatíveis
Steeffel e Cappellen, 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 valores de m e n para alguns minerais.
Christy e Putnis, 1992	$q = (162 \pm 65) A_s (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$	Misturas equimolares. Observa que em altas supersaturações a ordem da reação pode ser maior.
Stumm, 1992	$q = K_a \left(\left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right)^2$	Equação geral, onde o expoente 2 é o mais comumente encontrado, e q é o crescimento linear.
Wat <i>et al.</i> , 1992	$q = K_a (c_{Ba} - c_{Ba}^{eq})^2$ $K_a = 1,26 \cdot 10^2$ (Mmin) ⁻¹	Misturas equimolares $c_{Ba}^0 = 6 \cdot 10^{-5}$ M
Bethke, 1996	$q = K_a A_s \left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} - 1 \right)$	Equação geral simplificada, desconsiderando inibição ou catálise.
Aoun <i>et al.</i> , 1998	$q = (25 \pm 0,5) 10^{-7} (\sqrt{c_{Ba} c_{SO_4}} - \sqrt{K_{sp}})^{2,1 \pm 0,1}$	Misturas equimolares. Medição simultânea da nucleação e crescimento de cristal. $c_{Ba}^0 : 0,375 - 1\text{mM}$
Araque-Martinez e Lake, 1999	$q = K_a A_s (a_{Ba} a_{SO_4} - K_{sp})$	Utiliza áreas diferentes 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 - coeficiente de saturação crítica. $K_a : 10^{-11}$ (600m) - 10^{-10} (3700m) $\frac{\text{mol}}{\text{skg}_{H_2O}}$	O fator A_s engloba a área total (S) multiplicada pela fração desta área efetivamente reativa. A taxa ainda considera efeito de pH.
Rocha <i>et al.</i> , 2001	$q = 5,3 \cdot 10^{-6} \exp \left(0,011 \left(\frac{a_{Ba} a_{SO_4}}{K_{sp}} - 1 \right) \right)$	A área de precipitação A_s foi obtida por ajuste de dados experimentais, já estando incluída na expressão.

Os coeficientes A_s e K_a representam respectivamente a área de precipitação e a constante reacional

Lopes, 2002, mostrou, através experimentos em meio poroso, a proporcionalidade entre o coeficiente da taxa de reação química (k_a) e a velocidade de fluxo (U), para vários formatos de taxa, sendo a constante de proporcionalidade (λ) denominada de coeficiente cinético (2.6):

$$K_a = \lambda U \quad (2.6)$$

2.5. Modelagem da precipitação de sais em reservatórios

2.5.1 Modelagem matemática

As equações básicas de fluxo em meios porosos com reações químicas, se encontram nos livros do Lake (1989), Phillips (1991) e Bedrikovetsky (1994).

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 (1986). Devido a grande velocidade do fluxo nas proximidades dos poços produtores, onde se acredita que o problema de formação de incrustação é mais grave (Araque-Martines e Lake, 2000), não há tempo de residência suficiente para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, ou seja, uma predominância dos efeitos da cinética química, fato que invalida esta modelagem, pelo menos nas vizinhanças dos poços produtores.

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. Macay (2002) utiliza esse adimensional para situar regiões onde o modelo desenvolvido é capaz de determinar adequadamente a composição da fase aquosa.

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, no deslocamento unidimensional, a dispersão dos íons é obtida por uma relação linear com a velocidade do escoamento. A presença de heterogeneidades no plano vertical do reservatório, bem como o deslocamento diferenciado, sob um plano horizontal, dos bancos de água de formação e água injetada em velocidades diferentes; acrescidos à convergência destas correntes em direção ao poço produtor, ocasionam uma mistura em maior grau desses bancos incompatíveis nas vizinhanças dos poços produtores.

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.*, 1988), porque não se acumula devido ao contínuo deslocamento desta zona de mistura em direção ao poço produtor (figura 1).

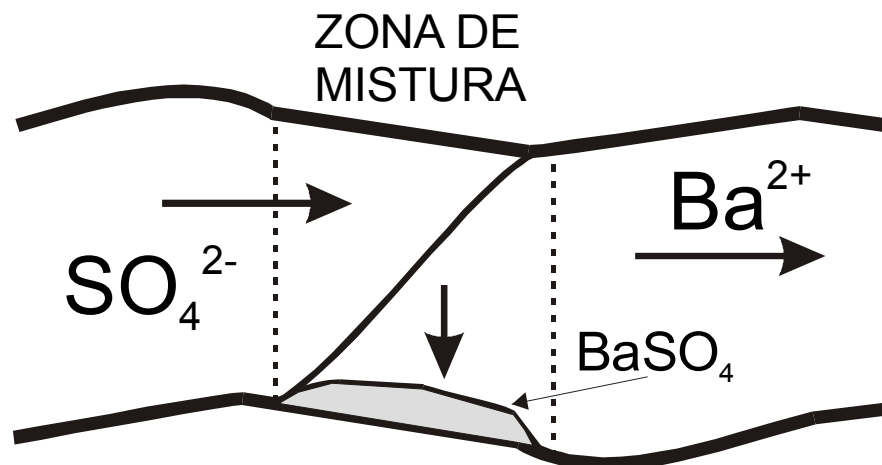


Figura 1- Esquema de precipitação de sulfato de bário em meio poroso

Pode ocorrer acúmulo de precipitado nos limites entre camadas com contraste de permeabilidade. Este mecanismo leva em consideração a difusão do íon bário proveniente de camadas impermeáveis 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).

A difusão aumenta nas proximidades dos poços produtores devido ao aumento da velocidade de fluxo, então uma mistura mais intensa ocorre nesta zona (Nicolaevskij, 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. Grande parte da acumulação de precipitado ocorre nas vizinhanças dos poços produtores e causa redução de permeabilidade.

Mackay et al. (2003) mostraram que em certos sistemas a mistura de água de injeção e de formação pode ocorrer no interior do reservatório como resultado da geometria do campo, 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, 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.

Desta forma, a reação de precipitação de sulfato de bário ocorre ao longo de toda área varrida pela injeção de água no reservatório, mas seu impacto na produtividade do poço se torna um problema quando ocorre nas vizinhanças dos poços produtores.

Dentre as operações que envolvem a precipitação/dissolução de sais em meio poroso, a reinjeção de água produzida teve também modelos desenvolvidos, entre eles, Rocha et al. (2001). Esse trabalho cita a necessidade de maior fundamentação da cinética de precipitação em meios porosos, e seu efeito na permeabilidade.

Boim, 2003, apresentou um modelo simplificado de linhas de fluxo, onde foi utilizado um modelo semi-analítico para fluxo unidimensional levando em consideração a dispersão e a cinética de reação 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. 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 qual a concentração dos íons de bário e de sulfato que chegam nas proximidades dos poços produtores.

2.5.2 Experimentos de precipitação 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 tipo incluía os sais CaSO_4 e K_2SO_4 na mistura do “sandpack”, para posterior injeção de BaCl_2 e CaCl_2 possibilitando assim a construção de diagrama $X \times T$, onde observa-se 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 plugue de alumina sintética como em pacote de esferas de vidro de 4mm de diâmetro. Foi observada severa perda de permeabilidade em todas as proporções de injeção de águas de formação e injetada, 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, causada pela coprecipitação 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 (Todd e Yuan, 1988) e a 70°C (Todd e Yuan, 1992). Tanto as concentrações de saída, quanto o registro de pressões ao longo do plugue 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 “sandpacks” 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 tenha 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. A metodologia consiste em:

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

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.

2.5.3. Resumo da revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica mostra que a criação de um modelo analítico que leva em conta a cinética de precipitação de sulfato e a formação de precipitado sólido para derivação de uma fórmula para queda do índice de produtividade é um problema importante para indústria do petróleo. Este modelo não está disponível na literatura.

Muitos trabalhos apresentam testes de precipitação em meio poroso, medindo a concentração no efluente e pressões ao longo do plugue, mas, nenhum trabalho

foi desenvolvido no sentido de utilizar estes dados para previsão da queda do índice de produtividade durante a injeção de água do mar. Através destes testes podemos determinar o coeficiente cinético de precipitação (Lopes, 2002), que caracteriza a velocidade com que a reação de precipitação ocorre, e o coeficiente de dano de formação, que indica a influencia da precipitação na redução da permeabilidade. O conhecimento destes dois parâmetros é essencial para previsão da queda do índice de produtividade.

Por isso, o objetivo principal desta tese é o desenvolvimento deste modelo e aplicação para análise de testes de laboratório e de poços incrustados.

3. Fluxo Reativo Linear – Testes em plugues

A figura (2) mostra o esquema para injeção simultânea de água de formação (rica em Ba^{2+}) e do mar (rica em SO_4^{2-}), em meio poroso, e conseqüente precipitação de sulfato de bário.

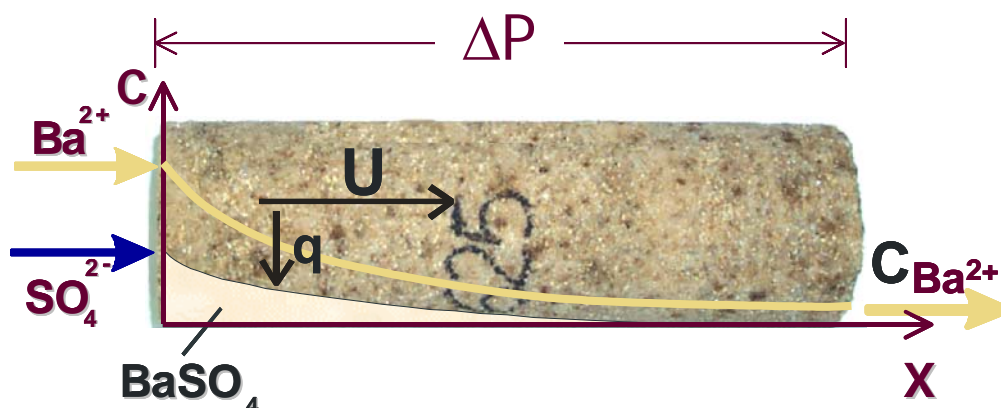


Figura 2 - Esquema do teste de precipitação em regime permanente

As considerações assumidas no modelo físico-matemático para precipitação de sulfato de bário são:

- A reação química entre o bário e o sulfato é irreversível;
$$Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow BaSO_4(s) \quad (3.1)$$
- A reação é de segunda ordem, obedecendo a “lei das massas ativas” (A-2);
- Água incompressível;
- Conservação do volume durante a mistura e precipitação do sal;
- Coeficiente de difusão/dispersão é proporcional a velocidade de fluxo (A-5);
- Coeficiente da taxa de reação (k_a) é proporcional a velocidade de fluxo (A-6);
- O coeficiente da taxa de reação (k_a) é independente da concentração do precipitado, dos precipitantes, da pressão e temperatura;
- forma hiperbólica para o declínio da permeabilidade em função da concentração do precipitado (F-2).

3.1 Equações governantes

O modelo matemático para fluxo unidimensional inclui a equação de conservação da massa para o ânion Ba^{2+} (3.2), para o cátion SO_4^{2-} (3.3) e para o sal $BaSO_4$ (3.4), levando em consideração não somente os efeitos convectivos, mas, também, os efeitos dispersivos e de reação química.

$$\phi \frac{\partial c_{Ba}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{Ba}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_{Ba}}{\partial x^2} - k_a C_{Ba} C_{SO_4} \quad (3.2)$$

$$\phi \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_{SO_4}}{\partial x^2} - k_a C_{Ba} C_{SO_4} \quad (3.3)$$

$$\phi \frac{d_{Ba}}{M} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = k_a C_{Ba} C_{SO_4} \quad (3.4)$$

$$U = - \frac{k}{\mu(1 + \beta \sigma)} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3.5)$$

A equação (3.5) representa a Lei de Darcy modificada para incorporar o efeito da queda da permeabilidade devido à incrustação. O parâmetro β é chamado de coeficiente de dano de formação, que descreve como a incrustação afeta a permeabilidade.

A deposição do sal é dada pela “lei das massas ativas” o que significa que a taxa de reação q é proporcional a probabilidade dos dois íons se encontrarem, que por sua vez é proporcional à concentração dos íons, como ilustra a equação (3.6).

$$q = k_a C_{Ba} C_{SO_4} \quad (3.6)$$

A taxa de reação está representada no segundo membro das nas equações (3.2) e (3.3) com sinal negativo o que indica que este termo representa um “sumidouro”, onde ocorre o consumo dos íons de bário e sulfato da solução para formar o precipitado sólido.

A equação (3.4) representa a conservação da massa para o sulfato de bário em função da reação química entre as águas incompatíveis. Nesta equação, assumimos que o sulfato de bário (σ) precipita imediatamente após a reação, por isto não aparece o termo de convecção e nem de dispersão. A taxa de reação q está com o sinal positivo representando uma “fonte”, ou seja, um fornecimento de massa para o sistema.

O sistema composto pelas quatro equações (3.2)-(3.5) e quatro incógnitas é fechado. As incógnitas são as três concentrações (C_{Ba} , C_{SO_4} , σ) e a pressão.

O efeito da proporcionalidade entre o coeficiente de reação química (k_a) e a velocidade de fluxo (A-6), proposto por Lopes *et al.*, 2002, foi incorporado ao modelo.

$$K_a = \lambda U \quad (3.7)$$

Assumimos que os coeficientes de dispersão para o bário e para o sulfato são iguais e proporcionais a velocidade de fluxo (3.7).

$$D_{Ba} \cong D_{SO_4} \cong D = \alpha_D U \quad (3.8)$$

O fato de assumimos que a constante de reação química (K_a) independe das concentrações e da pressão resulta no desacoplamento das equações (3.2) e (3.3) do restante do sistema.

Em coordenadas adimensionais, o sistema de equações governantes assume a forma (3.9).

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial X} = \varepsilon_D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \varepsilon_k C Y \\ \frac{\partial Y}{\partial T} + \frac{\partial Y}{\partial X} = \varepsilon_D \frac{\partial^2 Y}{\partial X^2} - \varepsilon_k \alpha C Y \\ \frac{\partial S}{\partial T} = \varepsilon_k C Y \end{cases} \quad (3.9)$$

Onde α é a razão entre as concentrações molares iniciais de Ba^{2+} e de SO_4^{2-} , neste caso, a concentração molar de bário dividida pela concentração molar de sulfato (A-7).

As concentrações adimensionais estão representadas pelos valores C e Y, relativos ao bário e ao sulfato, respectivamente; S é a concentração volumétrica adimensional do precipitado sólido.

O sistema (3.9) possui dois parâmetros adimensionais, um parâmetro relacionado com a cinética de reação ε_k e o outro relacionado com a difusão ε_D , que é o inverso do número de Peclet.

$$\varepsilon_k = \lambda L c_{SO_4}^0 \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_D = \frac{D}{LU} = \frac{\alpha_D}{L} \quad (3.11)$$

As definições das demais variáveis adimensionais, encontram-se detalhadas no Apêndice A.

3.2. Fluxo reativo linear permanente

Para injeção simultânea das duas soluções contendo bário e sulfato (Figura 2) observa-se que o sistema (3.9) adquire características de um sistema em regime permanente, com o perfil de concentrações dos íons constante.

Matematicamente temos que a variação das concentrações dos íons com o tempo é igual a zero, o que implica nas seguintes relações:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial Y}{\partial T} = 0 \quad (3.12)$$

substituindo (3.12) nas duas primeiras equações do sistema (3.9), um sistema de duas equações diferenciais ordinárias é obtido:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dX} = \varepsilon_D \frac{d^2C}{dX^2} - \varepsilon_k CY \\ \frac{1}{\alpha} \frac{dY}{dX} = \frac{\varepsilon_D}{\alpha} \frac{d^2Y}{dX^2} - \varepsilon_k CY \end{cases} \quad (3.13)$$

Na reação de precipitação de sulfato de bário temos uma reação 1:1, onde um mol de bário reage com um mol de sulfato para produzir um mol de sulfato de bário. Isto implica que a diferença entre as concentrações de bário e de sulfato é sempre constante. O que nos permite escrever uma combinação linear entre as duas concentrações de forma que podemos expressar uma concentração em função da outra (B-10).

Desta forma, substituindo a expressão (B-10) na primeira equação do sistema (3.8) obtemos a equação ordinária diferencial (EDO) descrita a seguir:

$$\varepsilon_D \frac{d^2C}{dX^2} = \frac{dC}{dX} + \varepsilon_k C (1 + \alpha(C-1)) \quad (3.14)$$

Este desenvolvimento é detalhado no Apêndice B.

Para solucionar equação ordinária diferencial não linear (3.14) foi utilizado o método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem. Também foi desenvolvido, no item 3.1, através de métodos assintóticos, uma solução analítica aproximada para este problema.

Neste trabalho o algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem, para solucionar a EDO (3.14), foi implementado em Pascal (no IDE Delphi) e em paralelo no software Mathcad 2000,. A listagem completa se encontra no Apêndice H.

3.1. Solução Analítica

Na maioria dos casos, a concentração molar de sulfato na água injetada é muito mais alta do que a concentração molar de bário na água de formação, o que significa que temos sulfato em excesso, $C_{Ba}^0 \ll C_{SO_4}^0$. Desta forma a razão de concentração α é muito menor do que a unidade ($\alpha \ll 1$). O que permite negligenciar a variação da concentração de sulfato no termo de reação produzindo a linearização da equação (3.11) resultando na seguinte equação:

$$\varepsilon_D \frac{d^2 C}{dX^2} = \frac{dC}{dX} + \varepsilon_k C \quad (3.15)$$

Com a equação linear obtida (3.15) e com as condições de contorno na entrada (B-3) e na saída (B-4) podemos calcular uma solução analítica exata, como mostrado a seguir:

$$C(X) = \frac{-\Gamma_2 e^{\Gamma_1 X + (\Gamma_2 - \Gamma_1) X}}{\Gamma_1 - \Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1) X} + \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1) X} - \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1} + \frac{\Gamma_1 e^{\Gamma_2 X}}{\Gamma_1 - \Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1) X} + \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1) X} - \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1}$$

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2\varepsilon_D} + \sqrt{\frac{1 + 4\varepsilon_D \varepsilon_k}{4\varepsilon_D^2}} \quad (3.16)$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2\varepsilon_D} - \sqrt{\frac{1 + 4\varepsilon_D \varepsilon_k}{4\varepsilon_D^2}}$$

Uma solução analítica para o fluxo reativo linear permanente é de grande utilidade para modelagem. Podemos derivar uma fórmula para a concentração no efluente que pode ser usada para ajuste dos parâmetros de reação dos testes laboratoriais de injeção em plugues.

$$C(1) = \frac{(\Gamma_1 - \Gamma_2)e^{\Gamma_2}}{\Gamma_1 - \Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} + \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1 (e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} - 1)} \quad (3.17)$$

3.2. Índice de produtividade no plugue

A expressão final, derivada da equação (C-1), para o cálculo da queda de pressão no plugue durante a o fluxo com precipitação salina é:

$$\Delta P = \frac{U\mu}{k_o} \left(1 + \beta \phi \varepsilon_k c_{Ba}^0 \frac{M_w}{d_{Ba}} T \int_0^1 C(X)Y(X) dX \right) \quad (3.18)$$

A função impedância, definida como o inverso do índice de produtividade adimensional, pode ser escrita como:

$$J(T) = \frac{IP^0}{IP} = \frac{U^0}{\Delta P^0} \frac{\Delta P}{U} \quad (3.19)$$

Ao substituírmos ΔP e $\Delta P^0 = \Delta P(T=0, U=U^0)$ a expressão para impedância assume a forma:

$$\frac{PI^0}{PI} = 1 + \beta \phi \varepsilon_k c_{Ba}^0 \frac{M_w}{d_{Ba}} T \int_0^1 C(X)Y(X) dX \quad (3.20)$$

Isto nos mostra que a impedância é uma função linear com o tempo:

$$J(T) = 1 + mT$$

$$m = \frac{\beta \phi \varepsilon_k c_{Ba}^0 M_w}{\rho} \int_0^1 C(X)Y(X) dX \quad (3.21)$$

3.2. Determinação da constante cinética – Problema inverso 1

Os resultados dos testes experimentais descritos por Todd et al., 1992, realizado em um plug de arenito foi selecionado para determinação da constante cinética. Neste experimento, para cada teste, foi usado um cilindro de rocha de 76.2 mm de comprimento por 25.4 mm de diâmetro saturado e montado em um “core holder” com um difusor na entrada do plugue para distribuição das duas águas incompatíveis através da face de entrada. Quatro medidores de pressão foram

montados, com espaçamentos de 6, 28, 50 e 70 mm a partir da entrada do plugue. A configuração do equipamento pode ser vista na figura (3).

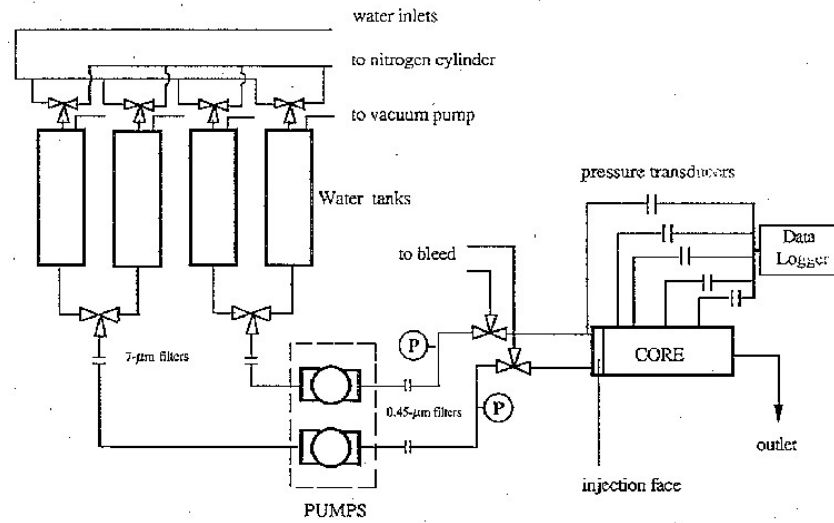


Figura 3 -- layout do aparato usado no teste de precipitação

A composição das soluções utilizadas nos testes esta descrita na tabela (4). Cada solução indica uma mistura de igual volume de duas águas incompatíveis, uma rica em sulfato e outra rica em Bário/Estrôncio. A tabela (5) fornece a composição da Água do mar do Norte sintética, que é rica em sulfato e da água de formação que é rica em bário/estrôncio.

Tabela 4 - Composição das soluções dos testes experimentais				
solução	águas incompatíveis	Ba ²⁺	Sr ²⁺	SO ₄ ²⁺
BSS0	Ba/Sr	0.00208	0.00020	0.0
	SO ₄	0.0	0.0	0.00228
BSS1	Ba/Sr	0.00154	0.00154	0.0
	SO ₄	0.0	0.0	0.00308
BSS2	Ba/Sr	0.00022	0.02172	0.0
	SO ₄	0.0	0.0	0.02194

Íons	água do Mar do Norte	Água de formação M
Na	10890	29370
K	460	372
Mg	1368	504
Ca	428	2809
Sr	8	574
Ba	0	252
Cl	19700	52360
SO ₄	2960	11
HCO ₃	124	496
Fe-III	0	0
força iônica (M)	0.72	1.58
W 1 – é a mistura de igual volume de água do mar e da água de formação M.		

Nos testes, duas águas incompatíveis foram bombeadas a uma vazão de 7.5 mL/mim através de duas entradas separadas para se misturarem no interior do plugue e formar incrustação. As pressões foram registradas continuamente durante os testes. Amostras das soluções do efluente foram colhidas e a concentração dos cátions analisadas. Os resultados se encontram na tabela (6) .

Brine	Ba _i (M)	Sr _i (M)	Ba _e (M)	Sr _e (M)
BSS0	0.00104	0.00010	0.000378	NO
BSS1	0.00077	0.00077	0.000307	0.00067
BSS2	0.00011	0.01086	NO	0.00523
W 1	0.00090	0.00335	0.000005	0.00178
*Ba _i = concentração de bário na solução inicial; Ba _e = concentração média de bário no efluente ; Sr _i = concentração de estrôncio na solução inicial; Sr _e = concentração média de estrôncio no efluente ;				

O sistema de equações governantes (B-2) quando aplicado em regime permanente pode ser reduzido a uma única equação diferencial ordinária (EDO) (B-11). duas condições de contorno (B-3) e (B-4) determinam a injeção simultânea de duas soluções incompatíveis.

A concentração no efluente é medida no teste laboratorial. O problema é determinar o coeficiente cinético a partir da concentração de saída.

Para isto foi desenvolvido o seguinte procedimento iterativo para determinação do coeficiente cinético: A concentração de saída é usada como condição de contorno de Cauchy em $X=1$, (3.22)

$$\begin{aligned} C(1) &= C_{\text{efluente}} \\ \frac{dC(1)}{dx} &= 0 \end{aligned} \tag{3.22}$$

A trajetória integral de $C(x)$ é obtida através da solução da EDO (B-11) pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem ou pela solução analítica aproximada, quando possível ($\alpha \ll 1$). A concentração na entrada obtida $C(0)$ é comparada com o valor injetado $C=1$. Várias iterações resultam no valor correto do coeficiente cinético para o qual $C(0)=1$. O fluxograma apresentado na figura 4 ilustra este procedimento.

Este procedimento foi aplicado para tratamento dos dados apresentados na tabela (6). Estes dados são referentes a três testes que foram realizados com soluções simples usando a composição apresentada na tabela (4), e um teste usando a composição completa das águas do mar e de formação apresentadas na tabela (5). A água de formação contém bário e estrôncio nos quatro testes. Por simplificação, neste trabalho, a concentração de bário e estrôncio foi agregada em um único componente.

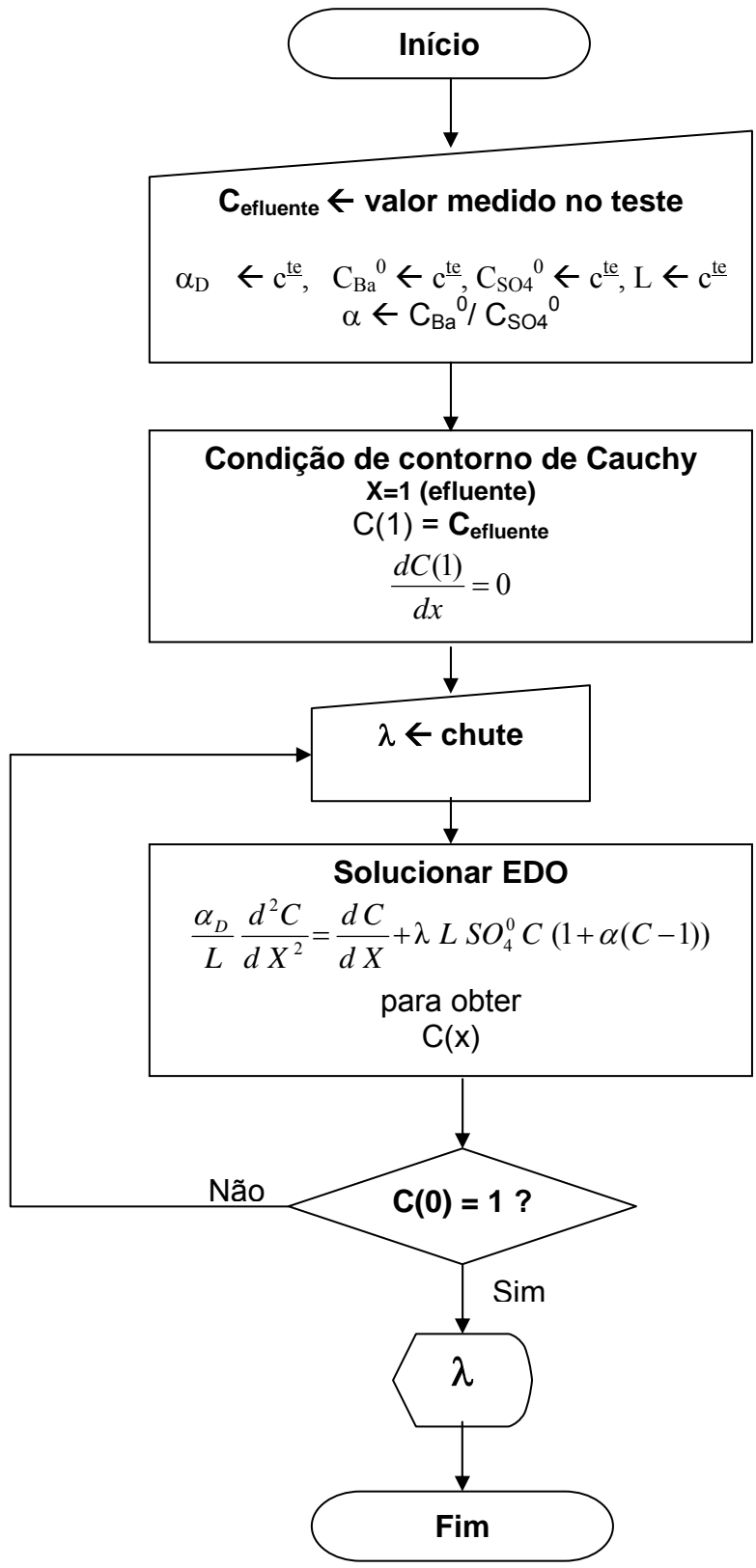


Figura 4 - Fluxograma para calcular λ a partir da concentração do efluente

Neste tratamento foi utilizada a solução numérica da EDO (B-11) porque para maioria das soluções utilizadas a razão das concentrações iniciais α era muito próxima da unidade ($\alpha \approx 1$) o que invalida a utilização da solução analítica.

O resultado está apresentado na tabela (7).

No trabalho de Todd et al. não foi fornecido o coeficiente de dispersão α_D . Lopes, 2002, realizou testes para obtenção do coeficiente de dispersão e os valores encontrados para os dois plugues testados foram 0,0181 m e 0,0108 m. Neste trabalho utiliza-se os valores 0,005 m, 0,01 m e 0,03 m. A figura (5) mostra a sensibilidade dos valores dos coeficientes cinéticos obtidos com o coeficiente de dispersão.

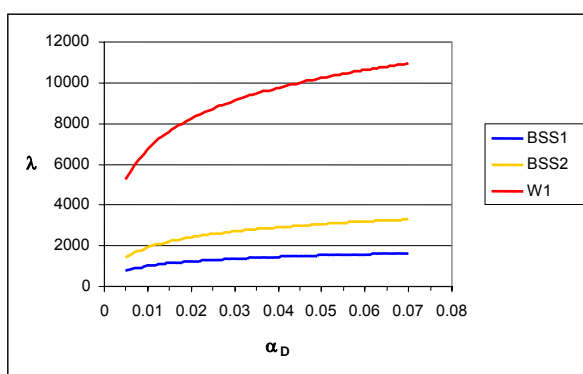


Figura 5 - Sensibilidade do coeficiente cinético vs coeficiente de dispersão

Tabela 7 - Resultados dos coeficientes cinéticos obtidos pelo tratamento dos dados dos testes laboratoriais realizados por Todd et al., 1992.			
Soluções	$\alpha_D = 0.005 \text{ m}$	$\alpha_D = 0.01 \text{ m}$	$\alpha_D = 0.03 \text{ m}$
	$\lambda \text{ (M.m)}^{-1}$	$\lambda \text{ (M.m)}^{-1}$	$\lambda \text{ (M.m)}^{-1}$
BSS0	23720	26100	42200
BSS1	5540	6235	9310
BSS2	1533	1760	2760
W1	829	931	1389

Este procedimento também foi usado para calcular a constante cinética através dos dados apresentados por Wat et. al., 1992. Neste experimento, foi realizado com um “sandpack” com permeabilidade $k=30 \text{ md}$ e porosidade $\phi=0.37$, onde foi injetado água do mar com concentração de sulfato $C_{\text{SO}_4}^0 = 3.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ e água de formação com concentração de Bário $C_{\text{Ba}}^0 = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$. A concentração

do íon bário foi medida no efluente. A concentração de bário ao atingir o regime permanente foi de $C_{Ba}(x=1)=3.5$ M. A tabela (8) mostra os resultados obtidos.

Tabela 8 - Resultados dos coeficientes cinéticos obtidos pelo tratamento dos dados dos testes laboratoriais realizados por Wat et al., 1992.			
Soluções	$\alpha_D = 0.005$ m	$\alpha_D = 0.01$ m	$\alpha_D = 0.03$ m
	λ (M.m) ⁻¹	λ (M.m) ⁻¹	λ (M.m) ⁻¹
Teste1	798	833	963

Estes resultados estão em concordância com os obtidos no teste realizado com a solução w1, feito por Todd et. al. (tabela 7). Isto era de se esperar, visto que no teste de Wat et al. foi utilizada a mesma composição para água do mar e de formação que a usada na solução w1.

Para compararmos os três experimentos de Lopes, Todd e Wat, os dados obtidos foram organizados na tabela (9). Os coeficientes cinéticos variam na faixa de 798 – 42.000 (M.m)⁻¹. Com exceção do teste BSS0, que apresenta valores mais altos, os valores obtidos para os demais testes são razoáveis e podem ser comparados aos valores apresentados por Lopes. Podemos verificar que os testes realizados com as soluções sintéticas próximas das concentrações encontradas na água do mar e de formação (Lopes, Todd “w1”, Wat) apresentam razões de concentração α bem próximas e os resultados obtidos para constante cinética possuem boa concordância.

Tabela 9 - Comparação dos valores da constante cinética obtida nos testes de precipitação em regime permanente		
Experimento	$\alpha = C_{Ba}^0 / C_{SO4}^0$	Valores de λ (M.m) ⁻¹
Lopes, 2002	0.0564	3951 - 3003
Todd et al., 1992		
w1	0.0593	829 – 1389
BSS0	1	23720 – 42200
BSS1	1	5540 – 9310
BSS2	1	1533 - 2760
Wat et al., 1992	0.0886	798 - 963

3.3. Determinação do coeficiente de dano de formação – Problema inverso 2

Se o coeficiente cinético é conhecido, a fórmula para o crescimento da impedância (C-7) nos permite determinar uma expressão para o coeficiente de dano de formação:

$$\beta = \frac{m d_{Ba}}{\phi \lambda c_{SO_4}^0 L c_{Ba}^0 M_w} \left(\int_0^1 C(X) Y(X) dX \right)^{-1} \quad (3.23)$$

O coeficiente β depende do coeficiente cinético λ que pode ser obtido através dos dados de concentração do íon efluente, como visto no ítem 3.2. O parâmetro m pode ser obtido através da medida da queda de pressão ao longo do plugue durante a injeção utilizando as fórmulas (xx) ou (xx).

$$m = \left(\frac{\Delta P}{\Delta P^0} - 1 \right) \frac{1}{T} \quad (3.24)$$

Também podemos escrever, de forma simplificada, m em função da queda de permeabilidade, como apresentado na equação (xx).

$$m = \left(\frac{k_f}{k_i} - 1 \right) \frac{1}{T} \quad (3.25)$$

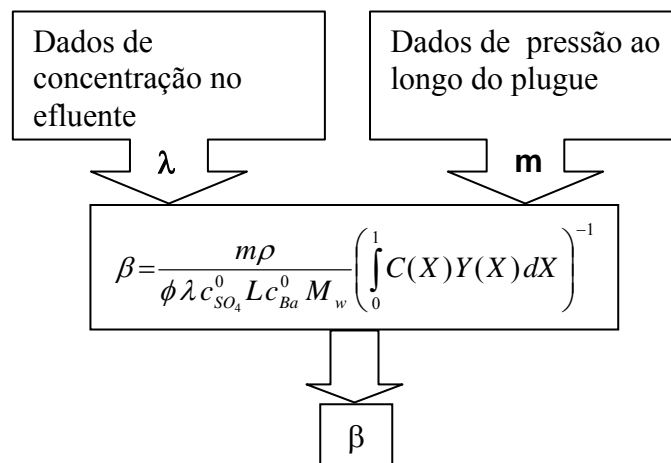


Figura 6 - Cálculo do coeficiente de dano de formação

Neste trabalho, usamos os dados do experimento de Todd et al., 1992, decrito no ítem 3.2., para calcularmos o coeficiente de dano de formação. Os resultados estão apresentados na tabela (10). Os valores obtidos para o coeficiente de dano de

formação variam no intervalo [304, 736]. Vale a pena mencionar que o coeficiente de dano de formação obtido em testes de injetividade varia de 200 a 2000.

Tabela 10 - Resultados dos coeficientes de dano de formação (β)			
Soluções	$\alpha_D = 0.005$ m	$\alpha_D = 0.01$ m	$\alpha_D = 0.03$ m
	β	β	β
BSS0	563.46	504.41	325.83
BSS1	487.71	419.99	304.25
BSS2	597.94	530.60	351.44
W1	671.32	609.18	424.31

4. Fluxo nas Proximidades do Poço Produtor

Um fluxo 3-D muito complexo ocorre nas proximidades do poço produtor. Juntamente com a heterogeneidade natural, vários mecanismos tais como fraturamento e invasão de filtrado durante a perfuração, canais de alta permeabilidade que aparecem após estimulação, barreiras de baixa permeabilidade entre outros fatores resultam em um fluxo multidimensional não uniforme próximo ao poço. Desta forma a velocidade vertical pode ser alta nesta região, conseqüentemente, a difusão também é alta. Este fenômeno intensifica a mistura das águas injetada e de formação nas vizinhanças do poço produtor.

A constatação acima dá suporte a hipótese de mistura completa das águas injeta e de formação dentro de um raio de contorno R_c nas vizinhanças do poço produtor.

A figura (7) mostra o esquema do fluxo de óleo e água ao redor do poço produtor com precipitação de sulfato de bário.

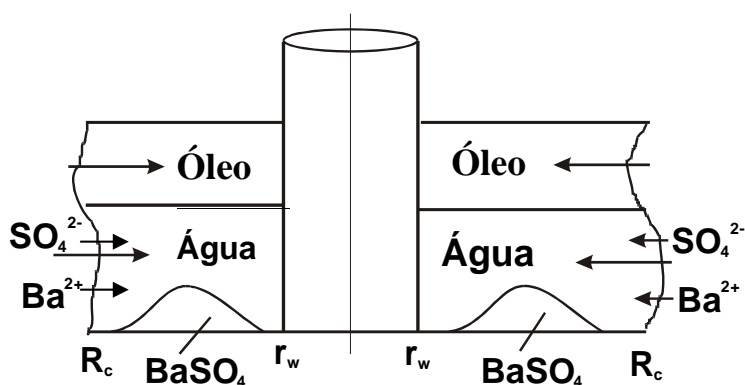


Figura 7 - Esquema de produção simultânea de água de formação e do mar nas proximidades do poço produtor

O tempo de referência do fluxo de uma partícula do raio de contorno $R_c=10$ m até o raio do poço $r_w=0.1$ m é de 10^5 s (dia). O tempo de referência da variação de concentração dos íons de bário e sulfato que chegam ao contorno R_c devido ao deslocamento da água de formação pela água injetada é da ordem de meses. Desta forma é razoável assumir um regime permanente para as concentrações, no raio de contorno. Se as concentrações no contorno são independentes do tempo, também

podemos adotar o regime permanente para a distribuição de concentrações dentro do raio de contorno R_c .

Em outras palavras, o tempo de referência do fluxo de uma partícula do raio de contorno até o poço é insignificante comparado com o tempo de variação da razão água-óleo. De modo que podemos assumir o estado estacionário para o fluxo de água e óleo nas proximidades do poço produtor.

As considerações do modelo físico-matemático para precipitação de sulfato de bário nas proximidades do poço produtor são:

- Reservatório homogêneo
- fluxo 2-D axi-simétrico
- distribuição de concentração em regime permanente
- água e óleo incompressíveis
- razão óleo-água constante na região do fluxo

O sistema de equações governantes para fluxo radial reativo consiste nas equações de conservação da massa para os íons de bário e sulfato, levando em consideração os efeitos dispersivos e a cinética de reação (E-4), (E-4), do balanço de massa para o sulfato de bário precipitado (E-6) e da lei de Darcy modificada, para incorporar o dano de formação produzido pelo precipitante (G-1),(G-2).

O sistema de equações governantes para fluxo linear foi apresentado no item 3.1. Este sistema foi reescrito em coordenadas radiais e o regime permanente para o bário e o sulfato foi assumido.

$$\begin{cases} s \frac{dC}{d\rho} = \varepsilon_D \frac{d^2C}{d\rho^2} - \varepsilon_k CY_\alpha \\ s \frac{dY_\alpha}{d\rho} = \varepsilon_D \frac{d^2Y_\alpha}{d\rho^2} - \varepsilon_k CY_\alpha \end{cases} \quad (3.26)$$

Na forma adimensional, as equações para o balanço de massa dos dois íons (3.26) contém dois parâmetros adimensionais: um parâmetro relacionado com a cinética de reação ε_k e o outro relacionado com a difusão ε_D , que é o inverso do número de Peclet.

$$\varepsilon_D = \frac{\alpha_D}{R_c}; \quad \varepsilon_k = R_c \lambda C_{Ba}^o \quad (3.27)$$

A condição de contorno em (3.28) contém a razão α entre as concentrações dos íons de bário e de sulfato no contorno.

$$\rho = 1: \quad C = 1 \quad , \quad Y_\alpha = \frac{1}{\alpha} \quad (3.28)$$

A condição de contorno no poço corresponde à ausência de fluxo difusivo:

$$\rho = \frac{r_w}{R_c}: \quad \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial Y_\alpha}{\partial \rho} = 0 \quad (3.29)$$

A diferença entre as concentrações adimensionais de bário e de sulfato é constante; ela não varia com o raio. Esta diferença é constante porque o mesmo número de moles de sulfato e de bário é consumido durante a reação química.

O fato da diferença de concentração ser constante, permite reduzir o sistema de duas equações (3.26) em uma equação diferencial ordinária EDO (3.30).

$$\varepsilon_c \frac{d^2 C}{d\rho^2} - s \frac{dC}{d\rho} - \varepsilon_k C \left(C - 1 + \frac{1}{\alpha} \right) = 0 \quad (3.30)$$

A equação diferencial ordinária de segunda ordem (3.30) descreve a distribuição da concentração adimensional de bário. A distribuição e a dinâmica do sulfato de bário precipitado $S(\rho, T)$ é explicitamente expresso via a solução da equação (D-10).

$$S(\rho, T) = \frac{\varepsilon_k}{2\rho} \frac{f}{s} C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho) \cdot T \quad (3.31)$$

4.1. Solução analítica

Em muitos casos a concentração molar de sulfato na água do mar injetada excede em algumas ordens de grandeza a concentração molar de bário na água de formação. Neste caso temos que a razão de concentração $\alpha = C_{Ba}^o / C_{So_4}^o$ é muito pequena. A concentração adimensional $C(\rho)$ varia de zero a um. Então podemos escrever a inequação $\alpha \ll 1$: $C - 1 \ll 1/\alpha$. Isto nos permite efetuar uma simplificação, desprezando o termo $C - 1$ no parêntesis lado direito da equação (E-8). A equação

linearizada (F-1) com as condições de contorno (D-12) e (D-13) permite calcular uma solução analítica (3.33),(3.34).

$$\varepsilon_c \frac{d^2 C}{d\rho^2} - s \frac{dC}{d\rho} - \frac{\varepsilon_k}{\alpha} C = 0 \quad (3.32)$$

$$C(\rho) = \left[\frac{-\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1}}{\Gamma_1 e^{\Gamma_2 - \Gamma_1 + \Gamma_1 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1}} \right] e^{\Gamma_1 \rho} + \left[\frac{-\Gamma_1 e^{\Gamma_1 \left(\frac{r_w}{R_c} - 1 \right)}}{\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_1 e^{\Gamma_2 + \Gamma_1 \left(\frac{r_w}{R_c} - 1 \right)}} \right] e^{\Gamma_2 \rho} \quad (3.33)$$

$$\Gamma_1 = \frac{s}{2\varepsilon_D} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{s^2 \alpha + 4\varepsilon_D \varepsilon_k}{\varepsilon_D^2 \alpha}}, \quad (3.34)$$

$$\Gamma_2 = \frac{s}{2\varepsilon_D} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{s^2 \alpha + 4\varepsilon_D \varepsilon_k}{\varepsilon_D^2 \alpha}}$$

Esta solução descreve da distribuição da concentração adimensional do íon bário $C(\rho)$. Como a diferença de concentração adimensional é constante ao longo do raio, podemos derivar uma expressão para concentração adimensional do íon sulfato $Y_\alpha(\rho)$ (xx).

$$Y_\alpha(\rho) = \left[\frac{-\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1}}{\Gamma_1 e^{\Gamma_2 - \Gamma_1 + \Gamma_1 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1}} \right] e^{\Gamma_1 \rho} + \left[\frac{-\Gamma_1 e^{\Gamma_1 \left(\frac{r_w}{R_c} - 1 \right)}}{\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_1 e^{\Gamma_2 + \Gamma_1 \left(\frac{r_w}{R_c} - 1 \right)}} \right] e^{\Gamma_2 \rho} - 1 + \frac{1}{\alpha} \quad (3.35)$$

Uma expressão para a distribuição de concentração adimensional do sulfato de bário precipitado (3.36) pode ser calculada a partir de (3.34) e (3.35) através da integração de (D-10).

$$S(\rho, T) = \frac{\varepsilon_k}{2\rho} \frac{f}{s} (c_1^2 e^{2(\Gamma_1 \rho)} + 2c_1 c_2 e^{\rho(\Gamma_1 + \Gamma_2)} + c_2^2 e^{2(\Gamma_2 \rho)} + c_1 e^{(\Gamma_1 \rho)} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) + c_2 e^{(\Gamma_2 \rho)} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)) T \quad (3.36)$$

Para avaliar a acurácia da solução (F-10) foi plotado na figura (8) o perfil da concentração de bário da solução numérica da equação (B-8) e da solução analítica (F-10). Os dados de entrada estão presentes na figura (8). As curvas apresentam um ajuste excelente, mostrando que a solução analítica pode ser usada com boa aproximação.

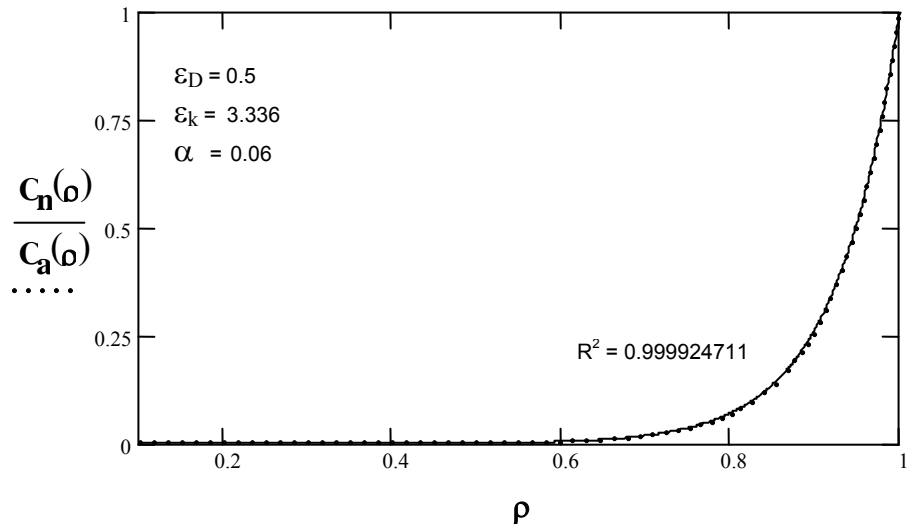


Figura 8 - Comparação entre a solução numérica (C_n) e solução analítica (C_a).

4.2. Fator de Skin

Para tratarmos o impacto da precipitação de sulfato de bário nas vizinhanças do poço produtor, vamos considerar um poço com uma zona de dano, em sua vizinhança, chamada zona alterada. Na zona alterada consideramos que a permeabilidade k_s é afetada pela deposição de sulfato de bário, sendo portanto uma função de σ :

$$k_s = k_0 \cdot k(\sigma) \quad (4.1)$$

Onde k_0 é a permeabilidade original da formação e $k(\sigma)$ é a função de dano de formação, dada pela forma hiperbólica:

$$k(\sigma) = \frac{1}{1 + \beta\sigma} \quad (4.2)$$

A queda de pressão entre o poço e o raio de drenagem é a soma da queda de pressão na zona alterada com a queda de pressão da zona não afetada pela precipitação de BaSO₄.

$$P_{R_e} - P_{r_w} = P_{R_c} - P_{r_w} + (P_{R_e} - P_{R_c}) \quad (4.3)$$

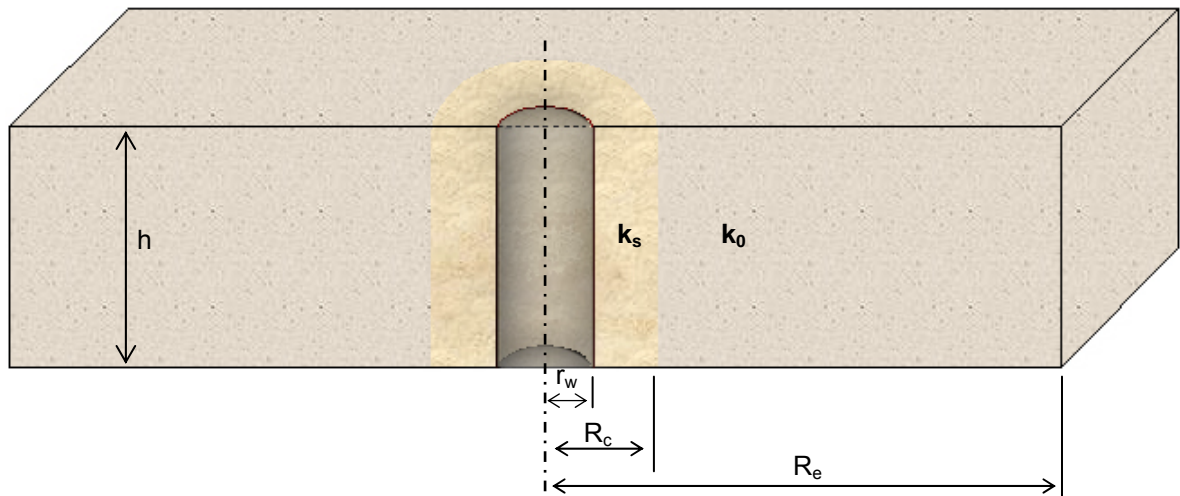


Figura 9 - Modelo esquemático da precipitação nas vizinhanças do poço

Ao aplicarmos a expressão para o gradiente de pressão obtida de (xx) temos que:

$$\Delta P = \int_{r_w}^{R_c} \frac{\partial P}{\partial r} dr + \int_{R_c}^{R_e} \frac{\partial P}{\partial r} dr = \left[\frac{Q}{2\pi h k_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_0} \right)^{-1} \cdot \int_{r_w}^{R_c} \frac{1 + \beta\sigma}{r} dr \right] + \left[\frac{Q}{2\pi h k_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_0} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{R_e}{R_c} \right] \quad (4.4)$$

A expressão final para ΔP após a adimensionalização da coordenada radial é apresentada em (4.5). A equação (4.5) nos mostra que a queda de pressão total ΔP é a queda de pressão resultante do fluxo radial ideal, sem a presença de dano, mais queda de pressão devido à zona danificada.

$$\Delta P = \frac{Q}{2\pi hk_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_0} \right)^{-1} \cdot \left(\ln \frac{R_e}{r_w} + s_a \right) \quad (4.5)$$

onde s_a é o fator de skin devido à precipitação de sulfato de bário dado por:

$$s_a = \frac{\beta \lambda R_c C_{Ba}^0}{2} \frac{M_w}{d_{Ba}} \frac{f}{s} T \int_{\frac{r_w}{R_c}}^1 \frac{C(\rho) Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho \quad (4.6)$$

4.3. Índice de Produtividade

O queda do índice de produtividade pode ser expresso através da função impedância (G-10).

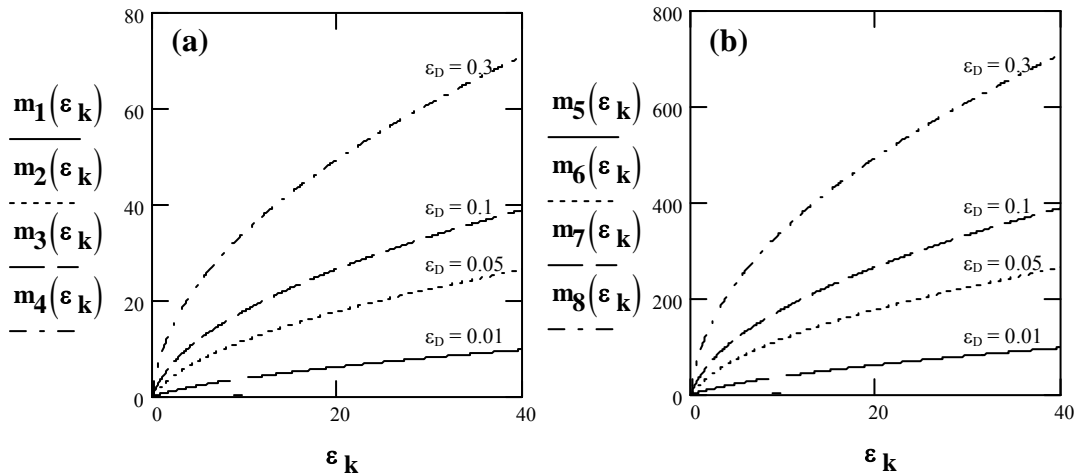
$$J(T) = \frac{IP^0}{IP} = 1 + mT \quad (4.7)$$

A inclinação da impedância m determina o decréscimo relativo do índice de produtividade.

As fórmulas explícitas para as concentrações dos íons (F-10), (F-11) e a fórmula para a inclinação da impedância (G-10) nos permite investigar os efeitos da cinética de reação e da difusão no índice produtividade do poço.

A figura (10) apresenta a dependência da inclinação da impedância m com o parâmetro cinético ε_k (E-2) para quatro valores do parâmetro difusivo ε_D (E-2).

Quanto maior o parâmetro cinético maior é a inclinação da impedância m , porque maior será a deposição de sulfato de bário nas vizinhanças do poço, causando mais impacto no índice de produtividade. Quanto maior o parâmetro difusivo, mais intensa será a mistura e conseqüentemente favorecendo uma maior deposição.



(a) Inclinação da impedância m versus parâmetro cinético (ϵ_k) para $\beta=100$
 (b) Inclinação da impedância m versus parâmetro cinético (ϵ_k) para $\beta=1000$
 Variantes: $\epsilon_D = 0.01, 0.05, 0.1, 0.3$

Figura 10 - Efeito do parâmetro cinético (ϵ_k) na inclinação da impedância m

A inclinação da impedância é proporcional ao coeficiente de dano de formação β (G-10). Se aumentarmos β dez vezes resulta em um aumento de dez vezes na inclinação da impedância m como mostra a Figura 10a,b.

A figura (11) mostra o efeito do coeficiente cinético λ no índice de produtividade. A redução do índice de produtividade IP é maior para altos valores de coeficiente cinético.

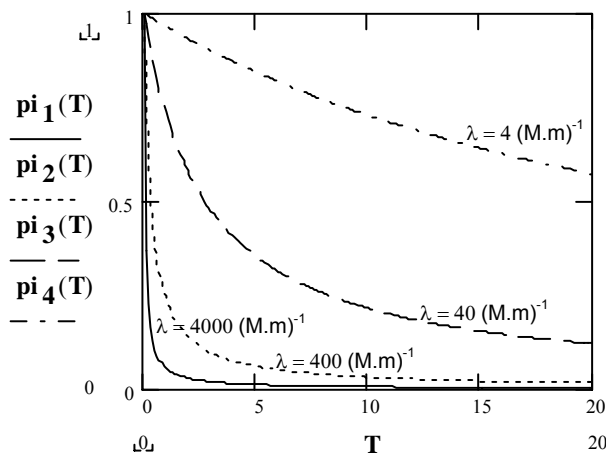


Figura 11 - Dinâmica da queda do índice de produtividade para vários valores de coeficiente cinético λ

5. Caracterização do Dano de Formação Devido à Incrustação

Muitos poços produtores de campos offshore são afetados pela incrustação de sulfato de bário. Esta precipitação nas vizinhanças do poço produz um declínio no índice de produtividade IP. Podemos obter o parâmetro m que mede a inclinação da impedância (G-10), que é o inverso do índice de produtividade relativo (IP/IP^0), pelo ajuste dos dados do histórico de produção do poço em uma reta, conforme visto na figura (12). No exemplo da figura (12) os dados de acompanhamento do IP, num intervalo de 26 meses a partir do início da produção de água do mar, de um poço com incrustação foram plotados contra o tempo adimensional(D-8). Foi feito um ajuste linear e o valor de m obtido foi de 0.00214.

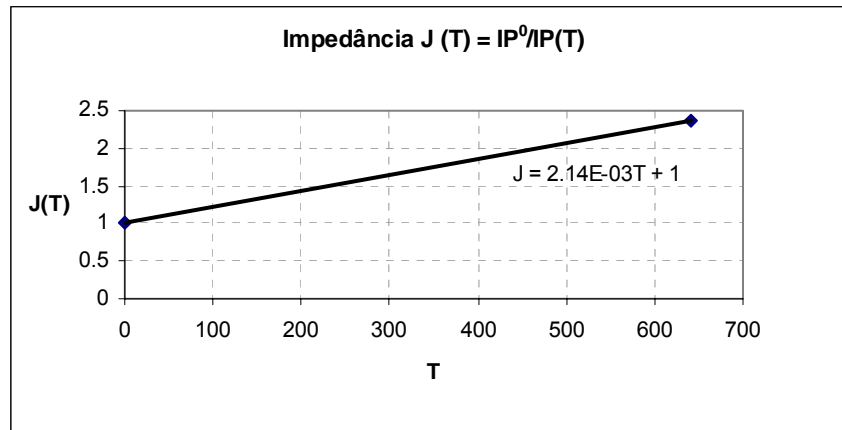


Figura 12 - Caracterização do índice de produtividade através da impedância

De posse do valor da inclinação da impedância m podemos usar a equação (G-10) para calcular o valor do coeficiente cinético (λ).

$$\lambda = \frac{2 \ln \frac{R_e}{r_w} s d_{Ba} m}{\beta R_c C_{Ba}^0 M_w f} \left(\int_{\frac{r_w}{R_c}}^1 \frac{C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho \right)^{-1} \quad (5.1)$$

Os dados do poço, características do reservatório e as concentrações dos íons nas águas de formação e injetada estão apresentados na tabela (11)

Tabela 11 - Dados do poço	
Concentração de Ba ²⁺ na água de formação	229mg/L
Concentração de SO ₄ ²⁻ na água injetada	2834mg/L
Espessura Porosa Efetiva	10m
K	1675mD
ϕ	30.0 %
Raio do Contorno R _c	10.00m
Raio do Poço r _w	0.12m
Vazão média	750m ³ /d

O valor obtido para o coeficiente cinético foi $\lambda = 621 \text{ (M.m)}^{-1}$. O valor do coeficiente de dano de formação utilizado neste cálculo foi $\beta=500$, e o coeficiente de dispersão foi de 0.3 m.

Neste caso podemos usar a solução assintótica ($\alpha \ll 1$) para calcular a distribuição das concentrações $C(\rho)$ e $Y_{\alpha}(\rho)$ de forma que podemos resolver a integral, do lado direito da equação (5.1) analiticamente, e obter o valor de λ .

A figura (13) nos mostra o declínio do IP do poço, calculado com o coeficiente cinético (λ) obtido a partir do histórico de produção do poço. Os dados de BSW e % de água do mar também podem ser vistos na figura (13), mostrando que com a chegada da água do mar e conseqüente aumento de BSW se inicia o problema de incrustação de sulfato de bário. O tempo, em meses, na figura (13) é contado a partir da chegada da água do mar no poço produtor.

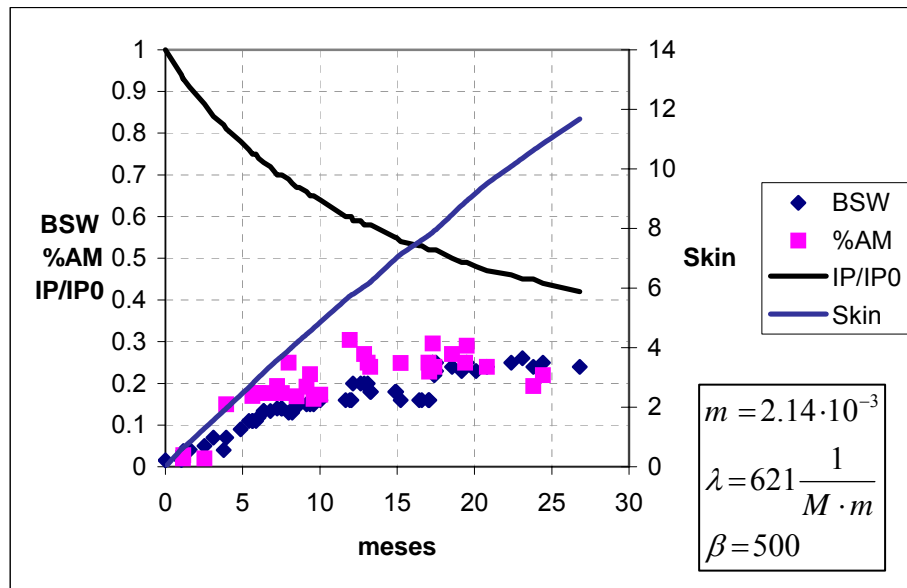


Figura 13 - Declínio do índice de produtividade

Tendo caracterizado o comportamento do índice de produtividade, podemos prever o declínio da produtividade do poço com o tempo. A figura (14) nos mostra a previsão da queda do IP em um intervalo de 4 anos. Observa-se que em quatro anos o IP cai para quase 1/4 do seu valor inicial.

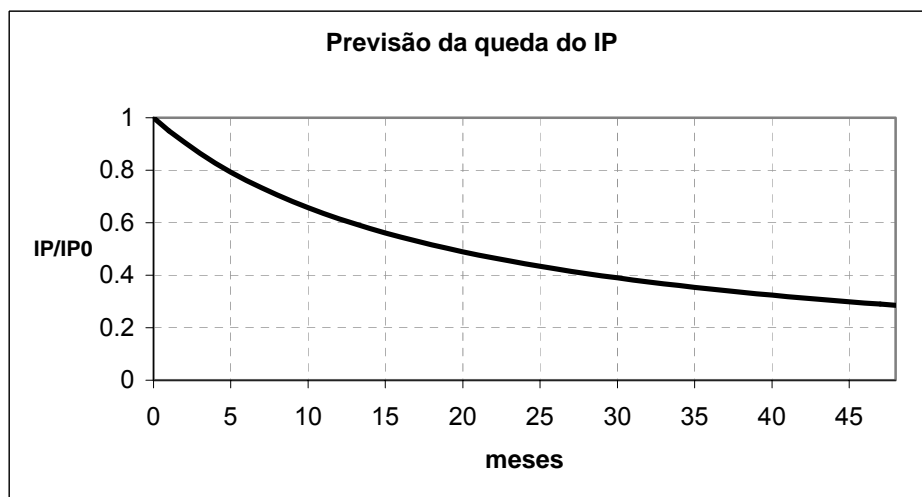


Figura 14 - Previsão do declínio do índice de produtividade com o tempo

6. Ajuste do histórico de concentração do íon Ba^{2+} na água produzida

A figura (15) exibe o histórico da produção do íon Ba^{2+} na água produzida em função da porcentagem de água do mar.

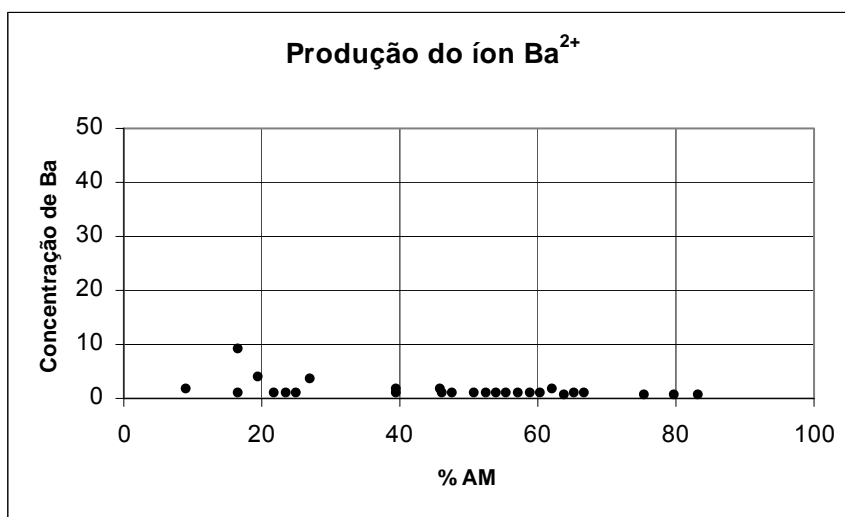


Figura 15 - Perfil da produção do íon Ba^{2+} de um poço típico

Com a concentração de bário na água produzida e conhecendo as concentração do íon Ba^{2+} na água de formação e de SO_4^{2-} na água do mar podemos utilizar a solução analítica para o perfil de concentração e traçar o perfil de concentração de bário variando o valor do coeficiente cinético para encontrar o perfil de concentração que melhor se ajusta ao histórico de produção.

Foi feito um ajuste de histórico para o poço x, apresentado por Daher, 2003, com as seguintes características apresentadas na tabela 12:

Tabela 12 - Dados para ajuste de Histórico

Água de formação	
Concentração de Ba^{2+}	46 mg/L
Água injetada	
Concentração de SO_4^{2-}	2990 mg/L
Poço produtor	

Vazão	500 m ³ /d
Diâmetro externo do revestimento	9 5/8"
Diâmetro da tela	6,25"
Permeabilidade do Gravel-Pack	600 D
Porosidade do Gravel-Pack	40%
Reservatório	
Porosidade	30%
Permeabilidade	2 D

Neste poço, foi verificado que a precipitação ocorre no Gravel-Pack. Isto foi verificado pela simulação numérica realizada por Daher, 2003, onde ele faz um refinamento local para representar o gravel. Da mesma forma vamos assumir que a precipitação ocorre no Gravel-Pack.

A figura (16) mostra o modelo esquemático do poço produtor com o gravel-pack e a tela.

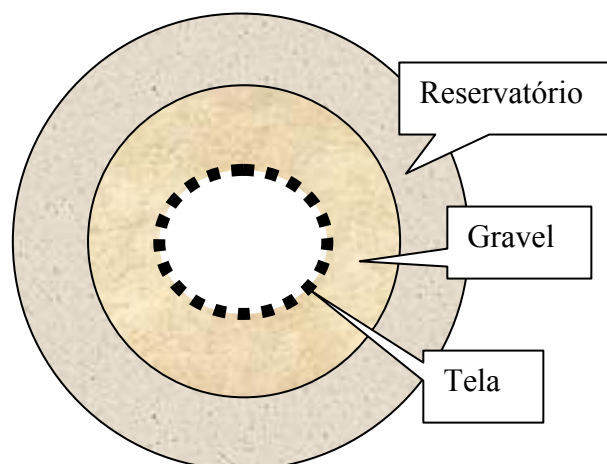


Figura 16 - Esquema do poço produtor

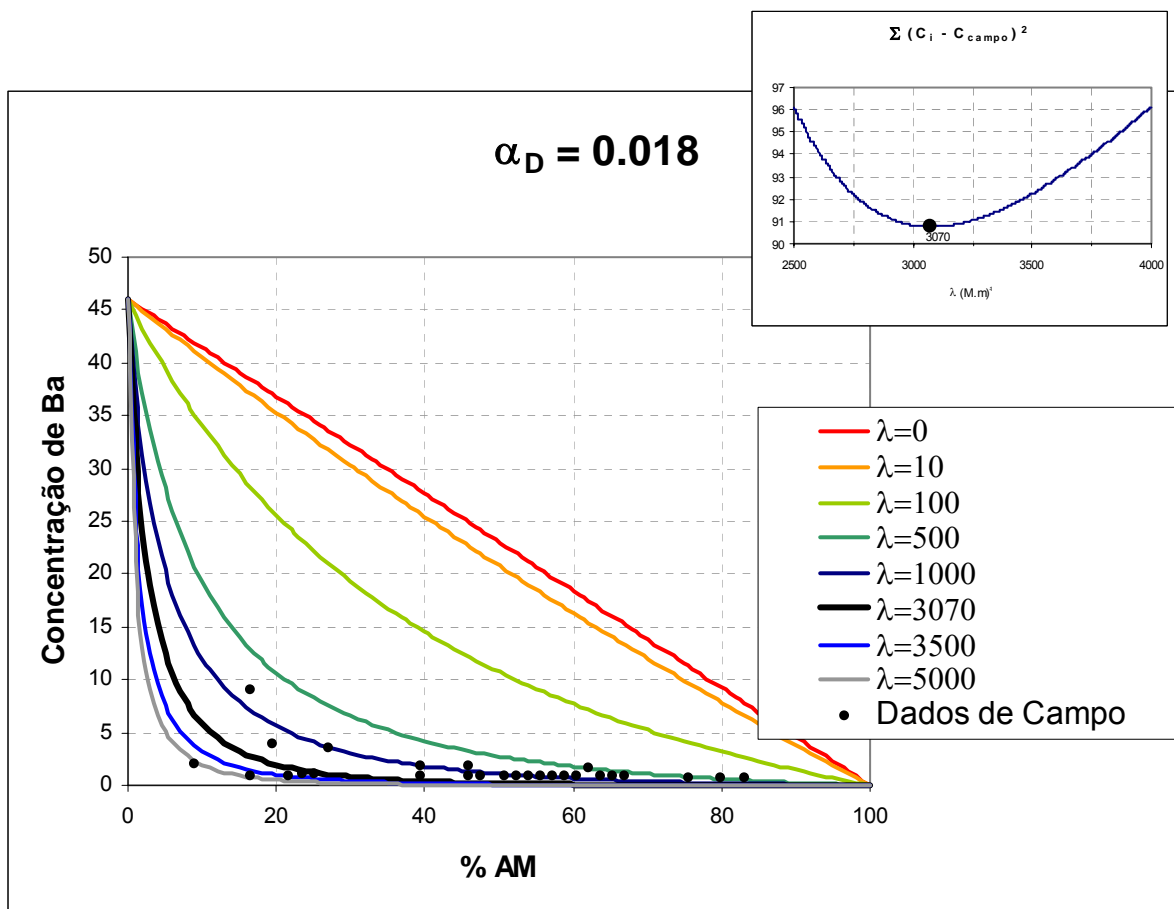


Figura 17 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.018m

A figura (17) nos mostra o ajuste de histórico de produção de Ba. Verificamos que o perfil de concentração que melhor se ajusta ao histórico é a curva com coeficiente cinético $\lambda = 3070 (M.m)^{-1}$. Estas curvas foram obtidas para o valor do coeficiente de dispersão $\alpha_D = 0.018 m$. Foram feitos outros ajustes conforme pode ser visto na figura (18a,b,c). O coeficiente de dispersão depende do meio poroso e tem grande influencia na taxa de precipitação. Quanto maior o coeficiente de dispersão maior será a intensidade de mistura e conseqüentemente maior será a taxa de precipitação. A figura (19) mostra a correlação entre o coeficiente cinético e o coeficiente de dispersão calculados neste exemplo.

Os valores de coeficientes cinéticos obtidos variando o coeficiente de dispersão foram 45, 863, 3070, 6670 $(M.m)^{-1}$. O valor obtido por Lopes, 2002, em laboratório foi $\lambda = 3951 (M.m)^{-1}$ com o coeficiente de dispersão medido no plugue $\alpha_D = 0.018m$.

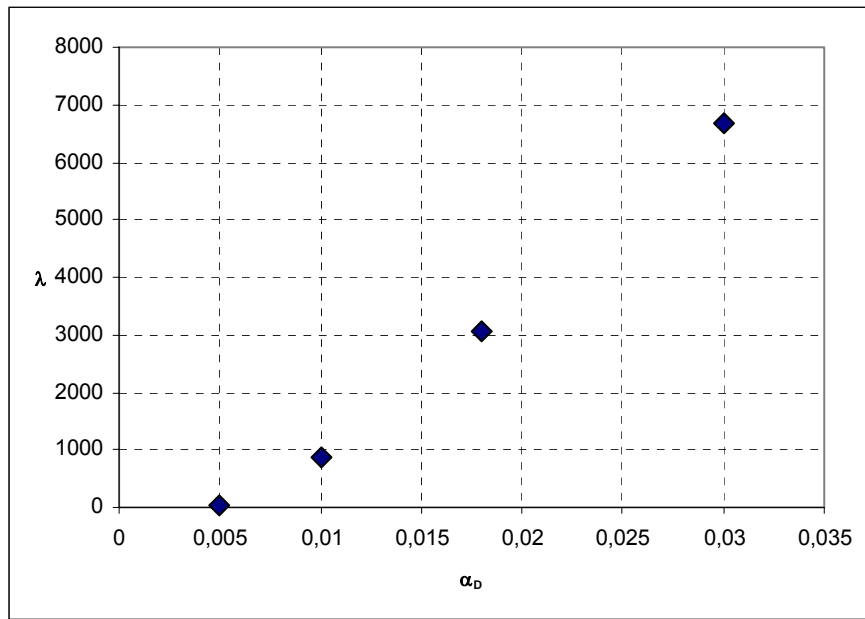


Figura 18 - Correlação entre o coeficiente cinético e o coeficiente de dispersão

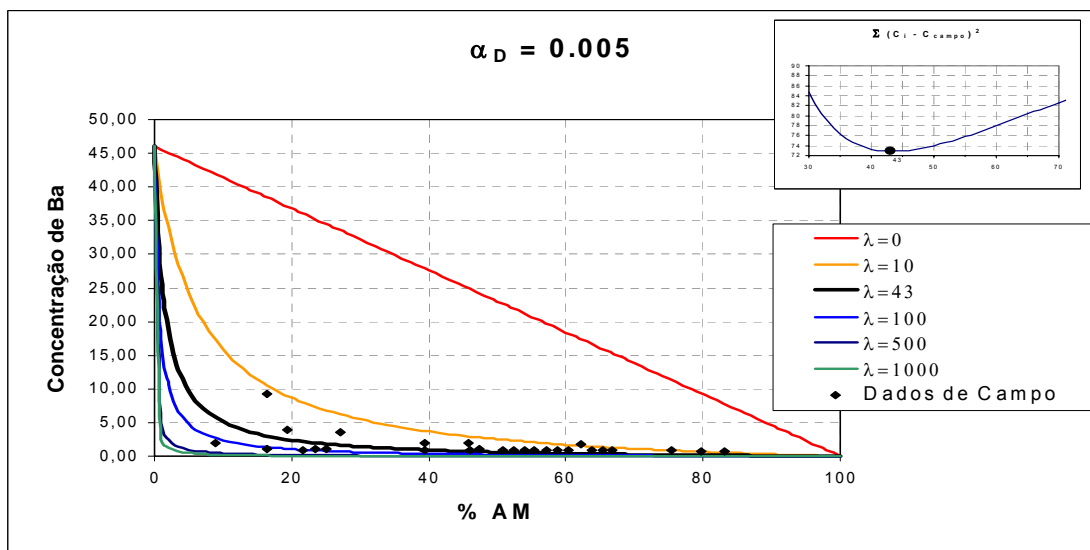


Figura 19 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.005m

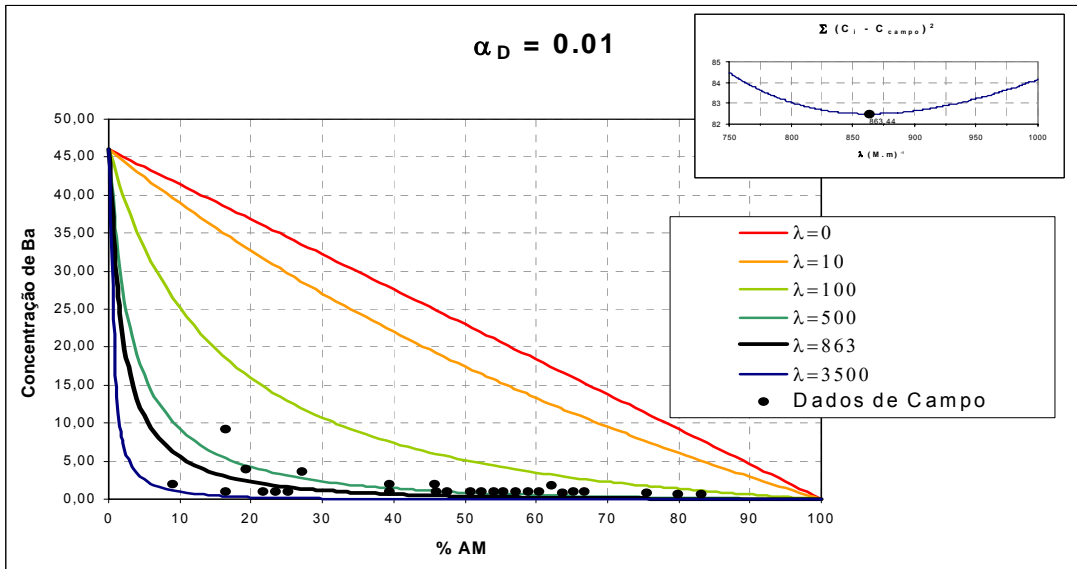


Figura 20 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.01m

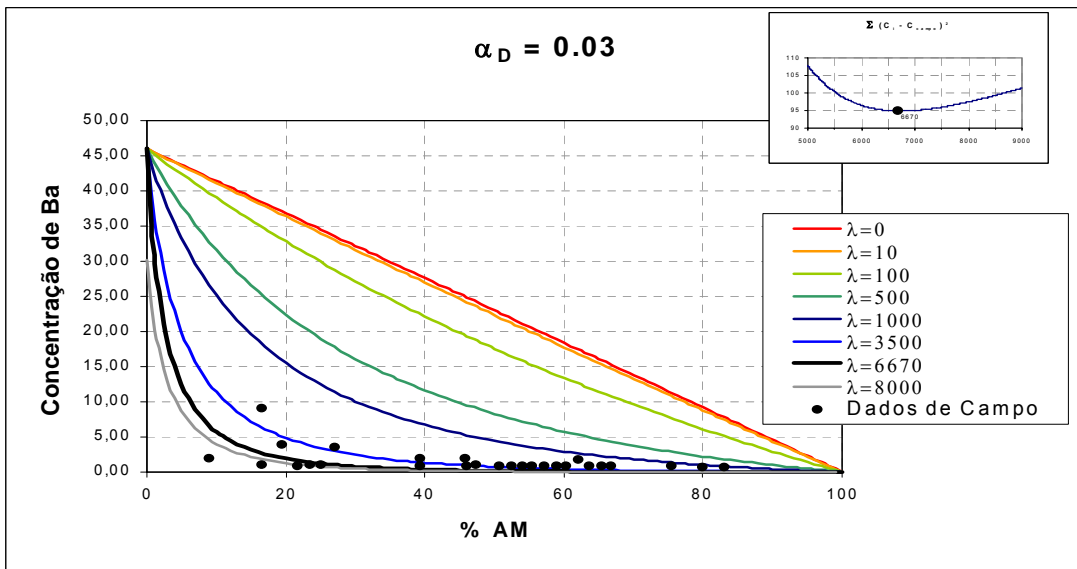


Figura 21 - Ajuste de Histórico de produção de Ba para coeficiente de dispersão 0.03m

7. Conclusões

Uma nova metodologia para determinação do coeficiente cinético e do coeficiente de dano de formação através dos dados laboratoriais foi desenvolvida neste trabalho.

O método determina o coeficiente cinético através da medida da concentração do íon Ba^{2+} no efluente; o coeficiente de dano de formação é determinado através da medição da queda de pressão ao longo do plugue.

Foram tratados os dados de laboratório do Cenpes/Petrobras e Herriot-Watt University, UK, esses dados foram usados para previsão da queda do índice de produtividade de um campo de petróleo. Os valores obtidos possuem boa concordância com os dados laboratoriais. A tabela (13) traz um resumo dos valores do coeficiente cinético obtidos.

Os resultados se ajustam ao histórico de produção.

A previsão do comportamento do poço e o ajuste do histórico validam o método proposto.

Tabela 13 - Comparação dos valores obtidos para o coeficiente cinético

Experimentos laboratoriais	Valores de λ (M.m)⁻¹
Lopes, 2002	3951 - 3003
Todd et al., 1992	
w1	829 - 1389
BSS0	23720 - 42200
BSS1	5540 - 9310
BSS2	1533 - 2760
Wat et al., 1992	798 - 963
Dados de campo	Valores de λ (M.m)⁻¹
Histórico de IP	621
Histórico da produção de Ba	45 - 6670

8. Novidades Científicas

- Neste trabalho foi desenvolvida uma solução analítica para o caso linear permanente;
- Tratamento dos dados da tese do Lopes, 2002, utilizando a solução analítica para determinação da constante reacional;
- Solução analítica para o caso radial;
- Derivação de fórmulas para o índice de produtividade e skin para poços com incrustação. Constatação da proporcionalidade entre a impedância e o tempo ($J = 1 + mT$);
- Método de determinação dos coeficiente λ e β através de testes laboratoriais e histórico de produção.

9. Recomendações Futuras

- Desenvolver um modelo matemático para co-precipitação de sulfato de bário e estrôncio.
- Incluir o efeito da variação da saturação no modelo matemático radial.
- Desenvolver um modelo 3D para fluxo nas proximidades do poço produtor.
- Desenvolver uma metodologia para estimar o coeficiente de dispersão para tratamento dos dados de campo.
- Desenvolver uma metodologia para determinar o raio de contorno R_c , onde se estabelece o regime permanente.

10. Referências Bibliográficas.

ALLAGA, D.A., WU, G., SHARMA, M.M, LAKE, L.W., 1992. Barium and Calcium Sulphate Precipitation and Migration Inside Sandpacks, SPE 19765, presented at the SPE Formation Evaluation, March 1992.

ARAQUE-MARTINEZ, A. and LAKE, L.W., 1999, A Simplified Approach to Geochemical Modelling and Its Effect on Well Impairment, SPE paper 56678 presented at 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, TX, 3-6 October.

BAARD KAASA, 1998, Prediction of pH, mineral precipitation and multiphase equilibria during oil recovery, D.Sc. Thesis, Inorganic Chemistry Institute – Norges Teknisk-Naturvitenskapelige University – Norway.

BEDRIKOVETSKY, P. G., 1994. Mathematical Theory of Oil and Gas Recovery, Kluwer Academic Publishers, London/Boston.

BEDRIKOVETSKY, P. G., 1999. Advanced Waterflooding, Kluwer Academic Publishers, London/Boston.

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 presented at the SPE 4th International Symposium on Oilfield Scaling held in Aberdeen, UK, 30-31 January.

BEDRIKOVETSKY, P.G., LOPES JR, R.P., ROSÁRIO, F.F., BEZERRA, M.C.M. and LIMA, E.A., 2003, Oilfield Scaling – Part I: Mathematical and Laboratory Modelling, SPE paper 81127 presented at the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in 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. and LIMA, E.A., 2003, Oilfield Scaling – Part II: Productivity Index Theory, SPE paper 81128 presented at the SPE Latin

American and Caribbean Petroleum Engineering Conference held in Port-of-Spain, Trinidad, West Indies, 27-30 April.

BERTERO, L., CHIERICI, G.L., GOTTARDI, G., MESINI, E. and MORMINO, G., 1986, Chemical Equilibrium Models: Their Use in Simulating the Injection of Incompatible Waters, SPE paper 14126 presented at the SPE International Meeting on Petroleum Engineering held in Beijing, China 17-20 March.

BEZERRA, M.C.M., KHALIL, C.N. and ROSÁRIO, F.F., 1990, Barium and Strontium Sulphate Scale Formation due to Incompatible Water in the Namorado Field, Campos Basin, Brazil, SPE paper 21109 presented at the SPE Latin American Petroleum Engineering Conference held in Rio de Janeiro, 14-19 October.

BEZERRA, M.C.M., ROSÁRIO, F.F. and ROCHA, A.A., 2003, Scale Prediction and Remediation for Deep Water Fields, SPE paper 80403 presented at the SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, 29-30 January.

BOURNE, H.M., BOOTH, S.L. and BRUNGER, A., 1999, Combining Innovative Technologies to Maximize Scale Squeeze Cost Reduction, SPE paper 50718 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Texas, 16-19 February.

DAHER, J. S., Avaliação de Incrustação de Sais Inorgânicos em um Reservatório Turbidítico, Tese de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – Lenep/UENF, Macaé, RJ, Brasil.

DAKE, L.P., 1978, Fundamental of Reservoir Engineering, Elsevier Scientific Publishing Company.

FOGLER S., 1998. Chemical Reactions Engineering, Prentice Hall.

JORDAN, M.M., SORBIE, K.S., GRAHAM, G.M., TAYLOR, K., HOURSTON, K.E. and HENNESSEY, S., 1996, The Correct Selection and Application Methods for Adsorption and Precipitation Scale Inhibitors for Squeeze Treatments in North Sea oilfields, SPE paper 31125 presented at the SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, LA, 14-15 February.

JORDAN, M.M., EDGERTON, M.C., COLE-HAMILTON, J. and MACKIN, K., 1998, The Application of Novel Wax Diverter Technology to Allow Successful Scale Inhibitor Squeeze Treatment into a Sub Sea Horizontal Well, North Sea Basin, SPE paper 49196 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, 27-30 September.

JORDAN, M.M., SJURAETHER, K. COLLINS, I.R., FEASEY, N.D. and EMMONS, D., 2001, Life Cycle Management of Scale Control within Subsea Fields and its Impact on Flow Assurance Gulf of Mexico and the North Sea Basin, SPE paper 71557 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, 30 September-3 October.

LAKE, L.W., 1989, Enhanced Oil Recovery, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY 07632.

- LOPES JR, R.P., 2002, Cinética de Precipitação de Sulfato de Bário em Meio Poroso: Modelagem Matemática e Laboratorial, Tese de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – Lenep/UENF, Macaé, RJ, Brasil.
- MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 1998, Modelling Scale Inhibitor Squeeze Treatments in High Crossflow Horizontal Wells, SPE paper 50428 presented at the SPE International Conference on Horizontal Well Technology held in Calgary, Alberta, Canada, 1-4 November.
- MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 1999, An Evaluation of Simulation Techniques for Modelling Squeeze Treatments, SPE paper 56775 presented at 1999 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, TX, 3-6 October.
- MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 2000, Brine Mixing in Waterflooded Reservoirs and the Implications for Scale Prevention, SPE paper 60193 presented at the SPE 2nd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 26-27 January.
- MACKAY, E.J., 2002, Modelling of In-situ *Scale* Deposition: the Impact of Reservoir and Well Geometries and Kinetic Reaction Rates, SPE paper 74683 presented at the SPE 4th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 30-31 January.
- MACKAY, E. J., JORDAN, M. M. AND TORABI, F., 2003: "Predicting Brine Mixing Deep Within the Reservoir, and the Impact on Scale Control in Marginal and Deepwater Developments", SPE 85104, SPE Prod. & Facilities, 18 (3) (2003), 210-220.
- MARQUES, L.C.C., PEREIRA, A.Z.I., MEIRELLES, R.O. and 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 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, 30-31 January.
- MASTIN, E., URBANCZYK, C., HURTEVENT, C., FALLA, M., CAIE, D. and MAGUÉREZ, M., 2003, A Barium Sulphate Scaling Post Analysis on Dunbar, SPE paper 82226 presented at the SPE European Formation Damage Conference held in The Hague, The Netherlands 13-14 May.
- MENZIES, N.A., MACKAY, E.J. and SORBIE, K.S., 1999, Modelling of Gel Diverter Placement in Horizontal Wells, SPE paper 56742 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas 3-6 October.
- MORIZOT, A.P. and NEVILLE, A., 2000, A Novel Approach for Monitoring of CaCO₃ and BaSO₄ Scale Formation, SPE paper 60189 presented at the 2nd International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, 26-27 January.

- NANCOLLAS, G.H. and LIU, S.T., 1975, Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulphate, SPE paper 5300 presented at 1975 SPE/AIME Oilfield Chemistry Symposium, Dallas, 16-17 January.
- NICOLAEVSKIJ, V.N., 1990. Mechanics of Porous and Fractured Media, World Scientific Publishing Co.
- PAULO, J., MACKAY, E.J., MENZIES, N and POYNTON, N., 2001, Implications of Brine Mixing in the Reservoir for Scale Management in the Alba Field, SPE paper 68310 presented at the SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Scotland, 30-31 January.
- PHILLIPS, O. M., 1991, Flow and Reaction in Permeable Rocks, Cambridge University press, Cambridge
- POGGESI, G. HURTEVENT, C. and BRAZY, J.L., 2001, Scale Inhibitor Injection via the Gas Lift System in High Temperature Block 3 Fields in Angola, SPE paper 68301 presented at the SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scaling held in Aberdeen, UK, 30-31 January.
- PERKINS, T.K. and JOHNSTON, O.C., 1962, A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media, SPE paper 480.
- ROCHA, A.A., FONTOURA, S.A.B., ROSÁRIO, F.F. and BEZERRA, M.C.M., 2001, Numerical Modelling of Salt Precipitation during Produced Water Reinjection, SPE paper 68336 presented at the SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Scotland, 30-31 January.
- ROSÁRIO, F.F. and BEZERRA, M.C.M., 2001, Scale Potential of a Deep Water Field – Water Characterization and Scaling Assessment, SPE paper 68332 presented at the SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Scotland, 30-31 January.
- SATTER, A. and THAKUR, G.C., 1988, Integrated Waterflood Asset Management – PennWell Corporation, Tulsa, Oklahoma 74112.
- SHULER, P.J. and JENKINS, W.H., 1989, Prevention of Downhole Scale Deposition in the Ninian Field, 1989, SPE paper 19263 presented at Offshore Europe 89, Aberdeen, 5-8 September.
- SORBIE, K.S., YUAN, M. and JORDAN, M.M., 1994, Application of Scale Inhibitor Squeeze Model to Improve Field Squeeze Treatment Design, SPE paper 28885 presented at the European Petroleum Conference held in London, U.K., 25-27 October.
- SORBIE, K.S. and MACKAY, E.J., 2000, Mixing of Injected, Connate and Aquifer Brines in Waterflooding and its Relevance to Oilfield Scaling - Journal of Petroleum Science and Engineering (July 2000) 27 (1-2) 85-106.

TODD, A.C. and YUAN, M.D., 1992. Barium and Strontium Sulphate Solid-Solution Scale Formation at Elevated Temperatures, SPE 19762, presented at the SPE Production Engineering, February.

VETTER, O.J., 1979, The prediction of Scale Problems due to Injection of Incompatible Waters, SPE paper 7794 presented at the SPE Middle East Technical Conference held in Manama, Bahrain, 25-29 March.

WAT, R.M.S., SORBIE, K.S., TODD, A.C., CHEN, P. and JIANG, P., 1992, Kinetics of BaSO₄ Crystal Growth and Effect in Formation Damage, SPE paper 23814 presented at the SPE International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, 26-27 February.

WOODS, A.W. and HARKER, G., 2003, Barium Sulphate Precipitation in Porous Rock Through Dispersive Mixing, SPE paper 80401 presented at the SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, 29-30 January.

YUAN, M.D., TODD, A.C., 1991, Prediction of Sulphate Scaling Tendency in Oilfield Operations, SPE paper 18484 presented at the 1989 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, 8-10 February.

ZHANG, H.R., SORBIE, K.S. and MACKAY, E.J., 1996, Modelling Scale Inhibitor Squeeze Treatments in Horizontal Wells: Model Development and Application, SPE paper 37140 presented at the 2nd SPE International Conference and Exhibition on Horizontal Well Technology held in Calgary, Alberta, 18-20 November.

Apêndice A – Fluxo Reativo Linear

Assume-se que a reação química $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ é irreversível. Assim, a reação entre um mol de Ba^{2+} e um mol de SO_4^{2-} produz um mol do sal $BaSO_4$.

O balanço de massa para Ba^{2+} , SO_4^{2-} e $BaSO_4$ é:

$$\begin{cases} \phi \frac{\partial c_{Ba}}{\partial t} + U \nabla c_{Ba} = \nabla(D \nabla c_{Ba}) - q \\ \phi \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} + U \nabla c_{SO_4} = \nabla(D \nabla c_{SO_4}) - q \\ \phi \frac{d_{Ba}}{M_w} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = q \end{cases} \quad (A-1)$$

A lei das massas ativas é assumida para a taxa de reação química, ou taxa de deposição do sal:

$$q = K_a c_{Ba} c_{SO_4} \quad (A-2)$$

A lei de Darcy modificada inclui o dano à permeabilidade devido à precipitação do sal:

$$U = -\frac{k_0 k(\sigma)}{\mu} \nabla p \quad (\text{A-3})$$

Tem-se, portanto, um sistema composto pelas expressões (A-1)-(A-3). As incógnitas são as três concentrações c_{Ba} , c_{SO_4} , c_{BaSO_4} , pressão p e fluxo U .

O problema linear descreve o fluxo unidimensional durante a injeção laboratorial:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi \frac{\partial c_{Ba}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{Ba}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_{Ba}}{\partial x^2} - K_a c_{Ba} c_{SO_4} \\ \phi \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} + U \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_{SO_4}}{\partial x^2} - K_a c_{Ba} c_{SO_4} \\ \phi \frac{d_{Ba}}{M_w} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = K_a c_{Ba} c_{SO_4} \\ U = -\frac{k_0 k(\sigma)}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \end{array} \right. \quad (\text{A-4})$$

O parâmetro K_a engloba a área disponível para precipitação, sendo proporcional a esta. O mesmo parâmetro independe dos valores de c_{BaSO_4} , possibilitando a separação das primeira e segunda equações de (A-4) do resto do sistema.

Assume-se que os coeficientes de dispersão para Ba^{2+} e SO_4^{2-} são semelhantes, por serem muito superiores à difusão molecular:

$$D_{Ba} \cong D_{SO_4} \cong D \quad (\text{A-5})$$

O efeito da proporcionalidade entre o coeficiente de reação química (k_a) e a velocidade de fluxo, proposto por Lopes *et al.*, 2002, foi incorporado ao modelo.

$$K_a = \lambda U \quad (\text{A-6})$$

Introduzido-se os seguintes parâmetros adimensionais:

$$C = \frac{c_{Ba}}{c_{Ba}^0} \quad Y = \frac{c_{SO_4}}{c_{SO_4}^0} \quad X = \frac{x}{L} \quad T = \frac{U t}{\phi L} \quad \alpha = \frac{c_{Ba}^0}{c_{SO_4}^0} \quad S = \frac{\sigma d_{Ba}}{c_{Ba}^0 M_w}$$

$$P = \frac{k_0 p}{\mu U L} \quad \varepsilon_D = \frac{D}{L U} \quad \varepsilon_k = \lambda L c_{SO_4}^0 \quad (A-7)$$

Onde C e Y são as concentrações adimensionais de bário e sulfato; S é a concentração volumétrica adimensional do sulfato de bário.

As três primeiras equações em (A-4), tornam-se:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial X} = \varepsilon_D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \varepsilon_k C Y \\ \frac{\partial Y}{\partial T} + \frac{\partial Y}{\partial X} = \varepsilon_D \frac{\partial^2 Y}{\partial X^2} - \varepsilon_k \alpha C Y \\ \frac{\partial S}{\partial T} = \varepsilon_k C Y \end{cases} \quad (A-8)$$

Introduzindo-se uma nova concentração adimensional para o sulfato:

$$Y_\alpha = \frac{Y}{\alpha} \quad (A-9)$$

Obtém-se o seguinte sistema adimensional:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial X} = \varepsilon_D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \varepsilon_k \alpha C Y_\alpha \\ \frac{\partial Y_\alpha}{\partial T} + \frac{\partial Y_\alpha}{\partial X} = \varepsilon_D \frac{\partial^2 Y_\alpha}{\partial X^2} - \varepsilon_k \alpha C Y_\alpha \\ \frac{\partial S}{\partial T} = \varepsilon_k \alpha C Y_\alpha \end{cases} \quad (A-10)$$

Apêndice B - Solução para o Fluxo Reativo Linear Permanente

Considerando-se o fluxo linear em regime permanente, têm-se as seguintes condições:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial Y}{\partial T} = 0 \quad (B-1)$$

Substituindo-se (B-1) nas duas primeiras equações em (A-9), obtém-se o sistema de equações ordinárias diferenciais abaixo:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dX} = \varepsilon_D \frac{d^2C}{dX^2} - \varepsilon_k CY \\ \frac{1}{\alpha} \frac{dY}{dX} = \frac{\varepsilon_D}{\alpha} \frac{d^2Y}{dX^2} - \varepsilon_k CY \end{cases} \quad (\text{B-2})$$

Como a difusão na entrada do meio poroso é negligenciada, as concentrações para ambos os reagentes é fixada em $X=0$:

$$X=0: C = Y = 1 \quad (\text{B-3})$$

Para a condição de contorno na saída do meio poroso, lança-se mão da equação (B-4) que dá conta da ausência de difusão de fora para dentro da amostra nesta posição.

$$X=1: \frac{dC}{dX} = \frac{dY}{dX} = 0 \quad (\text{B-4})$$

Assim, a distribuição das espécies químicas ao longo do fluxo é descrita por um problema de contorno (B-3), (B-4) para o sistema de duas equações ordinárias diferenciais (B-2).

Uma combinação linear entre as duas concentrações é introduzida:

$$V(X) = C(X) - \frac{Y(X)}{\alpha} \quad (\text{B-5})$$

A subtração da segunda equação em (B-2) pela primeira resulta na seguinte equação para $V(X)$:

$$\frac{dV}{dX} = \varepsilon_D \frac{d^2V}{dX^2} \quad (\text{B-6})$$

A condição de contorno para $V(X)$ na entrada é provida por (B-3)

$$X=0: V = 1 - \alpha^{-1} \quad (\text{B-7})$$

A expressão (B-4) aplicada a $V(X)$ resulta em:

$$X=1: \frac{dV}{dX} = 0 \quad (\text{B-8})$$

Integrando-se ambas as partes de (B-6), considerando-se as condições de contorno (B-7) e (B-8), encontra-se a seguinte solução:

$$V(X) = 1 - \alpha^{-1} \quad (\text{B-9})$$

Comprova-se então que a diferença de concentrações (B-4) é constante ao longo do regime permanente, como era de se esperar, em se tratando de uma reação 1:1, ou seja, a cada mol de sulfato de bário precipitado, tem-se um mol de cada íon reagente consumido.

De posse da equação (B-9), pode-se expressar $Y(X)$ da maneira a seguir:

$$Y(X) = 1 + \alpha(C(X) - 1) \quad (\text{B-10})$$

A substituição desta expressão para $Y(X)$ na primeira equação (B-2) possibilita a obtenção da equação ordinária diferencial (B-11).

$$\varepsilon_D \frac{d^2 C}{dX^2} = \frac{dC}{dX} + \varepsilon_k C (1 + \alpha(C - 1)) \quad (\text{B-11})$$

O problema de contorno (B-3), (B-4) para a equação ordinária diferencial de segunda ordem (B-11) pode ser resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Se a concentração adimensional de sulfato na água injetada estiver em excesso em relação a concentração de bário, o parâmetro α pode ser negligenciado, $\alpha \ll 1$. O termo $(C(x)-1)$ varia de -1 a 0 , desta forma o segundo parâmetro dentro do parêntesis do lado direito da equação (B-10) pode ser desprezado se comparado com a unidade. Com esta simplificação a equação (B-10) se torna uma equação diferencial ordinária linear:

$$\varepsilon_D \frac{d^2 C}{dX^2} = \frac{dC}{dX} + \varepsilon_k C \quad (\text{B-12})$$

O problema de contorno (B-3), (B-4) para equação (B-12) permite a solução exata:

$$C(X) = c_1 e^{\Gamma_1 X} + c_2 e^{\Gamma_2 X}$$

$$\Gamma_1 = \frac{1}{2\varepsilon_D} + \sqrt{\frac{1+4\varepsilon_D \varepsilon_k}{4\varepsilon_D^2}} \quad (\text{B-13})$$

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2\varepsilon_D} - \sqrt{\frac{1+4\varepsilon_D \varepsilon_k}{4\varepsilon_D^2}}$$

As duas constantes são encontradas aplicando-se as condições de contorno (B-3) e (B-4):

$$c_1 = \frac{-\Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)}}{\Gamma_1 - \Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} + \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} - \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1} \quad (\text{B-14})$$

$$c_2 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 - \Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} + \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} - \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1} \quad (\text{B-15})$$

A concentração no efluente pode ser calculada por:

$$C(1) = \frac{(\Gamma_1 - \Gamma_2) e^{\Gamma_2}}{\Gamma_1 - \Gamma_2 e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} + \varepsilon_D \Gamma_2 \Gamma_1 (e^{(\Gamma_2 - \Gamma_1)} - 1)} \quad (\text{B-16})$$

Apêndice C. Índice de produtividade - Plugue

A queda de pressão no plugue durante a precipitação salina é:

$$\Delta p = - \int_0^L \frac{\partial p}{\partial x} dx = \frac{U\mu}{k_o} \int_0^L (1 + \beta\sigma) dx \quad (\text{C-1})$$

substituindo a concentração adimensional do precipitado (A-7), nós obtemos

$$\Delta p = \frac{U\mu}{k_o} \left(1 + \beta \phi c_{Ba}^0 \frac{M_w}{\rho} \int_0^1 S(X) dX \right) \quad (\text{C-2})$$

Onde a integral pode ser escrita como

$$\int_0^1 S(X) dX = \varepsilon_k T \int_0^1 C(X) Y(X) dX \quad (\text{C-3})$$

A expressão final para queda de pressão no plugue é:

$$\Delta p = \frac{U\mu}{k_o} \left(1 + \beta \phi \varepsilon_k c_{Ba}^0 \frac{M_w}{\rho} T \int_0^1 C(X) Y(X) dX \right) \quad (\text{C-4})$$

Definindo a função impedância como o inverso do índice de produtividade adimensional

$$J(T) = \frac{PI^0}{PI} = \frac{U^0}{\Delta P^0} \frac{\Delta P}{U} \quad (\text{C-5})$$

substituindo (C-4) a impedância se torna:

$$\frac{PI^0}{PI} = 1 + \beta \phi \varepsilon_k c_{Ba}^0 \frac{M_w}{\rho} T \int_0^1 C(X) Y(X) dX \quad (C-6)$$

Desta forma a impedância é uma função linear com o tempo

$$J(T) = 1 + mT$$

$$m = \frac{\beta \phi \varepsilon_k c_{Ba}^0 M_w}{\rho} \int_0^1 C(X) Y(X) dX \quad (C-7)$$

A integral no lado direito da equação (C-7) pode ser solucionada analiticamente, quando a condição $\alpha \ll 1$ for satisfeita. a solução analítica é dada pela expressão (C-8), (B-13)-(B-15).

$$\int_0^1 C(X) Y(X) dX = \frac{\alpha c_1^2}{2\Gamma_1} (e^{2\Gamma_1} - 1) + \frac{2\alpha c_1 c_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} (e^{\Gamma_1 + \Gamma_2} - 1) +$$

$$+ \left(\frac{c_1 - \alpha c_1}{\Gamma_1} \right) (e^{\Gamma_1} - 1) + \frac{\alpha c_2^2}{2\Gamma_2} (e^{2\Gamma_2} - 1) +$$

$$+ \left(\frac{c_2 - \alpha c_2}{\Gamma_2} \right) (e^{\Gamma_2} - 1) \quad (C-8)$$

Apêndice D. Fluxo Reativo Radial

A condição de regime permanente para o óleo e água na vizinhança do poço produtor foi assumida. A vazão de água e óleo podem ser definidas como:

$$Q_w = f Q, \quad Q_o = (1-f) Q \quad (D-1)$$

onde f é o fluxo fracional para a água e depende da saturação e da concentração do precipitado:

$$f = \frac{k_{rw}(s, \sigma) / \mu_w}{k_{rw}(s, \sigma) / \mu_w + k_{ro}(s) / \mu_o} = f(s, \sigma) \quad (D-2)$$

De (A-1) segue a condição para regime permanente:

$$f(s, \sigma) = \frac{Q_w}{Q} = f \quad (D-3)$$

O balanço de massa para o íon bário levando em conta a cinética de precipitação e a dispersão em regime permanente é:

$$Q \frac{\partial C_{Ba}}{\partial R} s f = 2\pi h \frac{\partial}{\partial R} \left(R D \frac{\partial C_{Ba}}{\partial R} \right) -$$

$$- 2\pi R h K_a C_{Ba} C_{So_4}$$

Equação análoga podemos obter para o sulfato:

$$Q \frac{\partial C_{SO_4}}{\partial R} \frac{sf}{\partial R} = 2\pi h \frac{\partial}{\partial R} \left(RD \frac{\partial C_{SO_4}}{\partial R} \right) - 2\pi R h K_a C_{Ba} C_{SO_4} \quad (D-5)$$

A taxa de crescimento do precipitado é igual à taxa de consumo de bário/sulfato:

$$\phi \frac{d_{Ba}}{M_w} \frac{\partial \sigma_{BaSO_4}}{\partial t} = K_a C_{Ba} C_{SO_4} \quad (D-6)$$

A velocidade linear da água durante o fluxo axi-simétrico é:

$$U = \frac{Qf}{2\pi R h s} \quad (D-7)$$

Assume-se que os coeficientes de dispersão para Ba^{2+} e SO_4^{2-} são semelhantes, por serem muito superiores à difusão molecular:

$$D_{Ba} \cong D_{SO_4} \cong D \quad (A-5)$$

O efeito da proporcionalidade entre o coeficiente de reação química (k_a) e a velocidade de fluxo, proposto por Lopes *et al.*, 2002, foi incorporado ao modelo.

$$K_a = \lambda U \quad (A-6)$$

Introduzido-se os seguintes parâmetros adimensionais:

$$\rho = \frac{R}{R_c}, C = \frac{C_{Ba}}{C_{Ba}^0}, Y_\alpha = \frac{C_{SO_4}}{C_{Ba}^0}, S = \frac{\sigma_{BaSO_4} d_{Ba}}{C_{Ba}^0 M_w}, \alpha = \frac{C_{Ba}^0}{C_{SO_4}^0}, T = \frac{Qt}{\pi R_c^2 h \phi} \quad (D-8)$$

Onde C e Y são as concentrações adimensionais de bário e sulfato; S é a concentração volumétrica adimensional do sulfato de bário.

As equações adimensionais para o íon bário e sulfato são:

$$\begin{cases} s \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\alpha_D}{R_c} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\partial C}{\partial \rho} \right) - R_c \lambda C_{Ba}^0 C Y_\alpha \\ s \frac{\partial Y_\alpha}{\partial \rho} = \frac{\alpha_D}{R_c} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{\partial Y_\alpha}{\partial \rho} \right) - R_c \lambda C_{Ba}^0 C Y_\alpha \end{cases} \quad (D-9)$$

A equação para sulfato de bário (D-6) assume a seguinte forma adimensional:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\lambda R_c C_{Ba}^0 f}{2\rho s} C Y_\alpha \quad (D-10)$$

A distribuição em regime permanente dos íons bário e sulfato e acumulação de sulfato de bário nas proximidades do poço produtor é descrita pelo sistema de três equações diferenciais ordinárias (D-9), (D-10).

A condição de contorno no poço é dada pela ausência de fluxo difusivo:

$$R = r_w : \frac{\partial C}{\partial R} = \frac{\partial Y}{\partial R} = 0 \quad (D-11)$$

Na forma adimensional a condição de contorno se torna:

$$\rho = \frac{r_w}{R_c} : \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial Y_\alpha}{\partial \rho} = 0 \quad (D-12)$$

A condição de contorno no raio R_c corresponde a:

$$\rho = 1: C = 1, Y_\alpha = \frac{1}{\alpha} \quad (D-13)$$

Apêndice E - Solução para o Fluxo Reativo Radial Permanente

É assumido que o efeito do sulfato de bário precipitado na função fluxo fracional é desprezível. Neste caso a saturação é constante. As equações (D-9) se separam da equação da acumulação (D-10):

$$\begin{cases} s \frac{dC}{d\rho} = \varepsilon_c \frac{d^2C}{d\rho^2} - \varepsilon_k C Y_\alpha \\ s \frac{dY_\alpha}{d\rho} = \varepsilon_c \frac{d^2Y_\alpha}{d\rho^2} - \varepsilon_k C Y_\alpha \end{cases} \quad (E-1)$$

Introduzindo-se dois parâmetros adimensionais

$$\varepsilon_D = \frac{\alpha_D}{R_c}; \varepsilon_k = R_c \lambda C_{Ba}^o \quad (E-2)$$

Introduzindo-se a diferença de concentração

$$V = C - Y_\alpha \quad (E-3)$$

A equação para $V(\rho)$ é obtida pela subtração da segunda equação (E-1) da primeira equação (E-1):

$$\frac{dV}{d\rho} = \varepsilon_c s \frac{d^2V}{d\rho^2} \quad (E-4)$$

as condições de contorno para $V(\rho)$ seguem de (D-12) e (D-13):

$$\rho = 1: V = 1 - \frac{1}{\alpha} \quad (E-5)$$

$$\rho = \rho_w: \frac{dV}{d\rho} = 0 \quad (E-6)$$

O problema de valor de contorno (B-4)-(B-6) é constante:

$$V(\rho) = 1 - \frac{1}{\alpha} \quad (E-7)$$

A equação (B-3) nos permite expressar Y_α via C , e substituindo o resultado na equação (E-1), nós obtemos uma equação diferencial ordinária de segunda ordem para a distribuição $C(\rho)$:

$$\varepsilon_c \frac{d^2C}{d\rho^2} - s \frac{dC}{d\rho} - \varepsilon_k C \left(C - 1 + \frac{1}{\alpha} \right) = 0 \quad (E-8)$$

As condições de contorno para (E-8) são (D-12) e (D-13).

Este problema pode ser resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem.

A concentração do depósito é encontrada pela integração de (D-10) em T :

$$S(\rho, T) = \frac{\varepsilon_k}{2\rho s} C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho) \cdot T \dots\dots\dots (E-9)$$

Apêndice F. Asymptotic solution

A concentração adimensional C varia de 0 a 1. Neste trabalho investigamos o caso de se ter o sulfato em significativo excesso em relação ao bário, $C_{Ba}^0 \ll C_{SO_4}^0$. Dessa forma $\alpha \ll 1$ (D-8). Isto nos permite negligenciar o termo $C-1$ nos parêntesis do lado direito da equação porque $C-1 \ll 1/\alpha$.

A EDO linear é obtida de (E-8):

$$\varepsilon_c \frac{d^2 C}{d\rho^2} - s \frac{dC}{d\rho} - \frac{\varepsilon_k}{\alpha} C = 0 \quad (F-1)$$

A equação característica para a equação diferencial ordinária de segunda ordem (F-1) é:

$$\Gamma^2 + a\Gamma + b = 0 \quad (F-2)$$

$$a = -\frac{s}{\varepsilon_c}, \quad b = -\frac{\varepsilon_k}{\varepsilon_c \alpha} \quad (F-3)$$

As raízes de (F-2) são:

$$\Gamma_1 = \frac{s}{2\varepsilon_D} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{s^2 \alpha + 4\varepsilon_D \varepsilon_k}{\varepsilon_D^2 \alpha}}, \quad (F-4)$$

$$\Gamma_2 = \frac{s}{2\varepsilon_D} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{s^2 \alpha + 4\varepsilon_D \varepsilon_k}{\varepsilon_D^2 \alpha}}$$

Todos os parâmetros sob a raiz quadrada em (F-4) são positivos de forma que os resultados serão sempre números reais.

A solução geral da equação (F-1) é:

$$C(\rho) = c_1 e^{(\Gamma_1 \rho)} + c_2 e^{(\Gamma_2 \rho)} \quad (F-5)$$

As condições de contorno são dadas por (D-12) e (D-13) respectivamente:

$$\rho = 1: \quad C = 1 \quad (F-6)$$

$$\rho = \frac{r_w}{R_c}: \quad \frac{dC}{d\rho} = 0 \quad (F-7)$$

As constantes em (F-5) são encontradas pela substituição de (F-5) nas condições de contorno (D-12), (D-13):

$$c_1 = \frac{-\Gamma_2 e^{\left(\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1\right)}}{\Gamma_1 e^{\left(\Gamma_2 - \Gamma_1 + \Gamma_1 \frac{r_w}{R_c}\right)} - \Gamma_2 e^{\left(\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1\right)}}, \quad (F-8)$$

$$c_2 = \frac{-\Gamma_1 e^{\left(\Gamma_1 \left(\frac{r_w}{R_c} - 1\right)\right)}}{\Gamma_2 e^{\left(\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c}\right)} - \Gamma_1 e^{\left(\Gamma_2 + \Gamma_1 \left(\frac{r_w}{R_c} - 1\right)\right)}} \quad (F-9)$$

A solução do problema (F-1), (F-6), (F-7) é:

$$C(\rho) = \left[\frac{-\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1}}{\Gamma_1 e^{\Gamma_2 - \Gamma_1 + \Gamma_1 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c} - \Gamma_1}} \right] e^{\Gamma_1 \rho}$$

$$+ \left[\frac{-\Gamma_1 e^{\Gamma_1 \left(\frac{r_w-1}{R_c} \right)}}{\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_1 e^{\Gamma_2 + \Gamma_1 \left(\frac{r_w-1}{R_c} \right)}} \right] e^{\Gamma_2 \rho} \quad (\text{F-10})$$

A formula para $Y_\alpha(\rho)$ é encontrada através de (E-3), (E-7) e (F-10):

$$Y_\alpha(\rho) = \left[\frac{-\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w-1}{R_c}}}{\Gamma_1 e^{\Gamma_2 - \Gamma_1 + \Gamma_1 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w-1}{R_c}}} \right] e^{\Gamma_1 \rho} \quad (\text{F-11})$$

$$+ \left[\frac{-\Gamma_1 e^{\Gamma_1 \left(\frac{r_w-1}{R_c} \right)}}{\Gamma_2 e^{\Gamma_2 \frac{r_w}{R_c}} - \Gamma_1 e^{\Gamma_2 + \Gamma_1 \left(\frac{r_w-1}{R_c} \right)}} \right] e^{\Gamma_2 \rho} - 1 + \frac{1}{\alpha}$$

Substituindo a solução (F-10), (F-11) na equação cinética (E-8) e integrando em T , obtemos a fórmula analítica para a concentração do depósito de sulfato de bário:

$$S(\rho, T) = \frac{\varepsilon_k f}{2\rho s} (c_1^2 e^{2(\Gamma_1 \rho)} + 2c_1 c_2 e^{\rho(\Gamma_1 + \Gamma_2)} + c_2^2 e^{2(\Gamma_2 \rho)} + c_1 e^{(\Gamma_1 \rho)} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) + c_2 e^{(\Gamma_2 \rho)} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)) T \quad (\text{F-12})$$

Apêndice G. Índice de produtividade – Poço

A vazão total de óleo e água é dada por

$$Q = 2\pi rhk_0 k(\sigma) \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right) \frac{\partial P}{\partial r} \quad (G-1)$$

Onde a forma hiperbólica para a função dano de formação é usada:

$$k(\sigma) = \frac{1}{(1 + \beta\sigma)} \quad (G-2)$$

A queda de pressão entre o raio de drenagem e o raio do poço pode ser calculada usando a expressão do gradiente de pressão obtida de (G-1):

$$\Delta P = \int_{r_w}^{R_c} \frac{\partial P}{\partial r} dr + \int_{R_c}^{R_e} \frac{\partial P}{\partial r} dr = \left[\frac{Q}{2\pi hk_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right)^{-1} \cdot \int_{r_w}^{R_c} \frac{1 + \beta\sigma}{r} dr \right] + \left[\frac{Q}{2\pi hk_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{R_e}{R_c} \right] \quad (G-3)$$

fazendo $\rho = \frac{r}{R_c}$

$$\Delta P = \left[\frac{Q}{2\pi hk_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right)^{-1} \cdot \left(\ln \frac{R_c}{r_w} + \beta \int_{\frac{r_w}{R_c}}^1 \frac{\sigma}{\rho} d\rho \right) \right] + \left[\frac{Q}{2\pi hk_0} \cdot \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{R_e}{R_c} \right] \quad (G-4)$$

A integral no parêntesis (G-3) é igual a:

$$\int_{\frac{r_w}{R_c}}^1 \frac{\sigma}{\rho} d\rho = \frac{\lambda R_c C_{Ba}^0 M_w f T}{2 d_{Ba} s} \int_{\frac{r_w}{R_c}}^1 \frac{C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho \quad (G-5)$$

Substituindo (G-5) em (G-4):

$$\frac{2\pi hk_0 \Delta P}{Q} \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right) = \ln \frac{R_e}{r_w} + \frac{\beta \lambda R_c C_{Ba}^0 M_w f T}{2 d_{Ba} s} \int_{\frac{r_w}{R_c}}^1 \frac{C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho \quad (G-6)$$

Em $T=0$ a expressão (G-6) se degenera na fórmula de Dupui para o índice de produtividade:

$$\frac{2\pi hk_0 \Delta P^0}{Q^0} \left(\frac{k_{rw}}{\mu_w} + \frac{k_{ro}}{\mu_o} \right) = \ln \frac{R_e}{r_w} \quad (G-7)$$

A fórmula para o índice de produtividade é

$$IP = \frac{Q}{\Delta P} \quad (G-8)$$

Finalmente, o inverso do índice de produtividade adimensional (impedância) é:

$$\frac{IP^0}{IP} = \frac{Q^0 \Delta P}{\Delta P^0 Q} = 1 + \left(\frac{\beta R_c \lambda C_{Ba}^0 f M_w}{2 \ln \frac{R_e}{r_w} s} \frac{1}{d_{Ba} \frac{r_w}{R_c}} \int \frac{C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho \right) T \quad (G-9)$$

A impedância é uma função linear com do tempo

$$J(T) = \frac{IP^0}{IP} = 1 + mT$$

$$m = \frac{\beta R_c \lambda C_{Ba}^0 f M_w}{2 \ln \frac{R_e}{r_w} s} \frac{1}{d_{Ba} \frac{r_w}{R_c}} \int \frac{C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho = \quad (G-10)$$

$$= \frac{\beta \varepsilon_k f M_w}{2 \ln \frac{R_e}{r_w} s} \frac{1}{d_{Ba} \frac{r_w}{R_c}} \int \frac{C(\rho) \cdot Y_\alpha(\rho)}{\rho^2} d\rho$$

Apêndice H. Programa

H.1. Programa para solução numérica da EDO utilizando o Matcad 2000

$$\text{EDO: } \varepsilon_c \frac{d^2 C}{d\rho^2} - s \frac{dC}{d\rho} - \varepsilon_k C \left(C - 1 + \frac{1}{\alpha} \right) = 0$$

$$\frac{d^2 C}{d\rho^2} = \frac{s}{\varepsilon_c} \frac{dC}{d\rho} + \frac{1}{\varepsilon_c} \varepsilon_k C \left(C - 1 + \frac{1}{\alpha} \right)$$

Dados de Entrada

$$M := \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$R_c := 1 \cdot m$$

$$s_{or} := 0.2$$

$$CBa_0 := 8.34 \cdot 10^{-4} M$$

$$r_w := 0.1 \cdot m$$

$$s_w := 1 - s_{or}$$

$$CSO_4_0 := 1.475 \cdot 10^{-2} \cdot M$$

$$\alpha_D := 0.5 \cdot m$$

$$f := 0.7$$

$$\lambda := 4000 \cdot \frac{1}{M \cdot m}$$

$$\rho_w := \frac{r_w}{R_c}$$

Parâmetros Adimensionais

$$\varepsilon_c := \frac{\alpha_D}{R_c}$$

$$\varepsilon_k := \lambda \cdot R_c \cdot CBa_0$$

$$\alpha := \frac{CBa_0}{CSO_4_0}$$

$$\alpha = 0.056542372881356$$

$$\varepsilon_c = 0.5$$

$$\varepsilon_k = 3.336$$

$$\frac{1}{\alpha} = 17.6858513189448$$

$$V(\rho) := 1 - \frac{1}{\alpha}$$

$$V(1) = -16.6858513189448$$

Parâmetros da solução:

$$r_0 := \frac{r_w}{R_c}$$

Início do intervalo

$$r_1 := 1$$

final do intervalo

$$N := 1000$$

Número de valores entre [r0, r1]

Função Derivada

$$Dc(\rho, C) := \begin{bmatrix} C_1 \\ \frac{s_w}{\epsilon_c} \cdot C_1 + \frac{1}{\epsilon_c} \cdot \epsilon_k \cdot C_0 \cdot \left(C_0^{-1} + \frac{1}{\alpha} \right) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{Z}(\mathbf{x}) := \begin{cases} \mathbf{c} \leftarrow \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{i} \leftarrow 1000 \\ \mathbf{X} \leftarrow \text{rkfixed}(\mathbf{c}, \mathbf{r0}, \mathbf{r1}, \mathbf{i}, Dc) \\ \mathbf{W} \leftarrow \mathbf{X}^{(1)} \\ \mathbf{v} \leftarrow \mathbf{W}_i - 1 \\ \mathbf{v} \end{cases}$$

$$\mathbf{S} := \begin{cases} \mathbf{x0} \leftarrow 0 \\ \mathbf{a} \leftarrow \text{root}(\mathbf{Z}(\mathbf{x0}), \mathbf{x0}) \\ \mathbf{c} \leftarrow \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ 0 \end{pmatrix} \ll \text{Condição de contorno} \\ \mathbf{M} \leftarrow \text{rkfixed}(\mathbf{c}, \mathbf{r0}, \mathbf{r1}, \mathbf{N}, Dc) \\ \mathbf{M} \end{cases}$$

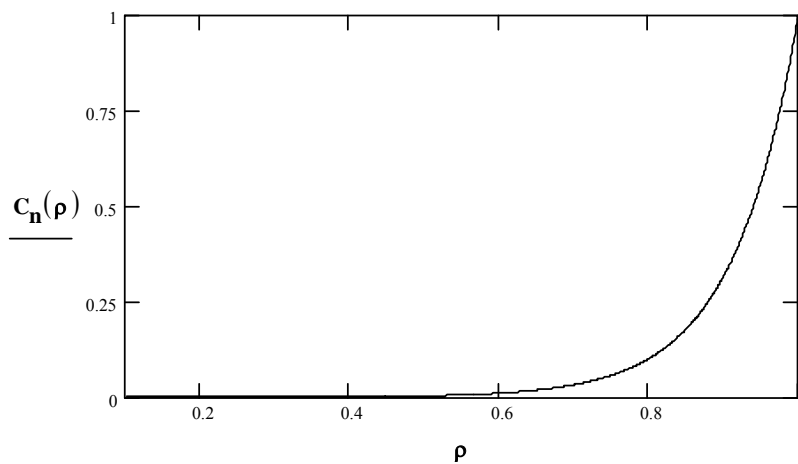
$\mathbf{R} := \mathbf{S}^{(0)}$ Vetor com os valores da variável independente

$\mathbf{C}_1 := \mathbf{S}^{(1)}$ Vetor com a solução $C(\rho)$

$\text{data} := \text{csort}(\mathbf{S}, 0)$ $\mathbf{X} := \text{data}^{(0)}$ $\mathbf{Y} := \text{data}^{(1)}$ $\mathbf{K} := \text{data}^{(2)}$

Fitting function: $C_n(\rho) := \text{linterp}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \rho)$

$Y_\alpha(\rho) := C_n(\rho) - V(\rho)$



H.2. Programa em Pascal (Delphi) para solução da EDO.

Solução Numérica (Runge-Kutta)

CBa^0 : Rc :
 CSO_4^0 : rw :
 λ : s :
 α_D : f :

Arquivo de Saída: Δ =

```

const np = 10000;
type Tfx= function(x: Real):Real;
      TFxr= function(x: real):real;
      TRealArrayNP = ARRAY [1..np] OF real;
      TRealArray = Array of Real;
      TFRK=function(T,X,Y:real):real;

procedure RK(FuncaoF, FuncaoG:TFRK; T0,T1, X0, Y0,deltaT:real; N:
      integer; var Vt,Vy, Vdy:array of real);
var
  T,X,Y,H,HS2,R1,R2,R3,R4,V:real;
  XA,XB,XC,XD,YA,YB,YC,YD,R :real;
  R1X,R2X,R3X,R4X,R1Y,R2Y,R3Y,R4Y,RX,RY :real;
  I,J :integer;
begin
  T := T0; X := X0; Y := Y0;
  H := DELTAT / N; HS2 := H/2;
  for J := 1 to round((T1-T0)/deltat) do begin
    for I := 1 to N do
      begin
        R1X := FUNCAOF(T,X,Y);R1Y := FUNCAOG(T,X,Y);
        XA := X + R1X * HS2; YA := Y + R1Y * HS2; T := T + HS2;
        R2X := FUNCAOF(T,XA,YA); R2Y := FUNCAOG(T,XA,YA);
        XB := X + R2X * HS2; YB := Y + R2Y * HS2;
        R3X := FUNCAOF(T,XB,YB); R3Y := FUNCAOG(T,XB,YB);
        XC := X + R3X * H; YC := Y + R3Y * H; T := T + HS2;
        R4X := FUNCAOF(T,XC,YC); R4Y := FUNCAOG(T,XC,YC);
        RX := (R1X + 2*R2X + 2*R3X + R4X)/6;
        RY := (R1Y + 2*R2Y + 2*R3Y + R4Y)/6;
        X := X + RX * H; Y := Y + RY * H;
      end;
    Vt[j]:=T; Vy[j]:=x; Vdy[j]:=y;
  end;
end; { fim do RK4SEG }

```

```

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var lst:textfile;
    i: integer;
    cont: real;

begin
  assignfile(lst,edit6.text);
  rewrite(lst);
  CBa0:=strtofloat(edit1.text);
  CSO40:=strtofloat(edit2.text);
  lambda      :=strtofloat(edit7.text);
  beta        :=strtofloat(edit9.text);
  Rc          :=strtofloat(edit3.text);
  rw          :=strtofloat(edit4.text);
  alphaD      :=strtofloat(edit8.text);
  s           :=strtofloat(edit10.text);
  f           :=strtofloat(edit11.text);
  alpha       :=CBa0/CSO40;
  Ec          :=alphaD/Rc;
  Ek          :=Rc*lambda*CBa0;
  r0:=rw/Rc;
  r1:=Rc;
  DeltaT:=strtofloat(edit5.text);
  setlength(R,round((r1-r0)/deltat)+1);
  setlength(C,round((r1-r0)/deltat)+1);
  setlength(dC,round((r1-r0)/deltat)+1);
  r0:=rw/Rc;
  r1:=Rc;
  Calcula_C;

  for i:=1 to round((r1-r0)/deltat) do
    writeln(lst, R[i]:20:6, C[i]:20:6);

    writeln(lst);
    cont:=rw/rc;
    while cont<1 do
      begin
        writeln(lst,cont:20:6 , Cn(cont) :20:6);
        cont:=cont+0.01;
      end;

    closefile(lst);
    showmessage('Fim');
end;

function FUNCAOF(T,X,Y:real) :real;
begin
  result := Y
end;

function V(r:real):real;
begin
  result := 1-(1/alpha) ;
end;

function FUNCAOG(r,y,dy:real) :real;
begin
  result := (s(Ec))*dy + (1/(Ec))*Ek*y*( y - 1 + (1/alpha) );
end;

function concentration_at_Rc(x0: real):real;
begin

```

```

dc0:=0;
RK(FuncaoF, FuncaoG, r0, r1, x0, dc0, DELTAT, 100, R, C, dC);
result:= C[round((r1-r0)/deltat)] -1;
end;

```

```

Procedure Calcula_C;

```

```

begin
c0:=Root(concentration_at_Rc, 0, 1);
dc0:=0;
RK(FuncaoF, FuncaoG, r0, r1, c0, dc0, DELTAT, 100, R, C, dC);
end;

```

```

function Cn(rx:real):real;

```

```

var i, n:integer;

```

```

m: real;

```

```

begin

```

```

n:=round((r1-r0)/deltat);

```

```

i:=1;

```

```

if (rx >= R[round((r1-r0)/deltat)]) then

```

```

result:=1

```

```

else

```

```

if (rx < (Rw/Rc) ) then

```

```

result:=C[1]

```

```

else

```

```

begin

```

```

while (rx > R[i]) do i:=i+1;

```

```

m:= (C[i]-C[i-1])/(R[i]-R[i-1]);

```

```

if R[i]=rx then result:=C[i]

```

```

else result:=C[i-1]+ m*(rx-R[i-1]);

```

```

end;

```

```

end;

```