



## Estudo da alteração da molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de água calibrada

Study of wettability alteration in carbonate rocks under engineered water injection

**Thales Simão do Amaral Camargo; Marcio Augusto Sampaio Pinto** (<https://orcid.org/0000-0003-1125-7218>).

1. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, MINAS E PETRÓLEO, . SÃO PAULO - SP - BRASIL, thalessac@hotmail.com 2. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, MINAS E PETRÓLEO, . SÃO PAULO - SP - BRASIL, marciosampaio@usp.br

### Resumo

Este trabalho visa estudar os principais mecanismos envolvidos no método de recuperação chamado injeção de água de baixa salinidade ou calibrada, assim como os impactos desse método na alteração de molhabilidade da rocha e na recuperação do óleo. Esse método consiste na injeção de água com o intuito de alterar a molhabilidade da rocha de preferencial ao óleo para preferencial à água ou a um nível intermediário. Uma das explicações mais aceitas para a alteração de molhabilidade é o modelo da troca iônica, que alega ser o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) da água de injeção adsorvido na superfície positivamente carregada do carbonato, deteriorando a ligação entre a componente negativa do óleo e a superfície da rocha. Os impactos da injeção de água calibrada em rochas carbonáticas foram estudados com auxílio do simulador de reservatórios CMG-GEM<sup>TM</sup>, onde o sistema de coreflooding foi reproduzido em um plugue de rocha. A modelagem utilizou dados reais de amostras de campo e alguns outros dados sintéticos foram incorporados ao modelo. Foi observado que o íon sulfato é o que possui maior influência na recuperação de óleo e a modelagem da troca iônica indicou que quanto maior a concentração de sulfato, maior a recuperação de óleo. A modelagem permitiu um estudo acerca das trocas iônicas e as simulações permitiram quantificar uma composição iônica otimizada para a água de injeção.

**Palavras-chave:** Água de baixa salinidade. Reservatórios carbonáticos. Alteração de molhabilidade. Modelagem de reservatório

### Abstract

This work aims to study the main mechanisms involved in the recovery method called low salinity or engineered water injection, as well as the impacts of this method on the rock wettability change and oil recovery. This method consists of injecting water in order to change the wettability of the rock from oil-wet to water-wet or at an intermediate level. One of the most accepted explanations for the wettability alteration is the ion exchange model, which states that the sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) of the injected brine will be adsorbed onto the positively charged carbonate surface, deteriorating the bond between the negative oil component and the rock surface. The impacts of calibrated water injection on carbonate rocks studies were carried out with the CMG-GEM<sup>TM</sup> reservoir simulator, in which the waterflooding system was reproduced in a core. The geological model relied on real data from field samples and some other synthetic data were embedded into the model. It was observed that sulfate ion has the greatest influence on oil recovery and the ion exchange modeling indicated that the higher the sulfate concentration, the higher the oil recovery. The modeling allowed a study about the ion exchange and the simulations allowed to quantify an ionic composition optimized for the injection brine.

**Keywords:** Low Salinity Water. Carbonate Reservoirs. Wettability alteration. Simulation model

**Received:** 26/02/2020 | **Accepted:** 28/04/2020 | **Available online:**

**Article Code:** IBP0151\_20

**Cite as:** Proceedings of the Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2020.

**DOI:**

© Copyright 2020. Brazilian Petroleum, Gas and Biofuels Institute - IBP This Technical Paper was prepared for presentation at the Rio Oil & Gas Expo and Conference 2020, held between 21 and 24 of September 2020, in Rio de Janeiro. This Technical Paper was selected for presentation by the Technical Committee of the event according to the information contained in the final paper submitted by the author(s). The organizers are not supposed to translate or correct the submitted papers. The material as it is presented, does not necessarily represent Brazilian Petroleum, Gas and Biofuels Institute' opinion, or that of its Members or Representatives. Authors consent to the publication of this Technical Paper in the Rio Oil & Gas Expo and Conference 2020 Proceedings.

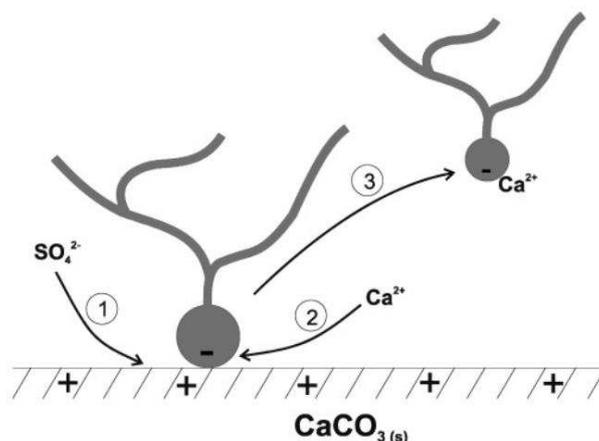
## 1. Introdução

Por sua natureza complexa, a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos é muito desafiadora. A maioria dos reservatórios é composta por blocos fraturados microporosos, de alta porosidade, mas baixa permeabilidade. A molhabilidade das rochas, por sua vez, varia de neutra à preferencial ao óleo, causando uma alta pressão capilar negativa que tende a segurar o óleo no reservatório. Por esse motivo, apesar da abundância em volume de óleo, reservatórios carbonáticos costumam atingir baixos fatores de recuperação. Nesse cenário problemático, uma das técnicas utilizadas para melhorar a recuperação de óleo é alterar a molhabilidade do reservatório para preferencial à água, por meio da injeção de água calibrada ou de baixa salinidade.

A técnica de injeção de água de baixa salinidade foi introduzida pela primeira vez por Bernard (1967), que observou um aumento na recuperação de óleo a partir da injeção de água de baixa salinidade em testemunhos de arenito com presença de argila. Por algum tempo, o efeito da água de baixa salinidade não foi muito investigado em carbonatos, em contraste com as rochas areníticas, já que a mudança da molhabilidade observada era relacionada à presença de argilas, não sendo este o caso de rochas carbonáticas, de acordo com Al-shalabi, Sepehrnoori e Delshad (2014). O interesse científico no tópico foi estimulado pela observação histórica de Hallenbeck, Sylte, Ebbs e Thomas (1991), em que uma inesperada alta recuperação de óleo ocorreu depois da injeção de água do mar em reservatórios de chalk naturalmente fraturados no Mar do Norte. Baseado nessa observação, o Prof. Dr. Tor Austad, da Universidade de Stavanger (Noruega), conduziu uma série de pesquisas em laboratório com amostras análogas aos reservatórios do chalk (rochas calcárias) do Mar do Norte. Austad e outros pesquisadores identificaram que o efeito da água do mar na molhabilidade do reservatório pode ser atribuído ao tipo e concentração relativa dos chamados PDI (sigla inglesa para íons potenciais), como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (Austad, Strand, Hognesen e Zhang, 2005; Zhang e Austad, 2006; Zhang, Tweheyo e Austad, 2006; Strand, Hognesen e Austad, 2006).

Mais precisamente, os estudos da equipe do Prof. Austad sugeriram que ocorre uma alteração nas cargas na superfície da rocha chalk pela adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  com co-adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$ , e substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na superfície da rocha em razão do aumento na reatividade iônica em elevadas temperaturas. Durante a embebição de água do mar na rocha chalk, foi proposto que o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi adsorvido na superfície positivamente carregada de chalk. Por conseguinte, a ligação entre a componente negativa do óleo e a superfície da rocha se deteriora. Por causa da diminuição da carga superficial positiva, mais íons  $\text{Ca}^{2+}$  podem se ligar à superfície da rocha, permitindo o desprendimento da componente negativa do óleo. Esse processo está esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Mecanismo proposto para o modelo de troca iônica



Fonte: Zhang et al., 2006

Al-Shalabi et al. (2014) utilizaram a simulação computacional investigar os mecanismos por trás da injeção de água de baixa salinidade, baseados nos experimentos de coreflooding de Yousef, Al-Saleh, Al-Kaabi, Al-Jawfi (2010), em que foram realizados ciclos de injeção de água com diferentes diluições. Poucos modelos de simulação, contudo, existem na literatura, uma vez que muitos dos esforços da comunidade científica ao longo dos últimos anos se concentraram em provar a aplicabilidade do método. Jerauld, Lin, Webb e Seccombe (2008) introduziram um dos modelos mais simples para prever os efeitos da injeção de água de baixa salinidade na recuperação do óleo em escala de campo, baseado em experimentos de coreflooding e testes de poço. Adegbite, Al-Shalabi e Ghosh (2018), por sua vez, foram um dos pioneiros no desenvolvimento de um modelo mais completo de simulação de coreflooding em carbonatos usando o CMG-GEM™.

## 2. Metodologia

O CMG-GEM™ conta com um módulo embutido para simulações envolvendo mecanismos de LSW (Low Salinity Waterflood), incluindo reações de troca iônica, geoquímica e alterações de molhabilidade. Primeiro foi gerada uma malha para o modelo geológico representativa dos testemunhos estudados. Então foi incorporado ao modelo os dados reais de porosidade e permeabilidade. No modelo petrofísico foram incorporadas sobretudo as propriedades dos fluidos envolvidos no processo. O escoamento no plugue foi estudado a uma vazão de 0,1 cm<sup>3</sup>/min. Foi alocado um poço injetor em uma das extremidades do plugue, e um produtor na outra. As simulações foram executadas até que se chegasse a um patamar estável na curva de produção acumulada de óleo, o que se deu, para a maior parte dos casos, por volta de 1h de simulação.

O primeiro teste realizado foi a injeção de salmouras que variam basicamente na concentração de sulfato, de tal modo que qualquer incremento na recuperação de óleo deve ser causado pela atuação do íon SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Também foi investigado o efeito de se reduzir a concentração dos íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> como meios de se potencializar a ação do íon sulfato. Em seguida, foi feita uma análise semelhante para avaliação do efeito dos íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, de onde espera-se obter um entendimento acerca do efeito individual de cada um dos íons na recuperação de óleo. Em seguida foi testado o efeito da temperatura, já que o sucesso dessa técnica é muitas vezes atribuído às elevadas temperaturas do reservatório. Foram feitas simulações a 65 °C (temperatura típica em reservatórios carbonáticos marítimos), 100 °C e 120 °C. que aumentam a reatividade dos íons potenciais. Por fim, este trabalho esperou sugerir, nas condições desse modelo, uma composição iônica otimizada para a água de injeção que se maximiza a recuperação de óleo no plugue. Para tal, foi utilizado o pacote de otimização CMOST™.

## 3. Estudo de caso

### 3.1. Modelagem do plugue

Foram fornecidos para este projeto amostras de rochas carbonáticas do Pré-Sal que serviram como base para a modelagem do plugue. O plugue foi representado por uma malha cartesiana tridimensional, cujas propriedades estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Malha do modelo de plugue

Propriedades da malha	
Malha	100 x 3 x 10
Dimensões	6,9 cm x 3,38 cm x 3,38 cm
Volume da célula	0,0263 cm <sup>3</sup>

Fonte: produzido pelo autor

Para simular as heterogeneidades das rochas carbonáticas, foi feita uma distribuição log-normal por camada da permeabilidade e normal para porosidade, que podem ser expressas em termos da média e desvio padrão das amostras. Os dados estão resumidos na **Error! Reference source not found**. O plugue está ilustrado na Fonte: produzido pelo próprio autor

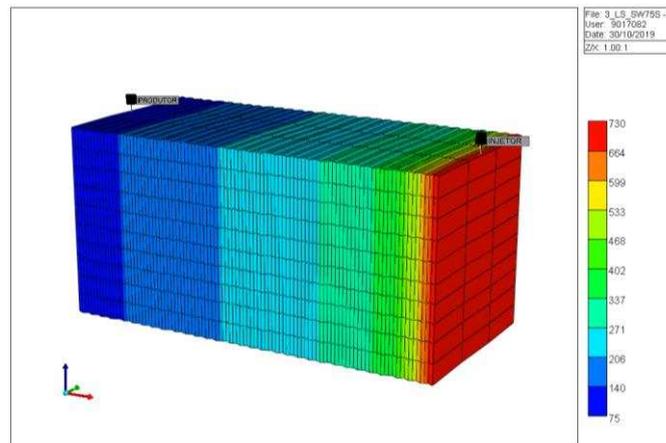
Figura 2.

Tabela 2 - Modelo de heterogeneidade do plugue

Propriedade	Heterogeneidade
Permeabilidade em x (por camada)	Lognormal ( $\mu=235,06$ mD; $\sigma=406,55$ mD)
Permeabilidade em y (por camada)	Igual permeabilidade em x
Permeabilidade em z (por camada)	10% da permeabilidade em x
Porosidade	Normal ( $\mu=0,1564$ ; $\sigma=0,4760$ )

Fonte: produzido pelo próprio autor

Figura 2 - Modelo do plugue ilustrando a distribuição de permeabilidade por camada



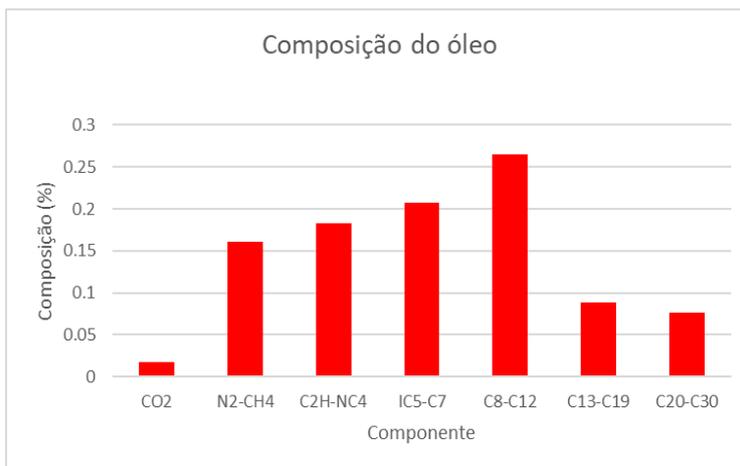
Fonte: produzido pelo autor, na interface do CMG-GEM™

## 3.2. Modelo de fluidos

### 3.2.1. Modelo de óleo

Foi considerado um modelo de óleo dividido em oito componentes, cuja proporção entre cada componente foi ajustada de modo a se obter um óleo com densidade e viscosidade típicas do óleo do Pré-Sal. As componentes, bem como suas proporções, estão ilustradas na **Error! Reference source not found**.

Figura 3 – Composição do óleo utilizado no modelo



Fonte: produzido pelo autor

### 3.2.2. Dados das salmouras

As salmouras foram adaptadas do trabalho de Lima (2016) e estão relacionadas na Tabela 3. FW significa água da formação, SW significa água do mar e as demais águas são variações da água do mar.

Tabela 3 - Dados das salmouras de injeção

Água	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TSD
FW	68.980	1.674	7.410	127.467	39	18	209.046
SW	11.498	1.376	439	20.721	2.800	151	37.375
SW0NaCl	1.399	1.376	439	5.147	2.800	151	11.702
SW0S	11.498	1.376	439	20.721	119	151	34.694
SW4S	11.498	1.376	439	20.721	11.200	151	45.775
SW0NaCl4S	1.399	1.376	439	5.147	11.200	151	20.102

Fonte: produzido pelo autor

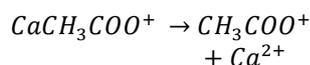
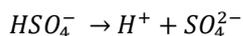
O modelo petrofísico foi adaptado do benchmark UNISIM-II, que envolve um modelo de simulação com tendências geológicas e dados da interação rocha/fluido com características dos reservatórios do Pré-Sal, desenvolvido por Correia, Hohendorff, Gaspar e Schiozer (2015).

### 3.2.3. Modelo geoquímico

Foram considerados, inicialmente, para o modelo geoquímico, 12 componentes aquosos e 2 componentes minerais, calcita e dolomita. As reações químicas que atuam na alteração de molhabilidade estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Reações químicas do modelo geoquímico

Reações aquosas	Reações minerais	Reação de troca iônica
$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	$Calcita (CaCO_3) + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	$SO_4^{2-} + 2CH_3COO^- - X \leftrightarrow 2CH_3COO^- + SO_4 - X_2$
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$Dolomita (CaMg(CO_3)_2) + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Mg^{2+}$	
$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$		

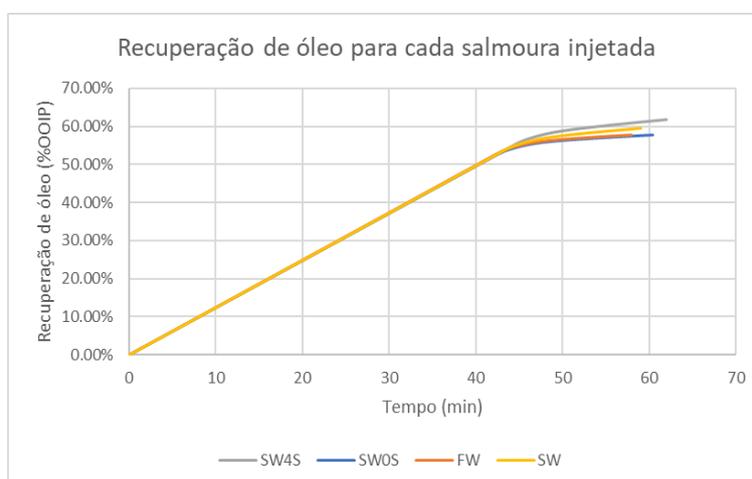


Fonte: produzido pelo autor

#### 4. Resultados e discussões

A injeção de cada uma das salmouras testadas indicaram uma relação direta entre a concentração de sulfato e a recuperação de óleo. A água do mar com quatro vezes a concentração de sulfato (SW4S) obteve fator de recuperação 1,97% maior do que a água do mar dessulfatada (SW0S). Outros íons como  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  não revelaram ter muito impacto nessas curvas, de modo que apenas variações na concentração do íon sulfato foram capazes de alterar a curva de produção. As curvas obtidas estão ilustradas na Figura 5. A modelagem da LSW também mostrou não ser muito dependente da temperatura.

Figura 5 – Fatores de recuperação para salmouras injetadas no modelo de troca iônica

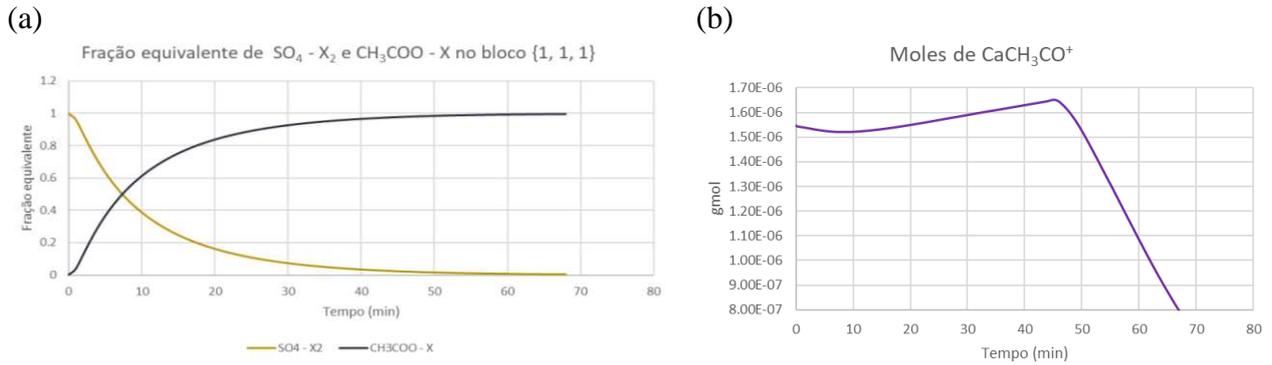


Fonte: produzido pelo autor

Em uma investigação mais profunda do modelo de troca iônica, foi feita uma análise temporal das frações equivalentes de  $\zeta(SO_4 - X_2)$  e  $\zeta(CH_3COO - X)$ , ilustrada na Figura 6a. Um aumento em  $\zeta(CH_3COO - X)$  é acompanhado por um igual decréscimo em  $\zeta(SO_4 - X_2)$ , indicando que o sulfato está saindo da solução e se concentrando na superfície do carbonato, enquanto o íon carboxilato está deixando a superfície da rocha para formar complexos como  $CaCH_3COO^+$ . É perceptível, ao se observar a Figura 6b, o gradual aumento da quantidade de moles de  $CaCH_3COO^+$  até a produção chegar ao seu pico por volta dos 45 minutos. Também por volta dos 45 minutos a reação de troca iônica entre  $SO_4 - X_2$  e  $CH_3COO - X$  deixa de ocorrer.

Estudo da alteração de molhabilidade em rochas carbonáticas sob injeção de água calibrada

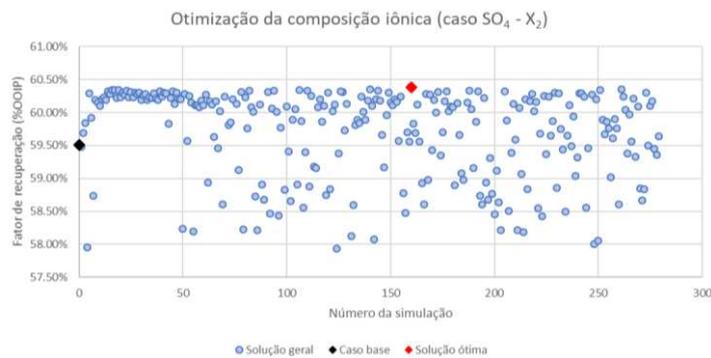
Figura 6 – (a) Fração equivalente de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  no bloco {1, 1, 1} da malha; (b) Quantidade de moles de  $\text{CaCH}_3\text{CO}^+$  no plugue ao longo da injeção



Fonte: produzido pelo autor

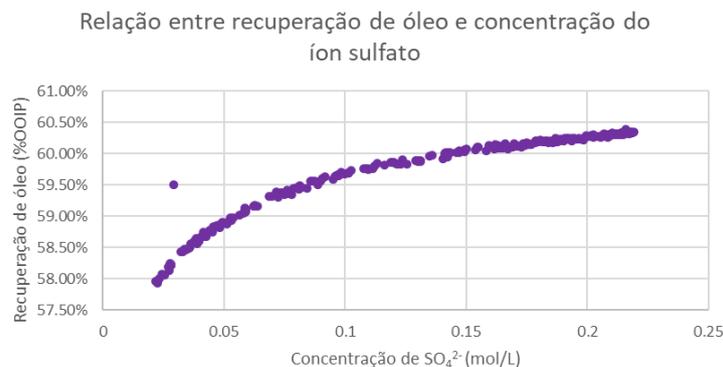
Por fim, com o auxílio do software de otimização CMOST™, foi realizada a otimização da composição iônica da água de injeção. Variando a concentração de sulfato, foram gerados uma série de resultados, plotados no gráfico da Figura 7. A concentração ótima de sulfato encontrada foi de 0,2158 mol/L. A Figura 8 ilustra como a recuperação de óleo está diretamente relacionada com a concentração de íon sulfato na água de injeção.

Figura 7 - Otimização da composição iônica da água de injeção



Fonte: produzido pelo autor

Figura 8 - Relação entre a concentração do íon sulfato e a recuperação de óleo



Fonte: produzido pelo autor

## **5. Considerações finais**

Este trabalho forneceu um amplo método para o desenvolvimento de um modelo de simulação que envolve alteração de molhabilidade por meio da injeção de água de baixa salinidade em um plugue de rocha carbonática do Pré-Sal. O modelo de simulação desenvolvido permitiu o estudo de alguns dos principais fenômenos atribuídos à alteração de molhabilidade por meio da injeção de água de baixa salinidade em carbonatos. Foi observado que aumentar a concentração do íon sulfato nas águas comumente usadas para injeção em reservatórios pode aumentar o fator de recuperação em cerca de 2%, e a simulação computacional permitiu estimar a composição iônica otimizada da água de injeção.

## **6. Agradecimentos**

Agradecemos os colegas do Laboratório de Simulação e Gerenciamento de Reservatório de Petróleo (LASG-USP), por toda a ajuda com o modelo de simulação, do InTRA, pela assistência, discussões e contribuições e do LCT, pelos dados de caracterização fornecidos. À FUSP, pelo apoio financeiro, e à Petrobras, pela liberação da pesquisa.

## Referências

- Adegbite, J. O., Al-Shalabi, E. W., & Ghosh, B. (2018). Geochemical modeling of engineered water injection effect on oil recovery from carbonate cores. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170(2018), 696–711. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.079>.
- Al Shalabi, E. W., Sepehrnoori, K., & Delshad, M. (2014). Mechanisms behind low salinity water injection in carbonate reservoirs. *Fuel*, 121(2014), 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.045>.
- Austad, T., Strand, S., Høgenesen, E.J., & Zhang, P. (2005). Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk (p. 10). Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2-4 February, The Woodlands, Texas: Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/93000-MS>
- Bernard, G. (1967). Effect of Floodwater Salinity on Recovery Of Oil from Cores Containing Clays (p. 8). Presented at the SPE California Regional Meeting, Los Angeles, California: Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/1725-MS>
- Correia, M., Hohendorff, J., Gaspar, A. T. F. S., & Schiozer, D. (2015). UNISIM-II-D: Benchmark Case Proposal Based on a Carbonate Reservoir (p. 21). Presented at the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Quito, Ecuador: Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/177140-MS>
- Hallenbeck, L.D., Sylte, J.E., Ebbs, D.J., & Thomas, L.K. (1991). Implementation of the Ekofisk Field Waterflood. *SPE Formation Evaluation*, 6(3), 284–290. <https://doi.org/10.2118/19838-PA>
- Jerauld, G. R., Webb, K. J., Lin, C. Y., & Secombe, J. C. (2008). Modeling Low-Salinity Waterflooding. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 11(6), 1000–1012. <https://doi.org/10.2118/102239-PA>
- Strand, S., Høgenesen, E. J., & Austad, T. (2006). Wettability alteration of carbonates—Effects of potential determining ions (Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.061>
- Yousef, A. A., Al-Saleh, S., Al-Kaabi, A. U., & Al-Jawfi, M. S. (2010). Laboratory Investigation of Novel Oil Recovery Method for Carbonate Reservoirs (p. 35). Presented at the Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, 19 - 21 October, Calgary, Alberta, Canada: Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/137634-MS>
- Zhang, P., & Austad, T. (2006). Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279(1), 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.009>
- Zhang, P., Tweheyo, M. T., & Austad, T. (2006). Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate. *Energy & Fuels*, 20(5), 2056–2062. <https://doi.org/10.1021/ef0600816>