



Roberta Domingos Rodrigues

**Modelagem Numérica da Injeção de CO₂
em aquífero salino, objetivando avaliar o
aprisionamento mineral**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Marcos Sebastião de Paula Gomes

Co-orientador: Prof. Luis Glauber Rodrigues

Rio de Janeiro
Abril de 2017



Roberta Domingos Rodrigues

**Modelagem Numérica da Injeção de CO₂
em aquífero salino, objetivando avaliar o
aprisionamento mineral**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela comissão examinadora abaixo assinada.

Prof. Marcos Sebastião de Paula Gomes

Orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Luis Glauber Rodrigues

Co-orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Arthur Martins Barbosa Braga

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Dr. Marcos Vitor Barbosa Machado

PETROBRAS

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação
do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de Abril de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Roberta Domingos Rodrigues

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2006. Especializou-se em Engenharia de Petróleo na Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2009.

Ficha Catalográfica

Rodrigues, Roberta Domingos

Modelagem numérica da injeção de CO₂ em aquífero salino, objetivando avaliar o aprisionamento mineral / Roberta Domingos Rodrigues ; orientador: Marcos Sebastião de Paula Gomes ; co-orientador: Luis Glauber Rodrigues. – 2017.

107 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Armazenamento de carbono. 3. CCS. 4. Mudanças climáticas. 5. Injeção de CO₂. I. Gomes, Marcos Sebastião de Paula. II. Rodrigues, Luis Glauber. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

Inicio meus agradecimentos por DEUS, por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, me guiar nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

Ao meu Co-orientador, professor Luis Glauber, por seu apoio e amizade, além de sua dedicação, competência e especial atenção nas etapas de simulação e sugestões, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, professor Marco Sebastião, por acreditar em mim, me mostrar o caminho da ciência e ser um exemplo de profissional.

Ao programa CAPES, na qual fui participante e viabilizou financeiramente o meu curso de mestrado.

A todos os professores do mestrado que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Aos amigos que fizeram parte desses momentos sempre me ajudando e incentivando.

A todos os colegas e professores da pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Resumo

Rodrigues, Roberta Domingos; Gomes, Marcos Sebastião de Paula (Orientador); Rodrigues, Luis Glauber (Co-orientador). **Modelagem Numérica da Injeção de CO₂ em aquífero salino, objetivando avaliar o aprisionamento mineral.** Rio de Janeiro, 2017. 107p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Para contribuir com a mitigação das mudanças climáticas, tecnologias com o intuito de promover a redução de emissões dos Gases de Efeito Estufa, como é o caso do dióxido de carbono, tem obtido grande destaque nas pesquisas ultimamente. Uma das alternativas para impedir que todo esse carbono seja liberado para a atmosfera é reinjetar o CO₂ nos próprios reservatórios ou em outras formações geológicas próximas. Neste sentido, esta dissertação apresenta uma tecnologia relacionada à captura e armazenamento geológico de CO₂ e avalia o processo de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos. O principal objetivo é avaliar o processo de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos de rochas carbonáticas, numa escala de tempo de três mil anos, para avaliar o aprisionamento do CO₂ em suas diferentes formas, incluindo o armazenamento mineral. Tal estudo também considera na modelagem, as reações químicas entre os componentes na fase aquosa e a difusão molecular do dióxido de carbono na fase aquosa, assim como as reações químicas de dissolução e precipitação mineral. A partir das informações obtidas em literatura, estabeleceu-se as premissas para a simulação do caso base, e gerou-se casos derivados variando individualmente cada uma das seguintes propriedades: difusividade, salinidade, pH e temperatura, no qual avaliou-se a contribuição de cada uma delas nas diferentes formas de armazenamento do CO₂. Por fim, concluiu-se que a mineralização do CO₂ iniciou-se após aproximadamente 200 anos de simulação. No entanto, devido às lentas taxas da reação de precipitação mineral, a predominância do armazenamento do CO₂ ainda foi na forma dissolvida. As propriedades variadas que contribuíram para o aumento do armazenamento mineral de CO₂, que é considerada a forma mais estável, foram: menor fator de difusividade, maior salinidade do aquífero, pH básico (pH = 8,0) e maior temperatura.

Palavras-chave

Armazenamento de carbono; CCS; mudanças climáticas; injeção de CO₂.

Abstract

Rodrigues, Roberta Domingos; Gomes, Marcos Sebastião de Paula (Advisor); Luis Glauber Rodrigues (Co-Advisor). **Numerical Modeling of CO₂ injection in saline aquifers, aiming to evaluate mineral storage**. Rio de Janeiro, 2017. 107p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In order to contribute to climatic changes mitigation, technologies aiming the reduction of pollution gases emissions, such as carbon dioxide, have been highlighted in recent researches. One of the alternatives to prevent all this carbon from being released into the atmosphere is to reinject CO₂ into reservoirs or in other nearby geological formations. In this sense, this work presents a technology related to the capture and geological storage of CO₂ and evaluates the carbon dioxide injection process into saline aquifers. The main objective is to evaluate the carbon dioxide injection process in saline aquifers of carbonate rocks, in a time scale of three thousand years, to evaluate the storage mechanism of CO₂ in its different forms, including mineral storage. Such study also considers in the modeling, the chemical reactions between the components in the aqueous phase and the molecular diffusion of the carbon dioxide in the aqueous phase, as well as the chemical reactions of mineral dissolution and precipitation. From the research made and the information gathered in the literature, the premises for the simulation of the base case were established, and derivative cases were generated by individually varying each of the following properties: diffusivity, salinity, pH and temperature, in which the contribution of each property was evaluated on the different CO₂ storage forms. Finally, it was concluded that the injected CO₂ mineralization process started after approximately 200 years of simulation. However, due to slow rates of the mineral precipitation, the CO₂ storage in the dissolved form was still predominant. The different properties that contributed to increase the CO₂ mineral storage, which is considered the more stable one, were: lower diffusivity factor, higher aquifer salinity, basic pH (pH = 8.0) and higher temperature.

Keywords

Carbon Storage; CCS; climatic changes; CO₂ injection

Sumário

1	Introdução	15
1.1.	Motivação	18
1.2.	Objetivo	18
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Tipos de armazenamento de CO ₂ em aquíferos salinos	20
2.2.	Características favoráveis ao armazenamento mineral	21
2.3.	Principais conceitos envolvidos na simulação da injeção de CO ₂ em aquíferos salinos considerando o aprisionamento mineral	23
2.3.1.	Comportamento dos fluidos	23
2.3.1.1.	Propriedades do CO ₂	25
2.3.1.2.	Propriedades da água	28
2.3.1.3.	Dissolução do CO ₂ na água	31
2.3.1.4.	Dissolução / Precipitação mineral	34
2.3.1.5.	Difusividade do CO ₂ na água	38
2.3.2.	Características da Rocha	42
2.3.2.1.	Porosidade	42
2.3.2.2.	Permeabilidade	43
2.4.	Evolução do estudo do processo de injeção de CO ₂ em aquíferos salinos e estudos de simulação relevantes	44
2.5.	Experiências práticas adquiridas na injeção de CO ₂ em aquíferos salinos	47
3	Metodologia de Estudo	53
3.1.	Entendimento do funcionamento do software de simulação GEM	53
3.2.	Familiarização com o software GEM	56
3.3.	Construção do modelo do reservatório e determinação do caso base	56
3.4.	Simulação da injeção e armazenamento geológico de CO ₂ , no aquífero salino, para o caso base e para as propriedades variadas	57
3.5.	Interpretação dos resultados da simulação	58
4	Resultados e Discussões	59
4.1.	Considerações para a Determinação do Caso Base	59

4.2. Variação da difusividade	77
4.3. Variação da salinidade	80
4.4. Variação do pH	82
4.5. Variação da Temperatura	84
5 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos	87
5.1. Conclusões	87
5.2. Sugestões para futuros trabalhos	89
6 Referências bibliográficas	90
7 Anexos	96

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Aquecimento da Superfície Global, 1900-2100.	16
Figura 1.2 - Principais fontes para armazenamento geológico de CO ₂ .	17
Figura 2.1 - Diagrama de fases do CO ₂ .	26
Figura 2.2 - Massa específica do CO ₂ em função da temperatura e pressão.	27
Figura 2.3 - Viscosidade do CO ₂ em função da pressão e temperatura.	27
Figura 2.4 - Fator de Compressibilidade do CO ₂ .	28
Figura 2.5 - Diagrama de fases da água pura.	29
Figura 2.6 - Viscosidade da água salgada, salinidade 250.000 ppm de NaCl em função da temperatura à várias pressões distintas.	30
Figura 2.7 - Efeito da temperatura e da pressão na solubilidade do CO ₂ na água pura.	32
Figura 2.8 - Solubilidade do CO ₂ na água salgada em função da salinidade, temperatura e pressão.	32
Figura 2.9 - Concentração das espécies de carbonato [mol.L ⁻¹] versus pH em sistema aberto em equilíbrio com a atmosfera (p CO ₂ = 10 - 3,5 atm) a 25 °C.	34
Figura 2.10 - Modelo conceitual dos processos geoquímicos induzidos pela dissolução de CO ₂ nas águas subterrâneas.	35
Figura 2.11 - Representação das espécies iônicas na dissolução do CO ₂ (aq) na temperatura de 25°C .	36
Figura 2.12 - Gráfico da difusividade do CO ₂ para a pressão de 20 Mpa.	41
Figura 2.13 - Desenho esquemático de uma rocha de arenito.	42
Figura 2.14 - Plataforma Sleipner T	49
Figura 2.15 - Desenho esquemático do projeto de Sleipner.	50
Figura 2.16 - Ilustração do Campo de In Salah, Algéria.	51
Figura 4.1 - Geometria do modelo do aquífero 9x9x4 (posição do poço injetor e profundidade em metros).	60
Figura 4.2 – Variação da quantidade de mols de CO ₂ na forma mineral para comparação do refino das malhas 9 x 9 x 4 e 90 x 90 x 40.	61

Figura 4.3 - Geometria do modelo do aquífero 90x90x40 (posição do poço injetor e profundidade em metros).	61
Figura 4.4 - Gráfico da Pressão média do reservatório (kPa).	66
Figura 4.5 - Gráfico de fração molar de injeção de CO ₂ condição padrão.	66
Figura 4.6 – Quantidade de mols de CO ₂ no estado supercrítico.	67
Figura 4.7 - Volume de saída de água do Reservatório.	67
Figura 4.8 - Saturação de gás após período de simulação de 20 anos (Ano de 2035).	68
Figura 4.9 - Saturação de gás após período de simulação de 50 anos (Término da injeção de CO ₂) (Ano de 2065).	68
Figura 4.10 - Saturação de gás após período de simulação de 3000 anos (Ano de 5015).	69
Figura 4. 11 – Quantidade de Mols de CO ₂ armazenado na forma dissolvida.	69
Figura 4.12 – Quantidade de mols de CO ₂ armazenado na forma mineral.	70
Figura 4.13 - Variação da quantidade de mols da calcita na forma mineral.	71
Figura 4.14 - Variação da quantidade de mols da dolomita na forma mineral.	71
Figura 4.15 - Variação da quantidade de mols do íon H ⁺ no aquífero.	73
Figura 4.16 - Variação da quantidade de mols do íon HCO ₃ ⁻ no aquífero.	73
Figura 4.17 - Variação do pH do reservatório após 10 anos de simulação (Ano 2025).	74
Figura 4.18 - Variação do pH do reservatório após 20 anos de simulação (Ano 2035).	74
Figura 4.19 - Variação do pH do reservatório após 50 anos de simulação (término da injeção de CO ₂) (Ano 2065).	75
Figura 4.20 - Variação do pH do reservatório após 3000 anos de simulação (Ano 5015).	75
Figura 4.21 - Variação da porosidade do reservatório após 10 anos de simulação (Ano 2025).	76
Figura 4.22 - Variação da porosidade do reservatório após 50 anos de simulação (Ano 2065).	76

Figura 4.23 - Variação da porosidade do reservatório após 50 anos de simulação (Ano 2065).	76
Figura 4.24 - Armazenamento do CO ₂ na forma dissolvida com a variação da difusividade.	78
Figura 4.25 - Armazenamento do CO ₂ na forma mineral (mols).	79
Figura 4.26 – Gráfico ampliado do armazenamento do CO ₂ na forma mineral (mols).	79
Figura 4.27 - Armazenamento do CO ₂ na forma dissolvida com a variação da salinidade (mols).	80
Figura 4.28 - Armazenamento do CO ₂ na forma mineral com a variação da salinidade (mols).	81
Figura 4.29 - Gráfico ampliado do Armazenamento do CO ₂ na forma mineral com a variação da salinidade (mols).	82
Figura 4.30 - Armazenamento do CO ₂ na forma dissolvida com a variação do pH (mols).	83
Figura 4.31 - Armazenamento do CO ₂ na forma mineral com a variação do pH (mols).	84
Figura 4.32 - Armazenamento do CO ₂ na forma dissolvida com a variação da temperatura (mols).	85
Figura 4.33 - Armazenamento do CO ₂ na forma mineral com a variação da temperatura (mols).	86

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Capacidade mundial do potencial de reservatórios para armazenamento de CO ₂ .	17
Tabela 2.1 – Banco de dados empregado na geração de correlação para massa específica da água salgada.	30
Tabela 2.2 - Propriedades do CO ₂ e da água salgada em 2 diferentes condições de pressão e temperatura.	31
Tabela 2.3 – Estudos experimentais da difusividade do CO ₂ em água pura.	39
Tabela 2.4 – Estudos experimentais da difusividade do CO ₂ em Salmoura.	39
Tabela 2.5 - Dados experimentais para coeficiente de difusão do CO ₂ dissolvido em água como função da pressão.	40
Tabela 2.6 -Resumo dos casos considerados pioneiros no CCS.	48
Tabela 4.1 - Concentração inicial para componentes aquosos	63
Tabela 4.2 - Propriedades dos minerais	63
Tabela 4.3 - Parâmetros iniciais para as reações minerais	64
Tabela 4.4 - Equações das reações de equilíbrio dos compostos aquosos e minerais	64
Tabela 4.5 - Dados de entrada do simulador para o caso base.	65
Tabela 4.6 – Dados dos componentes de entrada no simulador para o caso base.	65
Tabela 4.7 - Parâmetros utilizados para a variação do coeficiente de difusividade	78
Tabela 4.8 - Parâmetros utilizados para a variação da salinidade	80
Tabela 4.9 - Parâmetros utilizados para a variação do pH	82
Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados para a variação do coeficiente de Temperatura	84

Lista de Símbolos

- p Pressão [KPa]
T Temperatura [°C]
v Volume molar [m³/kmol]
R Constante universal dos gases [m³KPa/Kmol kg°C]
a Parâmetro da equação de PR [(m³/kmol)²KPa]
b Parâmetro da equação de PR [m³/Kmol]
T_c Temperatura crítica [°C]
T_r Temperatura reduzida [adimensional]
w Fator acêntrico [adimensional]
Z Fator de compressibilidade do gás [adimensional]
K Permeabilidade absoluta, mD
C Densidade de energia coesiva da água
α Parâmetro da equação de PR [adimensional]
ρ_g Massa específica do gás (kg/m³)
ρ_w Massa específica do água (kg/m³)
V Volume total da célula (m³)
Φ Porosidade (fração)
Q Vazão injeção do componente (cm³/dia)
t tempo
E_a Energia de ativação (J/mol)
D Coeficiente de difusividade (m²/s)
H Constante de referência da lei de Henry em p* [KPa]
z Profundidade (m)
A Área da seção transversal de fluxo (cm²)
L Comprimento da trajetória de fluxo (cm)

1 Introdução

As mudanças climáticas revelam-se na atualidade o resultado do paradoxo entre, por um lado, a necessidade de se atingir níveis sempre maiores de desenvolvimento econômico e, por outro, a de se manter as condições elementares à vida na Terra (Andrade, Cunha et. al, 2006).

Há um consenso entre os cientistas de que um dos fatores que contribuem para o aquecimento global é o aumento da concentração de gases poluentes, chamados gases de efeito estufa (GEE). Os principais gases responsáveis pelo efeito estufa são: óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2) por serem os mais abundantes. O dióxido de carbono, em especial, tem efeitos danosos para o meio ambiente, principalmente devido à velocidade crescente com que vem sendo produzido para atender às necessidades do modelo consumista da vida atual. São estes gases, os responsáveis pela formação de uma camada de poluentes que geram, em função da dificuldade de sua dispersão, o conhecido efeito estufa (Zucatelli, Meneguelo, et. al., 2014).

A queima dos combustíveis fósseis para geração de energia elétrica é hoje a principal fonte de emissões dos gases de efeito estufa. Além disso, durante a extração de petróleo e gás, é carregado para superfície um percentual de CO_2 que, por não ter valor comercial, atualmente é lançado na atmosfera (Esteves e Morgado, 2010).

Uma das alternativas para impedir que todo esse carbono seja liberado para a atmosfera é reinjetar o CO_2 nos próprios reservatórios ou em outras formações geológicas próximas.

No caso brasileiro estima-se que só as reservas do pré-sal, que possuem uma concentração de CO_2 duas a três vezes superior à dos demais reservatórios, possuam um potencial de emitir, durante a sua exploração, um total de 3 Gt/ CO_2 (Esteves e Morgado, 2010).

Embora seja verdade que a implementação de diversas políticas voltadas à segurança energética, à mudança climática e ao desenvolvimento sustentável tenha contribuído para a redução das emissões dos gases de efeito estufa em distintos setores e em muitos países, esses resultados são insuficientes para reverter o crescimento mundial das emissões. Neste sentido, algumas projeções feitas pelo IPCC mostram claramente que as temperaturas da superfície terrestre devem variar entre 1,1°C e 6,4°C até 2100, sendo B1 o melhor cenário na medida em que a temperatura é de 1,8°C (a faixa provável é entre 1,1°C e 2,9°C),

enquanto A1FI é o pior deles, pois a temperatura é de 4,0°C (e faixa provável é entre 2,4°C e 6,4°C), conforme a figura 1.1 (Serra, 2007).

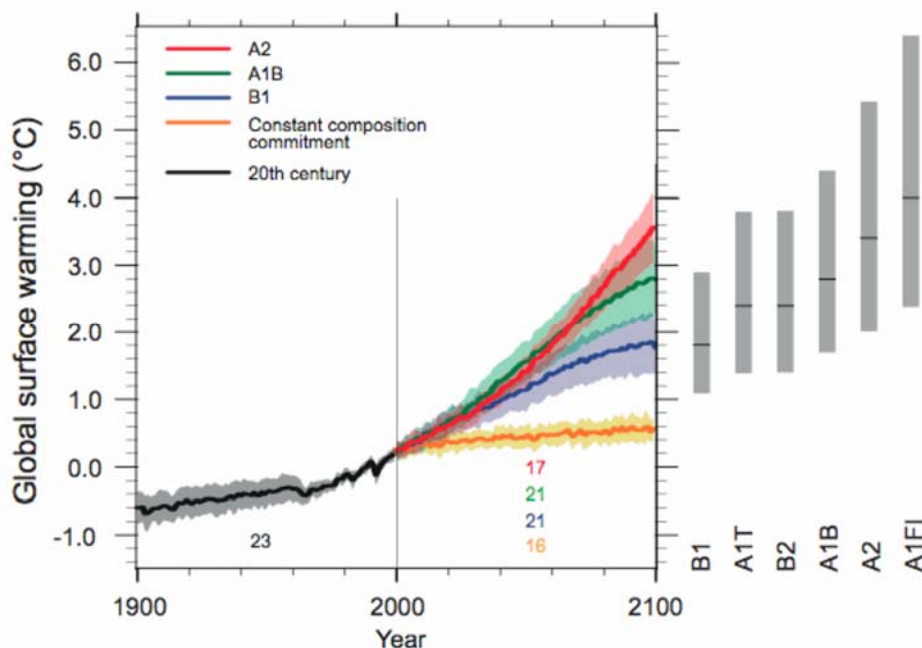


Figura 1.1 - Aquecimento da Superfície Global, 1900-2100.

Fonte: IPCC, 2007

A mensagem é bem simples: a continuação do aumento da temperatura da Terra acarretará em grandes impactos no processo de mudança climática. Sendo assim, torna-se importante o estudo de alternativas para reduzir as emissões. Este cenário culminou em conferências e tratados internacionais, tais como, a conferência Rio-92 e o Protocolo de Kyoto.

Existem três procedimentos para redução das emissões de carbono: (1) promoção da eficiência energética, produzindo menos CO₂ por unidade de emprego de energia na indústria, no transporte e em setores residenciais; (2) descarbonização do fornecimento de energia por meio da utilização de fontes de energia renovável ou alternativa e (3) remoção ou captura de CO₂ de correntes de resíduos para subsequente armazenamento, ou seja, seqüestro de carbono. As duas primeiras alternativas oferecem menores custos, embora apresentem impactos limitados. A remoção e seqüestro é a única alternativa que permite o uso continuado de combustíveis fósseis, ainda que de alto custo, é uma forma viável de reduzir as concentrações de CO₂.

Neste cenário, o armazenamento geológico de dióxido de carbono tem sido cada vez mais apontado como uma solução para deter as mudanças climáticas.

Existem quatro tipos principais de reservatórios geológicos para armazenamento de CO₂, conforme ilustrado na figura 1.2 abaixo: formações geológicas oceânicas, aquíferos salinos (lençóis de água subterrânea com água

salobra não aproveitável), camadas de carvão e reservatórios de gás e petróleo, em operação ou não. O dióxido de carbono é capturado ainda nas fontes de emissão, antes de entrar na atmosfera. Em seguida, o gás é comprimido e transportado em estado líquido para ser armazenado na estrutura geológica adequada.

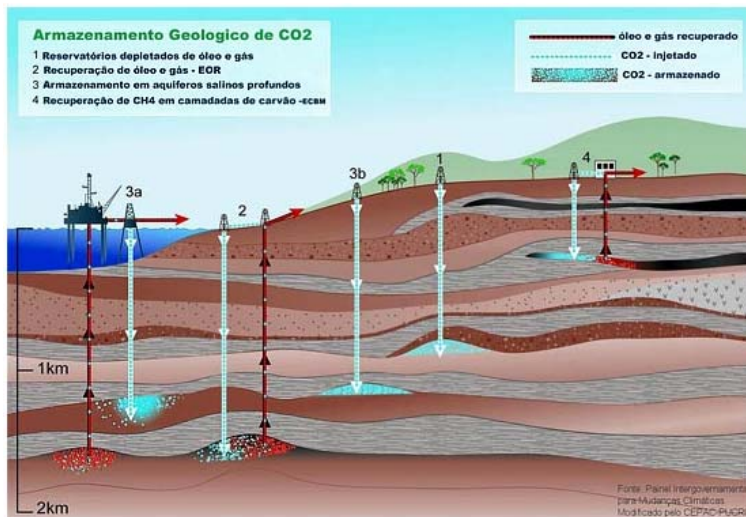


Figura 1.2 - Principais fontes para armazenamento geológico de CO₂.
Fonte: IPCC, 2005

A Tabela 1.1 mostra a capacidade mundial do potencial de reservatórios para armazenamento de CO₂.

Tabela 1.1 - Capacidade mundial do potencial de reservatórios para armazenamento de CO₂.

Local de armazenamento	Capacidade Muncial ⁽¹⁾
Oceanos	1000 a 10000(+) GtC
Aquíferos Salinos Profundos	100 a 10000 GtC
Reservatórios de Óleo e Gás	100 a 1000 GtC
Camadas de Carvão	10 a 1000 GtC
Terrestre	10 a 100 GtC
Utilização	Atualmente < 0,1 GtC/ano

1 GtC = 1 bilhão de toneladas de carbono = 3,7 Gt CO₂

¹⁾ Estimativa de ordem de grandeza
(+) acima

Fonte: Herzog & Golomb (2004).

Segundo Ketzer (2006), o Brasil, graças às suas bacias sedimentares, tem enorme capacidade de armazenamento geológico, da ordem de 2 trilhões de

toneladas de CO₂. “Isso equivale a décadas de emissões globais nos níveis atuais”. Com esse potencial, o país tem oportunidade de se tornar um importante ator no processo de mitigação das mudanças climáticas.

Assim, tendo como base este potencial brasileiro para o sequestro geológico, este trabalho terá como enfoque o sequestro geológico de CO₂, optando pelo armazenamento em reservatórios de aquíferos salinos.

Neste caso, a dificuldade está, por exemplo, em saber como o reservatório e os fluidos presentes irão se comportar com o armazenamento, qual será o destino do CO₂ após a sua injeção e qual será o risco geológico de vazamento.

Um planejamento estratégico e cuidadoso, baseado em modelagem, simulação e análise do modelo envolvido, é necessário após a aplicação da injeção de CO₂ nesses reservatórios. Isso porque a modelagem numérica é, provavelmente, a única ferramenta disponível para avaliar e prever o destino de CO₂ injetado em reservatórios geológicos profundos e, particularmente, em aquíferos salinos.

1.1. Motivação

A motivação principal deste trabalho é poder contribuir com a captura e estocagem de CO₂ que, de outra maneira, estaria sendo emitido para a atmosfera, através da análise do efeito dos aspectos técnicos envolvidos no processo de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos.

Além do fator descrito acima, também existe o fator motivacional pessoal que é o de aprender a utilizar um software de simulação de reservatórios como o utilizado neste trabalho, o GEM-CMG (*Generalized Equation-of-State Model Compositional Reservoir Simulator*) da empresa Computer Modelling Group (CMG) Ltd.

1.2. Objetivo

Este trabalho apresenta a proposta da análise do processo de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos de rochas carbonáticas, numa escala de tempo de três mil anos, para avaliar o aprisionamento do CO₂ em suas diferentes formas, incluindo o armazenamento mineral.

Para a simulação deste processo será utilizado o software comercial GEM 2015, que é uma poderosa ferramenta computacional para a análise de

reservatórios de petróleo, permitindo a modelagem dos fluidos do reservatório sob diferentes condições.

Tal estudo objetiva a consideração na modelagem, das reações químicas entre os componentes na fase aquosa e da difusão molecular do dióxido de carbono na fase aquosa, assim como as reações químicas de dissolução e precipitação mineral.

Este trabalho também visa avaliar o efeito da capacidade de armazenamento e otimização do processo de mineralização através da variação das propriedades do reservatório, tais como a difusividade, salinidade, pH e temperatura. Os detalhes da metodologia de estudo adotados serão descritos no capítulo 3.

Por fim, no capítulo 4, serão apresentados os resultados alcançados, isto é, avaliação se a mineralização do CO₂ ocorrerá de forma efetiva ao final do período de tempo estudado e avaliar o efeito das variáveis supracitadas no armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos de rochas carbonáticas.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura a trabalhos relacionados ao estudo de sequestro geológico de CO₂.

Dentre os trabalhos pesquisados foi possível identificar os seguintes tópicos de interesse:

- 2.1. Tipos de armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos
- 2.2. Características favoráveis para o armazenamento
- 2.3. Principais conceitos envolvidos na simulação de CO₂ em aquíferos salinos
 - 2.3.1. Comportamento dos Fluidos
 - 2.3.1.1. Propriedades do CO₂
 - 2.3.1.2. Propriedades da Água
 - 2.3.1.3. Dissolução do CO₂ em água
 - 2.3.1.4. Dissolução / Precipitação Mineral
 - 2.3.1.5. Difusividade do CO₂ em água
 - 2.3.2. Propriedades da Rocha
 - 2.3.2.1. Porosidade
 - 2.3.2.2. Permeabilidade
- 2.4. Evolução do estudo do processo de injeção de CO₂ em aquíferos salinos e estudos de simulação relevantes
- 2.5. Experiências práticas adquiridas na injeção de CO₂ em aquífero salino

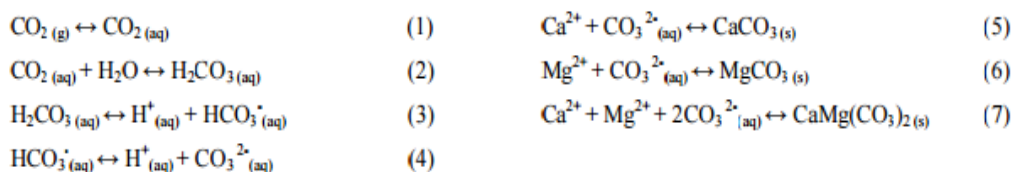
Segue abaixo as ideias mais importantes extraídas das revisões bibliográficas:

2.1. Tipos de armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos

Os aquíferos salinos estão espalhados por todo o subsolo do planeta. Como esta água não pode ser utilizada nem pela agricultura e muito menos para consumo animal ou humano, esta opção de armazenar o CO₂ em aquíferos salinos parece ser bem promissora (Esteves e Morgado, 2010).

O armazenamento do CO₂ em aquíferos salinos pode ocorrer por três principais mecanismos de aprisionamento: físico, iônico e mineral. No aprisionamento físico o CO₂ é imobilizado por armadilhas estruturais e/ou

estratigráficas da formação geológica. Com o passar do tempo o CO_2 passa a se dissolver na água de formação do reservatório (aprisionamento iônico) originando os íons hidrônio (H^+), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), conforme equações (1) a (4) listadas abaixo. Por fim, o aprisionamento mineral ocorre quando há interação entre os íons carbonatos e cátions oriundos da água de formação ou da dissolução de rochas do reservatório devido à adição de CO_2 . Por meio destas reações, tem-se a formação de carbonatos sólidos estáveis, tais como, a calcita (CaCO_3), a magnesita (MgCO_3) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), conforme equações (5) a (7).



A formação desses carbonatos possibilita a conversão do carbono em uma fase sólida, logo, o aprisionamento mineral é considerado como o mais seguro e duradouro entre os mecanismos de aprisionamento (Lopes, Cenci, et. al., 2009).

Alguns aquíferos salinos estão sendo considerados como uma opção viável para o sequestro do dióxido de carbono. O mecanismo é baseado na solubilidade do gás na água. Desta forma, é muito importante analisar o CO_2 pré-existente na água, caso exista essa possibilidade. A quantidade de CO_2 que pode ser armazenado no aquífero será limitada pelo volume poroso da rocha e pela pressão máxima que se pode chegar sem comprometer o selo. A maior dificuldade desta alternativa é a determinação da real capacidade do aquífero em receber grandes quantidades de CO_2 (Medina, 2012).

2.2.

Características favoráveis ao armazenamento mineral

Durante o processo de injeção de CO_2 em aquíferos salinos, devemos considerar aspectos importantes principalmente relacionados à capacidade de armazenamento e a diminuição do risco de vazamento.

Como critério para escolha dos melhores locais para armazenamento em aquíferos salinos deve-se observar a espessura da formação geológica, a profundidade, o potencial para injeção, o total de sólidos dissolvidos nos fluidos da formação geológica e a proximidade de zonas sísmicas potenciais. Além disso, locais ideais devem ser distantes de centros de concentrações populacionais,

porém o mais próximo possível das fontes emissoras para que o custo de transporte em dutos seja minimizado (Gupta, Sass, et al., 2004).

Para atender aos aspectos mencionados acima, de um modo geral, as características geológicas desejáveis são: boa qualidade permo-porosa para garantir altas vazões de injeção e uma rocha selante de grande continuidade, minimizando o risco de vazamento.

As características petrofísicas do sistema rocha-fluido, num determinado processo de injeção, poderá determinar a quantidade de CO₂ retida pelo mecanismo iônico ou mineral, dependendo da magnitude da variação da saturação de gás residual.

Uma estratégia proposta para minimizar a possibilidade de vazamento do CO₂ do aquífero é a injeção através de poços horizontais localizados na base da estrutura. Isso ocorre devido a maior área de contato existente entre o CO₂ e a água no ponto de injeção, favorecendo assim, o aprisionamento iônico e por gás residual (IPCC, 2005).

Uma das práticas sugeridas para maximizar a quantidade de CO₂ retido é injetar na base da estrutura. Uma vez que o CO₂ é menos denso do que a água salgada nas condições de pressão e temperatura dos aquíferos, este terá fluxo ascendente por efeito gravitacional (IPCC, 2007 e Marçon, 2009).

A injeção de CO₂ em aquíferos salinos deve ser feita em profundidades superiores a 800 m para que o gás fique menos denso que a água, devido à pressão no reservatório (Herzog e Golomb, 2004). Assim, o CO₂ tende a subir naturalmente para o topo do reservatório aderindo à superfície do mesmo e/ou se dissolvendo na água. Devido à solubilidade do CO₂ em água, uma parte do CO₂ injetado se dissolve no meio e outra parte reage com os minerais presentes no reservatório. Formam-se, então, compostos sólidos estáveis como os carbonatos que se depositam no fundo, armazenando permanentemente o dióxido de carbono.

A carbonatação mineral possui duas grandes vantagens: a estabilidade do CO₂ capturado por um longo período de tempo e a grande capacidade de armazenamento já que a matéria-prima utilizada para o processo são silicatos enriquecidos com magnésio, cálcio e ferro e estes estão disponíveis em grande quantidade em todo o planeta (Gale e Freund, 2005).

Sabe-se que o processo de injeção de CO₂ reduz o pH da água e pode gerar dissolução dos minerais de carbonato, conseqüentemente voltando a estabilizar o pH. Este é um processo favorável para a mineralização do CO₂.

Por outro lado, a liberação do íon bicarbonato (HCO_3^-) é indesejável para o mecanismo de aprisionamento mineral.

2.3.

Principais conceitos envolvidos na simulação da injeção de CO_2 em aquíferos salinos considerando o aprisionamento mineral

A simulação de reservatórios é uma das principais áreas dentro da engenharia de reservatório, onde são aplicados conceitos e técnicas de modelagem matemática para analisar o comportamento de reservatórios.

De uma maneira geral, a simulação de reservatórios irá integrar o conhecimento de diversas propriedades relacionadas com o ambiente do reservatório. Uma das etapas mais importantes será a integração dos dados obtidos através dos dados sísmicos, da perfilagem de poços, das propriedades da rocha, das propriedades dos fluidos, e das propriedades rocha-fluido. A interpretação de todos esses dados, permitirá obter a descrição geológica, juntamente com a caracterização dos fluidos para obter o modelo petrofísico do referido reservatório.

2.3.1.

Comportamento dos fluidos

O comportamento do escoamento de fluidos em reservatórios de petróleo ocorrerá através da solução numérica das equações constitutivas de balanço de massa, balanço de energia, Lei de Darcy e equações de Estado para prever propriedades PVT.

A equação de estado (Eq. 8) geralmente utilizada pelos simuladores de reservatórios para representar o comportamento das fases e calcular as massas específicas é a equação de Peng-Robinson (1978), representada abaixo:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (8)$$

Onde:

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad ; \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

O parâmetro b refere-se à correção de volume, e é dado por:

$$b = 0,07779607R \frac{T_c}{P_c}$$

O fator acêntrico (ω) é um parâmetro que irá especificar a curva de pressão de vapor, de onde poderão ser obtidas correlações para variáveis termodinâmicas e é dado pela equação (Eq. 9) abaixo. Para o CO_2 , o fator acêntrico terá valor de 0,225.

$$\omega \equiv -1 - \log_{10} \left. \frac{p^{sat}}{p_c} \right|_{T_r=0,7} \quad (9)$$

A equação de Peng e Robinson vem sendo utilizada na indústria do petróleo para prever o comportamento de fases e massas específicas de óleos e gases. Resultados relatados em literatura mostram excelentes previsões do comportamento de fases e massa específicas de gases (Marçon, 2009).

Outro aspecto importante a ser considerado é o comportamento dos fluidos do reservatório, na pressão e temperatura em que se encontram. Para análise do comportamento desta mistura será necessário considerar a análise composicional dos fluidos, levando-se em conta a mudança da composição das fases de cada elemento presente no fluido do reservatório, neste caso água salgada, com a mudança das condições do reservatório.

O comportamento de fases e as alterações de composição ao longo da vida do reservatório, à medida que a pressão é reduzida são essenciais, para projetos de injeção de CO_2 , a fim de que os projetos sejam bem elaborados (Haro, 2014).

O WinProp é um programa projetado pela empresa (Computer Modelling Group) CMG com a finalidade de modelar o comportamento das fases e

propriedades dos fluidos do reservatório. Esta ferramenta ajuda na compreensão da distribuição das propriedades de fluidos dentro do reservatório e a interação com o fluido injetado. Este software pode ser utilizado para representar condições de reservatório ou de superfície, sendo possível caracterizar com precisão através das Equações de Estado (EoS – Equation of States), os sistemas de fluidos do reservatório por meio de correspondência de experimentos laboratoriais de PVT. O WinProp ainda pode ser utilizado para agrupar os componentes, simular processos de contato múltiplo, ajustar dados de laboratório através da regressão, estudos de miscibilidade, entre outros.

Além do Winprop, este trabalho terá como foco a utilização do simulador GEM (Generalized Equation-of-State Model Compositional Reservoir Simulator), também da empresa CMG para simular os processos de injeção de CO₂ em aquíferos salinos. O GEM é um simulador de composição avançado de Equação de Estado (EoS) que modela o fluxo de fluidos trifásicos de vários componentes e replica com precisão a física e a química do que está acontecendo em um reservatório para ajudar na otimização do campo em estudo.

Os componentes utilizados neste trabalho serão o gás dióxido de carbono puro (gás de injeção) e a água salgada (fluido presente no reservatório). Sendo assim, neste trabalho a EoS irá modelar o CO₂ como substância pura, enquanto que a água e a solubilidade do CO₂ serão regidos pela Lei de Henry (Eq. 10). A seguir serão apresentadas as propriedades do CO₂ e da água.

2.3.1.1. Propriedades do CO₂

Este capítulo irá apresentar as propriedades do dióxido de carbono encontradas em literatura.

O CO₂ é um gás incolor, inodoro, inerte e não combustível, apresentando peso molecular de 44,01 kg/kmol. A figura 2.1 apresenta o diagrama de fases do CO₂, no qual observa-se que o ponto triplo de seu diagrama de fases, ou seja, o ponto em que as fases sólida, líquida e vapor coexistem, ocorre a temperatura de – 56,6 °C e pressão de 0,535 MPa ou 77,6 psia. A temperatura crítica do CO₂ é de 30,7°C e sua pressão crítica é de 7,40 MPa ou 1.073 psia.

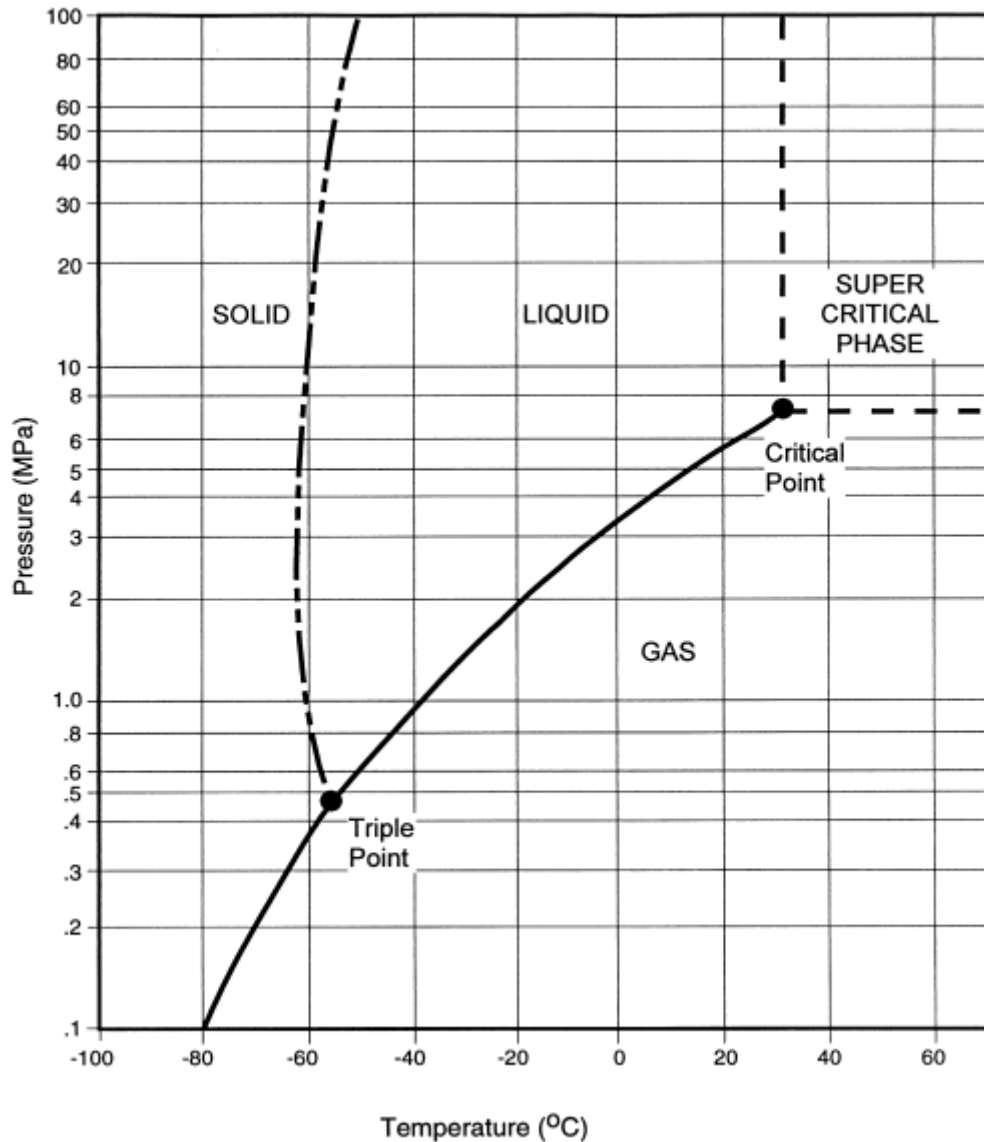


Figura 2.1 - Diagrama de fases do CO₂.
Fonte: Bachu, 2000.

Pela figura 2.1, observa-se que para o intervalo de variação de temperatura (50 a 70 °C) e pressão (20 MPa), adotado neste trabalho, o CO₂ se apresentará no estado supercrítico. No estado supercrítico, o CO₂ se comporta como líquido em relação à densidade e como gás em relação à viscosidade (Amarnath, 1999).

A massa específica do CO₂ em função da pressão e temperatura é apresentada na figura 2.2. Novamente, levando em consideração o intervalo de pressão e temperatura adotado neste trabalho, observa-se que a massa específica do CO₂ poderá variar aproximadamente de 680 a 790 kg/m³.

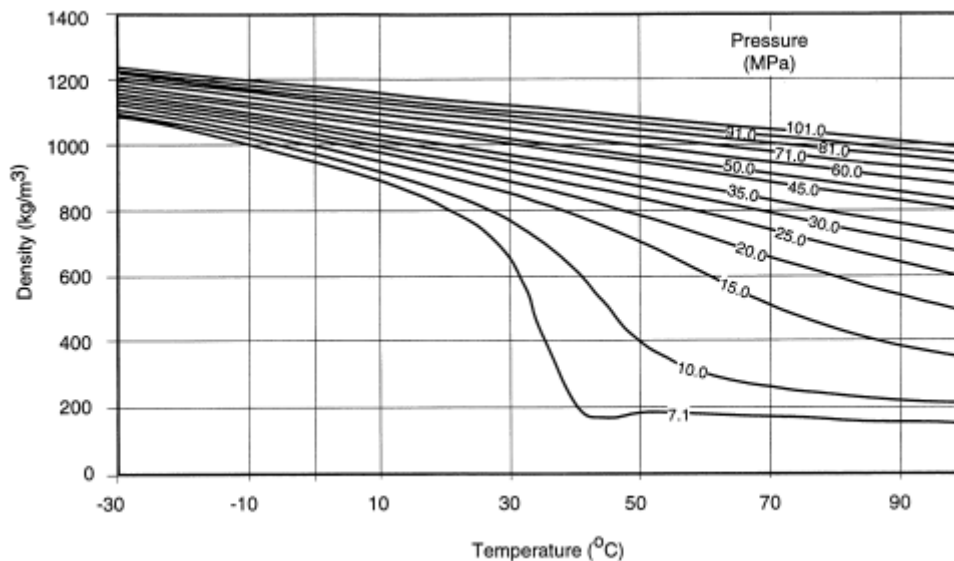


Figura 2.2 - Massa específica do CO₂ em função da temperatura e pressão.
Fonte: Bachu e Stefan, 2000.

Quanto a sua viscosidade, embora ela seja menor que a da água ou de hidrocarbonetos líquidos, o que desfavorece sua razão de mobilidade, a viscosidade do CO₂ é duas ou três vezes maior que a viscosidade de outros solventes miscíveis usualmente utilizados em recuperação de óleo avançada (EOR) como gás natural, CH₄, ar, gás de combustão e N₂ (Lake, 1989). A figura 2.3 a seguir, apresenta as viscosidades absolutas do CO₂ relacionadas com a pressão e temperatura.

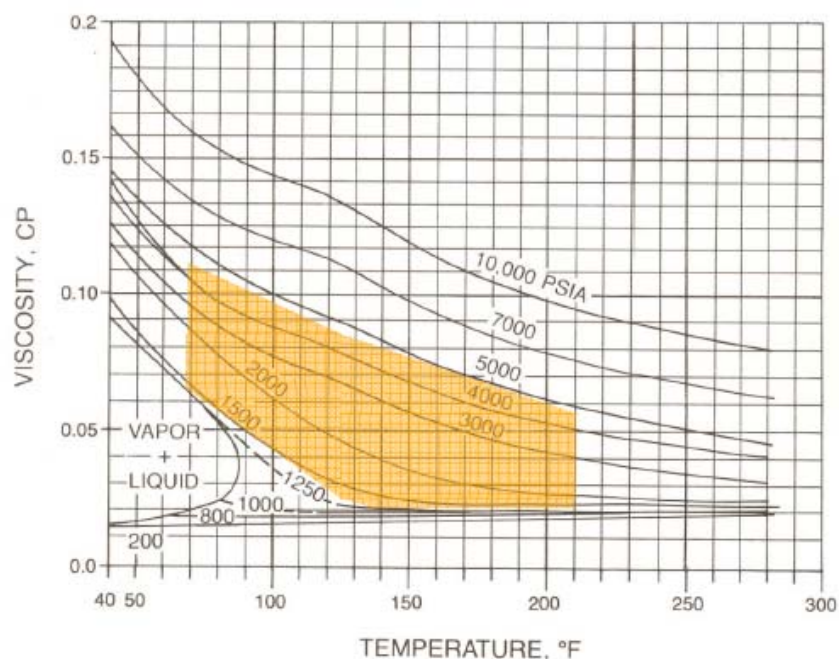


Figura 2.3 - Viscosidade do CO₂ em função da pressão e temperatura.
Fonte: Kennedy, Thodos, 1961.

Observa-se que para o intervalo de pressão e temperatura considerados neste trabalho, a viscosidade do CO₂ poderá variar de 0.06 até 0.07 cP.

O fator de compressibilidade do CO₂ em função da pressão e temperatura é apresentado na figura 2.4 abaixo. Novamente, considerando-se o intervalo de pressão e temperatura estudado, o fator de compressibilidade do CO₂ poderá variar de aproximadamente 0,40 a 0,48.

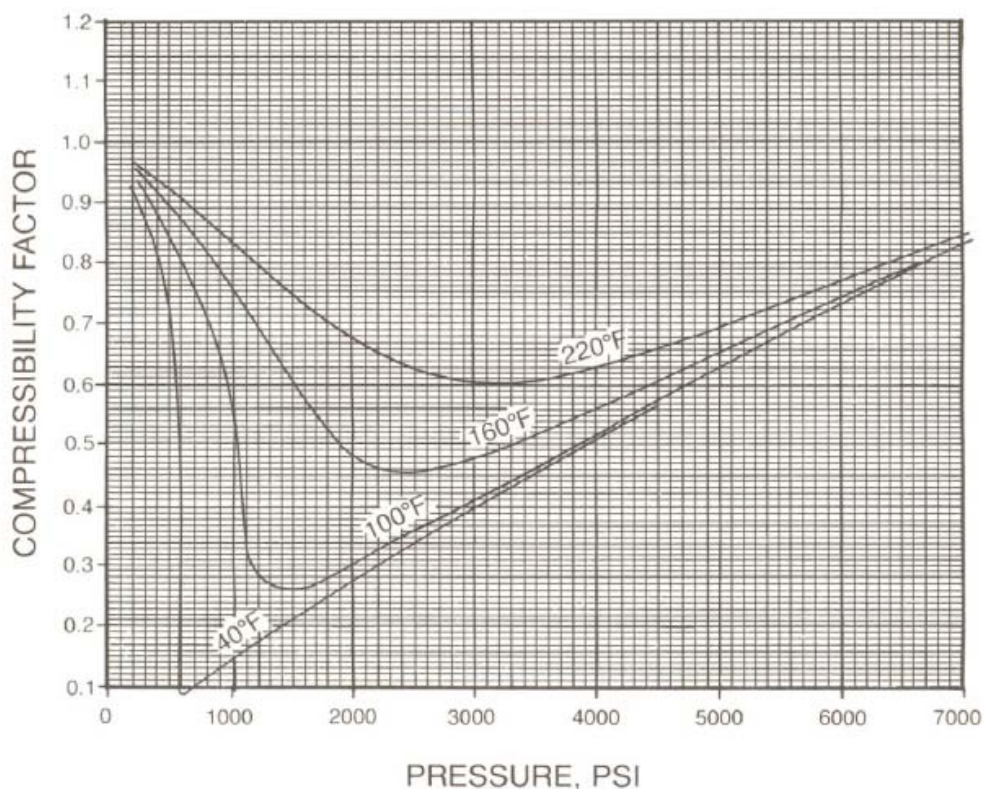


Figura 2.4 - Fator de compressibilidade do CO₂.
Fonte: Stalkup, 1983.

2.3.1.2. Propriedades da água

Este capítulo tem como objetivo apresentar as propriedades da água de acordo com as condições de pressão e temperatura consideradas neste trabalho. Para o aquífero candidato ao processo de injeção de CO₂, adotou-se uma salinidade de 100.000 ppm de NaCl.

A figura 2.5 apresenta o diagrama de fases da água pura. Considerando o intervalo de pressão e temperatura estudado, observa-se que a água irá apresentar-se sempre no estado líquido.

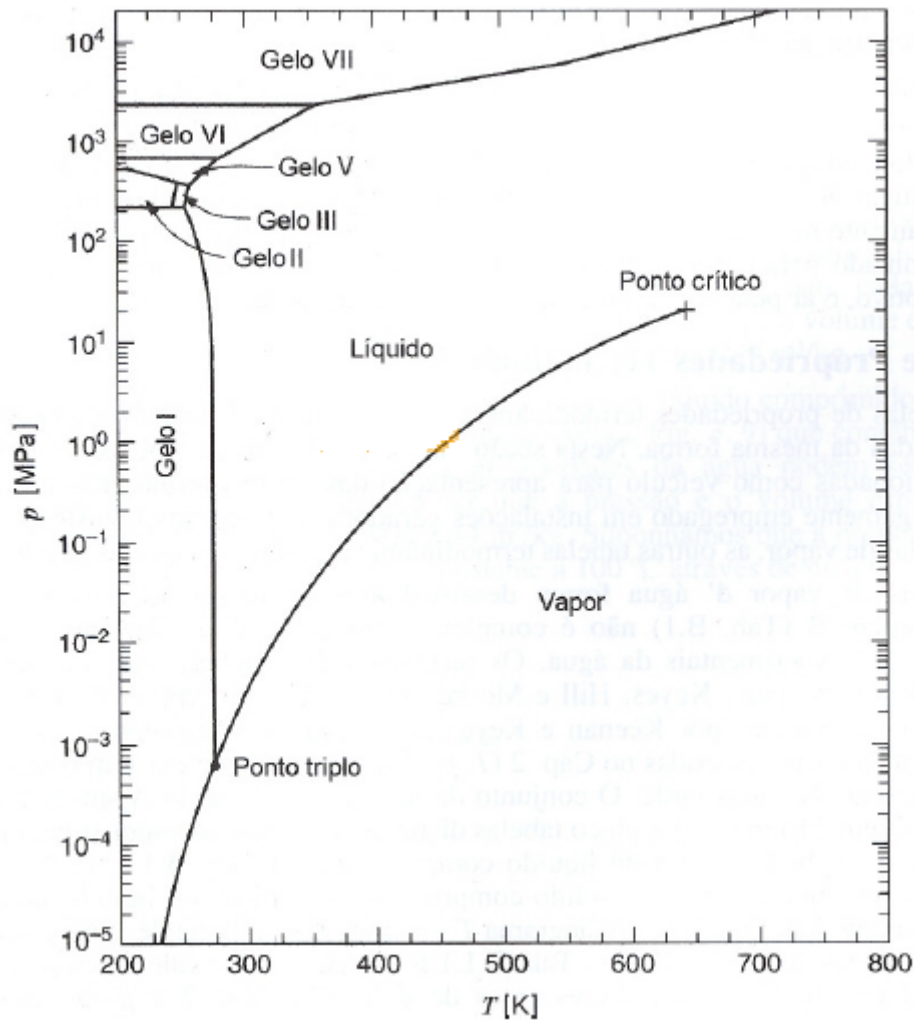


Figura 2.5 - Diagrama de fases da água pura.
 Fonte: Wylen, Borgnakke, et. al., 2003.

A tabela 2.1 mostra o banco de dados existente para massa específica da salmoura a partir do qual foi gerada uma correlação para obtenção da massa específica da salmoura como função da temperatura, pressão e salinidade (Marçon, 2009).

Tabela 2.1 – Banco de dados empregado na geração de correlação para massa específica da água salgada.

Reference	N	Temperature Range (°C)	Pressure Range (MPa)	Salinity Range (mol/kg H ₂ O)	Quantity Measured	σ (fraction, except as noted)	Weighted RMS (fraction, except as noted)	Weighted AE (fraction, except as noted)
Adams ⁽¹¹⁾ (1931)	30/30	25	0.1 – 200	0.0 – 5.7	v/v_0	200×10^{-6}	103×10^{-6}	0
Freyer ⁽¹²⁾ (1931)	6/6	20	0.1	0.17 – 5.4	c_w	0.5%	0.5%	-0.38%
Gibson ^(2, 3) (1949)	174/175	25 – 85	0.1 – 100	0.9 – 5.7	ν	$50 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	$34 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	$-3.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$
Millero ⁽¹⁵⁾ (1969)	83/84	0 – 55	0.1	0.01 – 1.0	$\rho - \rho_w$	$60 \times 10^{-6} - 100 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$36 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$4.7 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Rowe & Chou ⁽⁴⁾ (1970)	0/144	22 – 175	1 – 30	0.0 – 5.7	c_w	5%	3.3%	-0.5%
Chen et al ⁽¹⁶⁾ (1977)	0/179	0 – 50	10 – 100	0.03 – 2.0	ϕ_v	not used	$0.26 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$0.09 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Hilbert ⁽⁵⁾ (1979)	318/356	20 – 250	10 – 200	0.02 – 5.7	ν	$500 \times 10^{-6} - 2,500 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	$470 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	$190 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$
Chen et al ⁽¹⁷⁾ (1980)	0/57	0 – 35	0.1	0.01 – 1.5	$\rho - \rho_w$	not used	$31 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$3.5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Dessauges et al ⁽¹⁸⁾ (1980)	0/58	15 – 45	0.1	0.06 – 5.9	$\rho - \rho_w$	not used	$31 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$11.3 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Rogers et al ⁽¹⁹⁾ (1982)	54/54	75 – 200	2	0 – 4.4	ρ	$200 \times 10^{-6} - 500 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$154 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$-83 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Gates & Wood ⁽⁶⁾ (1985)	40/40	25	0.1 – 40	0.05 – 5.0	$\rho - \rho_w$	$60 \times 10^{-6} - 300 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$51 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$-1.2 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Osiri ^(8, 9, 10) (1988)	253/254	93 – 132	6 – 138	0 – 3.67	v/v_0	250×10^{-6}	120×10^{-6}	28×10^{-6}
Majer et al ⁽⁷⁾ (1988) Set I	250/250	50 – 275	0.1 – 40	0.056 – 5.0	$\rho - \rho_w$	$104 \times 10^{-6} - 5,000 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$88 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$37 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Majer et al ⁽⁷⁾ (1988) Set II	163/163	48 – 277	0.6 – 33	0.0026 – 3.1	$\rho - \rho_w$	$72 \times 10^{-6} - 1,000 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$77 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$21 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Mironenko et al ⁽²⁰⁾ (2001)	90/90	0 – 20	0.1	0.009 – 6.0	ρ	$300 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$170 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$-70 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$
Combined	1,461/1,940	0 – 277	0.1 – 200	0.0 – 6.0				

N – number of points used in fit/number of points in database.
 σ – estimated measurement error used in weighted nonlinear regression.
 Weighted RMS – weighted root mean square deviation between calculated and measured values.
 Weighted AE – weighted average deviation between calculated and measured values.

Fonte: Spivey, McCain, et al, 2004.

A figura 2.6 apresenta a variação da viscosidade da água salgada apresentando salinidade de 250.000 ppm de NaCl variando conforme a temperatura para diferentes pressões.

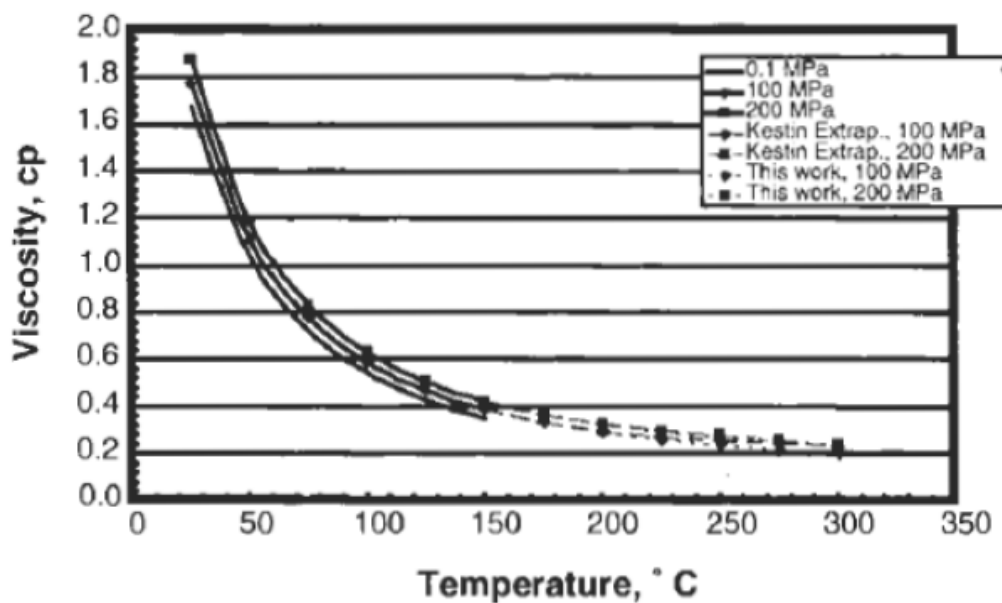


Figura 2.6 - Viscosidade da água salgada, salinidade 250.000 ppm de NaCl em função da temperatura à várias pressões distintas.

Fonte: Spivey, McCain, et al, 2004.

A tabela 2.2 a seguir mostra um resumo das propriedades encontradas em literatura para o CO₂ e água salgada em diferentes condições de pressão e temperatura:

Tabela 2.2 - Propriedades do CO₂ e da água salgada em 2 diferentes condições de pressão e temperatura.

	20 °C e 10 MPa		100 °C e 30 MPa	
	CO ₂	água salgada 100 000 ppm NaCl	CO ₂	água salgada 100 000 ppm NaCl
fase	líquido	líquido	super-crítico	líquido
ρ (kg/m ³)	831	1074	645	1040
μ (cP)	0,07	1,2	0,05	0,36
Z	0,22	-	0,66	-
c (cm ² /kgf)	9 E-6	36 E-6	3 E-6	37 E-6
Solubilidade (%m)	5,2	-	3,7	-

Fonte: Marçon, 2009.

O entendimento do comportamento das propriedades principais envolvidas na mistura CO₂-água salgada, será necessário para o aprimoramento do estudo de injeção do dióxido de carbono em aquíferos. Dentre as propriedades que se destacam relacionadas com este trabalho, temos: dissolução do CO₂ na água, dissolução / precipitação mineral e difusividade do CO₂ na água, que serão detalhadas a seguir:

2.3.1.3. Dissolução do CO₂ na água

Durante o processo de injeção de CO₂ em aquíferos, a dissolução do CO₂ é o primeiro processo geoquímico que ocorre na água subterrânea, e é determinada principalmente por fatores como a pressão, temperatura e salinidade.

Estudos laboratoriais para a solubilidade do CO₂ em água pura, foram realizados por Dodds, Stutzman, et. al. (1956), considerando o efeito da pressão e da temperatura, conforme apresentado na figura 2.7 abaixo:

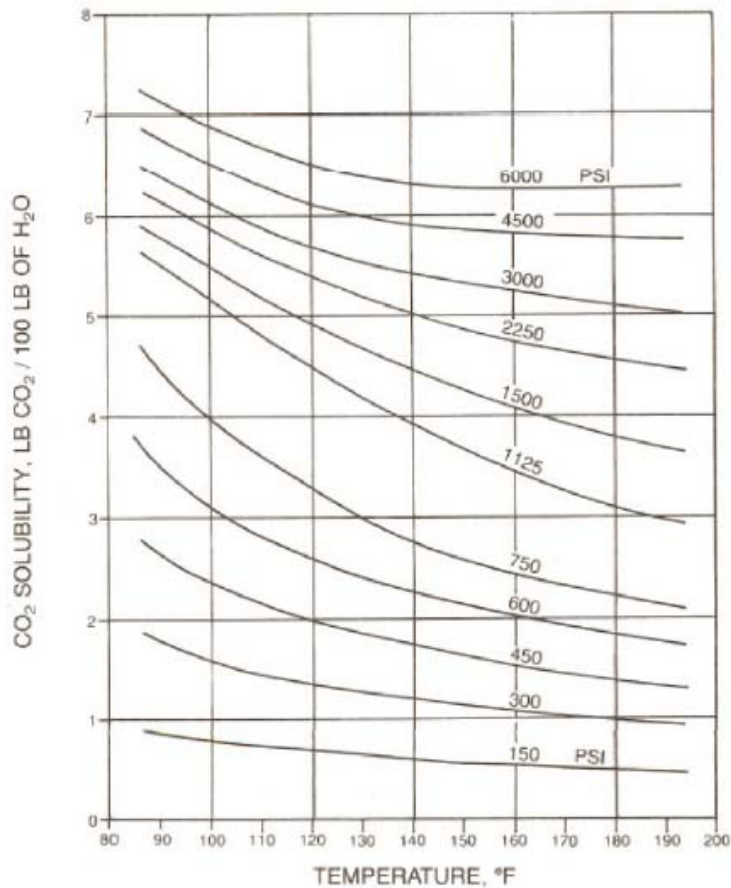


Figura 2.7 - Efeito da temperatura e da pressão na solubilidade do CO₂ na água pura.
Fonte: Dodds, Stutzman, et. al., 1956.

Tratando-se de água salgada, Bachu e Adams (2003), observaram que a solubilidade do CO₂ na água salgada sempre diminuía com o aumento da salinidade, conforme observado na figura 2.8.

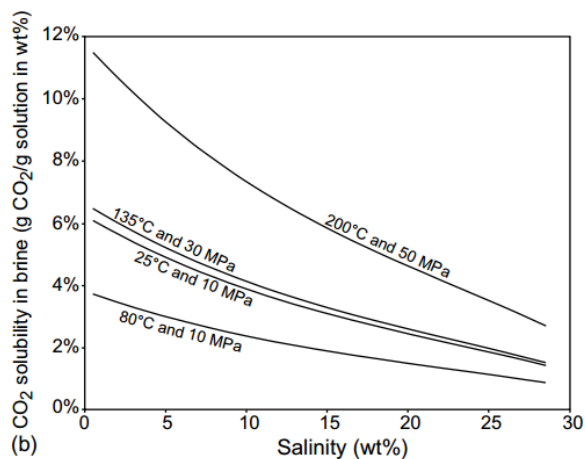


Figura 2.8 - Solubilidade do CO₂ na água salgada em função da salinidade, temperatura e pressão.

Fonte: Bachu e Adams, 2003.

Em soluções ácidas ($\text{pH} < 5$), a concentração de CO_2 aquoso é expressa pela Lei de Henry (Eq. 10). Os efeitos da temperatura e salinidade são considerados por meio da constante da Lei de Henry (KH) da equação, que é de, aproximadamente, $10^{-1,5} \text{ mol. atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25°C . Esta constante é levemente influenciada pela quantidade de íons dissolvidos, adotando-se valores de $10^{-1,47} \text{ mol.atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ para água doce e de $10^{-1,54} \text{ mol.atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ para água salgada. Em altas temperaturas o CO_2 é menos solúvel, apresentando valores para KH de $10^{-1,7} \text{ mol. atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ a 50°C , por exemplo (Cavelhão, 2014).

$$[\text{CO}_2] = \text{KH} \cdot p \text{CO}_2 \quad (10)$$

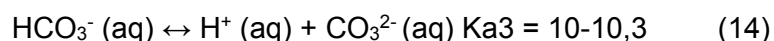
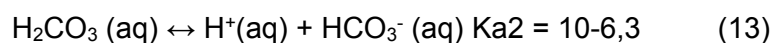
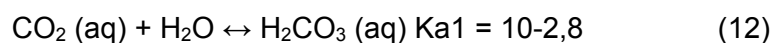
Em que:

$[\text{CO}_2]$ = Concentração de CO_2 dissolvido [mol.L^{-1}]

KH = Constante da Lei de Henry [$\text{mol.atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$]

$p \text{CO}_2$ = Pressão parcial de CO_2 [atm]

A partir da dissolução do CO_2 gasoso (Eq. 11), novas espécies poderão ser formadas, que são dependentes do pH do meio. O CO_2 dissolvido, ao se hidratar, forma ácido carbônico (H_2CO_3) em ambiente ácido (Eq. 12). Em soluções básicas ($\text{pH} > 6,3$), o H_2CO_3 pode ionizar-se, liberando íons H^+ e bicarbonato (HCO_3^-) (Eq. 13). Esse bicarbonato também pode se ionizar ($\text{pH} > 10,3$), liberar íons H^+ e carbonato (CO_3^{2-}) (Eq. 14). A distribuição das espécies de carbonato em função do pH é apresentada na Figura 2.9.



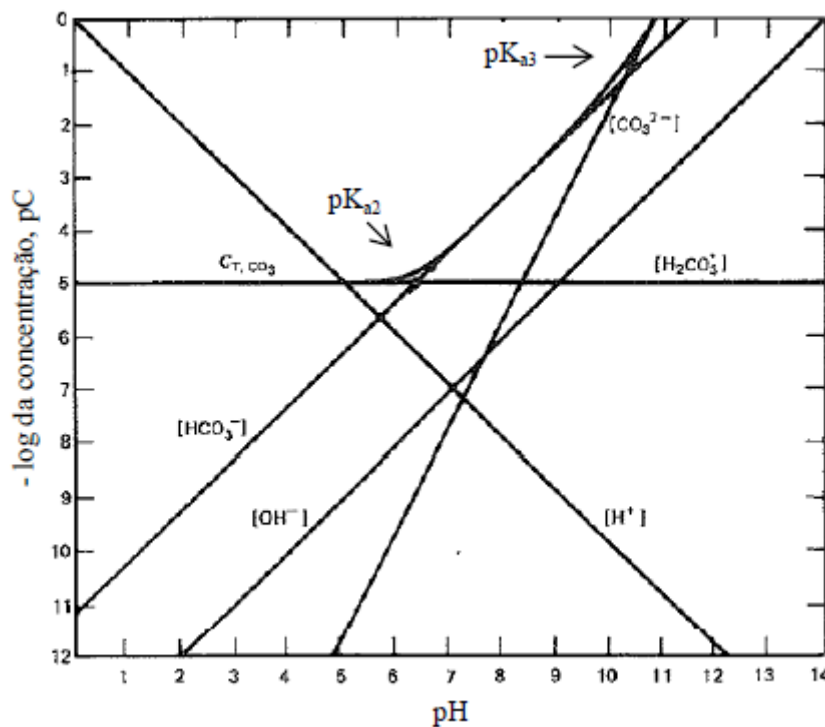


Figura 2.9 - Concentração das espécies de carbonato [mol.L⁻¹] versus pH em sistema aberto em equilíbrio com a atmosfera ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm) a 25 °C.
Fonte: Cavelhão, 2014

2.3.1.4. Dissolução / Precipitação mineral

Após a injeção do CO₂ no aquífero, ocorrerá o aumento da concentração de CO₂ nas águas subterrâneas, o que conseqüentemente irá causar um desequilíbrio nos processos geoquímicos que controlam a química da água. Os principais processos afetados a partir da dissolução de CO₂ são a dissolução/precipitação mineral, adsorção, troca iônica e complexação de íons (Cahill, Jakobsen, et. al., 2013), que pode ser ilustrada na figura 2.10.

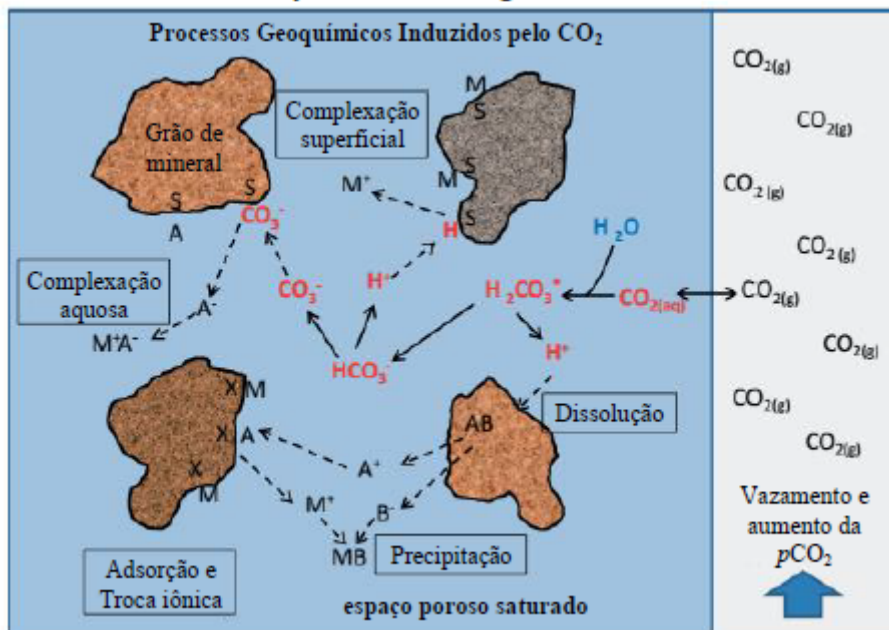


Figura 2.10 - Modelo conceitual dos processos geoquímicos induzidos pela dissolução de CO₂ nas águas subterrâneas.
Fonte: Cavelhão, 2014.

Os fenômenos de dissolução / precipitação mineral, juntamente com a dissolução de CO₂ ocorrem naturalmente no ambiente por meio das interações sólido/líquido. A dissolução e precipitação são fenômenos inversos que ocorrem entre a fase sólida (mineral) e a fase líquida (solvente) com o intuito de promover um equilíbrio de concentração entre as duas fases. Este equilíbrio é atingido quando a solução alcança o ponto de saturação, que é definido em função da constante do produto de solubilidade (Ks). A Eq. 15 apresenta a expressão de equilíbrio do produto de solubilidade da calcita (CaCO₃).



Sendo assim, a hipótese de equilíbrio só pode ser utilizada quando é assumido que a reação teve tempo suficiente para alcançar o equilíbrio. Por exemplo, reações entre espécies dissolvidas ou entre gases e líquidos podem ocorrer tão rapidamente que são consideradas estarem em equilíbrio. Porém a precipitação e a dissociação dos minerais ocorrem de forma mais lenta, causando um desequilíbrio, pois algumas reações podem ocorrer antes e outras depois (Cavelhão, 2014).

Assim, se o produto da concentração dissolvida é menor que Ks, o sólido irá se dissolver, e se for maior, o sólido irá precipitar até que a igualdade seja

satisfeita. A constante de equilíbrio K_s é afetada pela variação da temperatura, pressão, efeitos da força iônica e do íon comum (Butler, 1982).

Portanto, a taxa de dissolução irá depender da concentração dos reagentes e dos produtos em função do tempo. No caso de minerais insolúveis essa taxa é lenta. Já para minerais solúveis, essa taxa é relativamente rápida. Os minerais podem sedimentar devido a dois mecanismos: transporte por difusão de sólidos a partir de rochas adjacentes e precipitação de minerais por fluxo dos fluidos (Cavelhão, 2014).

Outro fator que também será determinante na reação mineral e na proporção das espécies carbônicas será o pH. Em pH baixo, (aproximadamente 4) a produção de H_2CO_3 predomina no sistema. Em pH médio (aproximadamente 6) o HCO_3^- está em maior quantidade e em pH alto (aproximadamente 9) o CO_3^{2-} é a espécie predominante. Em pH básicos a precipitação de carbonatos minerais é favorecida porque existe uma disponibilidade predominante de íons carbonatos. A dissolução dos carbonatos aumenta à medida que a solução torna-se cada vez mais ácida (Gerven, Moors, et al., 2004) e (Klunk, 2009). As espécies iônicas predominantes na temperatura de 25°C estão representadas na figura 2.11.

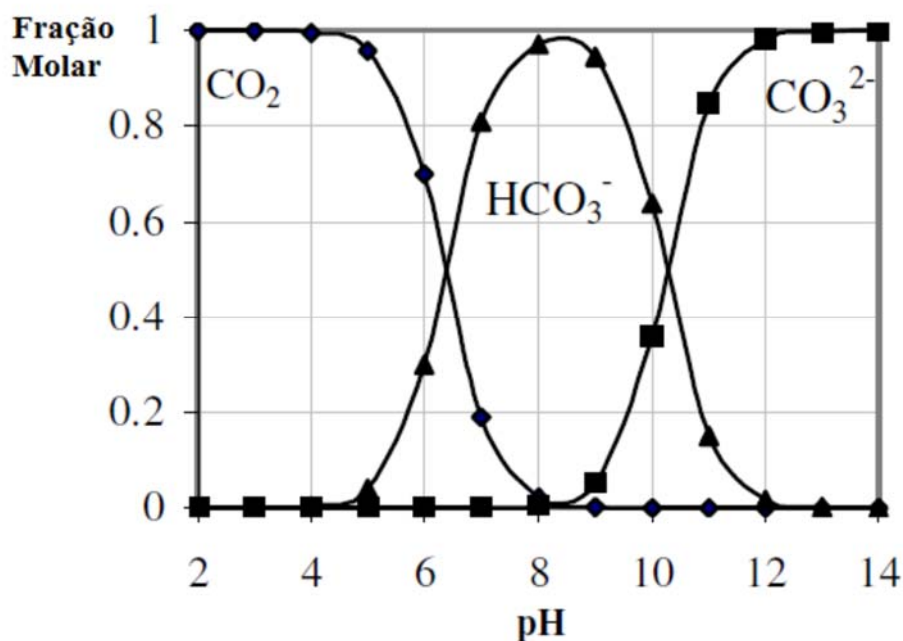
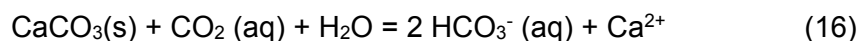


Figura 2.11 - Representação das espécies iônicas na dissolução do CO_2 (aq) na temperatura de 25°C .
Fonte: Gerven, 2004.

Devido a estas características de reatividade, os minerais carbonatados (calcita e dolomita, por exemplo) apresentam a capacidade de equilíbrio

(tamponamento) do pH das águas naturais, que é atribuído à soma das concentrações de bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e do íon hidroxila (OH^-). A concentração total desses íons determina a alcalinidade da água (Butler, 1982).

A calcita é o mineral mais comum em rochas sedimentares, preenchendo o espaço entre os poros. A dissolução da calcita pode contribuir de forma significativa para a formação da porosidade e da permeabilidade secundária e pode, por conseguinte, afetar a qualidade do reservatório (Ely, 2015). Um exemplo da reação de dissolução/precipitação de calcita é apresentado na Eq. 16.



Como visto, a mineralogia do aquífero exerce uma importante função no controle do pH, devido a sua reatividade com a água. Sverdrup e Warfvinge (1988) classificaram os minerais em 5 grupos, baseando-se em suas taxas de dissolução em ambiente natural sob a ação do intemperismo. O grupo dos minerais carbonatados (calcita, aragonita, dolomita, magnesita) e a brucita, por exemplo, foram os que mais rapidamente se dissolveram, com taxas entre 10^{-5} e 10^{-8} $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. O grupo dos minerais silicatados foram subdivididos em 3 grupos de dissolução. Aqueles de rápida dissolução (anortita, leucita, fosforita, clorita, piroxênios como diopsídio, hederbengita, anfibólios como hornblenda, por exemplo) com taxas entre 10^{-9} e $10^{-10,5}$ $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, intermediária dissolução (piroxênios como enstatita e augita, anfibólios como tremolita e actinolita, por exemplo) com taxas entre $10^{-10,5}$ e 10^{-12} $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e os de lenta dissolução (feldspatos como albita, ortoclásio, plagioclásio, minerais de argila como a caulinita e gibbsita e micas como muscovita e biotita, por exemplo), com taxas entre 10^{-12} e 10^{-13} $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. E o grupo dos minerais “não reativos” ou “grupo dos inertes” (quartzo, por exemplo) com pequena taxa entre 10^{-14} e 10^{-16} $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Em curto prazo, os efeitos do CO_2 na taxa de dissolução mineral foram observados somente no grupo dos minerais carbonatados, devido à elevada reatividade.

Teoricamente, aquíferos com presença de minerais reativos apresentam maior capacidade para neutralizar os efeitos da presença de CO_2 , em relação ao pH, pela capacidade de tamponamento e nos processos subsequentes devido a acidificação do meio. No entanto, os estudos de modelagem geoquímica e experimentos em campo mostram, de maneira geral, que mesmo nestes aquíferos podem ocorrer decréscimos no valor de pH, e que isso é dependente da intensidade de tamponamento do aquífero. A intensidade de tamponamento,

neste caso, está relacionada com a fração de minerais reativos disponíveis, que podem dissolver e neutralizar os efeitos da acidificação. Dessa forma, o valor de pH inicial e a quantidade de mineral reativo disponível são os fatores que determinarão a amplitude de variação das variáveis analisadas.

Trabalhos recentes sugerem que a capacidade de armazenamento do CO₂ através do aprisionamento mineral pode ser comparada a capacidade de armazenamento por aprisionamento por solubilidade, embora possam levar milhares de anos para as reações geoquímicas terem impacto significativo (Perkins, Czernichowski, et al., 2004).

Segundo Kumar, Noh, et. al. (2004), a mineralização (conversão do CO₂ dissolvido em minerais carbonáticos) ocorre somente em um período de tempo a partir da escala de 10⁴ anos, principalmente devido as lentas taxas de reações das reações químicas.

2.3.1.5.

Difusividade do CO₂ na água

Assim como a dissolução do CO₂ no aquífero, a difusividade do CO₂ dissolvido em soluções aquosas também é um parâmetro importante para prever a migração de CO₂ em reservatórios.

Difusão molecular em sistemas de águas subterrâneas naturais é geralmente um processo dependente do tempo. Este processo é descrito pela segunda lei de Fick (Eq. 17), (Iglauer, 2011):

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (17)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão

c = concentração

t = Tempo

z = profundidade

A dissolução de CO₂ na solução aquosa contida nos poros do reservatório irá gerar um aumento de densidade da salmoura, iniciando um transporte convectivo de CO₂ dentro da mistura CO₂-água. Este fenômeno irá acelerar

significativamente seu aprisionamento através de sua dissolução da água (Belgodere, Dubessy, et. al. 2015).

Portanto, a avaliação de difusividade do CO₂, é um pré-requisito para desenvolver modelos de armazenamento precisos e, necessário, para assegurar a integridade do aprisionamento de CO₂.

Apesar da difusividade do CO₂ em água ser tão importante para o aprimoramento dos estudos neste sentido, poucos trabalhos de simulação de CO₂ em aquíferos levam em consideração este parâmetro.

Neste sentido, um número limitado de medições do coeficiente de difusão de CO₂ em água a alta pressão foram realizados. Dentre os dados experimentais disponíveis em literatura podemos citar o trabalho desenvolvido por Renner (1988), que mediu a difusividade do CO₂ em salmoura a 38 °C para uma faixa de pressão de 1,54-5,86 MPa e registrou valores de difusividade no intervalo de 3,07 e 7,35 x 10⁻⁹ m² / s.

Nazari, Rostami, et al. (2012) publicaram dados para o fator de difusividade do CO₂ em aquífero salino com 200.000 ppm a uma temperatura de 25°C e intervalo de pressão de 2.200 a 5.900 kPa. As tabelas (2.3) e (2.4) resumem os dados experimentais obtidos da difusividade do CO₂ em água pura e em soluções salinas, respectivamente (Azin, Mahmoudy, et. al., 2013).

Tabela 2.3 – Estudos experimentais da difusividade do CO₂ em água pura.

Temperature range (°C)	Pressure range (kPa)	No. of points	D × 10 ⁹ m ² /s
6-65	100	5	1.15-4.29
18.5-75.1	90	7	1.95-5.4
20-95	100	7	1.76-8.2
25-55	100	4	1.97-3.67
10-35	100	6	1.26-2.47
13	29000-38700	2	1.35-1.45
40	3000-9000	7	0.47-1.8

Fonte: Azin, Mahmoudy, et. al., 2013

Tabela 2.4 – Estudos experimentais da difusividade do CO₂ em Salmoura.

Temperature (°C)	Pressure range (kPa)	Salt solution	Concentration (mg/l)	No. of points	D × 10 ⁹ m ² /s
38	1544-5833	NaCl	5844	4	3.07-7.35
38	1524-5178	NaCl	5844	5	2.93-4.83
25	2186-5861	NaCl	200000	5	9.07-9.86

Fonte: Azin, Mahmoudy, et. al., 2013

Belgodere, Dubessy, et. al. (2015), apresentaram um resumo de dados experimentais encontrados em literatura, para a difusividade do CO₂ como função da pressão, conforme tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Dados experimentais para coeficiente de difusão do CO₂ dissolvido em água como função da pressão.

Diffusion coefficient $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Pressure bar	Temperature °C	Salinity $\text{Mol}_{\text{NaCl}} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	Reference
3.07	15.24	38	0.25	[23]
3.64	28.78	38	0.25	—
4.36	43.03	38	0.25	—
5.76	57.57	38	0.25	—
4.20	70	30	0	[25]
3.20	80	30	0	—
2.60	90	30	0	—
2.40	100	30	0	—
2.10	110	30	0	—
1.30	294	13	0	[27]
1.50	392	13	0	—
1.90	90	13	0	[28]
1.80	100	13	0	—
1.90	110	13	0	—
2.93	15.24	38	0	[24]
3.90	28.78	38	0	—
3.28	44.03	38	0	—
3.74	50.69	38	0	—
4.83	51.78	38	0	—
1.20	40	30	0	[26]
3.20	70	30	0	—
1.40	200	30	0	—
1.30	400	30	0	—
1.75	5	26	0	[15]
1.90	10	26	0	—
1.89	15	26	0	—
1.97	20	26	0	—
1.90	30	26	0	—
1.76	50	26	0	—
8.12	100	120	0	[10]
8.13	200	120	0	—
7.89	300	120	0	—
7.80	450	120	0	—

Fonte: Belgodere, Dubessy, et. al., 2015

Dentre os parâmetros que controlam a taxa de difusão do CO₂, observou-se que a salinidade foi pouco documentada, visto que aquíferos salinos podem apresentar uma ampla gama de salinidades (Belgodere, Dubessy, et. al., 2015).

No entanto, no estudo desenvolvido por Lage (2002), observou-se que soluções aquosas com salinidade mais elevadas, proporcionaram uma diminuição significativa na velocidade de difusão do CO₂.

Estudos realizados por Renner (1988) concluíram que a difusividade do CO₂ na água aumenta com um aumento da pressão. Por isso, pode-se esperar que os processos de difusão de CO₂ sob condições de reservatório são mais rápidos do que em condições de pressão atmosférica.

Este trabalho levou em consideração dados experimentais informados por Belgodere, Dubessy, et. al. (2015) para estimar o fator de difusividade do CO₂ para as condições aplicadas neste estudo, ou seja pressão de reservatório de aproximadamente 20 MPa e temperatura de 60 °C. Este cálculo foi feito através da extrapolação do gráfico obtido dos dados experimentais informados por Belgodere, Dubessy, et. al. (2015), conforme mostrado na figura 2.12 abaixo.

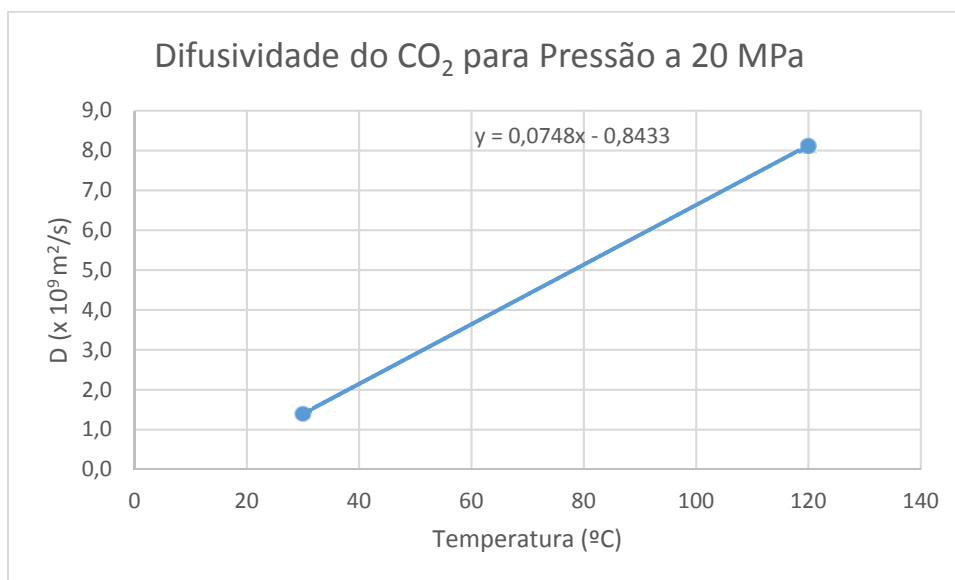


Figura 2.12 - Gráfico da difusividade do CO₂ para a pressão de 20 Mpa.

Sendo assim, observa-se que para Pressão de 20 MPa e temperatura de 60 °C o fator de difusividade correspondente seria de aproximadamente $3,65 \times 10^{-9}$ m²/s.

2.3.2. Características da Rocha

2.3.2.1. Porosidade

A porosidade é uma das mais importantes propriedades das rochas na engenharia de reservatórios, já que ela mede a capacidade de armazenamento de fluidos. A porosidade é definida como sendo a relação entre o volume de vazios de uma rocha e o volume total da mesma, conforme demonstrado na equação (Eq. 18) e ilustrado na figura 2.13 abaixo:

$$\phi = V_v / V_t \quad (18)$$

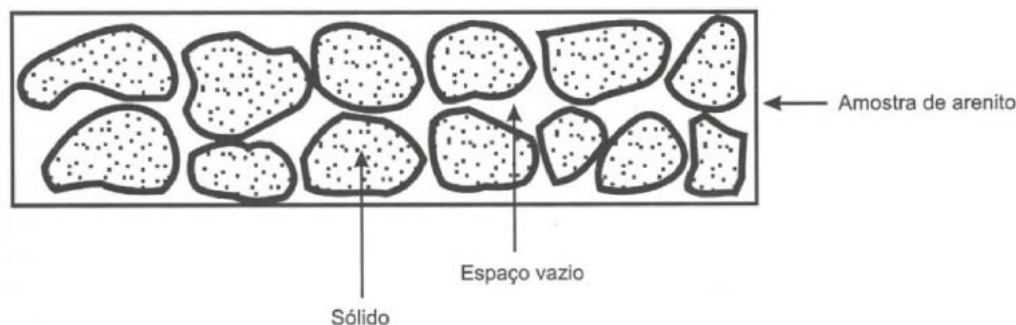


Figura 2.13 - Desenho esquemático de uma rocha de arenito.
Fonte: Rosa, Carvalho, et al., 2006.

Reservatórios de rochas carbonatadas diferem em vários aspectos daqueles de arenito. Por exemplo, os poros de rochas carbonáticas podem ser muito maiores do que os de arenitos, dando à rocha uma grande permeabilidade. A porosidade de uma rocha carbonática pode ser primária ou secundária (Rosa, Carvalho, et al., 2006).

Porosidade primária é aquela que a rocha adquire durante a sua deposição. Exemplo de porosidade primária é a porosidade intergranular dos arenitos e a porosidade interparticular dos calcários.

Porosidade secundária é aquela resultante de processos geológicos subseqüentes à conversão dos sedimentos em rochas. Exemplo de porosidade secundária é o desenvolvimento de fraturas em rochas e as cavidades devido à dissolução em calcários.

A porosidade efetiva da rocha é a relação entre os espaços vazios interconectados de uma rocha e o volume total da mesma. Do ponto de vista da engenharia de reservatórios, a porosidade efetiva é o valor que se deseja

quantificar, pois representa o espaço ocupado por fluidos que podem ser deslocados do meio poroso.

A porosidade em rochas carbonatadas é quase sempre secundária e devido a processos de solução, dolomitização e fraturamento. O mais importante desses processos é a solução (ou dissolução), em que a calcita ou a dolomita é lixiviada pelas águas subterrâneas, resultando cavidades com dimensões variando desde minúsculos poros até gigantescas cavernas (Rosa, Carvalho, et al., 2006).

2.3.2.2. Permeabilidade

A medida da capacidade de uma rocha permitir o fluxo de fluidos é chamada permeabilidade.

Esta propriedade é de grande importância na determinação das características de fluxo do fluido do reservatório. A unidade de permeabilidade é o *Darcy* ou, mais habitualmente, o *mili-Darcy* ou *mD* ($1 \text{ Darcy} = 1 \times 10^{-12} \cdot \text{m}^2$). A permeabilidade é usada para calcular taxas de fluxo através da lei de Darcy, descrita na equação (Eq. 19) abaixo:

$$Q = \frac{k \cdot A \cdot \Delta p}{\mu \cdot L} \quad (19)$$

Onde:

Q = vazão de fluido (cm^3 / s);

k = permeabilidade do meio poroso (Darcy);

A = a área da seção transversal de fluxo (cm^2);

Δp = diferencial de pressão (atm)

μ = viscosidade do fluido (cP)

L = Comprimento da trajetória de fluxo (cm).

A lei de Darcy, foi estabelecida para determinadas condições como: fluxo isotérmico, laminar e permanente; o fluido deve ser incompressível, homogêneo e de viscosidade invariável com a pressão; e o meio poroso deve ser homogêneo e não deve reagir com o fluido. Por estes fatores, a lei de Darcy tem seu campo de validade limitado (Rosa, Carvalho, et al., 2006).

Existem três tipos de permeabilidade, a permeabilidade absoluta que consiste apenas em um fluido saturando a rocha, a permeabilidade efetiva que é a comparação entre a facilidade de movimento dos fluidos existentes na rocha em

relação ao fluido considerado, e a permeabilidade relativa que se dá ao normalizar os dados de permeabilidade, ou seja, dividir todos os valores de permeabilidade efetiva por um mesmo valor de permeabilidade escolhido como base, geralmente utiliza-se a permeabilidade absoluta.

A permeabilidade é uma propriedade física complexa da rocha que fornece informação sobre o grau de interconexão entre os poros e fissuras e está intimamente relacionada à distribuição tanto da porosidade, quanto da porosidade efetiva, e pode ser sensível ao estado de tensão. Por isso, para determinação da permeabilidade, fatores como história de tensão, influência de tensão na permeabilidade e anisotropia de permeabilidade não podem ser ignorados (Keaney, Meredith, et al., 1998).

2.4.

Evolução do estudo do processo de injeção de CO₂ em aquíferos salinos e estudos de simulação relevantes

Com o aumento dos impactos ambientais nas últimas décadas, assim como o aumento dos gases de efeito estufa, principais responsáveis pelo aquecimento global, observa-se um aumento do estudo de alternativas que contribuam para a redução da emissão de CO₂ para a atmosfera.

Dentro deste cenário, observa-se que estudos da tecnologia de captura e armazenamento de dióxido de carbono em reservatórios geológicos (CCS) começam a surgir na década de 90 (Bachu, 1994; Gunter, 1997; Nghiem, 2002). No entanto, nos projetos de injeção de CO₂ em aquíferos salinos ainda existe uma vasta área que ainda não foi abordada em detalhe.

Estima-se que aquíferos salinos apresentam a maior capacidade de armazenamento de CO₂, seguido de reservatórios de óleo e gás e depois reservatórios de leitos de carvão (IPCC, 2005).

Neste sentido, observa-se que a simulação de injeção de CO₂ em aquíferos salinos, tem recebido atenção considerável e existe uma variedade de estudos avaliando aspectos e perspectivas diferentes. No geral, apesar de existirem algumas diferenças nos estudos realizados, como diferentes características dos reservatórios, das rochas e do modelo de fluidos, os resultados têm se apresentado de uma maneira geral consistentes. A seguir será apresentado um resumo dos trabalhos encontrados em literatura que abrange aspectos relacionados a este trabalho.

Pruess, Xu, et. al. (2003), simulou a injeção de CO₂ em aquífero através do simulador TOUGHREACT, com o objetivo de investigar tanto o armazenamento

mineral quanto o armazenamento iônico e as alterações na permeabilidade e porosidade durante estes processos de armazenamento. Os resultados demonstraram que em condições favoráveis a quantidade de CO₂ armazenada na forma mineral poderia ultrapassar o armazenamento solúvel. Esta conclusão também foi suportada pelo estudo realizado por Xu, Apps, et. al. (2003). No entanto, tanto Xu, Apps, et. al. (2003) quanto Pruess, Xu, et. al. (2003), não consideraram o efeito de fluatibilidade devido a diferença de densidade.

A simulação da injeção de CO₂ em aquífero visando o armazenamento mineral foi realizada por Nghiem, Sammon, et. al. (2004), no qual foi avaliado o fluxo convectivo e dispersivo no meio poroso; o equilíbrio químico das reações no meio aquoso e a cinética da dissolução e precipitação mineral. A simulação foi realizada através do software GEM-CMG e concluiu o seguinte: (i) a densidade da salmoura aumenta devido a dissolução do CO₂, (ii) o processo de armazenamento mineral é menor do que o armazenamento iônico (iii) a mineralização do CO₂ precisa de uma escala de tempo muito grande para ocorrer completamente. Neste trabalho a mineralização do CO₂ em calcita teve início somente a partir de 355 anos.

Kumar, Noh, et. al. (2004), estudaram a injeção de CO₂ em aquíferos com o objetivo de entender e verificar as formas de armazenamento do CO₂ injetado. Neste estudo as simulações foram realizadas em um período de 1000 a 100.000 anos, onde foram estudados o impacto de parâmetros como permeabilidade média, permeabilidades horizontal e vertical, saturação de gás residual, salinidade, temperatura e o efeito da mineralização. Os resultados demonstraram que para os parâmetros investigados, uma quantidade muito pequena de CO₂ livre permaneceu no aquífero após 100 anos. A mineralização (conversão do CO₂ dissolvido em mineral carbonato) só pôde ser verificada em uma escala de tempo muito grande, na ordem de 10.000 anos, principalmente devido às baixas taxas das constantes das reações químicas envolvidas.

Ozah, Lakshminarasimhan, et. al. (2005), avaliaram a sensibilidade de armazenamento do CO₂ avaliando os três mecanismos de armazenamento (físico, iônico e mineral). O estudo concluiu que o armazenamento mineral foi o menor do que os outros tipos de armazenamento, mesmo em escalas de tempo muito longas.

Ghanbari, Al-Zaabi, et. al. (2006), simularam a injeção de CO₂ em aquífero com o objetivo de estudar os parâmetros que afetavam o mecanismo de armazenamento de CO₂ na forma iônica, em particular o efeito dos fluxos convectivos. Este estudo constatou os casos que obtiveram maior trapeamento

solúvel e observou que a fluutuabilidade devido às diferenças de densidade, contribuíram para um aumento do processo de dissolução do CO₂.

No trabalho de Bryant, Lakshminarasimhan, et. al. (2006), foi realizada simulação numérica do processo de injeção de CO₂ em aquífero salino para ilustrar o efeito da gravidade, do mecanismo de aprisionamento iônico e do mecanismo de aprisionamento mineral. Os resultados demonstraram que grande quantidade de CO₂ migrou para o topo do reservatório, por ser mais leve e apresentar menor densidade que a água salgada nas condições de pressão e temperatura simuladas. Além disso, verificou-se que as maiores concentrações de CO₂ dissolvido na água salgada estão na base próximo ao ponto de injeção e no topo aonde foi atingida a saturação da água salgada pela dissolução de CO₂. Ao final do tempo de 400 anos, concluiu-se que o CO₂ não mais existe sob a forma livre e que devido à dissolução do CO₂, a salmoura sofreu segregação gravitacional, proporcionando uma maior dissolução do CO₂ livre que ocupava o topo.

Izgec, Demiral, et. al. (2008), utilizaram um software composicional CMG-STARs para modelar injeção de CO₂ em aquíferos considerando as alterações geoquímicas. Os resultados demonstraram que o armazenamento na forma iônica foi maior do que o armazenamento mineral.

Ukaegbu, Gundogan, et. al. (2009), apresentaram um estudo de injeção de CO₂ em aquífero e avaliou o efeito de diferentes parâmetros no armazenamento de CO₂ e os efeitos de histerese no mecanismo de armazenamento na forma iônica. O foco principal deste trabalho foi ilustrar a distribuição do CO₂ entre as fases gasosa e aquosa em condições de aquífero diferentes. Os resultados mostraram que o efeito da histerese diminui o processo de dissolução do CO₂.

Marçon (2009), simulou o processo de injeção de CO₂ em aquífero salino, tendo como objetivo a investigação de parâmetros como profundidade do aquífero, salinidade, vazão de injeção de CO₂, saturação de água residual, permeabilidade horizontal, permeabilidade vertical e porosidade que otimizariam o armazenamento em projetos de CCS – Carbon Capture and Storage. No entanto, este trabalho não considerou o armazenamento na forma mineral e portanto, não considerou o efeito das reações químicas na simulação. As simulações foram realizadas em um período de 200 anos e pode-se concluir que resultados positivos foram obtidos com: maior profundidade, menor porosidade, maior permeabilidade, maior vazão de injeção, menor salinidade, e maior saturação residual da salmoura. A sequência de variáveis de maior influência para

a de menor foi: vazão de injeção, saturação residual de salmoura, profundidade, permeabilidade, porosidade e salinidade.

Panneerselvam, Hemert, et. al. (2011), avaliaram o efeito dos mecanismos de aprisionamento físico, iônico e mineral em aquíferos presentes em reservatório de arenito, considerando o efeito das reações geo-químicas envolvidas neste processo. Em resumo, o comportamento dos parâmetros estudados mostraram-se similares aos descritos no trabalho de Bryant, Lakshminarasimhan, et. al. (2006).

Khan (2015), avaliou o efeito de parâmetros como permeabilidade horizontal e vertical, efeitos da porosidade, salinidade, temperatura, dentre outros, nas diferentes formas de armazenamento do CO₂ (físico, iônico e mineral) durante a injeção de CO₂ em aquífero. A simulação foi realizada para um período de 1000 anos e os resultados demonstraram que os processos de dissolução / precipitação mineral ocorreu em uma escala de tempo longa e foram suficientes para verificar uma alteração na porosidade do reservatório. Além disso, observou-se que o aprimoramento do mecanismo de armazenamento mineral está relacionado ao armazenamento iônico.

Por fim, apesar de observar o crescente número de pesquisas nesta área, segundo Bachu (2008), ainda existem algumas barreiras para a implementação do sequestro geológico de CO₂, tais como: i) os altos custos de captura, processamento e transporte do CO₂; ii) Necessidade de monitoramento e verificação contínua dos riscos de vazamento iii) ausência de políticas ambientais abrangentes, legislação e enquadramento regulamentar específicos para sua implementação.

2.5.

Experiências práticas adquiridas na injeção de CO₂ em aquíferos salinos

Este capítulo tem como objetivo descrever algumas experiências adquiridas no processo de captura, armazenamento e estocagem de CO₂ em aquífero salinos, obtidas pelo mundo.

Segundo um estudo realizado recentemente por Herzog (2016), existem 4 projetos de sequestro de carbono (CCS) que foram classificados como pioneiros, conforme ilustrado na tabela 2.6 a seguir:

Tabela 2.6 -Resumo dos casos considerados pioneiros no CCS.

Projeto	Localização	Capacidade (Mt/ano)	Fonte de CO₂	Local da Injeção	Ano de Operação
Sleipner	Noruega	0,9	Gás Processado	Aquífero Salino	1996
In Salah	Algeria	1,2	Gás Processado	Reservatório de Gás Depletado	2004 - 2011
Snohvit	Noruega	0,7	Gás Processado	Aquífero Salino	2008
Gorgon	Australia	4	Gás Processado	Aquífero Salino	2017

Fonte: Herzog, 2016.

Estes projetos todos compartilham duas características: (i) eles foram construídos com pouco ou nenhum apoio do governo e (ii) todos eles começam com uma fonte de CO₂ de alta pureza que requer apenas compressão e transporte. Dois destes projetos estão atualmente operando (Sleiper e Snohvit), um (Gorgon) está em fase de construção, e um parou de injetar (In Salah). Deve-se notar que, apesar de Gorgon ainda não ter iniciado a operação, o planejamento para o projeto começou no início de 1990.

Os projetos Sleipner e Snohvit tiveram motivações semelhantes. Embora tenha tido uma taxa de carbono para operações offshore na Noruega (cerca de US\$ 50 / t CO₂ quando Sleipner foi construído), a decisão primária foi o resultado de discussões entre o governo e a empresa Statoil. A Noruega teve um forte compromisso com a mitigação das mudanças climáticas e esse projeto mostrou o seu compromisso nesse sentido (Herzog, 2016).

A seguir será apresentado uma breve descrição de alguns desses projetos:

O primeiro projeto em escala comercial dedicado ao armazenamento geológico de CO₂ foi desenvolvido pela Statoil (empresa de energia da Noruega) em seu campo de produção de gás natural de Sleipner, localizado no Mar do Norte a cerca de 250 km da costa da Noruega (Herzog e Golomb, 2004). A injeção em Sleipner teve início em 1996 e marcou o primeiro exemplo de armazenamento de CO₂ em uma formação geológica.

O gás natural é uma mistura de gases que normalmente, possui pelo menos 90% de metano, mais outros hidrocarbonetos, como etano e propano, além de conter outros gases como nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono, compostos sulfúricos e água. Gases contendo altos volumes de impurezas como dióxido de carbono e compostos sulfúricos, por exemplo, não podem ser queimados de forma segura e eficaz.

O gás natural produzido em Sleipner contém níveis raramente altos (cerca de 9%) de dióxido de carbono (CO_2), mas os clientes que compram o gás da Statoil precisam de menos de 2,5%.

Desta forma, uma plataforma especial, Sleipner-T, foi construída para suportar uma usina de tratamento de 8.000 toneladas, 20 metros de altura, que separa CO_2 do gás natural. A usina Sleipner-T produz cerca de 1 milhão de toneladas de CO_2 por ano.



Figura 2.14 - Plataforma Sleipner T
Fonte: Marçon, 2009

Para incentivar as empresas a reduzir suas emissões de carbono, o governo norueguês fixou um imposto sobre o carbono equivalente a cerca de US\$ 50 por tonelada de CO_2 liberada na atmosfera. Para evitar pagar esse imposto, e como um teste de tecnologias alternativas, todo o CO_2 extraído desde 1996, quando a produção de gás em Sleipner teve início, tem sido bombeado de volta às profundezas subterrâneas.

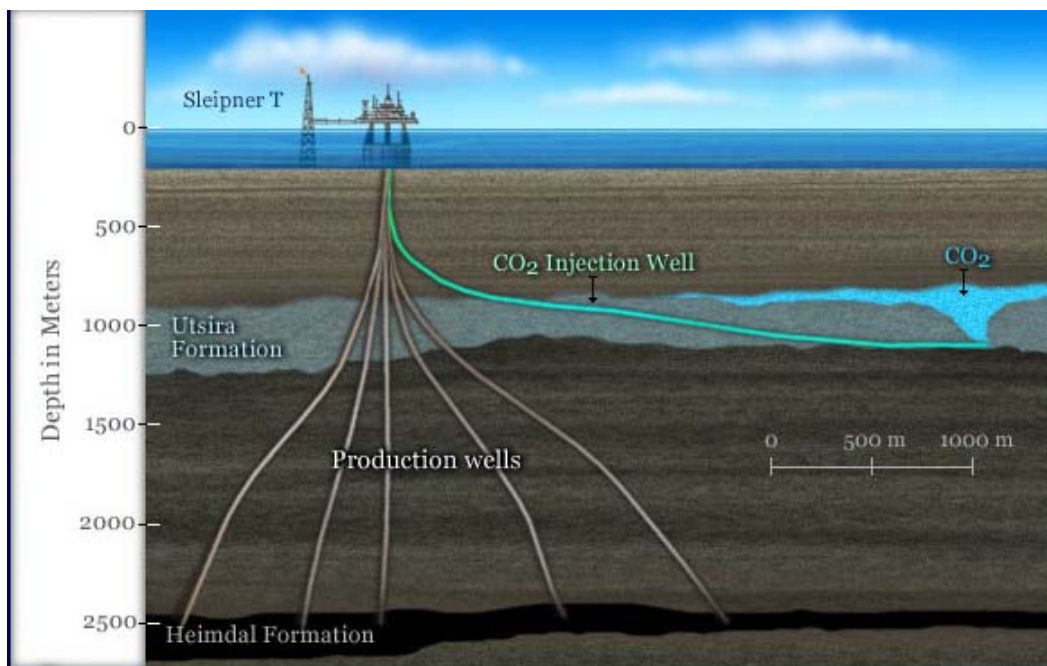


Figura 2.15 - Desenho esquemático do projeto de Sleipner.
Fonte: Statoil, 2011

O CO_2 produzido não é reinjetado no lugar de onde veio, pois isso poderia contaminar ainda mais o gás natural. Em vez disso, o CO_2 é injetado em uma camada de arenito com 200 metros de espessura conhecida como formação de Utsira, estando cerca de 800 m abaixo do leito do Mar do Norte.

A formação de Utsira não contém petróleo ou gás comercial; como a maioria das rochas nas profundezas subterrâneas, ela é preenchida por água salgada. A formação de Utsira tem alta porosidade e permeabilidade, então o CO_2 se move rapidamente para as laterais e para cima através da camada rochosa, substituindo a água entre os grãos de areia.

Estima-se que seriam necessárias cerca de 600 bilhões de toneladas de CO_2 para preencher todo o espaço poroso do arenito de Utsira. Isso equivale a toda a produção de CO_2 proveniente de atividades humanas pelos próximos 20 anos, no ritmo atual.

Aproximadamente, um milhão de toneladas de CO_2 é armazenado em Sleipner por ano, equivalente a cerca de 3% das emissões totais anuais de CO_2 da Noruega. Espera-se que um total de 20Mt de CO_2 seja armazenado durante o tempo de vida do projeto.

A formação de Utsira é apenas um dos vários aquíferos salinos profundos semelhantes que existem ao redor do mundo e que podem ser usados para ajudar a desacelerar ou reverter a taxa na qual CO_2 e outros gases de efeito estufa que são liberados na atmosfera.

Assim como o projeto Sleipner, em 2004, a British Petroleum (BP) iniciou o Projeto num reservatório em In Salah, deserto da Argélia, na África. O Projeto tem como objetivo comprimir e injetar o CO₂ a 1.800 m de profundidade e também num aquífero salino que existe na região. O objetivo é injetar, aproximadamente, 1 milhão de toneladas de CO₂ por ano. Também participam neste campo a Companhia Nacional de Energia da Argélia e a Statoil. A Figura 2.16 mostra a localização e imagens do Campo de In Salah (Costa, 2009).

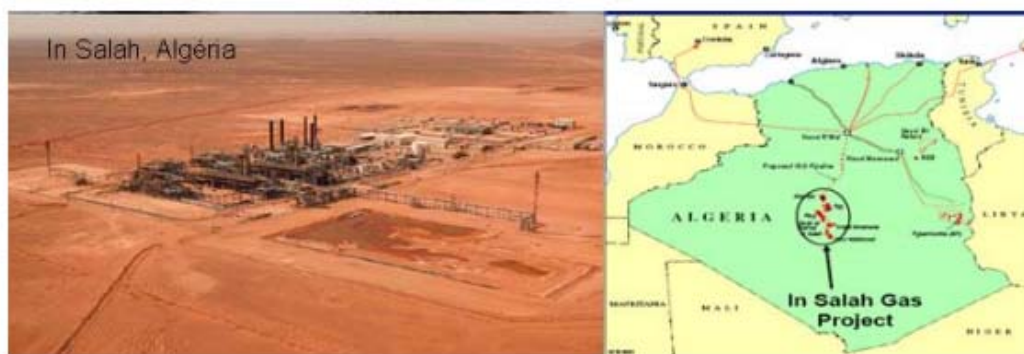


Figura 2.16 - Ilustração do Campo de In Salah, Argélia.
Fonte: Wright, 2007.

Como exemplo do alto risco dos projetos de CCGS pode-se citar o desenvolvido pela In Salah Gas (ISG), uma “joint venture” que reúne a British Petroleum (33%), a Statoil (32%) e a Sonatrach, da Argélia (35%). O gás produzido pelos poços de produção na região do deserto do Sahara possuem em média 7% de CO₂ e precisam ter este percentual reduzido para um valor menor que 0,3% para poder ser exportado para a Europa. Neste sentido foi implantada uma unidade de purificação localizada no oásis de Krechba, no deserto do Sahara, a 700 Km de Argel. O metano purificado segue para o norte em um gasoduto até se interligar à rede de exportação de gás da Argélia, enquanto o CO₂ capturado é pressurizado, transportado por caroduto e injetado em um aquífero salino localizado abaixo do campo de gás.

O grande risco deste empreendimento é a possibilidade da migração do CO₂ em direção a um aquífero potável antigo que repousa acima do reservatório de gás. Investigações demonstraram que a parte superior do reservatório onde o CO₂ foi injetado possui uma espessa camada de xisto que promove a selagem deste reservatório. No entanto este risco de contaminação da água subterrânea deve ter uma atenção prioritária, principalmente se for levado em consideração que a região onde se encontra o empreendimento possui uma severa escassez e um histórico de violentos conflitos pelo controle da água. Cerca de 1,2 milhões de toneladas de CO₂ foram capturados e armazenados, desde o início do projeto em

2004. A injeção de CO₂ neste projeto foi suspensa em Junho de 2011, devido a uma suspeita de vazamento pelo rocha selante. Desta forma, uma nova estratégia de injeção futura está sendo avaliada, assim como programas de monitoramento contínuo (Esteves e Morgado, 2010).

Outro projeto a este respeito é o de Snohvit, que também é realizado pela empresa Statoil, e foi iniciado em 2008, localizado ao norte da Noruega, no mar de Barents. O CO₂ proveniente do processo de geração de gás metano é armazenado em aquíferos salinos, com profundidade de 2.500 m abaixo do nível do mar. Estima-se que 0,7 milhões de toneladas de dióxido de carbono possam ser armazenadas nessa formação anualmente (Statoil, 2011).

Por fim, segundo o Instituto global de CCS, o projeto Gorgon está sendo construído pela Chevron como parte de um consórcio compreendendo Chevron (47,3%, operadora), Shell (25%), ExxonMobil (25%), Osaka Gas (1,25%), Gás Tóquio (1%) e Chubu ElectricPower (0,417 %). Neste projeto o dióxido de carbono será extraído como parte do processamento de gás, em uma instalação a ser construída em Barrow Island, cerca de 70 km da costa noroeste da Austrália Ocidental. A estimativa é que este projeto possa ocorrer no primeiro semestre de 2017 (Global CCS Institute, 2016).

3 Metodologia de Estudo

Nesta seção, será apresentada uma proposta para estudar o processo de injeção de CO₂ em aquíferos salinos de rochas carbonáticas, visando avaliar o comportamento do mecanismo de aprisionamento mineral do CO₂ em escala de milhares de anos, considerando as reações químicas de dissolução e precipitação mineral, as reações químicas entre os componentes na fase aquosa e a difusão molecular do dióxido de carbono na fase aquosa.

Para a simulação deste processo foi utilizado o software comercial GEM 2015, (*Generalized Equation-of-State Model Compositional Reservoir Simulator*) da empresa Computer Modelling Group (CMG) Ltd, que é uma poderosa ferramenta computacional para a análise de reservatórios de petróleo, permitindo a modelagem dos fluidos do reservatório sob diferentes condições.

Inicialmente foram realizados alguns estudos para eleger um caso base, de onde foram simulados casos derivados alterando individualmente cada uma das seguintes propriedades: Difusividade, salinidade, pH e temperatura.

A metodologia de trabalho utilizada apresentou as seguintes etapas:

- Entendimento do funcionamento do software de simulação GEM;
- Familiarização com o software GEM;
- Construção do modelo de reservatório e determinação do caso base;
- Simulação da injeção e armazenamento geológico de CO₂, no aquífero salino, para o caso base e para as propriedades variadas
- Interpretação dos resultados.

O desenvolvimento de cada etapa será apresentado a seguir:

3.1. Entendimento do funcionamento do software de simulação GEM

O GEM é um simulador composicional, que modela o fluxo de fluidos trifásicos de vários componentes através de métodos numéricos. O GEM replica com precisão a física e química do que está acontecendo em um reservatório para ajudar na otimização do campo.

Dentre suas diversas aplicações podemos citar a aplicação para estudos de captura e sequestro de carbono, propósito deste trabalho. Neste tipo de estudo, o simulador GEM irá modelar com precisão os efeitos a longo prazo da injeção do dióxido de carbono em uma formação geológica ou um aquífero salino, ajudando

assim a determinar a viabilidade do projeto. Dentre outras aplicabilidades o simulador irá contribuir para:

- Aumentar a precisão do estudo, uma vez que irá considerar parâmetros como, a densidade da fase aquosa, a alteração da solubilidade e salinidade, precipitação mineral e mecanismos de dissolução.
- Melhorar a confiabilidade do modelo, incluindo os cálculos completos de equilíbrio químico em fase aquosa.

Referente aos cálculos utilizados pelo simulador, podemos dizer que existem diversos tipos de métodos numéricos utilizados para encontrar a solução em uma simulação, tais como: método dos elementos finitos, método dos elementos de contorno, método dos volumes finitos, método das diferenças finitas. O método numérico utilizado neste trabalho foi o método de diferenças finitas que é um método de resolução de equações diferenciais que se baseia na aproximação de derivadas por diferenças finitas. Este é um dos métodos numéricos mais utilizados para a simulação de reservatórios.

Este método é implementado por imposição de uma malha de diferenças finitas sobre o reservatório a ser modelado. A malha escolhida é então usada para aproximar as derivadas espaciais das equações contínuas. A implementação de aproximações de diferenças finitas resultando em equações algébricas é também conhecida como discretização.

Neste estudo, a equação governante principal aplicável durante a injeção de CO_2 em aquífero é a equação da difusividade hidráulica, que é obtida a partir da associação de outras três equações básicas. São elas: a equação de conservação de massa (equação da continuidade), a Lei de Darcy (Eq. 19) para o transporte de massa no meio poroso, e a equação de estado, que neste caso foi utilizada a equação de Peng-Robinson (Eq. 8). Estas duas últimas equações já foram anteriormente apresentadas pelas equações 19 e 8 e, portanto, nesta seção o foco será demonstrar a equação de balanço de materiais.

Neste caso, considerando n_g para o componente gasoso (CO_2), n_a para o componente aquoso (água) e n_m para os componentes minerais (calcita e dolomita), temos as seguintes equações de conservação de massa para as diferentes espécies (na forma discreta):

Para o componente gasoso:

$$\psi_i = \Delta T_g^u y_{ig}^u (\Delta p^{n+1} - \rho_g^u g \Delta d) + \Delta T_w^u y_{iw}^u (\Delta p^{n+1} - \rho_w^u g \Delta d) + q_i^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_i^{n+1} - N_i^n) = 0 \quad (20)$$

Para o componente aquoso:

$$\psi_j = \Delta T_w^u y_{jw}^u (\Delta p^{n+1} - \tilde{\rho}_w^u g \Delta d) + \Delta D_{iw}^u \Delta y_{iw}^u + V \sigma_{j,aq}^{n+1} + V \sigma_{j,mn}^{n+1} + q_j^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_{ja}^{n+1} - N_{ja}^n) = 0, \quad (21)$$

Para os minerais:

$$\psi_k = V \sigma_{k,mn}^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_k^{n+1} - N_k^n) = 0, \quad (22)$$

Onde:

D = profundidade (m)

N_i = número de mols do componente i por volume total da célula

P = pressão (kPa)

q_i = Vazão molar do componente i na fase j

V = Volume total da célula (m³)

Y_{ij} = fração molar do componente i na fase j

ρ_j = Massa específica da fase j (kg/m³)

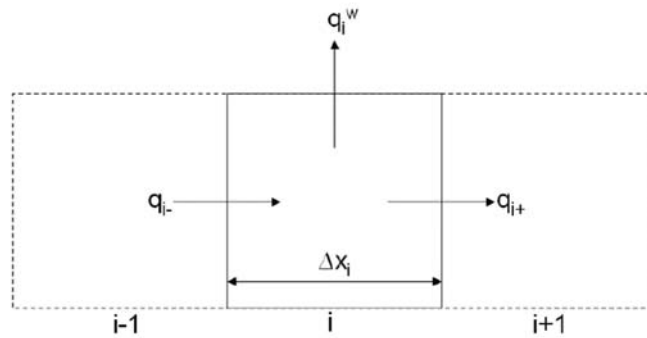
V_{σ_{i,aq}} = taxa de reação entre o componente gasoso e aquoso

V_{σ_{j,mn}} = taxa de reação entre os componentes aquosos

V_{σ_{k,mn}} = taxa de reação dos componentes minerais

Neste caso o simulador utiliza a discretização adaptativa implícita para discretizar as equações no tempo. Na equação acima, o “n” denota a unidade de tempo inicial, enquanto o “n+1” denota a unidade de tempo final. Sendo assim, o “u” representado nas equações anteriores será equivalente a “n” para células explícitas e “n+1” para células implícitas.

Portanto, para iniciar a solução dessas equações, premissas básicas devem ser definidas para a representação da malha do reservatório através de cada célula de cálculo, conforme ilustrada abaixo:



$$\Delta t (q_{c_{i-}} - q_{c_{i+}} - q_{c_i}^w) = M_{c_i}^{n+1} - M_{c_i}^n$$

Onde:

c = componente

i = célula

n = início do incremento de tempo (at);

n+1 = final do dt

q = vazão mássica;

M = massa

W = poço (fonte ou sumidouro)

Os dados básicos utilizados para iniciar a solução das equações em cada célula serão: a dimensão da malha do reservatório incluindo a quantidade de volumes de controle que serão utilizados, a propriedade dos fluidos envolvidos tais como o CO₂ e a água, fração inicial de cada componente, propriedades petrofísicas do reservatório, tais como: porosidade, permeabilidade, saturação de fluidos, dentre outras. Maiores detalhes a respeito dos dados utilizados para o início da simulação estão apresentados mais adiante na seção 4.1 deste trabalho.

3.2.

Familiarização com o software GEM

A familiarização com o software GEM ocorreu nas aulas práticas de Engenharia de Reservatório, ministradas na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pelo professor Luis Glauber Rodrigues, e no desenvolvimento deste trabalho.

3.3.

Construção do modelo do reservatório e determinação do caso base

Após o entendimento e familiarização com o software de simulação, a etapa seguinte consiste na determinação do caso base através da construção do modelo

numérico propriamente dito. Os reservatórios são comumente referenciados como blocos (ou células), denominados malha de simulação.

Nessa etapa, para cada célula são inseridas as características dimensionais do reservatório, como também, as variáveis intrínsecas ao sistema, tais como – permeabilidades, porosidade e saturações. As propriedades dos fluidos envolvidos no processo, assim como as propriedades da rocha do reservatório também devem ser definidas para descrever sua variação ao longo do processo de injeção.

As propriedades petrofísicas do reservatório, tais como: porosidade, permeabilidade, saturação de fluidos, dentre outras, são fundamentais para caracterizar o armazenamento e a transmissão de fluidos na rocha. Para a determinação destas propriedades, se faz necessário definir quais serão os fluidos envolvidos no processo. Neste trabalho, os fluidos que fazem parte da simulação são o gás dióxido de carbono (CO_2), adicionado ao reservatório através de um poço injetor, e água salina do reservatório. As propriedades de cada um destes componentes foram determinadas através de análise dos dados de literatura.

As propriedades dos fluidos e da rocha do reservatório podem ser determinadas através de análise de estudos referente a este tema, citados nas seções 2.3 e 2.4 deste trabalho.

Os parâmetros utilizados para a determinação do caso base serão apresentados no capítulo 4 deste trabalho.

3.4.

Simulação da injeção e armazenamento geológico de CO_2 , no aquífero salino, para o caso base e para as propriedades variadas

Tendo as premissas para o caso base sido definidas, o estudo segue adiante com as simulações da injeção do CO_2 no aquífero para o caso base. Para seguir com a simulação do reservatório é necessário desenvolver uma estratégia que otimize o armazenamento de CO_2 . Esta tarefa compreende um grande número de variáveis envolvidas, como propriedades petrofísicas, as propriedades do fluido, além de distintos parâmetros de controle, tais como: número e localização de poços; taxas de injeção e fluxo de saída do aquífero; e parâmetros operacionais.

Tendo o caso base sido determinado, a etapa seguinte será selecionar as propriedades que serão variadas para análise do processo. As propriedades escolhidas para serem analisadas nos casos variantes foram a difusividade, a salinidade, o pH e a temperatura, uma vez que elas influenciam diretamente as reações químicas envolvidas nos processos de dissolução do CO_2 no aquífero e

os processos de dissolução / precipitação mineral. Outro motivo levado em consideração foi a existência de poucos trabalhos que abordam a variação e o efeito destas propriedades.

3.5. Interpretação dos resultados da simulação

Por fim, os resultados obtidos foram analisados e discutidos conforme detalhado no capítulo 4 deste trabalho.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, os quais estão relacionados com as condições de aprisionamento mineral do CO₂ em escala de três mil anos. Visando aumentar a efetividade dos fenômenos envolvidos na simulação da injeção de CO₂ em água, este estudo também considera as reações químicas entre os componentes na fase aquosa, a difusão molecular do dióxido de carbono na fase aquosa e as reações químicas de dissolução e precipitação mineral.

Conforme descrito no capítulo 3, inicialmente foi realizado um estudo para a determinação do caso base e foram simulados casos derivados alterando individualmente cada uma das propriedades selecionadas.

4.1. Considerações para a Determinação do Caso Base

Os fluidos envolvidos neste estudo são gás dióxido de carbono (CO₂), os sais presentes no aquífero (NaCl, CaCl₂, MgCl₂) e água do reservatório, cujas propriedades foram descritas no capítulo 2. Neste trabalho, o modelo do reservatório foi criado, partindo de dados encontrados em literatura, tais como os trabalhos de Nghiem, Sammon, et. al. (2004) e Khan, 2015, e um de um teste de refino da malha do reservatório descrito a seguir.

Inicialmente utilizou-se uma malha cartesiana convencional, no qual o reservatório está preenchido somente com água salgada, situado à 2.000 metros de profundidade. Na configuração da malha foram inicialmente incluídas 9 discretizações na direção x, 9 discretizações na direção y e 4 camadas na direção z (profundidade), apresentando um total de 324 blocos e cada bloco possuindo dimensão de 175 metros na direção x, 175 metros na direção y e 30 metros na direção z, e comprimento total de 1.575 metros na direção x, 1.575 metros na direção y e espessura de 120 metros (direção z), conforme demonstrado na figura 4.1 abaixo:

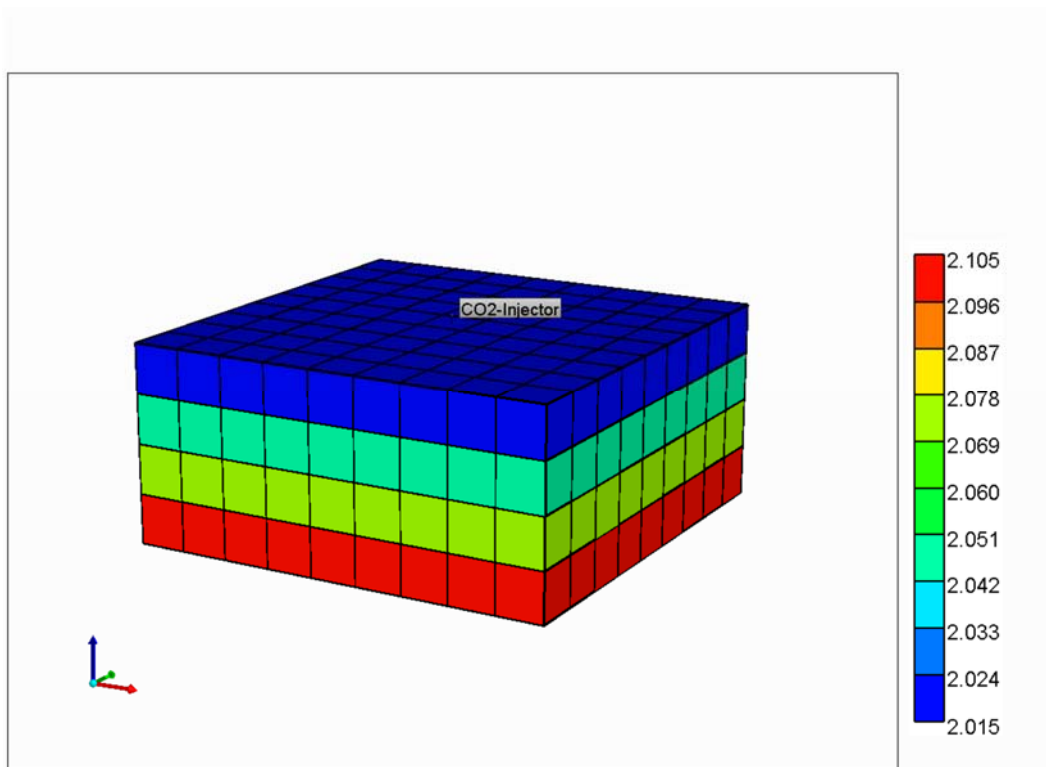


Figura 4.1 - Geometria do modelo do aquífero 9x9x4 (posição do poço injetor e profundidade em metros).

No entanto, ao iniciar as simulações observou-se que modelos com células muito grandes, poderiam contribuir para uma elevada diluição do CO_2 e não permitiriam avaliar o efeito do CO_2 nas reações químicas envolvidas. Sendo assim, foi feito um teste com refino da malha do reservatório no qual observou-se que a malha mais refinada com 90 discretizações na direção x, 90 discretizações na direção y e 40 camadas na direção z (profundidade), sendo constituído de 324.000 blocos e cada bloco com dimensão de 17,5 metros na direção x, 17,5 metros na direção y e 3 metros na direção z, permitiu observar melhora no efeito do CO_2 nas reações envolvidas, uma vez que foi possível observar, por exemplo, o início da reação de precipitação mineral (mudança do comportamento da curva da malha 90 x 90 x 40 em aproximadamente 200 anos após o início da simulação), conforme demonstrado na figura 4.2 abaixo:

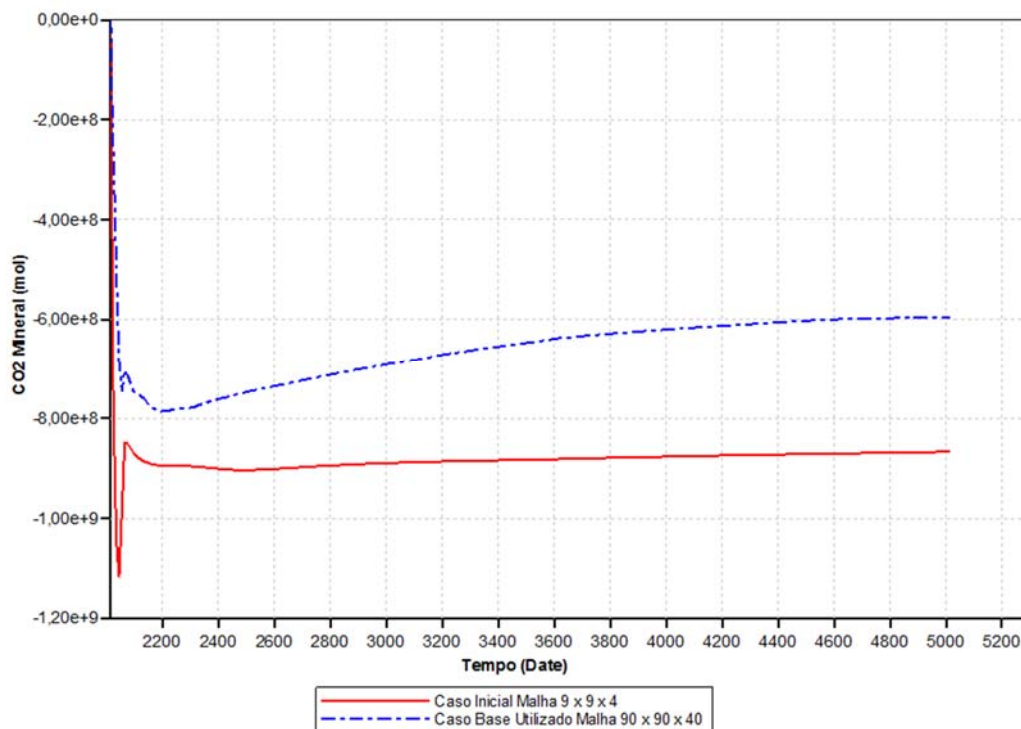


Figura 4.2 – Variação da quantidade de mols de CO₂ na forma mineral para comparação do refino das malhas 9 x 9 x 4 e 90 x 90 x 40.

Sendo assim, o modelo final utilizado para o desenvolvimento deste estudo foi a malha cartesiana convencional citada acima de 90 x 90 x 40, com um total de 324.000 blocos, no qual o reservatório está situado à 2.000 metros de profundidade, possuindo comprimento total de 1.575 metros na direção x, 1.575 metros na direção y e espessura de 120 metros (direção z), conforme demonstrado na figura 4.3 abaixo:

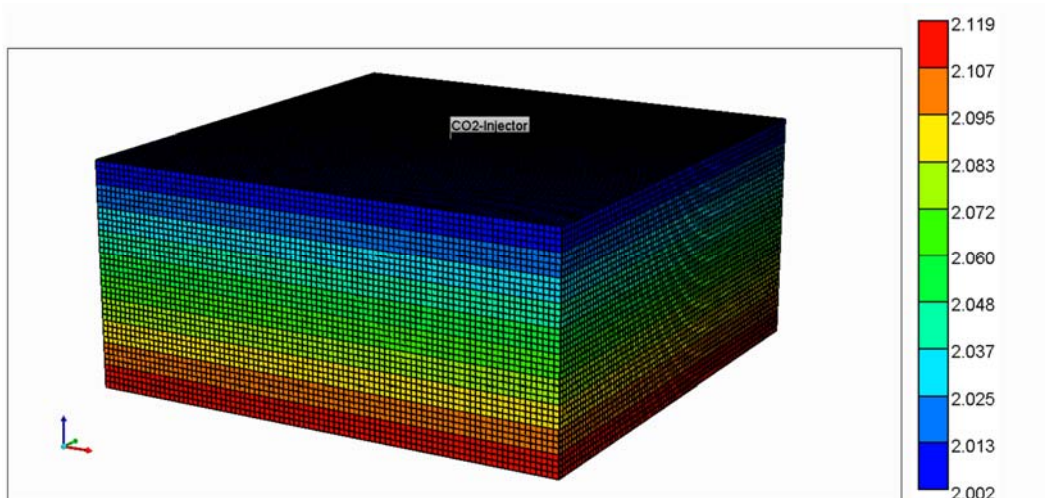


Figura 4.3 - Geometria do modelo do aquífero 90x90x40 (posição do poço injetor e profundidade em metros).

Outro parâmetro avaliado no desenvolvimento do modelo, foi a estratégia para simular a saída de água do reservatório. Observou-se que alguns trabalhos de literatura, por exemplo Marçon (2009), simularam o fluxo de saída do aquífero através de poços produtores com pressão de fluxo constantes. No entanto, de forma a modelar o efeito da difusão de pressão no aquífero, este trabalho adotou o modelo analítico de influxo de água do reservatório.

A determinação do caso base prosseguiu com a simulação do CO₂ sendo injetado puro, através de um poço injetor localizado no centro do aquífero e, uma vez que a taxa de reatividade das reações de mineralização são muito lentas, este estudo foi simulado em uma escala de tempo na ordem de 3000 anos. Em todos os casos, o CO₂ foi injetado durante 50 anos, a partir de então a simulação foi continuada até 3000 anos.

No início das simulações observou-se que o software apresentou mensagens sinalizando falha de convergência. A falha de convergência resulta em cortes de tempo para o software realizar o cálculo e são causados por variações, nas variáveis primárias, que excedem as variações nominais especificadas pelo passo de tempo. O comando no software GEM que irá determinar o passo de tempo a ser utilizado para o cálculo é o "DTMAX". Sendo assim, este comando foi reduzido, de forma a permitir que os cálculos fossem realizados adequadamente, principalmente nos primeiros 50 anos de simulação, que é o período em que observa-se uma variação maior das propriedades do reservatório. O detalhamento dos valores de DTMAX utilizados ao longo de toda a simulação podem ser observados no anexo I deste trabalho.

O reservatório foi representado por uma rocha carbonática, no qual foram considerados para efeito deste estudo somente a calcita e a dolomita. O efeito da dolomitização e a presença de outros minerais na rocha do reservatório não foram levados em consideração neste trabalho. Adicionalmente, considerou-se a interação dos íons da rocha juntamente com os do aquífero, através de simulações no software Winprop da CMG, onde foi possível observar o efeito das reações químicas de dissolução e precipitação mineral envolvidas no processo de injeção de CO₂.

Os dados básicos utilizados para as simulações deste trabalho estão apresentados a seguir:

A tabela 4.1 apresenta as concentrações iniciais para os componentes aquosos e as propriedades minerais são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Concentração inicial para componentes aquosos

Componentes aquosos	Concentração (mol/kg H₂O)
H ⁺	1,00 E ⁻⁷
Ca ²⁺	9,11 E ⁻⁵
Cl ⁻	2,34 E ⁻⁸
Mg ²⁺	2,32 E ⁻¹¹
HCO ₃ ⁻	5,45 E ⁻⁰⁷
CaCl ⁺	2,49 E ⁻⁰²
CaHCO ₃ ⁺	1,17 E ⁻⁰⁵
MgCl ⁺	4,80 E ⁻⁶
MgHCO ₃ ⁺	2.50 E ⁻⁶

Fonte: Nghiem, Sammon, et. al., 2004

Tabela 4.2 - Propriedades dos minerais

Minerais	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Fração volumétrica Inicial
Calcita	CaCO ₃	100,00	0,0088
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	184,40	0,0088

Fonte: Nghiem, Sammon, et. al., 2004 e Khan, 2015.

A fração volumétrica dos minerais calcita e dolomita citada na tabela 4.2, demonstra o quanto destes minerais está inicialmente presente na rocha do reservatório e foi baseada nos trabalhos de Nghiem, Sammon, et. al., 2004 e Khan, 2015. Este parâmetro é importante na simulação, pois é através dele, juntamente com os dados apresentados na tabela 4.3 que o simulador será capaz de modelar as reações de dissociação e precipitação mineral.

Tabela 4.3 - Parâmetros iniciais para as reações minerais

Minerais	rate constante (Log10K mol/m ² .s	Área reativa m ² /m ³	Energia de Ativação (Ea) J/mol
Calcita	-8,78	88	41870
Dolomita	-9,22185	88	41870

Fonte: Nghiem, Sammon, et. al., 2004 e Khan, 2015.

As equações das reações para os compostos aquosos e minerais presentes no aquífero em estudo estão demonstradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Equações das reações de equilíbrio dos compostos aquosos e minerais

Reações de equilíbrio químico aquoso

1. $\text{CO}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (aq)}$
2. $\text{CO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$
3. $\text{CO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
2. $\text{CaCl}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^-$
3. $\text{CaHCO}_3^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
4. $\text{MgCl}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$
5. $\text{MgHCO}_3^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-$

Reações de dissolução / precipitação mineral

6. $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
7. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

Os parâmetros de entrada do caso base estão resumidos nas tabelas 4.5 e 4.6 a seguir:

Tabela 4.5 - Dados de entrada do simulador para o caso base.

Propriedades do aquífero e do poço	Unidade	
Malha de simulação	Células	90 x 90 x 40
Espessura	m	120
Lâmina D'água	m	1000
Profundidade de soterramento	m	1000
Temperatura	C	60
Pressão inicial	MPa	20,7
Permeabilidade	mD	2000
Salinidade	ppm	100.000
Coefficiente de difusão do CO ₂	cm ² /s	3,65 E ⁻⁵
pH	pH	7,0
Porosidade	fração	0,38
Saturação de água residual	fração	0,25
Localização do poço injetor	células	45 x 45 x 40
Pressão máxima de injeção	MPa	100
Vazão máxima de injeção	10 E ⁺⁶ m ³ /d	1,5

Tabela 4.6 – Dados dos componentes de entrada no simulador para o caso base.

Descrição dos componentes	Unidade	CO₂	H₂O
Pressão crítica	MPa	7,28	22,05
Temperatura crítica	°C	31,1	374,1
Temperatura normal de ebulição	°C	-78,5	100,0
Volume crítico	m ³ /kmol	0,094	0,056
Peso molecular	kg/kmol	44,01	18,01

A seguir serão apresentados os resultados obtidos da simulação do caso base:

A figura 4.4 mostra a variação média da pressão do aquífero referenciada a profundidade de 2000 m.

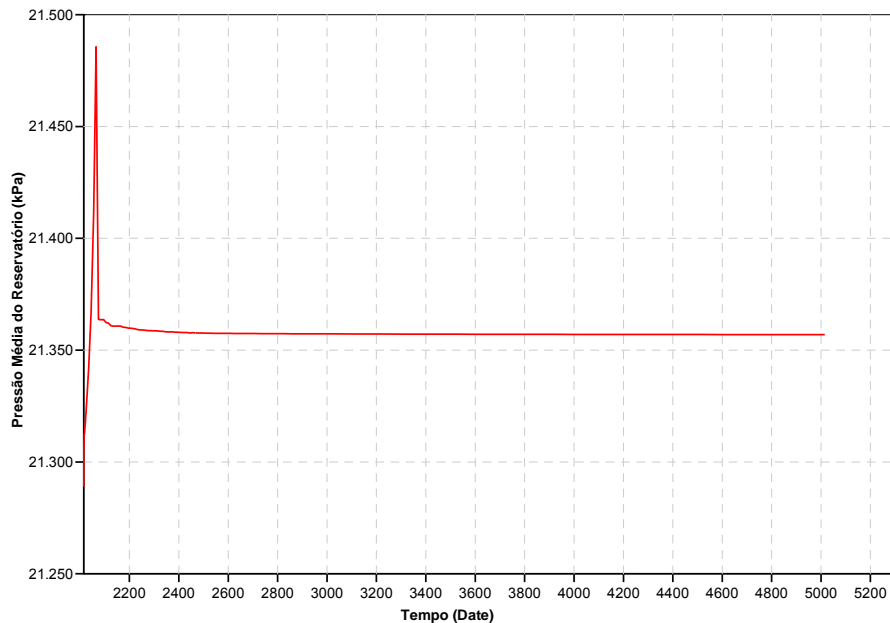


Figura 4.4 - Gráfico da Pressão média do reservatório (kPa).

Podemos observar pela figura 4.4, que ocorre um aumento inicial da pressão do reservatório, associado ao período de injeção de CO_2 no aquífero, e após o término da injeção, verifica-se diminuição da pressão até a mesma atingir comportamento constante.

A figura 4.5 mostra a fração molar de CO_2 injetada acumulada em condições padrão.

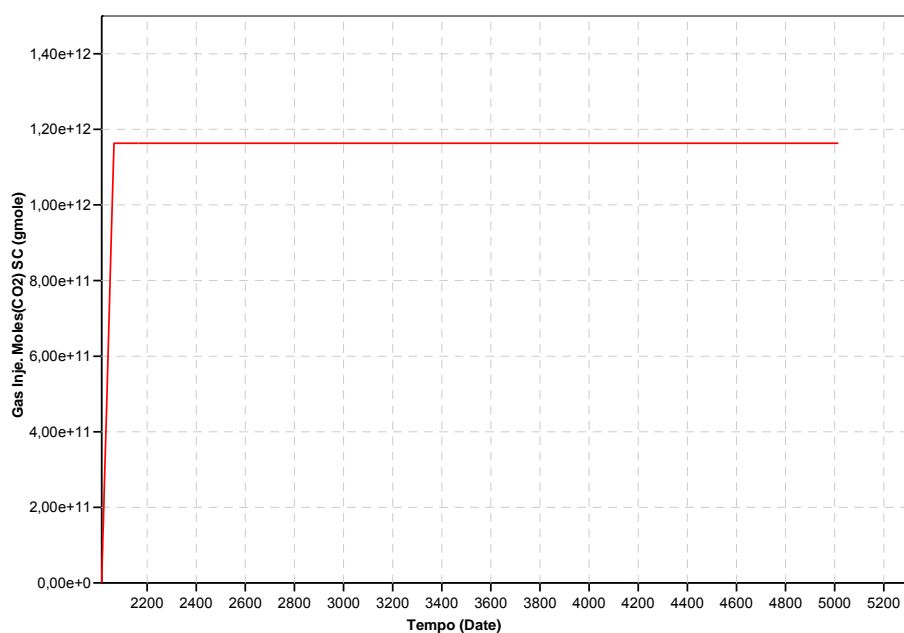


Figura 4.5 - Gráfico de fração molar de injeção de CO_2 condição padrão.

Conforme previamente descrito no capítulo 2, nas condições de reservatório aplicáveis a este trabalho, o CO₂ injetado está no estado supercrítico, como pode ser observado, comparando a fração molar de CO₂ injetada nas condições padrão (figura 4.5) e a fração molar de CO₂ existente no reservatório no estado supercrítico (figura 4.6).

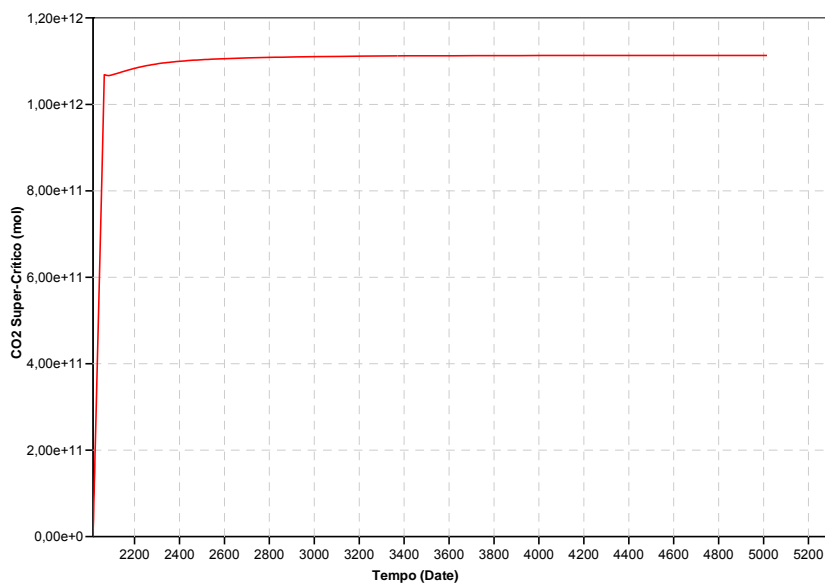


Figura 4.6 – Quantidade de mols de CO₂ no estado supercrítico.

A figura 4.7 representa o volume de saída de água do reservatório ao longo do tempo, no qual podemos observar que o método analítico utilizado para simular a saída de água do reservatório foi eficiente, uma vez que o volume de água diminui proporcionalmente durante o período de 50 anos de injeção de CO₂ e tende a estabilizar depois que a injeção é cessada.

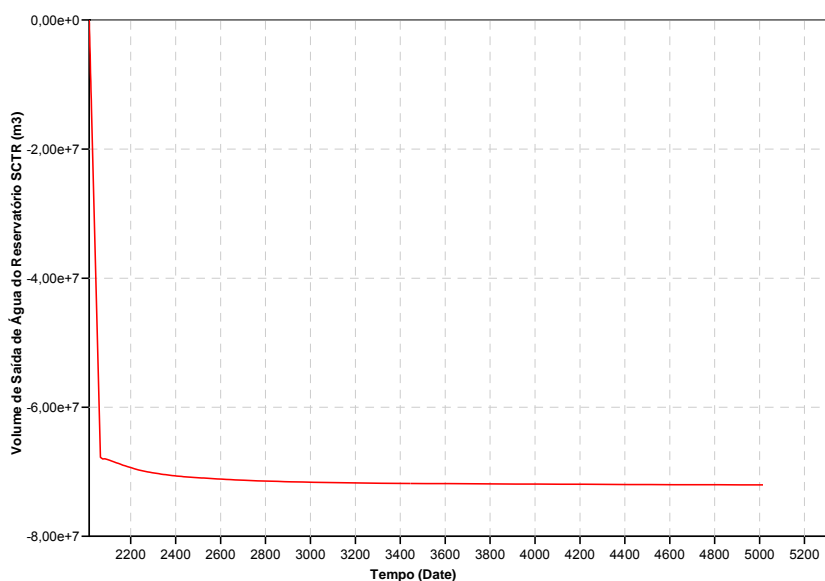


Figura 4.7 - Volume de saída de água do Reservatório.

As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram a saturação de gás (CO_2), após 20 anos de injeção (ano de 2035), no momento em que a injeção de CO_2 é cessada após 50 anos (ano de 2065) e no final da simulação (ano 5015), respectivamente.

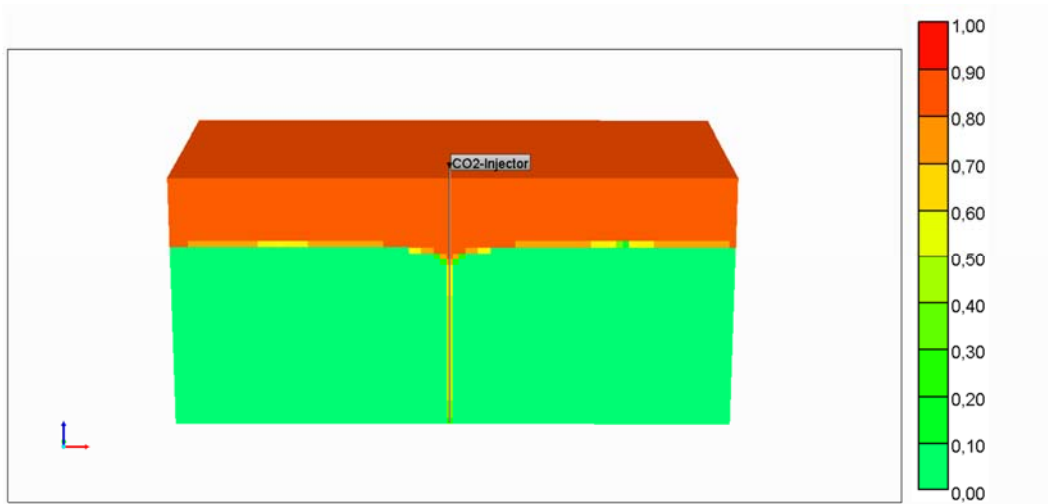


Figura 4.8 - Saturação de gás após período de simulação de 20 anos (Ano de 2035).

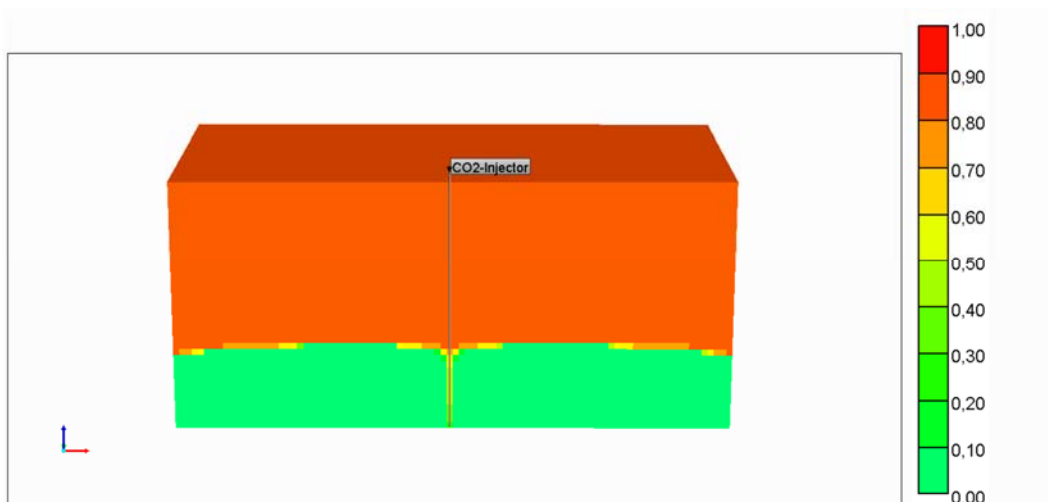


Figura 4.9 - Saturação de gás após período de simulação de 50 anos (Término da injeção de CO_2) (Ano de 2065).

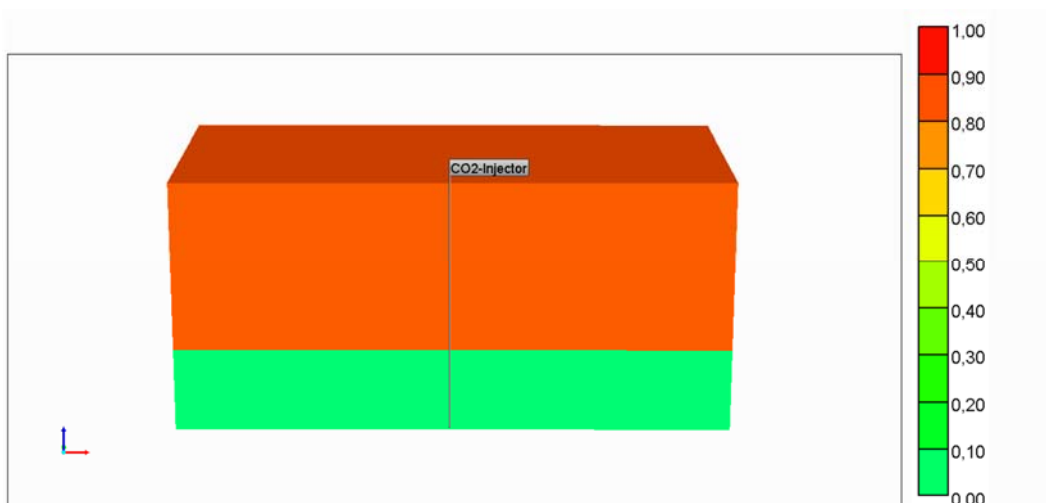


Figura 4.10 - Saturação de gás após período de simulação de 3000 anos (Ano de 5015).

Pelas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 acima observa-se que a maior concentração de gás CO_2 encontra-se principalmente no topo do reservatório. Isso ocorre devido a diferença de densidade do CO_2 e da salmoura, fazendo com que o fluxo de CO_2 ocorra no sentido do poço para o topo do reservatório. Este mesmo comportamento também pôde ser observado no trabalho de Bryant, Lakshminarasimhan, et. al. (2006).

O perfil de armazenamento da quantidade CO_2 no aquífero ao longo do tempo na forma dissolvida pode ser observado na figura 4.11:

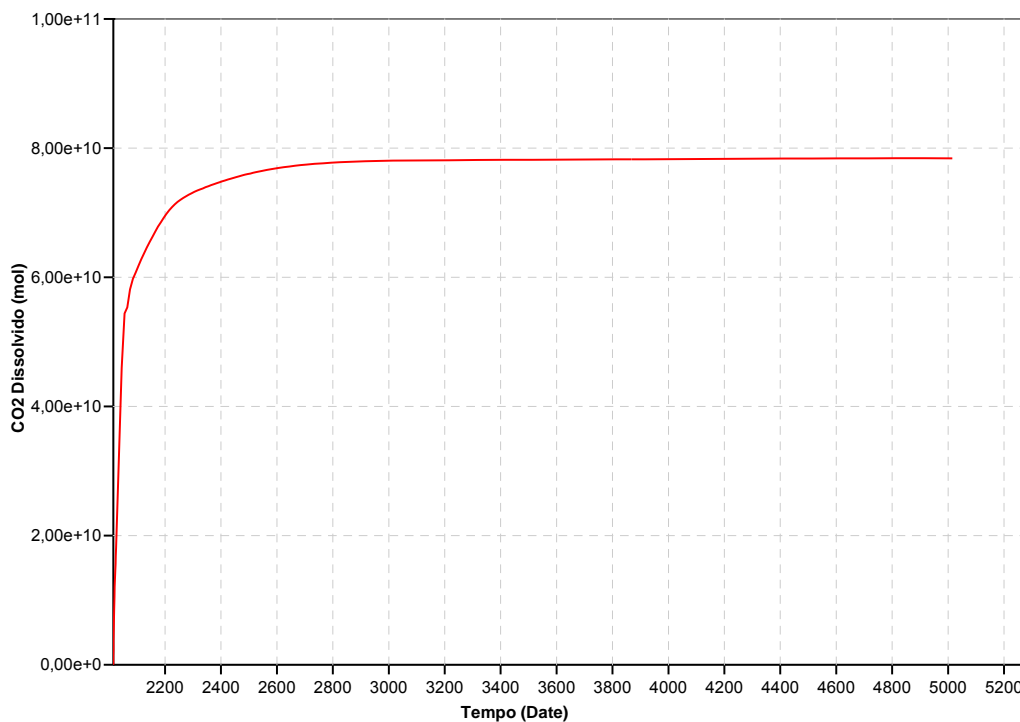


Figura 4.11 – Quantidade de Mols de CO_2 armazenado na forma dissolvida.

Observa-se pela figura 4.11 que a quantidade de mols de CO₂ na forma dissolvida tende a aumentar principalmente durante o período de injeção de CO₂ e, à medida que a injeção é cessada, observa-se que este incremento vai reduzindo até atingir um comportamento estável. Isso ocorre, pois ao entrar em contato com a água do reservatório, o CO₂ se dissociará até que seja atingida a saturação máxima do meio aquoso, quando observa-se a estabilidade da curva.

A quantidade total de CO₂ armazenada no aquífero na forma mineral pode ser observada na figura 4.12. As figuras 4.13 e 4.14 demonstram a variação da quantidade de mols da calcita e dolomita respectivamente, para o período de 3000 anos de simulação.

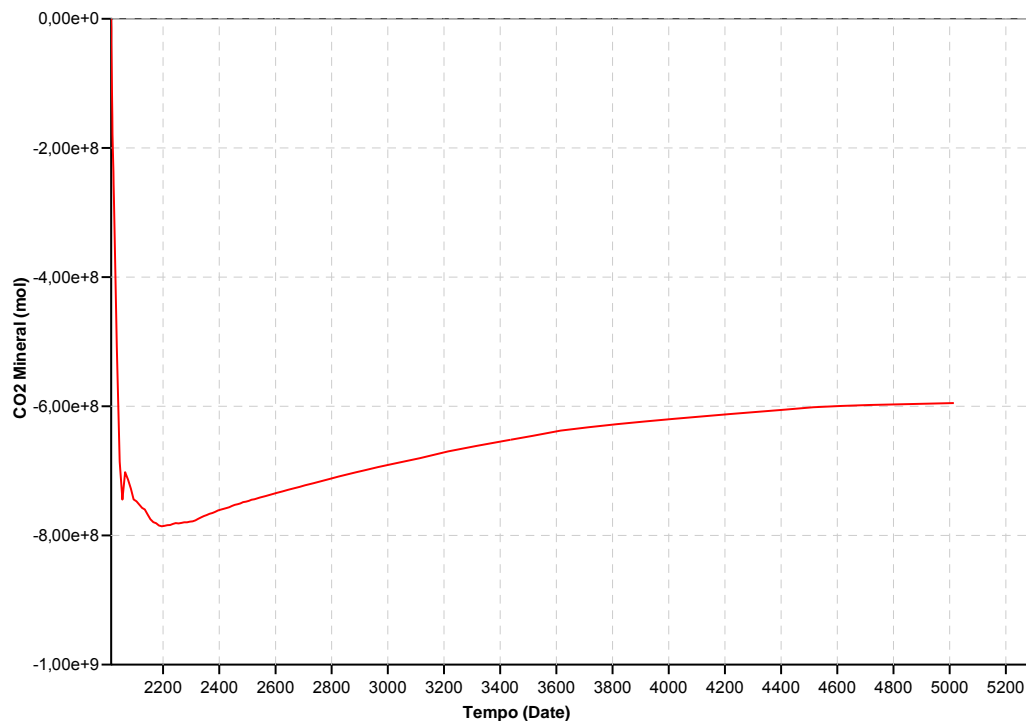


Figura 4.12 – Quantidade de mols de CO₂ armazenado na forma mineral.

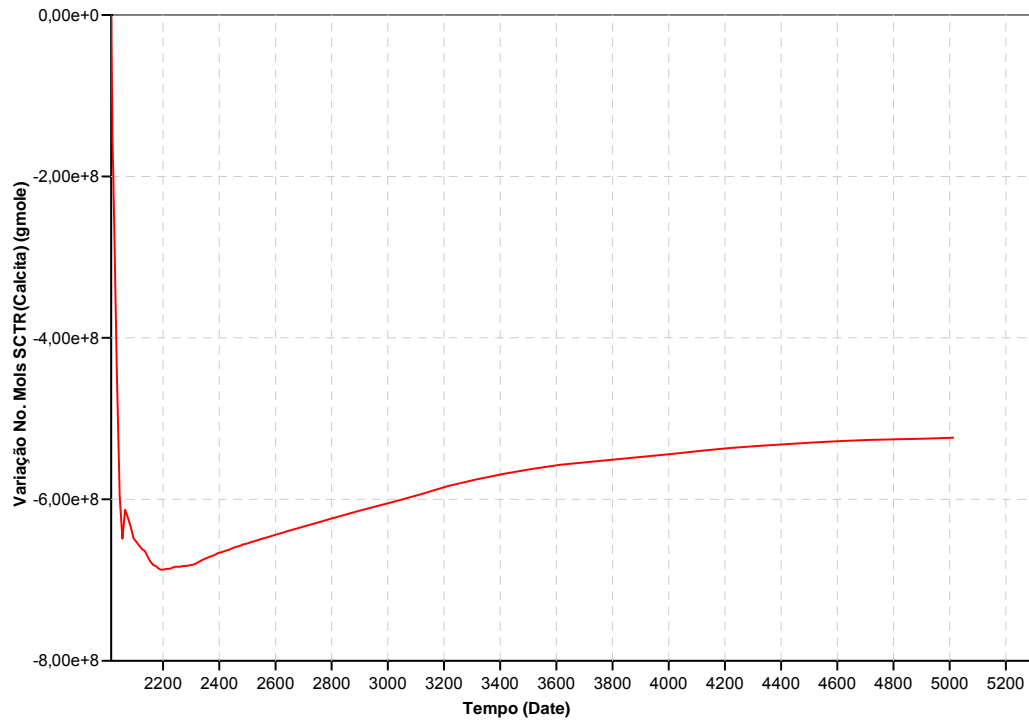


Figura 4.13 - Variação da quantidade de mols da calcita na forma mineral.

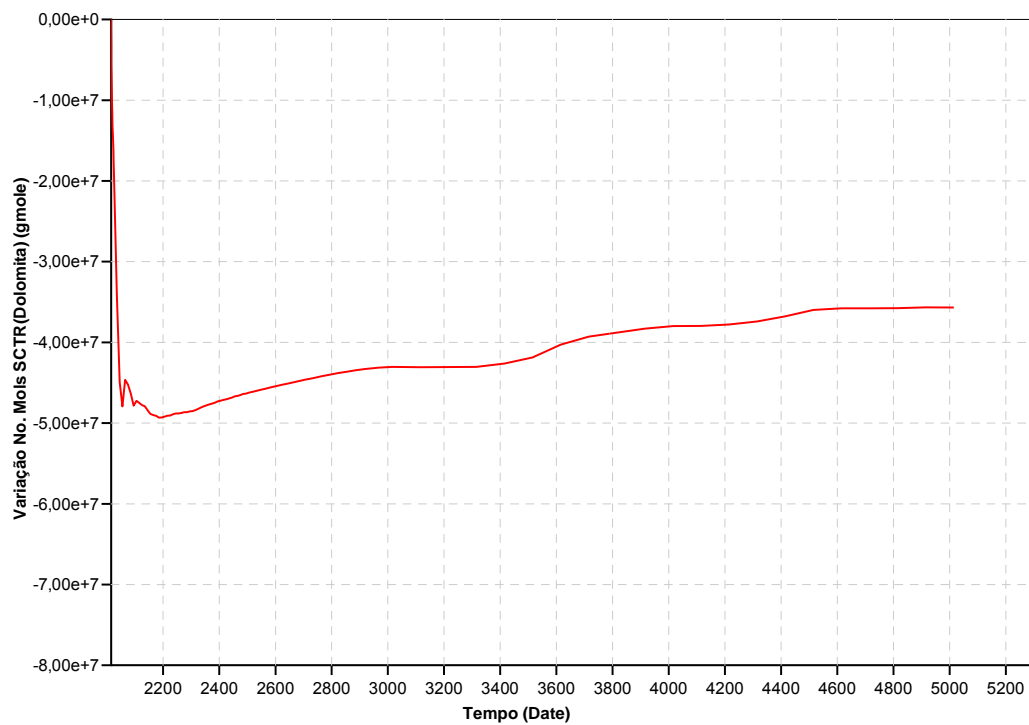


Figura 4.14 - Variação da quantidade de mols da dolomita na forma mineral.

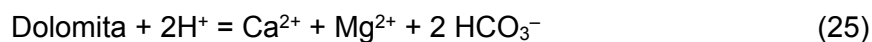
Pelas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 acima, observamos que a quantidade de mols da calcita e da dolomita inicialmente diminuem, atingindo resultados negativos.

Os resultados negativos ocorrem, pois as reações de dissolução dos minerais da rocha, são representadas por valores negativos, ao passo que a mesma reação no sentido inverso, ou seja, no sentido de formação dos minerais tem a tendência do comportamento ascendente no gráfico.

Este fenômeno pode ser explicado, pois com a injeção do CO₂ no aquífero, ocorre a dissociação do CO₂, formando os íons H⁺ e HCO₃⁻ conforme pode ser observado na equação (23) abaixo:



A partir do momento em que a concentração de H⁺ no aquífero é suficiente para reagir com os minerais da rocha, as reações de dissolução mineral, representadas pelas equações (24) e (25) abaixo, começam a ocorrer, gerando íons Ca²⁺ para calcita e Mg²⁺ para dolomita no sistema.



O processo inverso, isto é, a formação dos minerais calcita e dolomita, ocorre por sua vez quando os íons gerados a partir do processo de dissolução do mineral são combinados com os íons bicarbonato HCO₃⁻ em solução, precipitando a calcita e a dolomita. Este processo, no entanto, é lento e, neste caso, pode ser observado somente a partir de aproximadamente 200 anos de simulação, quando verifica-se a mudança de comportamento das curvas das figuras 4.12, 4.13 e 4.14 (de decrescente para crescente).

A comprovação da ocorrência das reações 24 e 25 no sentido de formação dos minerais também pode ser evidenciada através das figuras 4.15 e 4.16 no qual observa-se o incremento da quantidade do íon H⁺ e diminuição do íon HCO₃⁻ dissolvido no aquífero ao longo do período de 3000 anos de simulação.

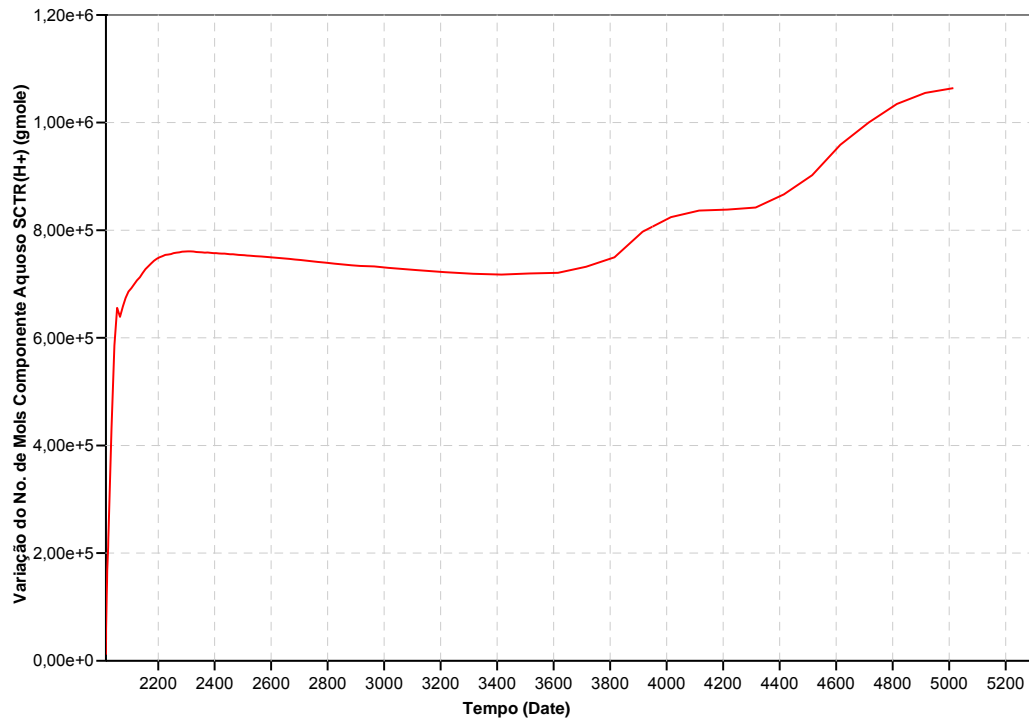


Figura 4.15 - Variação da quantidade de mols do íon H^+ no aquífero.

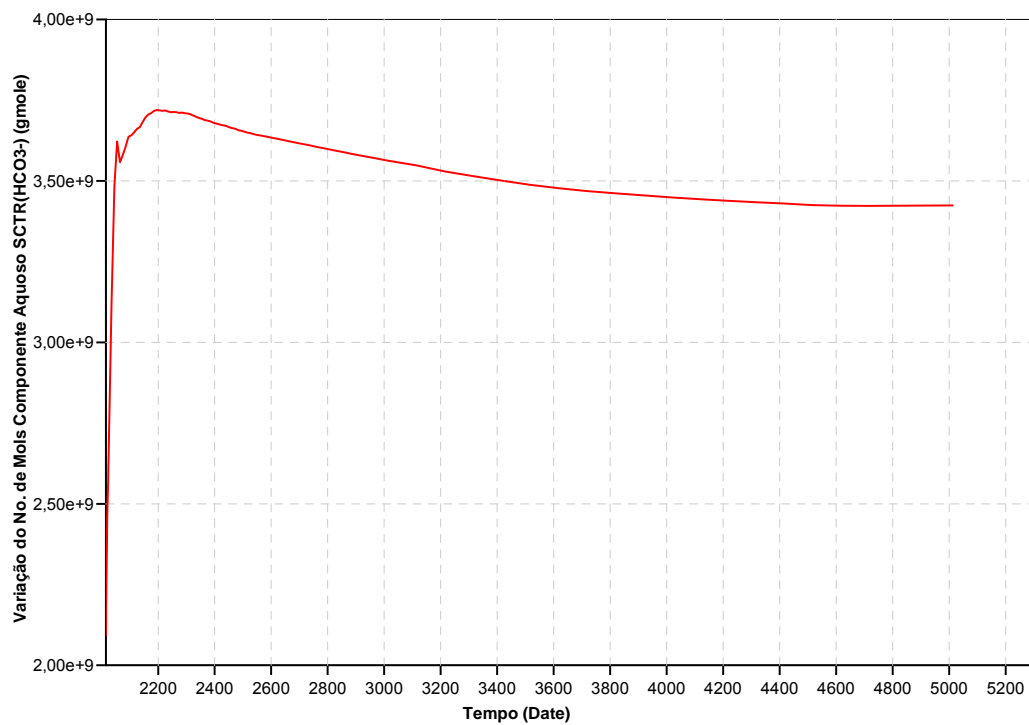


Figura 4.16 - Variação da quantidade de mols do íon HCO_3^- no aquífero.

Com a variação da quantidade dos íons H^+ e HCO_3^- no reservatório, podemos observar pelas figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 abaixo que o pH do reservatório também será alterado, ou seja, ocorrerá um aumento da acidificação (pH) do aquífero ao longo do período de simulação, devido ao aumento da quantidade de íons H^+ gerado.

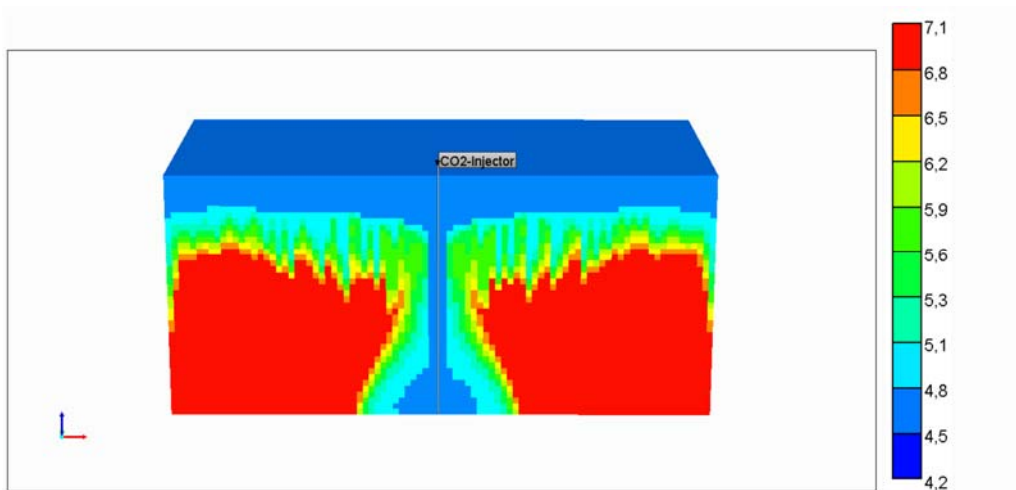


Figura 4.17 - Variação do pH do reservatório após 10 anos de simulação (Ano 2025).

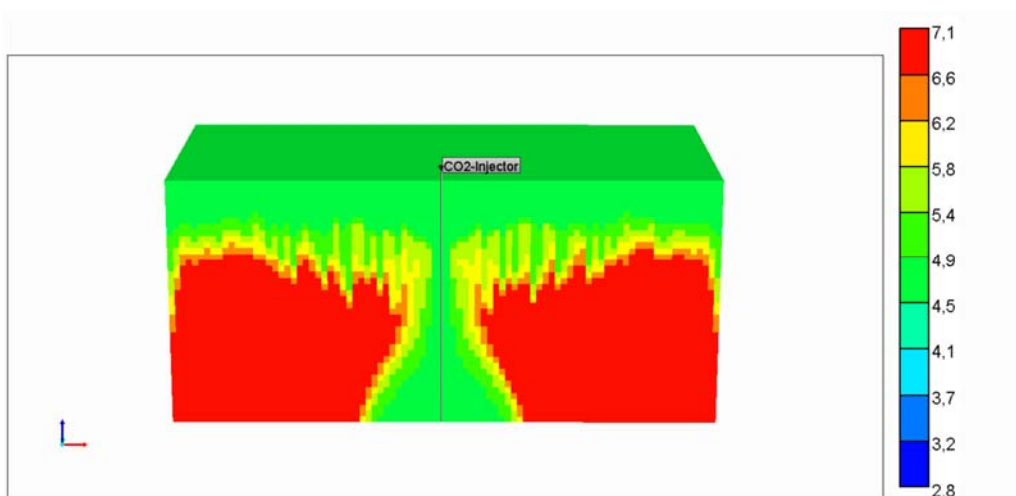


Figura 4.18 - Variação do pH do reservatório após 20 anos de simulação (Ano 2035).

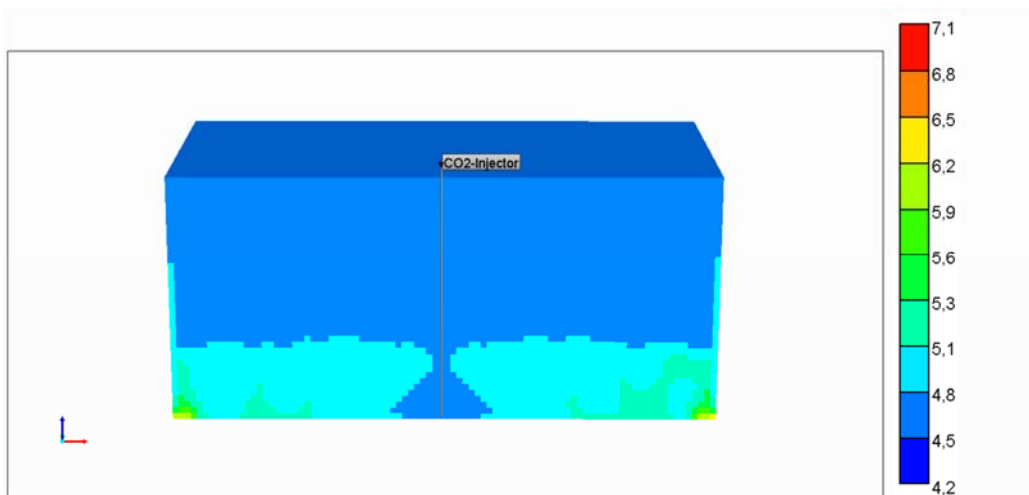


Figura 4.19 - Variação do pH do reservatório após 50 anos de simulação (término da injeção de CO₂) (Ano 2065).

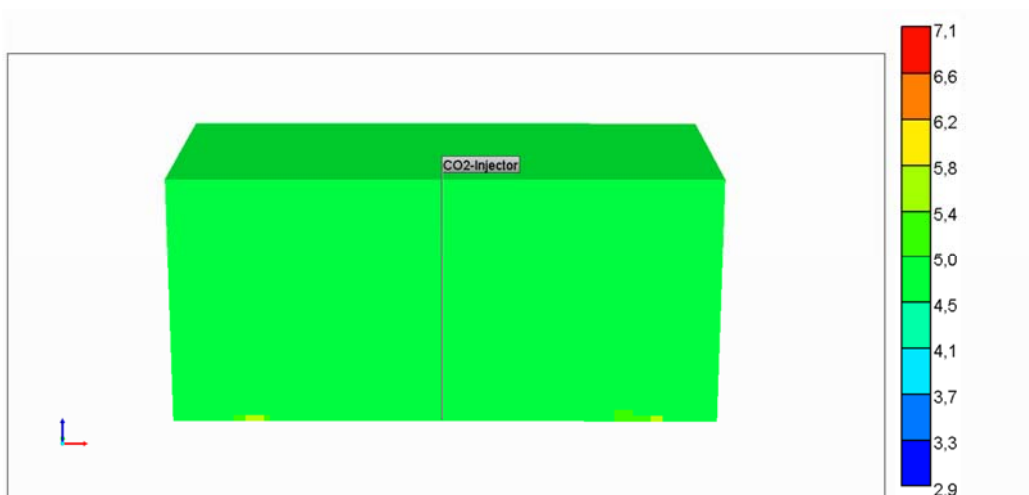


Figura 4.20 - Variação do pH do reservatório após 3000 anos de simulação (Ano 5015).

Com a dissolução dos minerais calcita e dolomita da rocha do reservatório, consequentemente também poderá ser observada a variação da porosidade da rocha ao longo do período de simulação, conforme mostrado nas figuras 4.21, 4.22 e 4.23 a seguir:

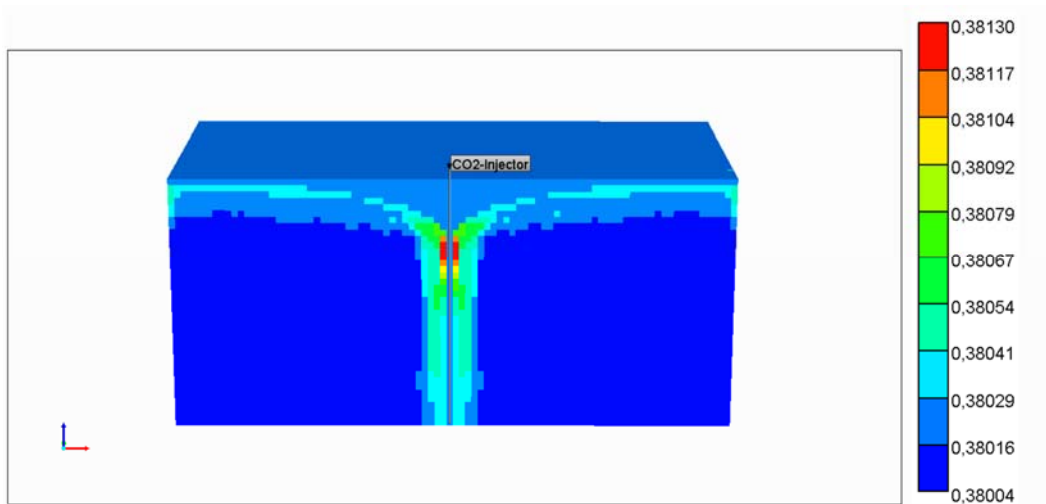


Figura 4.21 - Variação da porosidade do reservatório após 10 anos de simulação (Ano 2025).

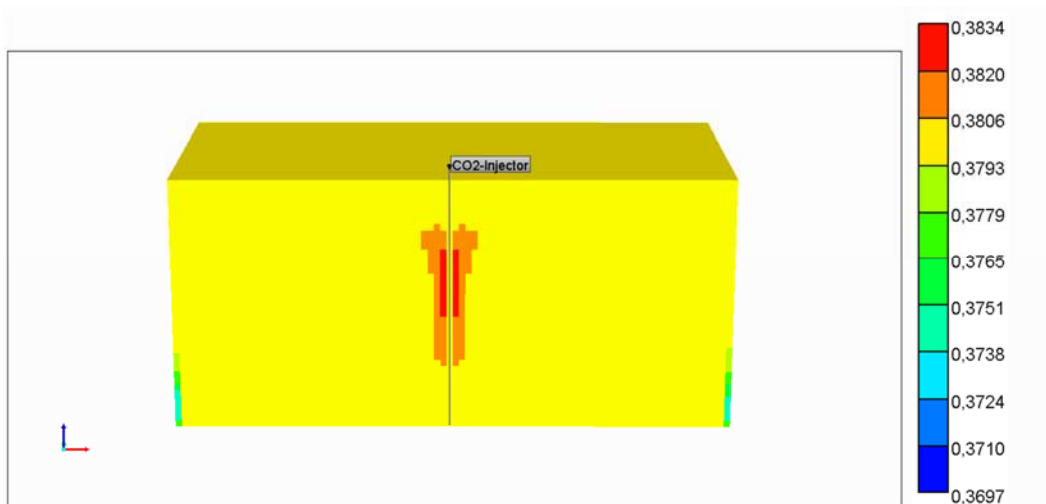


Figura 4.22 - Variação da porosidade do reservatório após 50 anos de simulação (Ano 2065).

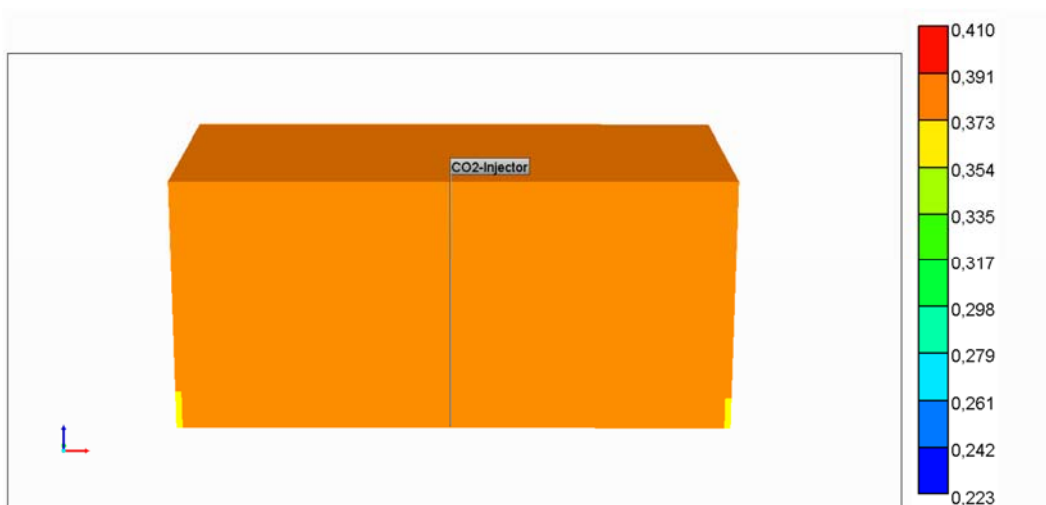


Figura 4.23 - Variação da porosidade do reservatório após 3000 anos de simulação (Ano 5015).

Pelas figuras 4.21, 4.22 e 4.23 acima, podemos observar que a porosidade do reservatório irá aumentar ao longo do tempo. Os fatores que contribuirão para essa alteração serão principalmente o efeito das reações de dissolução e precipitação mineral. O efeito da variação da pressão do reservatório ao longo do tempo também irá contribuir para o aumento da porosidade do reservatório, no entanto, esta variação será muito pequena se comparada à diferença devido às reações de dissolução / precipitação mineral. Sendo assim, o aumento da porosidade pode ser explicado, pois apesar de termos observado o início do fenômeno da precipitação mineral após aproximadamente 200 anos de simulação, o que poderia contribuir para a diminuição da porosidade do reservatório, o mesmo ainda não é suficiente para superar a quantidade de mols de CO₂ que foi dissolvida da rocha do reservatório, conforme observado na figura 4.12, previamente citada. Desta forma, fica demonstrado que o armazenamento do CO₂ na forma iônica ainda é superior ao armazenamento na forma mineral.

As sessões seguintes irão tratar dos resultados obtidos e valores utilizados para cada um dos parâmetros considerados nas simulações dos casos variantes.

As propriedades escolhidas para serem avaliadas a seguir foram a difusividade, salinidade, pH e a temperatura, uma vez que elas influenciam diretamente as reações químicas envolvidas nos processos de dissolução do CO₂ no aquífero e os processos de dissolução / precipitação mineral. Outro motivo levado em consideração foi a existência de poucos trabalhos que abordam a variação e o efeito de algumas destas propriedades como por exemplo a difusividade.

4.2. Variação da difusividade

O caso base foi simulado considerando o fator de difusividade do CO₂ no aquífero de $3.65 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, conforme informado no capítulo 2.3.1.5. Mediante a escassez de dados de literatura para este parâmetro, o intervalo utilizado para a variação do caso base foi de $1 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $5 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, baseado no estudo feito por Belgodere, Dubessy, et. al. (2015), no qual determinou-se experimentalmente o coeficiente de difusão do CO₂ em soluções aquosas sob pressão, considerando o impacto da salinidade do meio.

A tabela 4.7 mostra um resumo dos parâmetros de entrada utilizados nas simulações.

Tabela 4.7 - Parâmetros utilizados para a variação do coeficiente de difusividade

Parâmetro Variado - Difusividade
Coefficiente de difusividade = $1 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Caso 1)
Coefficiente de difusividade = $3.65 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Caso Base)
Coefficiente de difusividade = $5 \text{ E}^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Caso 2)

A figura 4.24 apresenta a quantidade de CO_2 armazenado na forma dissolvida para o parâmetro de difusividade variado.

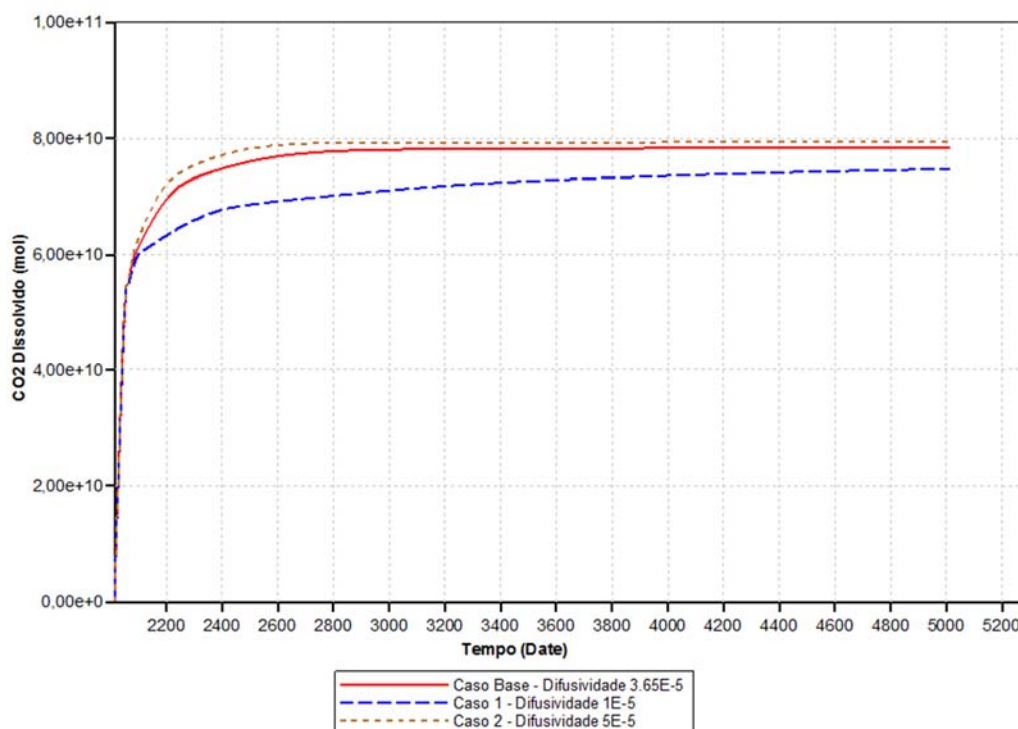


Figura 4.24 - Armazenamento do CO_2 na forma dissolvida com a variação da difusividade.

A figura 4.24 mostra que a mesma quantidade de CO_2 foi dissolvida mais rapidamente, quando se tinha um coeficiente de difusão maior (caso 2), reforçando a teoria citada anteriormente no capítulo 2.3.1.3 de que o processo de difusão molecular é dependente do tempo, conforme demonstrado pela segunda Lei de Fick (Eq. 17). Sendo assim, observa-se que para o mesmo intervalo de tempo, o caso simulado com maior fator de difusividade gerou uma quantidade maior de CO_2 armazenado na forma dissolvida, conforme também pôde ser observado no estudo realizado por Belgodere, Dubessy, et. al. (2015).

As figuras 4.25 e 4.26 mostram o efeito da difusividade no armazenamento de CO_2 na forma mineral. A figura 4.26 representa uma ampliação da figura 4.25 para melhor visualização das curvas.

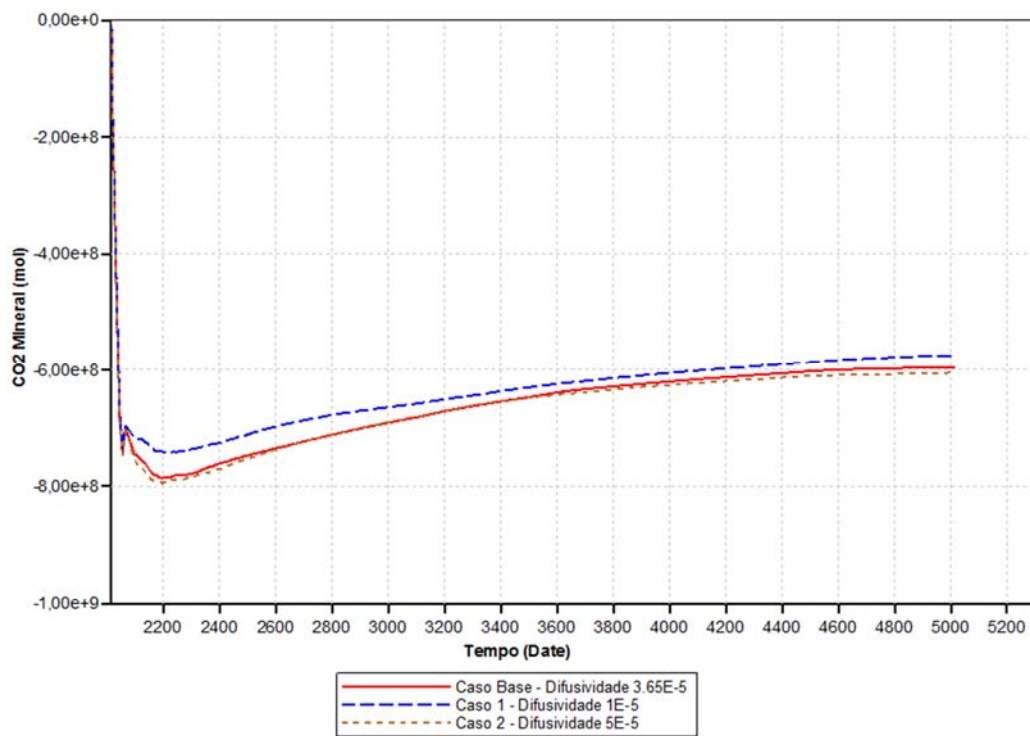


Figura 4.25 - Armazenamento do CO_2 na forma mineral (mols).

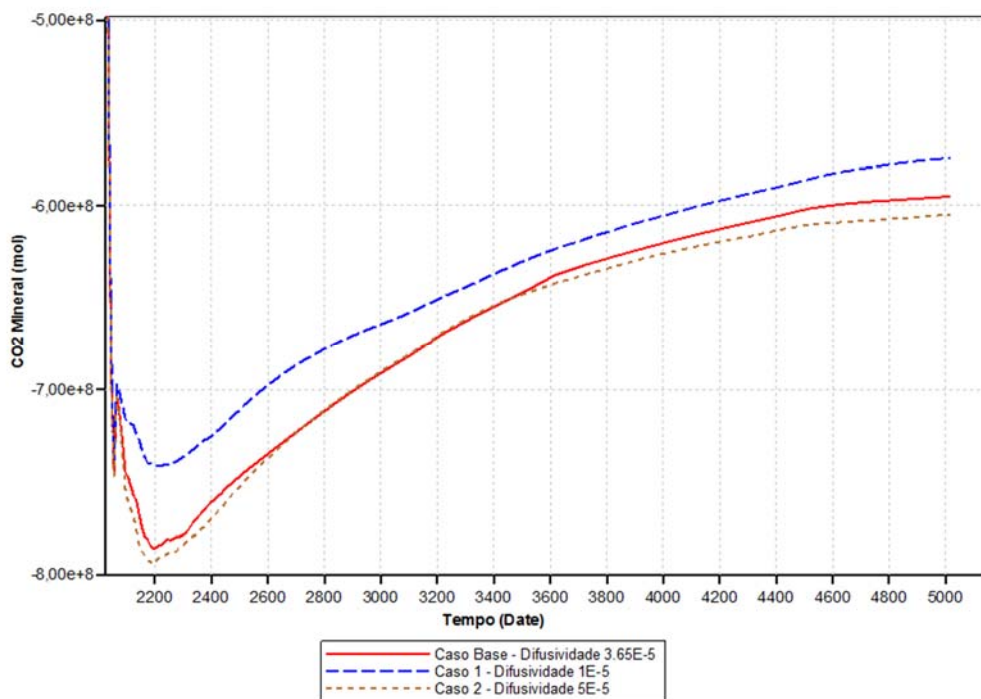


Figura 4.26 – Gráfico ampliado do armazenamento do CO_2 na forma mineral (mols).

Pelas figuras 4.25 e 4.26, observa-se que a quantidade de mols de CO_2 na forma mineral, foi maior quanto menor o coeficiente de difusão. Como a dissolução e precipitação mineral são processos inversos, conforme demonstrado nas equações (24) e (25), o aumento do coeficiente de difusão molecular irá favorecer o processo de dissolução do CO_2 no aquífero, o que favorecerá a dissolução mineral, e, por sua vez, irá desfavorecer o processo de precipitação mineral (mineralização).

4.3. Variação da salinidade

O caso base foi simulado considerando uma salinidade de 100.000 ppm por se tratar de uma salinidade média para aquíferos.

A tabela 4.8 mostra um resumo dos parâmetros de entrada utilizados nas simulações.

Tabela 4.8 - Parâmetros utilizados para a variação da salinidade

Parâmetro Variado - Salinidade
Salinidade = 80.000 ppm (Caso 1)
Salinidade = 100.000 ppm (Caso Base)
Salinidade = 200.000 ppm (Caso 2)

A figura 4.27 mostra o comportamento da quantidade de CO_2 armazenado na forma dissolvida com a variação da salinidade.

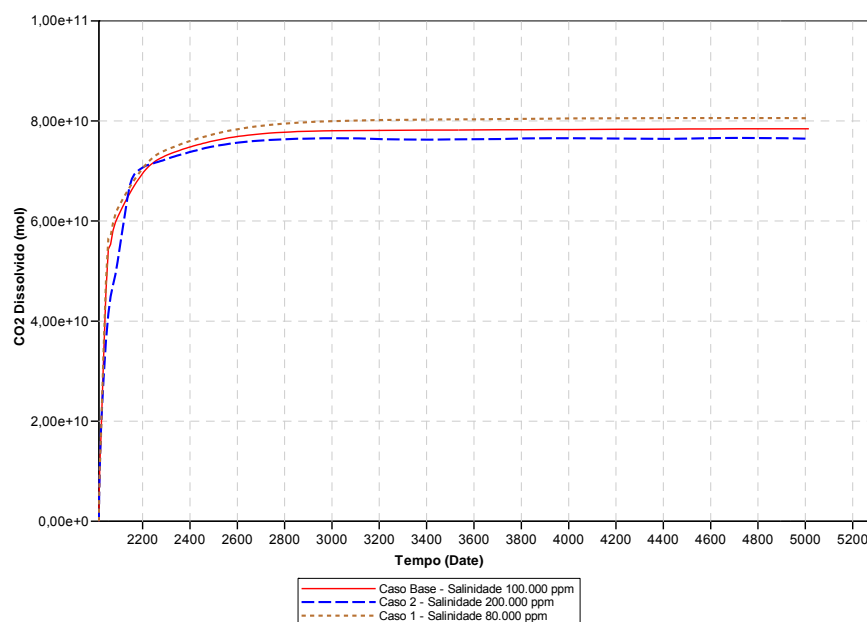


Figura 4.27 - Armazenamento do CO_2 na forma dissolvida com a variação da salinidade (mols).

Podemos observar que o caso com a maior salinidade, apresentou uma quantidade menor de CO₂ dissolvido. Isso ocorre, pois o aumento da salinidade irá contribuir para o aumento da densidade do aquífero que por sua vez, irá reduzir a solubilidade do CO₂ na água, conforme também observado na figura 2.8 resultante do trabalho de Bachu e Adams (2003).

As figuras 4.28 e 4.29 mostram o efeito da salinidade no armazenamento de CO₂ na forma mineral. A figura 4.29 representa uma ampliação da figura 4.28 para melhor visualização das curvas.

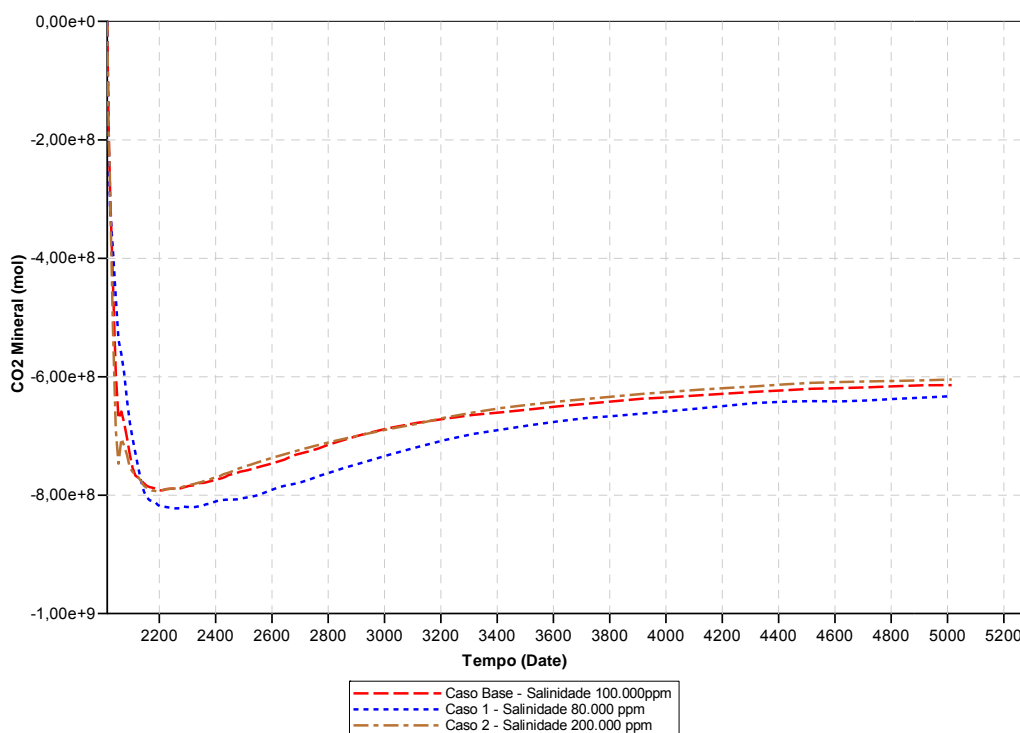


Figura 4.28 - Armazenamento do CO₂ na forma mineral com a variação da salinidade (mols).

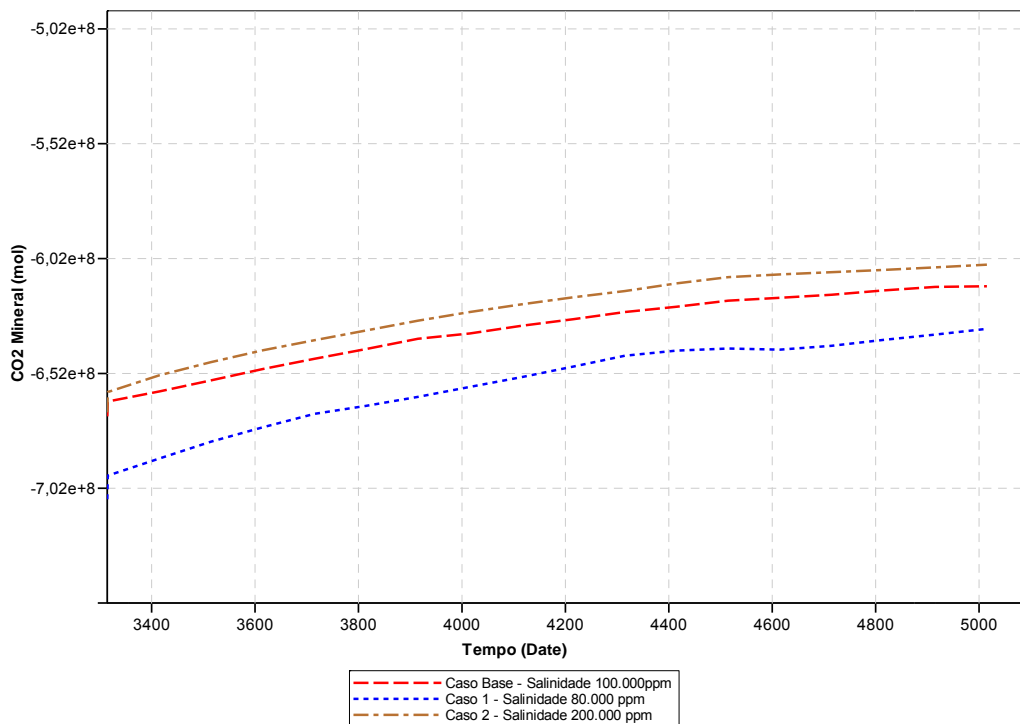


Figura 4.29 – Gráfico ampliado do armazenamento do CO₂ na forma mineral com a variação da salinidade (mols).

Pelo mesmo princípio explicado anteriormente, observa-se pelas figuras 4.28 e 4.29, que a precipitação mineral ocorreu em maior quantidade quanto maior a salinidade.

4.4. Variação do pH

A variação do pH foi considerada baseada na tabela 4.9 abaixo:

Tabela 4.9 - Parâmetros utilizados para a variação do pH

Parâmetro Variado - pH
pH = 6,0 (Caso 1)
pH = 7,0 (Caso Base)
pH = 8,0 (Caso 2)

A figura 4.30 mostra a variação da quantidade de CO₂ armazenado na forma dissolvida com a alteração do pH:

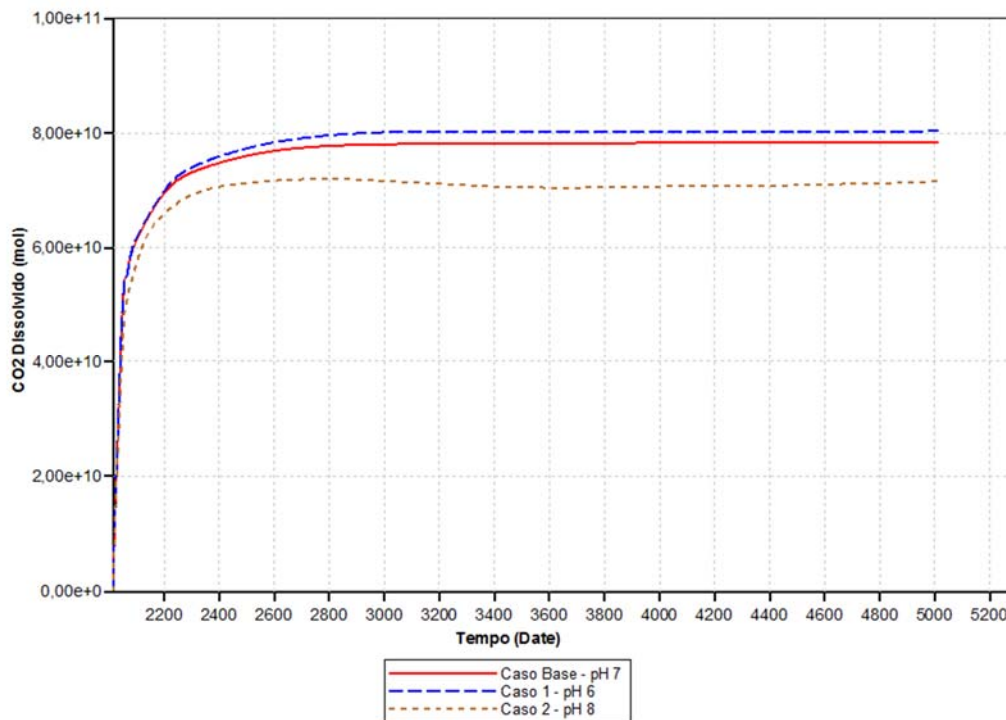


Figura 4.30 - Armazenamento do CO₂ na forma dissolvida com a variação do pH (mols).

Podemos observar que quanto mais ácida for a solução (pH=6 neste caso), maior é a quantidade de CO₂ dissolvida.

Já no caso do armazenamento na forma mineral, podemos observar pela figura 4.31, que soluções mais ácidas (pH = 6 neste caso), favorecem a dissolução mineral e, por sua vez, desfavorecem a precipitação mineral (mineralização). Os estudos desenvolvidos por Gerven, Moors, et. al. (2004) e Klunk (2009) também concluíram que a dissolução de minerais carbonatados aumenta à medida que a solução torna-se cada vez mais ácida.

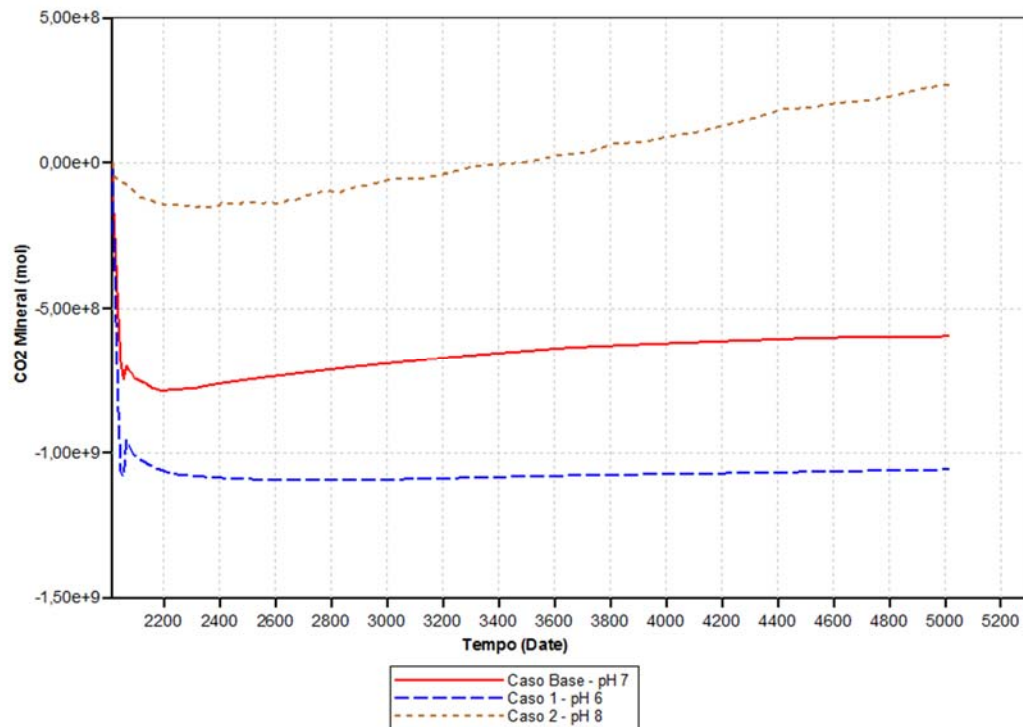


Figura 4.31 - Armazenamento do CO₂ na forma mineral com a variação do pH (mols).

4.5. Variação da Temperatura

O caso base foi simulado com temperatura de 60° C e a tabela 4.10 mostra um resumo dos parâmetros de entrada utilizados nas simulações.

Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados para a variação do coeficiente de Temperatura

Parâmetro Variado - Temperatura
Temperatura = 50°C (Caso 1)
Temperatura = 60°C (Caso Base)
Temperatura = 80°C (Caso 2)

A figura 4.32 mostra a variação da quantidade de CO₂ armazenado na forma dissolvida, com a alteração da temperatura:

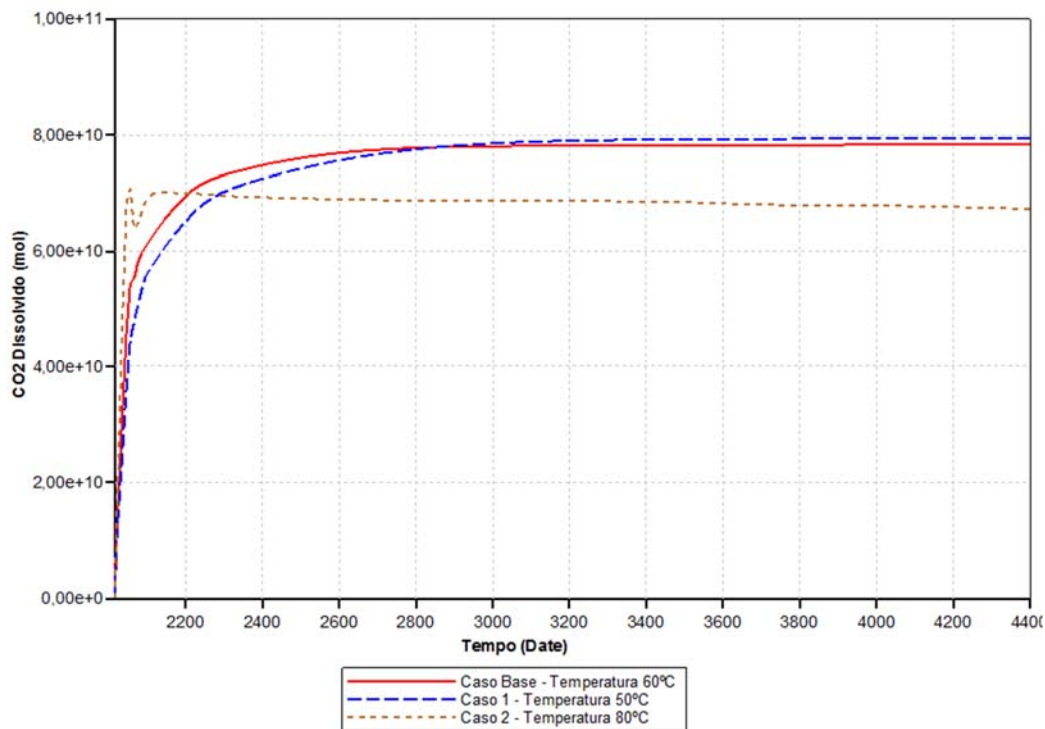


Figura 4.32 - Armazenamento do CO₂ na forma dissolvida com a variação da temperatura (mols).

Observa-se pela figura 4.32 que quanto maior a temperatura menor será a quantidade de CO₂ dissolvido. Este mesmo comportamento também foi observado no estudo desenvolvido por Dodds, Stutzman, et. al. (1956) conforme observado na figura 2.7 e também no trabalho desenvolvido por Cavelhão (2014).

Já para o armazenamento do CO₂ na forma mineral, observa-se pela figura 4.33 que o aumento de temperatura irá acarretar uma maior quantidade de CO₂ armazenada na forma mineral.

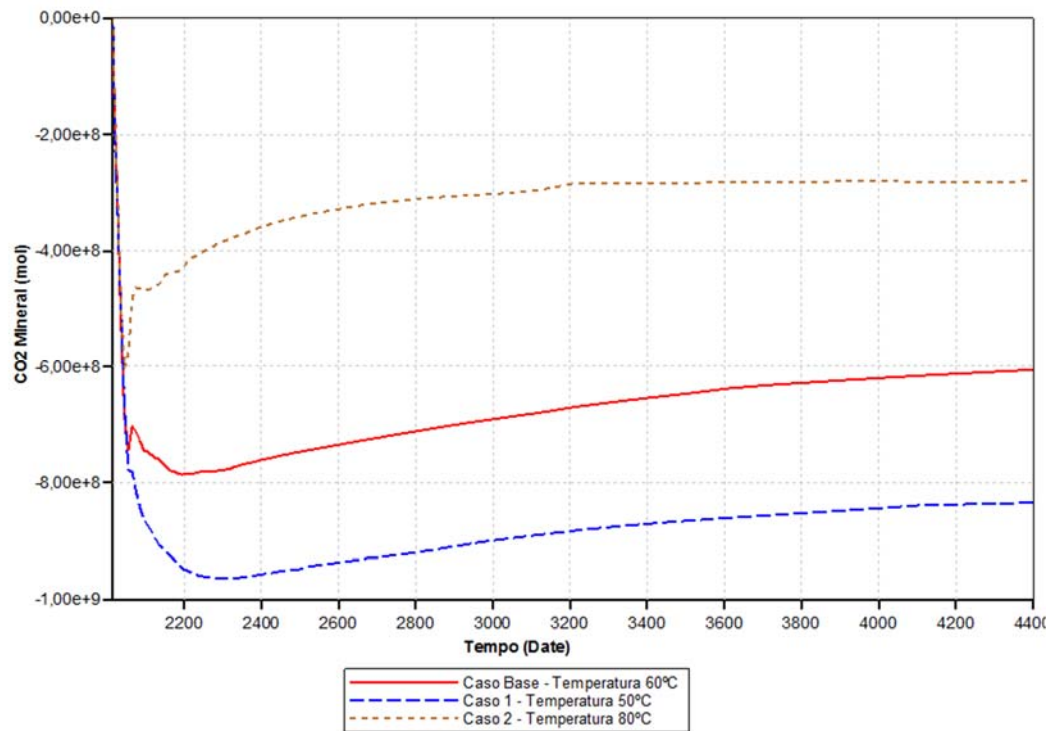


Figura 4.33 - Armazenamento do CO₂ na forma mineral com a variação da temperatura (mols).

5 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

5.1. Conclusões

O entendimento da influência dos parâmetros envolvidos no processo de injeção do CO₂ em aquíferos e suas diferentes formas de armazenamento são de fundamental importância para reduzir as incertezas deste processo e evitar riscos de vazamento de CO₂ devido ao sequestro geológico.

Este trabalho apresentou a proposta da análise do processo de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos de rochas carbonáticas, numa escala de tempo de três mil anos, para avaliar o aprisionamento do CO₂ em suas diferentes formas, incluindo o armazenamento mineral. Tal estudo considerou na modelagem, as reações químicas entre os componentes na fase aquosa e a difusão molecular do dióxido de carbono na fase aquosa, assim como as reações químicas de dissolução e precipitação mineral.

Mediante o estudo realizado, juntamente com as pesquisas bibliográficas e resultados encontrados com a modelagem de injeção de CO₂ em aquífero salino, podemos chegar as seguintes conclusões:

Os resultados demonstraram que o CO₂ injetado migra no sentido do poço para o topo do reservatório, devido à segregação gravitacional existente entre o CO₂ e a água do aquífero.

Neste trabalho foi possível observar o início do processo de precipitação mineral (mineralização) do CO₂ após aproximadamente 200 anos de simulação. No entanto, devido às lentas taxas da reação de precipitação mineral, a predominância do armazenamento do CO₂ ainda foi na forma iônica, uma vez que processo de dissociação é o primeiro processo geoquímico que ocorre no aquífero.

Variando-se a difusividade do CO₂, concluiu-se que quanto maior o coeficiente utilizado, maior o armazenamento de CO₂ na forma iônica para o mesmo período de tempo analisado. Este fenômeno é explicado pois a difusão molecular é uma propriedade dependente do tempo. Sendo assim, o transporte convectivo de CO₂ dentro da mistura CO₂-água ocorrerá de maneira mais eficaz e este fenômeno irá acelerar significativamente seu aprisionamento através de sua dissolução da água. No entanto, este mesmo comportamento não ocorre se considerarmos o armazenamento na forma mineral, pois como a dissolução e

precipitação mineral são processos inversos, o aumento do coeficiente de difusão molecular irá favorecer o processo de dissolução do CO_2 no aquífero, o que favorecerá a dissolução mineral, e, por sua vez, irá desfavorecer o processo de precipitação mineral (mineralização).

Observou-se também que quanto maior a salinidade do aquífero menor a solubilidade do CO_2 no aquífero e por sua vez menor será a quantidade de CO_2 armazenado na forma iônica. Isso ocorre pois a quantidade de minerais ou a presença de elevadas concentrações de sais dissolvidos na água, influenciam a quantidade de CO_2 que poderá ser dissolvido na água. Por outro lado, observou-se que o processo de mineralização do CO_2 será favorecido quanto maior for a salinidade.

O processo de injeção de CO_2 demonstrou que o reservatório terá o seu pH alterado (acidificado), pois o CO_2 injetado irá se dissociar formando ácido carbônico (H_2CO_3) como produto da reação química.

Concluiu-se também que a acidificação do meio favorece a reação de dissociação dos minerais da rocha. Desta forma, uma maior quantidade de H^+ no aquífero (pH=6), fará com que uma quantidade maior de calcita e dolomita sejam consumidas da rocha. Por outro lado, soluções mais ácidas, desfavorecem a precipitação mineral, o que naturalmente já era esperado, uma vez que os fenômenos de dissolução / precipitação mineral são inversos.

A variação da temperatura no processo de injeção de CO_2 em aquíferos salinos também foi avaliada e concluiu-se o aumento da temperatura favorece o processo de mineralização.

Neste trabalho pôde-se verificar que as propriedades da rocha ao redor do poço injetor foram afetadas, tais como a porosidade da rocha. Observou-se que para o período estudado a porosidade do reservatório aumentou, devido a maior proporção do processo de dissolução mineral se comparado à mineralização.

É importante ressaltar que existem poucas pesquisas a respeito do tema abordado neste trabalho que envolvam o efeito das reações químicas de mineralização e considerem o efeito da difusividade molecular do CO_2 , no processo de injeção de CO_2 em aquíferos.

Por fim, os resultados obtidos através da simulação realizada neste trabalho foram comparados favoravelmente com os dados encontrados em literatura, conforme visto nos trabalhos dos autores Ghanbari, Al-Zaabi, et. al. (2006) e Khan (2015), por exemplo. Estes trabalhos também demonstraram que o mecanismo de armazenamento iônico é predominante quando comparado ao armazenamento mineral e que os processos de dissolução / precipitação mineral ocorrem em uma

escala de tempo longa e são suficientes para alterar propriedades do reservatório, tais como a porosidade.

5.2. Sugestões para futuros trabalhos

Este trabalho gerou resultados interessantes que sugerem prosseguir com os estudos a fim de avaliar as seguintes questões:

- Considerar na modelagem do processo de injeção de CO₂ em aquíferos salinos o efeito da geomecânica.
- Avaliar a influência da histerese das curvas de permeabilidades relativas ao processo de deslocamento do CO₂ do aquífero.
- Estudar como as constantes das reações de mineralização da calcita e dolomita poderiam ser aceleradas ou alteradas.
- Considerar a influência da presença de outros minerais na rocha do reservatório e do fenômeno da dolomitização na simulação.
- Simular a injeção de CO₂ impuro em aquíferos salinos.
- Pesquisar metodologias de monitoramento para garantir que o CO₂ injetado permaneça armazenado na ordem de milhares de anos.
- Avaliar o efeito da acidificação do aquífero ao longo dos anos com as outras propriedades do reservatório.
- Avaliar o efeito da mineralização por um período superior a 3000 anos, com a finalidade de monitorar a variação das propriedades da rocha do reservatório, tais como pressão e porosidade da rocha do reservatório.

6

Referências bibliográficas

AMARNATH, A. **Enhanced oil recovery scoping study**. EPRI, Palo Alto, California, 1999.

ANDRADE, J. P. et al. Regime internacional de enfrentamento das mudanças climáticas: a visão da economia ecológica. In: **Associação Nacional de Pós Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade III**. Brasília, DF, 2006.

AZIN, R. et al. Measurement and modeling of CO₂ diffusion coefficient in Saline Aquifer at reservoir conditions. **Central European Journal of Engineering**, 2013.

BACHU, S.; GUNTER, W. D.; PERKINS, E.H. **Aquifer disposal of CO₂**: hydrodynamic and mineral trapping, *Energy Convers. Mgmt.*, v.35, p.269-279, 1994.

BACHU, Stefan. **Sequestration of CO₂ in geological media**: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy conversion and Management*, v.41, n.9, p.953-970, 2000.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. **Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change**: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and management* 44.20: 3151-3175, 2003.

BACHU, S. **CO₂ storage in geological media**: role, means, status and barriers to deployment. *Prog. Ener. Combust. Sci.*, 34, 254-273, 2008.

BELGODERE, C. et al. Experimental determination of CO₂ diffusion coefficient in aqueous solutions under pressure at room temperature via Raman spectroscopy: impact of salinity (NaCl). **Journal of Raman Spectroscopy**, 46(10), 1025-1032, 2015.

BENSON, S.M. **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations**. Capítulo 19 – Monitoramento e Verificação. Berkeley, EUA. Editora Elsevier, 2005.

BRYANT, S.L.; LAKSHMINARASIMHAN, S.; POPE, G.A. **Influence of Buoyancy-Driven Migration on CO₂ Storage Capacity and Risk Assessment**. University of Texas at Austin, 2006.

BUTLER, J. N. **Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications**. Addison-Wesley, Boston, Mass, 1982.

CAHILL, A. G. et al. Risks attributable to water quality changes in shallow potable aquifers from geological carbon sequestration leakage into sediments of variable carbonate content. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v.19, p.117–125, 2013.

CAVELHÃO, Gabriel. **pH como variável indicadora em águas subterrâneas de vazamentos provenientes de sequestro geológico de carbono**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

COSTA, I. V. L. **Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO₂ no Setor Petróleo no Brasil**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, 2009.

CUNHA, P.; SARTORI, C.; LOVATO, C. **Desenvolvimento Tecnológico do Seqüestro de Carbono na PETROBRAS**. Apresentação no II Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas. Maceió, Brasil, 2008.

DINO, R. **A importância dos aquíferos salinos para o Seqüestro de Carbono no Brasil**. Apresentação no II Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas. Maceió, Brasil. 2008.

DODDS, W.S., Stutzman, L.F., and Sollami, B.J. Carbon Dioxide Solubility in Water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.1, n.1, p.92-95, 1956.

ELY, Barbara Thaís. **Modelagem e Simulação do Processo da precipitação e da dissolução de minerais**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. Abril 2015.

ESTEVES, V. P. P.; MORGADO, C. R. V. Captura e sequestro geológico de carbono - tecnologias e perspectivas para utilização no Brasil. In: **Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. 2010, São Carlos. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2010.

GALE, J. E.; FREUND, P. **Coal-Bed Methane Enhancement with CO₂ Sequestration Worldwide Potential**. 2005. Disponível em http://sequestrodecarbono.cenpes.petrobras.com.br/docs/{94B32D55-8F8C-4DD4-89C2-4DC8C4FCA157}gale_freud_environ_geosc2001.

GERVEN, V. T. et al. Effect of CO₂ leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash. **Cement and Concrete Research**. v.34, p.1103-1109, 2004.

GHANBARI, S. et al. Simulation of CO₂ storage in saline aquifer. **Chemical Engineering Research and Design**, 48(9), p.764-775, 2006.

GLOBAL CCS Institute website. Disponível em: <http://www.globalccsinstitute.com>, 2016.

GUNTER, G. et al. **Early Determination of Reservoir Flow Units Using an Integrated Petrophysical Method**: SPE 38679, 1997.

GUPTA, N. et al. Geologic storage of CO₂ from refining and chemical facilities in the Midwestern U.S. **Energy**. v.29, n.9-10: 1599-1609, 2004.

HARO, H. A. V. **Investigação numérica da injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo para EOR e armazenamento de carbono**. Rio de Janeiro, Abril 2014.

HERZOG H.; GOLOMB D. Carbon capture and storage from fossil fuel use Encycl. **Energy**, p. 1–19, 2004.

HERZOG, H. Lessons Learned from CCS demonstration and Large Pilot Projects. **An MIT Energy Initiative working paper**. May 2016.

HIMMELBLAU, D. M. Diffusion of dissolved gases in liquids. **Chem. rev.**, 64. p.527-550, 1964.

IGLAUER, Stefan. **Dissolution trapping of carbon dioxide in reservoir formation brine-a carbon storage mechanism**. INTECH Open Access Publisher, 2011.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Montreal, Canadá, 2005.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Preparado pelo Grupo de trabalho 3 do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, L.) Cambridge University Press, Cambridge, UK, 442 pp, 2007.

IZGEC, O. et al. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. **Applied Geochemistry**, 19(6), p.917–936, 2008.

KEANEY G. et al. **Determination of the effective stress laws for permeability and specific storage in low porosity sandstone**. Gulf Rocks 2004, the 6th North America rock mechanics Symposium (NARMS). Texas, Houston, June, 2004.

KENNEDY, John T.; THODOS, George. The transport properties of carbon dioxide. **AIChE Journal**, v.7, n.4, p.625-631, 1961.

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**, 2006.

KHAN, Chawarwan; GE, Lei; RUDOLPH, Victor. "Reservoir Simulation Study for CO₂ Sequestration in Saline Aquifers." **International Journal of Applied Science and Technology**, 5.4: 30-45, 2015.

KLUNK, M. A. **Sequestro de CO₂ sob a forma mineral: precipitação de carbonato de magnésio**. 2009. 67f. Dissertação (Mestrado em engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KUMAR, A. et al. **Reservoir Simulation of CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers**. *Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers. SPE 89343, 2004.

LAGE, E. M. **Transporte de CO₂ em meio aquoso a partir da interface água-ar**. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Dezembro de 2002.

LAKE, L. W. **Enhanced Oil Recovery**. Prentice Hall, 1989.

LOPES, N. et al. **Estudo da influência de soluções tampão no pH e na carbonatação de aquíferos salinos**. X Salão de iniciação científica PUCRS, 2009.

MARÇON, Diogo. **Modelagem Numérica da Injeção de CO₂ em Aquíferos salinos**: Investigação dos parâmetros relevantes para Otimizar o Armazenamento em Projetos de CCS – Carbon Capture and Storage. Rio de Janeiro, Brasil. Abril 2009.

MAZAREI, A. F.; SANDALL, O. C. Diffusion coefficients for helium, hydrogen and carbon dioxide in water at 25°C. **AIChE J.** 26, 154-157, 1980.

MEDINA, P. L. N. **Uma abordagem da teoria dos jogos para ratear os benefícios oriundos da injeção de gás rico em CO₂ nos reservatórios do pré-sal**. Dissertação de Mestrado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MOGHADDAM, Nazari R. et al. Quantification of density-driven natural convection for dissolution mechanism in CO₂ sequestration. **Transp Porous Media**, 2012.

NGHIEM, L. et al. **Modeling CO₂ storage in aquifers with a fully-coupled geochemical EOS compositional simulator**. *SPE/DOE symposium on improved oil recovery*. Society of Petroleum Engineers, 2004.

OZAH, R. et al. **Numerical simulation of the storage of pure CO₂ and CO₂-H₂S gas mixtures in deep saline aquifers**. SPE Paper; presented at the 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Dallas, Texas, U.S.A., 9 – 12 October 2005.

PERKINS, E. et al. **Long term predictions of CO₂ storage by mineral and solubility trapping in the Weyburn Midale**. Proceedings of the Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, v.2, p. 2093–2101, 2004.

PRUESS, K., Xu, T., Apps, J., and Garcia, Julio. Numerical modeling of aquifer disposal of CO₂. **SPE Journal**, 8(1), p.49-60, 2003.

RANGANATHAN, Pannerselvam. et al. Numerical Modeling of CO₂ Mineralisation during Storage in Deep Saline Aquifers. **Energy Procedia**. 4, 4538–4545, 2011.

RENNER, T.A. Measurement and correlation of diffusion coefficients for CO₂ and richgas applications. **SPE Reservoir Engineering**, 3, 2, 517-523, 1988.

ROCHA. **Experiências de Injeção de CO₂ em Reservatórios de Petróleo do Recôncavo Baiano: Histórico e Perspectivas** - Petrobras / UN-BA. Apresentação feita 94 no I Seminário Brasileiro de Seqüestro de Carbono e mudanças climáticas – Natal-RN – abril de 2007.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Interciência, 2006.

SCHUTZ, M. K. et al. **Efeito de soluções tampão na estabilidade do pH de uma solução salina sintética, visando a carbonatação de aquíferos salinos**. Mostra de pesquisa da Pós-graduação PUCRS, 2009.

SERRA, M. Aquecimento Global: evidências e preocupações. **Economia & Tecnologia**, Curitiba, ano 3, v.9, p.165-167, abr. / jun. 2007.

STALKUP, F. **Miscible Displacement**, SPE Monograph no. 8 (Soc. of Petroleum Engineering of AIME, New York), 1983.

SPIVEY, J. P. et al. "Estimating density, formation volume factor, compressibility, methane solubility, and viscosity for oilfield brines at temperatures from 0 to 275 C, pressures to 200 MPa, and salinities to 5.7 mole/kg." **Journal of Canadian Petroleum Technology**, 43.07, 2004.

STATOIL. **Tecnologia de CCS (Carbon, Capture and Storage)**. Disponível em: <http://www.co2net.com>. Andgt, 2011.

THIBEAU, S.; NGHIEM, L.; OHKUMA, H. **A modeling study of the role of selected minerals in enhancing CO₂ mineralization during CO₂ aquifer Storage**. SPE 109739, 2007.

UKAEGBU, C. et al. Simulation of CO₂ storage in a heterogeneous aquifer. **Journal of Power and Energy**, 223(3), p.249-267, 2009.

WRIGT. **CO₂ Storage at In Salah**. Apresentação feita no Segundo Seminário Internacional sobre CCS, Paris, 2007. Disponível em <http://www.colloqueco2.com/presentations2007/>. Acessado em 2008.

WYLEN, V., BORGNAKKE, C., SONNTAG, R. **Fundamentos da Termodinâmica**. Ed. Edgard Blucher Ltda., 2003.

XU, T.; APPS, J.; PRUESS, K. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. **Applied Geochemistry**, 19 (6) 917–93, 2003.

ZUCATELLI, P. J. et al. **Simulação do Sequestro Geológico do Dióxido de Carbono (CO₂)**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014, Florianópolis – SC, 2014.

7 Anexos

ANEXO I – ARQUIVO DE SIMULAÇÃO CASO BASE

```
** -----**
** MODEL: CART 90x90x40 GRID          CO2 INJECTION INTO AN      **
** 2 COMPONENTS                      AQUIFER WITH GEOCHEMISTRY  **
** WATER-GAS MODEL                    **
** SI UNITS                          **
** **
** -----**
** **
** -----**
** CONTACT CMG at (403)531-1300 or support@cmgl.ca             **
** -----**
** 2017-07-24, 19:21:58, robertadomingos
RESULTS SIMULATOR GEM 201410

** ----- Input/Output -----
FILENAME OUTPUT SRFOUT RESTARTOUT INDEXOUT MAINRESULTSOUT
RANGECHECK ON
*INUNIT *SI
INTERRUPT INTERACTIVE
*XDR *ON
**REWIND 3
*MAXERROR 20
**WRST *TIME

*WPRN *WELL *TIME
*WPRN *GRID *TIME
*WPRN *ITER *BRIEF

*WSRF *WELL *TIME
*WSRF *GRID *TNEXT
*OUTSRF *WELL *PSPLIT

*DIARY WELL-info
*DIARY2 *CHANGES-UNCONV

*OUTPRN *WELL *ALL
*OUTPRN *RES *NONE
**OUTPRN *GRID *IMPL *TEMP *MOLALITY 'CO2' *MINERAL 'CALCITE'
**      *MINERAL 'KAOLINIT' *MINERAL 'ANORTHIT'

*OUTSRF *GRID *SW *SG *PRES *DENW *DENG *TEMP *VELOCRC *KRG *KRW
*TGIP
  *POROS *PERM *PERMEFF *PERMINT *RFG
  *Z 'CO2' *W 'CO2'
  *MOLALITY 'CO2' *MOLALITY 'H+' *MOLALITY 'Ca++'
  *MOLALITY 'Cl-' *MOLALITY 'Mg++' *MOLALITY 'HCO3-'
  *MOLALITY 'CaCl+' *MOLALITY 'CaHCO3+' *MOLALITY 'MgCl+'
  *MOLALITY 'MgHCO3+' *MINERAL 'Calcite' *MINERAL 'Dolomite'
  *SALIN
  *PH

*OUTSRF *WELL *GHGGAS *GHGLIQ *GHGSCRIT *GHGSOL *GHGAQU *GHGMNR
*TGIP
*OUTSRF *RES *ALL
INVENTORY-CO2
```



```

***H+' 'Ca++' 'Cl-' 'Mg++' 'HCO3-'
***CaCl+' 'CaHCO3+' 'MgCl+' 'MgHCO3+'
***Calcite' 'Dolomite'
** ----- Grid -----
RESULTS AXES-DIRECTIONS 1. 1. 1.
*GRID *VARI 90 90 40
*KDIR DOWN
*DI *CON 17.5
*DJ *CON 17.5
*DK *CON 3
*DTOP 8100*2000.
** 0 = null block, 1 = active block
NULL CON      1
*POR CON 0.38
*PERMI CON 2000.
PERMJ EQUALSI
PERMK EQUALSI
** 0 = pinched block, 1 = active block
PINCHOUTARRAY CON      1
*CPOR MATRIX 1.E-08
*PRPOR MATRIX 1000.
**VOLMOD CON 1
**MOD
**1:1 1:9 1:4 = 1e3
**9:9 1:9 1:4 = 1e3
**1:9 1:1 1:4 = 1e3
**1:9 9:9 1:4 = 1e3
** 0 = pinched block, 1 = active block
**PINCHOUTARRAY CON      1

*AQUIFER *REGION 1 1:90 1:40 *IDIR
*REGION 1:90 1 1:40 *JDIR
*REGION 90 1:90 1:40 *IDIR
*REGION 1:90 90 1:40 *JDIR

*AQMETHOD *CARTER-TRACY

*AQPROP
**Thickness Porosity Permeability Radius Angle (R-Ratio)
120 0.38 2000 20000 1

*AQLEAK *ON

** ----- Fluid Model -----
*MODEL *PR
*NC 2 2
*TRES 60
*PVC3 1.2000000E+00
*COMPNAME
      'CO2' 'C1'
*SG 8.1800000E-01 3.0000000E-01
*TB -7.8450000E+01 -1.6145000E+02
*PCRIT 7.2800000E+01 4.5400000E+01
*VCRIT 9.4000000E-02 9.9000000E-02
*TCRIT 3.0420000E+02 1.9060000E+02
*AC 2.2500000E-01 8.0000000E-03
*MW 4.4010000E+01 1.6043000E+01
*HCFLAG 0 0 ** 0
*BIN
1.0300000E-01

```

*VSHIFT
 0.000000E+00 0.000000E+00
 *VISCOR *HZYT
 *MIXVC 1.000000E+00
 *VISVC
 9.400000E-02 9.900000E-02
 *VISCOEFF
 1.023000E-01 2.336400E-02 5.853300E-02 -4.075800E-02 9.332400E-03
 *OMEGA
 4.572355E-01 4.572355E-01
 *OMEB
 7.779607E-02 7.779607E-02
 *PCHOR
 7.800000E+01 7.700000E+01
 *HENRYC
 1.951054E+05 0.0
 *REFPH
 9.400000E+03 9.400000E+03
 *VINFINITY
 3.508933E-02 3.524264E-02
 *YAQU-RATE-CUTOFF
 1.0E-4 100.0

 *DER-CHEM-EQUIL *ANALYTICAL
 *DER-REACT-RATE *ANALYTICAL

 *ACTIVITY-MODEL *B-DOT
 *SALINITY *PPMWT 100000
 *AQUEOUS-DENSITY *ROWE-CHOU
 *AQUEOUS-VISCOSITY *KESTIN

 *NC-AQUEOUS 9
 *COMPNAME-AQUEOUS
 'H+' 'Ca++' 'Cl-' 'Mg++' 'HCO3-'
 'CaCl+' 'CaHCO3+' 'MgCl+' 'MgHCO3+'
 *MW-AQUEOUS
 1.0079 40.0800 35.4530 24.3050 61.0171
 75.5330 101.0971 59.7580 85.3221
 *ION-SIZE-AQUEOUS
 9.00 6.00 3.00 8.00 4.50
 4.00 5.20 4.00 4.00
 *CHARGE-AQUEOUS
 1.0 2.0 -1.0 2.0 -1.0
 1.0 1.0 1.0 1.0

 *NC-MINERAL 2
 *COMPNAME-MINERAL
 'Calcite' 'Dolomite'
 *MW-MINERAL
 100.0892 184.4034
 *MASSDENSITY-MINERAL
 2709.95 2864.96

 *N-CHEM-EQUIL 5
 *N-RATE-REACT 2

 **REACTION NO. 1: CO2(aq) + H2O = (H+) + (HCO3-)
 *STOICHIOMETRY
 -1.000 0.000 -1.000 1.000 0.000
 0.000 0.000 1.000 0.000 0.000

0.000 0.000 0.000 0.000
 *LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 -6.549243E+00 9.001740E-03 -1.021150E-04 2.761879E-07 -3.561421E-10

****REACTION NO. 2: (CaCl+) = (Ca++) + (Cl-)**
***STOICHIOMETRY**
 0.000 0.000 0.000 0.000 1.000
 1.000 0.000 0.000 -1.000 0.000
 0.000 0.000 0.000 0.000

*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 -9.670752E-01 1.311124E-02 -1.129651E-04 3.851206E-07 -6.719383E-10

****REACTION NO. 3: (CaHCO3+) = (Ca++) + (HCO3-)**
***STOICHIOMETRY**
 0.000 0.000 0.000 0.000 1.000
 0.000 0.000 1.000 0.000 -1.000
 0.000 0.000 0.000 0.000

*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 -1.187291E+00 1.649376E-03 -1.188569E-04 8.578861E-07 -2.043021E-09

****REACTION NO. 4: (MgCl+) = (Mg++) + (Cl-)**
***STOICHIOMETRY**
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
 1.000 1.000 0.000 0.000 0.000
 -1.000 0.000 0.000 0.000

*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 -3.533151E-01 1.063729E-02 -1.137536E-04 3.884538E-07 -6.964864E-10

****REACTION NO. 5: (MgHCO3+) = (Mg++) + (HCO3-)**
***STOICHIOMETRY**
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
 0.000 1.000 1.000 0.000 0.000
 0.000 -1.000 0.000 0.000

*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 -9.811485E-01 -3.094398E-04 -4.388990E-05 2.279652E-07 -5.289735E-10

****REACTION NO. 6: Calcite + (H+) = (Ca++) + (HCO3-)**
***STOICHIOMETRY**
 0.000 0.000 0.000 -1.000 1.000
 0.000 0.000 1.000 0.000 0.000
 0.000 0.000 -1.000 0.000

*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 2.068889E+00 -1.426678E-02 -6.060961E-06 1.459215E-07 -4.189284E-10

****REACTIVE-SURFACE-AREA 88.00**
***SPEC-REACT-SURFACE-AREA 1.0E+04**
***ACTIVATION-ENERGY 41870.00**
***LOG-TST-RATE-CONSTANT -8.78000**
***REF-TEMP-RATE-CONST 60.00**
****MIN-REACT-SURFACE-AREA 1.0**
****SUPER-SATURATION-INDEX 2.0**

****REACTION NO. 7: Dolomite + 2 (H+) = (Ca++) + (Mg++) + 2 (HCO3-)**
***STOICHIOMETRY**
 0.000 0.000 0.000 -2.000 1.000
 0.000 1.000 2.000 0.000 0.000
 0.000 0.000 0.000 -1.000

*LOG-CHEM-EQUIL-COEFs
 3.394407E+00 -3.559845E-02 1.326125E-05 2.410575E-07 -8.149351E-10

****REACTIVE-SURFACE-AREA 88.00**

*SPEC-REACT-SURFACE-AREA 1.0E+04
 *ACTIVATION-ENERGY 41870.00
 *LOG-TST-RATE-CONSTANT -8.78000
 *REF-TEMP-RATE-CONST 60.00 ** °C
 **MIN-REACT-SURFACE-AREA 1.0
 **SUPER-SATURATION-INDEX 2.0

*ANNIH-MATRIX

1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00

*PHASEID *GAS

*SOLUBILITY

*CW 4.35E-07

*REFPW 8100.0

*OGW_FLASH *NO_H2OVAP

**COMPONENT 2 IS A TRACE COMPONENT

*TRACE-COMP 2

**DIFFUSION COEFFICIENT IN CM2/S

*DIFFC-AQU 3.65E-05 0.0

*PERM-VS-POR K-C

*DERIVATIVEMETHOD *NUMERALL

*CO2-AQU-FACT 0 0 0 0 1 0 0 0 0

*CO2-MNR-FACT

1. 2.

** ----- Rock Fluid -----

*ROCKFLUID

*RPT 1 *DRAINAGE

*SWT

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.050000	0.000000	0.000000	0.000000
0.100000	0.000000	0.000000	0.000000
0.150000	0.000010	0.000000	0.000000
0.200000	0.000150	0.000000	0.000000
0.250000	0.000770	0.000000	0.000000
0.300000	0.002440	0.000000	0.000000
0.350000	0.005950	0.000000	0.000000
0.400000	0.012350	0.000000	0.000000
0.450000	0.022870	0.000000	0.000000
0.500000	0.039020	0.000000	0.000000
0.550000	0.062500	0.000000	0.000000
0.600000	0.095260	0.000000	0.000000
0.650000	0.139470	0.000000	0.000000
0.700000	0.197530	0.000000	0.000000
0.750000	0.272070	0.000000	0.000000
0.800000	0.365950	0.000000	0.000000
0.850000	0.482250	0.000000	0.000000
0.900000	0.624300	0.000000	0.000000
0.950000	0.795620	0.000000	0.000000
1.000000	1.000000	0.000000	0.000000

*SGT

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.050000	0.000080	0.000000	0.000000
0.100000	0.000680	0.000000	0.000000

0.150000 0.002330 0.000000 0.000000
 0.200000 0.005610 0.000000 0.000000
 0.250000 0.011140 0.000000 0.000000
 0.300000 0.019610 0.000000 0.000000
 0.350000 0.031740 0.000000 0.000000
 0.400000 0.048370 0.000000 0.000000
 0.450000 0.070420 0.000000 0.000000
 0.500000 0.098940 0.000000 0.000000
 0.550000 0.136180 0.000000 0.000000
 0.600000 0.180650 0.000000 0.000000
 0.650000 0.232750 0.000000 0.000000
 0.700000 0.307520 0.000000 0.000000
 0.750000 0.395200 0.000000 0.000000
 0.800000 0.506570 0.000000 0.000000
 0.850000 0.655620 0.000000 0.000000
 0.900000 0.954430 0.000000 0.000000
 0.950000 0.977220 0.000000 0.000000
 1.000000 1.000000 0.000000 0.000000

*KROIL *STONE2 *SWSG
 BSLCON CON 0.10
 BSWCON CON 0.10

** ----- Initial -----

*INITIAL
 *VERTICAL *BLOCK_CENTER *WATER_GAS
 *ZOIL 0.001 0.999
 *ZGAS 0.001 0.999

REFPRES
 20700.

REFDEPTH
 2000.

DWGC
 1500.

SWOC
 0.999

*MOLALITY-AQUEOUS
 1.000000D-07 9.118492D-05
 2.345433D-08 2.317806D-11 5.456322D-07 2.489299D-02 1.170273D-05
 4.79947D-06 2.49977D-06

*VOLUMEFRACTION-MINERAL
 0.02 0.01 ** 0.7 e 0.3
 TEMPER CON 60

** ----- Numerical -----

*NUMERICAL
 *NORTH 80
 *ITERMAX 100
 *DTMIN 1.E-06
 NORM PRESS 500
 NORM SATUR 0.1
 NORM GMOLAR 0.1
 CONVERGE MAXRES 0.0001
 *DTMAX 182.5

** ----- Recurrent -----

*RUN

*DATE 2015 01 01

DTWELL 0.01

**

WELL 'CO2-Injector'

INJECTOR 'CO2-Injector'

INCOMP SOLVENT 1.0 0.0

OPERATE MAX BHP 100000.0 CONT

OPERATE MAX STG 1500000.0 CONT

** rad geofac wfrac skin

GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0

PERF GEO 'CO2-Injector'

** UBA ff Status Connection

45 45 40 1.0 OPEN FLOW-FROM 'SURFACE'

**

**WELL 'Well-2'

**PRODUCER 'Well-2'

**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT

** rad geofac wfrac skin

**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0

**PERF GEO 'Well-2'

** UBA ff Status Connection

**9 9 1 1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'

**SHUTIN 'Well-2'

**

**WELL 'Well-3'

**PRODUCER 'Well-3'

**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT

** rad geofac wfrac skin

**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0

**PERF GEO 'Well-3'

** UBA ff Status Connection

**1 9 1 1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'

**SHUTIN 'Well-3'

**

**WELL 'Well-4'

**PRODUCER 'Well-4'

**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT

** rad geofac wfrac skin

**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0

**PERF GEO 'Well-4'

** UBA ff Status Connection

**1 1 1 1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'

**SHUTIN 'Well-4'

**

**WELL 'Well-5'

**PRODUCER 'Well-5'

**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT

** rad geofac wfrac skin

**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0

**PERF GEO 'Well-5'

** UBA ff Status Connection

**9 1 1 1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'

```

**SHUTIN 'Well-5'

**WELL 'Well-6'
**PRODUCER 'Well-6'
**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT
**   rad geofac wfrac skin
**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0
**PERF   GEO 'Well-6'
** UBA    ff      Status Connection
**3 7 1   1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'
**SHUTIN 'Well-6'

```

```

**
**WELL 'Well-7'
**PRODUCER 'Well-7'
**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT
**   rad geofac wfrac skin
**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0
** PERF   GEO 'Well-7'
** UBA    ff      Status Connection
** 3 3 1   1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'
**SHUTIN 'Well-7'

```

```

**
**WELL 'Well-8'
**PRODUCER 'Well-8'
**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT
**   rad geofac wfrac skin
**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0
**PERF   GEO 'Well-8'
** UBA    ff      Status Connection
**7 7 1   1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'
**SHUTIN 'Well-8'

```

```

**
**WELL 'Well-9'
**PRODUCER 'Well-9'
**OPERATE MIN BHP 22000.0 CONT
**   rad geofac wfrac skin
**GEOMETRY K 0.2 0.37 1.0 0.0
**PERF   GEO 'Well-9'
** UBA    ff      Status Connection
**7 3 1   1.0 OPEN FLOW-TO 'SURFACE'
**AIMWELL WELLNN
**SHUTIN 'Well-9'

```

```

*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2015 01 15
DATE 2015 02 01
DATE 2015 03 01
DATE 2015 06 01
DATE 2016 01 01
DATE 2017 01 01
DATE 2018 01 01
DATE 2019 01 01
DATE 2020 01 01
DATE 2021 01 01
DATE 2022 01 01
DATE 2023 01 01
DATE 2024 01 01

```

```
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2025 01 01
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2035 01 01
*DTMAX 10
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2045 01 01
*DTMAX 30
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2055 01 01
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2065 01 01
*SHUTIN 'CO2-Injector'
**SHUTIN 'Well-2'
**SHUTIN 'Well-4'
**SHUTIN 'Well-3'
**SHUTIN 'Well-5'
**SHUTIN 'Well-6'
**SHUTIN 'Well-7'
**SHUTIN 'Well-8'
**SHUTIN 'Well-9'
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2075 01 01
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2085 01 01
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2095 01 01
*DTMAX 120
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2105 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2115 1 1.00000
DATE 2125 1 1.00000
DATE 2135 1 1.00000
DATE 2145 1 1.00000
DATE 2155 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2165 1 1.00000
DATE 2175 1 1.00000
DATE 2185 1 1.00000
DATE 2195 1 1.00000
*DTMAX 180
DATE 2205 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2215 1 1.00000
DATE 2225 1 1.00000
DATE 2235 1 1.00000
DATE 2245 1 1.00000
DATE 2255 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2265 1 1.00000
DATE 2275 1 1.00000
DATE 2285 1 1.00000
DATE 2295 1 1.00000
DATE 2305 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2315 1 1.00000
DATE 2325 1 1.00000
DATE 2335 1 1.00000
DATE 2345 1 1.00000
```


DATE 2355 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2365 1 1.00000
DATE 2375 1 1.00000
DATE 2385 1 1.00000
DATE 2395 1 1.00000
DATE 2405 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2415 1 1.00000
DATE 2425 1 1.00000
DATE 2435 1 1.00000
DATE 2445 1 1.00000
DATE 2455 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2465 1 1.00000
DATE 2475 1 1.00000
DATE 2485 1 1.00000
DATE 2495 1 1.00000
DATE 2505 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2515 1 1.00000
DATE 2525 1 1.00000
DATE 2545 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2565 1 1.00000
DATE 2585 1 1.00000
DATE 2605 1 1.00000
DATE 2625 1 1.00000
DATE 2645 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2665 1 1.00000
DATE 2685 1 1.00000
DATE 2705 1 1.00000
DATE 2735 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2765 1 1.00000
DATE 2795 1 1.00000
DATE 2825 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2855 1 1.00000
DATE 2885 1 1.00000
DATE 2915 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 2965 1 1.00000
DATE 3015 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 3115 1 1.00000
DATE 3215 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 3315 1 1.00000
DATE 3415 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 3515 1 1.00000
DATE 3615 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 3715 1 1.00000
DATE 3815 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 3915 1 1.00000
DATE 4015 1 1.00000

```

*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 4115 1 1.00000
DATE 4215 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 4315 1 1.00000
DATE 4415 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 4515 1 1.00000
DATE 4615 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 4715 1 1.00000
DATE 4815 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 4915 1 1.00000
*WSRF *GRID *TNEXT
DATE 5015 1 1.00000
*STOP
DATE 5115 1 1.00000
DATE 5215 1 1.00000
DATE 5315 1 1.00000
DATE 5415 1 1.00000
DATE 5515 1 1.00000
DATE 5615 1 1.00000
DATE 5715 1 1.00000
DATE 5815 1 1.00000
DATE 5915 1 1.00000
DATE 6015 1 1.00000
DATE 6115 1 1.00000
DATE 6215 1 1.00000
DATE 6315 1 1.00000
DATE 6415 1 1.00000
DATE 6515 1 1.00000
DATE 6615 1 1.00000
DATE 6715 1 1.00000
DATE 6815 1 1.00000
DATE 6915 1 1.00000
DATE 7015 1 1.00000
DATE 8015 1 1.00000
*STOP

```

```

RESULTS SPEC 'Permeability J'
RESULTS SPEC SPECNOTCALCVAL -99999
RESULTS SPEC REGION 'All Layers (Whole Grid)'
RESULTS SPEC REGIONTYPE 'REGION_WHOLEGRID'
RESULTS SPEC LAYERNUMB 0
RESULTS SPEC PORTYPE 1
RESULTS SPEC EQUALSI 0 1
RESULTS SPEC SPECKEEMOD 'YES'
RESULTS SPEC STOP

```

```

RESULTS SPEC 'Permeability K'
RESULTS SPEC SPECNOTCALCVAL -99999
RESULTS SPEC REGION 'All Layers (Whole Grid)'
RESULTS SPEC REGIONTYPE 'REGION_WHOLEGRID'
RESULTS SPEC LAYERNUMB 0
RESULTS SPEC PORTYPE 1
RESULTS SPEC EQUALSI 0 1
RESULTS SPEC SPECKEEMOD 'YES'
RESULTS SPEC STOP

```

RESULTS SPEC 'Block Temperature'
RESULTS SPEC SPECNOTCALCVL -99999
RESULTS SPEC REGION 'All Layers (Whole Grid)'
RESULTS SPEC REGIONTYPE 'REGION_WHOLEGRID'
RESULTS SPEC LAYERNUMB 0
RESULTS SPEC PORTYPE 1
RESULTS SPEC CON 60
RESULTS SPEC SPECKEEPMOD 'YES'
RESULTS SPEC STOP