

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN:

MODELLI PER LA GEOTERMIA ED I FLUIDI DEL SOTTOSUOLO M

TITOLO:

**PERFEZIONAMENTO DELLE ROUTINE DEL SIMULATORE
GEOTERMICO T2WELL-ECO2M DEDICATE AL CALCOLO DELLE
PRESSIONI CAPILLARI**

CANDIDATO:

Leonardo Ambrogetti

RELATORE:

Prof. Villiam Bortolotti

CORRELATORE:

Dott. Ing. Alfredo Battistelli

Anno Accademico 2019/20

Indice:

<i>SOMMARIO</i>	1
<i>Nomenclatura</i>	2
1. Introduzione alla Geotermia	3
1.1 Struttura della terra	3
1.1.1 La crosta.....	4
1.1.2 Il mantello.....	4
1.2 Flusso geotermico	5
1.3 Bacini geotermici e loro classificazione	6
1.3.1 Geotermia a bassa ed alta entalpia	7
2. Distribuzione dei fluidi nelle rocce serbatoio	8
2.1 Tensione interfacciale	8
2.2 Bagnabilità.....	9
2.3 Capillarità	10
3. Introduzione alla simulazione	12
3.1 Concetti generali sulla teoria dei sistemi.....	12
3.2 Modello di un sistema.....	14
3.3 Utilizzo dei Modelli	14
3.3.1 Interpretazione	14
3.3.2 Simulazione	15
3.3.2.1 Generalità sulla simulazione di bacini geotermici	15
3.3.2.2 Problemi legati all'impiego di modelli numerici per la simulazione di bacini geotermici.....	16
4. Simulatori per i sistemi geotermici	18
4.1 Tough2 versione 2.0.....	18
4.2 T2well.....	20
4.2.1 Bilancio di massa ed energia e DFM	20
4.2.2 File che compongono T2well	21
4.3 Modulo ECO2M V.2	22
4.3.1 Componenti, fasi e variabili termodinamiche nel sistema Acqua-NaCl-CO ₂	23
4.4 Input files.....	29
4.4.1 TOUGH2 input files	29
4.4.2 T2Well input files	31
4.5 File di Output di T2Well.....	33
5. L'ambiente di sviluppo integrato Code::Blocks	34
6. Inclusione della dipendenza della pressione capillare dalla tensione interfacciale	40
6.1 Modifiche apportate a T2Well-ECO2M	41
6.1.1 Sottoprogrammi realizzati.....	42
6.1.1.1 Tensione interfacciale per il sistema bifase composto da CO ₂ liquida - CO ₂ gas.....	42
6.1.1.2 Tensione interfacciale per un sistema composto da una fase ricca di CO ₂ e brine.....	44
6.1.2 Modifiche nelle sezioni della subroutine EOS	47
6.1.3 Modifiche per il passaggio delle variabili tra le Subroutine EOS e PCAP.....	50
6.1.4 Scaling della pressione capillare	50

6.1.4.1 Funzioni per il calcolo della pressione capillare implementate nella subroutine PCAP.....	51
6.1.4.2 Correlazione utilizzata per lo Scalling della pressione capillare	53
7. Verifica e validazione del nuovo codice.....	55
8. Conclusioni.....	67
Bibliografia e sitografia.....	68
Appendice A.....	69

SOMMARIO

Le attività svolte durante il lavoro di Tesi hanno riguardato le modifiche al codice sorgente del simulatore multicomponente, multifase, non isoterma, accoppiato pozzo-serbatoio T2Well-ECO2M, sviluppato presso il Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL, Berkeley, California, USA) di cui il DICAM dell'Università di Bologna dispone dei file sorgenti.

T2Well-ECO2M consente la modellazione del flusso trifase in un sistema accoppiato pozzo-serbatoio i cui obiettivi principali sono la possibilità di simulare la dinamica: 1) dell'iniezione di CO₂ e le perdite di pozzo nel sequestro geologico di Green House Gas nelle falde acquifere saline; 2) del flusso multifase di CO₂ nei pozzi di iniezione e produzione negli Enhanced Geothermal System.

In particolare, le modifiche hanno riguardato il perfezionamento del calcolo della pressione capillare rispetto alla tensione interfacciale tra le fasi. Queste modifiche si sono rese necessarie perché le curve della pressione capillare come originariamente implementate in T2Well-ECO2M non consideravano le condizioni termodinamiche di serbatoio. Ma, la loro dipendenza dalla temperatura e dalla combinazione delle fasi evolve durante il procedere della simulazione. Di conseguenza, non tenerne conto, soprattutto in ambito geotermico, produce simulazioni numeriche che possono essere molto poco accurate.

Tali modifiche sono di estrema importanza, poiché estendono le potenzialità di T2Well-ECO2M, rendendolo più efficace nelle applicazioni di stoccaggio in serbatoio della CO₂.

Il codice così modificato è stato verificato eseguendo delle simulazioni su un caso studio di cui si disponeva di risultati ottenuti prima di implementare le modifiche, mostrando un comportamento privo di anomalie e stabile.

È stato anche messo a punto un caso studio più sofisticato di quello usato per la verifica, adattando un modello concettuale esistente presso il gruppo geotermico del DICAM, che è stato utilizzato per le simulazioni orientate alla validazione del codice. Essendo questa attività strettamente legata anche ad una profonda comprensione termo- fluido-dinamica e petrofisica sia del file di input che del conseguente output delle simulazioni, al momento la validazione non può dirsi completamente terminata. Quindi, saranno necessari ulteriori studi più approfonditi per valutare quanto il nuovo codice soddisfi l'uso per cui è stato pensato.

Tuttavia, i primi risultati della validazione sono molto promettenti, mostrando che è ragionevole affermare che le modifiche apportate al codice soddisfano pienamente le aspettative.

Nomenclatura

T	Temperatura	°C
P	Pressione	<i>Pa</i>
S	Saturazione	
ρ	Densità	<i>kg/m³</i>
z	Profondità	<i>m</i>
θ	Angolo di contatto	°
σ	Tensione superficiale o Tensione interfacciale	<i>N/m</i>
P_c	Pressione capillare	<i>N/m²</i>
g	Accelerazione di gravità	<i>m/s²</i>
R	raggio del capillare	<i>m</i>
V_n	Volume	<i>m³</i>
Γ_n	Area Superficiale	<i>m²</i>
M	Massa per unità di volume o energia per unità di volume	<i>kg m⁻³ o J m⁻³</i>
v	Velocità	<i>m/s</i>
q	Portata	<i>m³/s</i>
C_0	Parametro di profilo	
X	Frazione di massa di CO ₂ in fase acquosa	
Y	Frazione di massa totale d'acqua in una miscela a due fasi liquido-gas	
X_{aq}	Frazione di massa di CO ₂ in fase acquosa	
$X_{aq,l}$	Frazione di massa di CO ₂ in fase acquosa in equilibrio con una fase di CO ₂ liquida	
$X_{aq,g}$	Frazione di massa di CO ₂ in fase acquosa in equilibrio con una fase di CO ₂ gassosa	
X_l	Frazione di massa di CO ₂ in fase liquida	
X_g	Frazione di massa di CO ₂ in fase gassosa	
$X_{l,eq}$	Frazione di massa di CO ₂ in fase liquida in equilibrio con una fase acquosa	
$X_{g,eq}$	Frazione di massa di CO ₂ in fase gassosa in equilibrio con una fase acquosa	
X_{tot}	Frazione di massa totale di CO ₂ nella miscela brine-CO ₂	
Y_l	Frazione di massa d'acqua in fase liquida	
Y_g	Frazione di massa d'acqua in fase gassosa	
$Y_{l,eq}$	Frazione di massa d'acqua in fase liquida in equilibrio con una fase acquosa	
$Y_{g,eq}$	Frazione di massa d'acqua in fase gassosa in equilibrio con una fase acquosa	

1. Introduzione alla Geotermia

1.1 Forma e struttura interna della terra

La Terra si è formata in una età compresa fra 4,5 e 4,6 miliardi di anni fa. La sua forma in prima approssimazione è paragonabile a quella di un ellissoide di rotazione leggermente schiacciato ai poli, che si genera facendo ruotare un'elisse attorno al suo asse minore. Il raggio medio polare è circa 6356,7 Km e il raggio medio equatoriale è di circa di 6378,2 Km. In realtà, a causa della disomogenea distribuzione del materiale all'interno della Terra e della presenza di rilievi e depressioni sulla sua superficie, non si può ricondurre con precisione la sua forma ad un ellissoide, ma ad un geoide. Gli scostamenti massimi tra le quote ellissoidiche e geodetiche sono dell'ordine dei 100 metri^[1].

La struttura interna della Terra non è ancora perfettamente conosciuta. Le informazioni disponibili provengono da osservazioni dirette e indirette. È bene precisare che per quanto riguarda i metodi diretti, che consistono nel campionamento della roccia interna terrestre, sono impossibili da realizzare a elevate profondità, dato che il pozzo più profondo mai perforato raggiunge la profondità massima di ~12 Km. Quindi, la maggior parte delle informazioni riferite alla struttura della terra derivano da delle osservazioni indirette come lo studio delle variazioni di velocità delle onde sismiche, i bilanci di massa del pianeta, le speculazioni geochimiche sulla composizione globale, le variazioni dei campi gravimetrici e magnetici. Come riportato da Carlo Doglioni in "Interno della Terra"^[2], i numerosi studi sul tema hanno portato a suddividere la Terra in tre gusci concentrici (vedi Figura 1.1), diversi per spessore, composizione mineralogica e densità, ai quali si dà il nome: *Crosta*, *Mantello* e *Nucleo*.

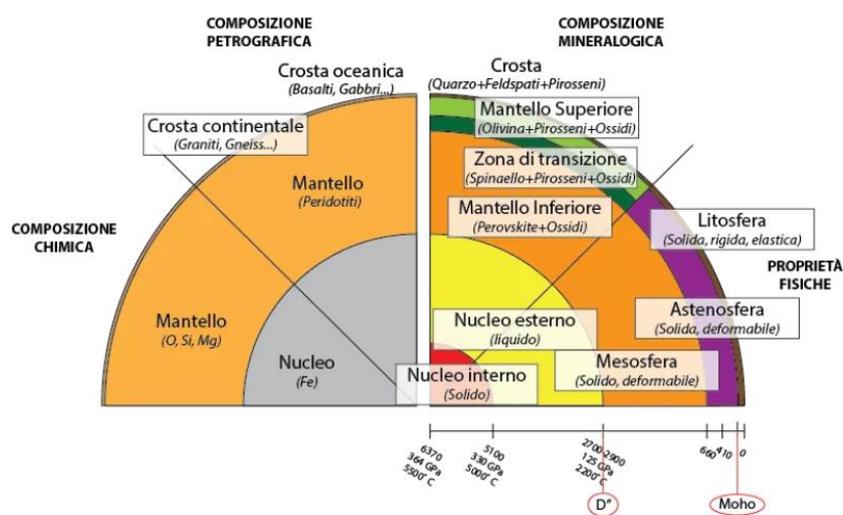


Figura 1.1- Possibili schemi di come possa essere rappresentato l'interno della Terra. (adattato da <http://www.pi.ingv.it/divulgazione/download/esperienze-di-sismologia/interno-della-terra/>).

1.1.1 La crosta

La crosta terrestre^[3] è lo strato più esterno e costituisce un involucro rigido ed ha una massa circa pari all'1% di quella totale del pianeta. Il limite inferiore della crosta è rappresentato dalla discontinuità di Mohorovicic (o anche detta di Moho). La crosta terrestre viene distinta in crosta continentale, quella che costituisce i continenti, e crosta oceanica, quella che forma i fondali oceanici; esse differiscono per spessore, densità e composizione. La crosta continentale ha uno spessore medio di 35-40 km, ma può arrivare fino a più di 70 km in corrispondenza delle più alte catene montuose. Ha una densità attorno a 2800 kg/m³ ed è composta essenzialmente da rocce granitiche. Invece, La crosta oceanica, ha uno spessore medio di circa 8-10 km e una densità media di 3000 kg/m³ ed è costituita da rocce basaltiche ricche di alluminio, silicio e ferro.

1.1.2 Il mantello

Il mantello^[3] occupa l'84% del volume terrestre ed ha una massa pari al 68% di quella terrestre. È separato dalla crosta dalla superficie di discontinuità di Mohorovicic e dal nucleo dalla superficie di discontinuità di Gutenberg. La temperatura del mantello sale da alcune centinaia di gradi presso la crosta fino a circa 3000 °C vicino al nucleo, ed anche la pressione aumenta con la profondità e cioè passa da circa 9000 a circa 1,3 milioni di atmosfere. Il mantello è suddiviso in tre macro-zone (vedi Figura 1.1) per la diversa composizione chimica e lo stato fisico della materiale costituente: mantello inferiore, zona di transizione e mantello superiore. La parte più superficiale del mantello è solida e, insieme alla crosta terrestre, forma la litosfera. La litosfera è suddivisa in placche, i cui movimenti sono all'origine delle eruzioni vulcaniche e dei terremoti. Al di sotto della litosfera si trova la parte del mantello chiamata astenosfera, formata da rocce parzialmente fuse. Al di sotto della astenosfera, con l'inizio della mesosfera (o astenosfera intermedia), le rocce ritornano allo stato solido. La mesosfera si spinge fino a circa 2900 km di profondità, in corrispondenza della discontinuità di Gutenberg.

1.1.3 Il nucleo

Il nucleo^[3] occupa un volume pari al 15% del volume terrestre ed ha una massa pari al 31% di quella terrestre e, in base alla fase delle componenti che lo costituiscono, viene ulteriormente suddiviso in due gusci concentrici: il nucleo esterno, liquido, è composto principalmente da ferro (20%) e nichel ed è caratterizzato da una temperatura di 3000 °C, una densità di 9300 kg/m³ e una pressione di 130 GPa. Il nucleo interno è invece viscoso, composto quasi esclusivamente da ferro, con un raggio di circa 1250 km, ha una temperatura attorno ai 5400 °C/6000°C, una densità di 13000 kg/m³ e una pressione di 330–365 GPa. Nonostante la temperatura del nucleo interno sia maggiore di quello

esterno, esso è viscoso perché la pressione è superiore, e questo porta a un innalzamento notevole del punto di fusione del ferro.

1.2 Flusso geotermico

La temperatura della Terra cresce all'aumentare della profondità, e poiché il calore viene trasmesso dai corpi caldi a quelli freddi, nel pianeta vi è un flusso geotermico (o flusso di calore) diretto dall'interno verso l'esterno^[4]. Tale flusso è comunque molto variabile, come è possibile vedere in Figura 1.2.

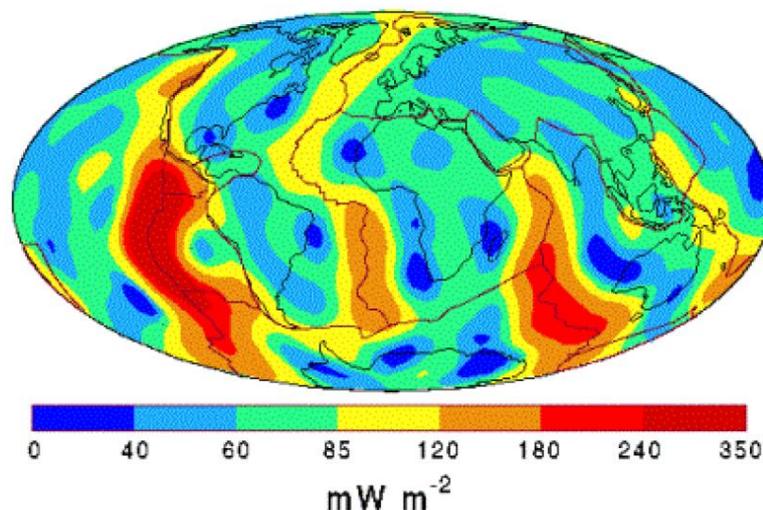


Figura 1.2-Flusso di calore geotermico sul globo terrestre (<https://www.minambiente.it/pagina/tecnologia-1>).

L'origine di questa energia endogena viene attribuita a due principali fattori: il calore primordiale del pianeta e il calore radiogenico generato dal decadimento degli isotopi radioattivi di elementi come uranio, torio, potassio presenti nella crosta terrestre^[4].

Il gradiente termico è una quantità fisica che esprime il tasso di incremento della temperatura dalla crosta terrestre verso il nucleo. In condizioni normali, assume un valore medio di 3 °C ogni 100 m di profondità (che può variare da 1 fino a 5 °C ogni 100 m).

$$\text{Gradiente geotermico} = \frac{dT}{dz}$$

Il gradiente geotermico è un parametro molto importante nel campo della geotermia, perché la sua conoscenza permette di valutare come sfruttare al meglio le fonti di calore del sottosuolo.

1.3 Bacini geotermici e la loro classificazione

Per bacino o serbatoio geotermico^[4] si intende una porzione del sottosuolo, che è composta da rocce o formazioni geologiche di varia natura (molto spesso di origine evaporitica come rocce carbonatiche) permeabili e aventi una discreta porosità efficace, posta al di sopra della fonte di calore. L'energia termica del sottosuolo è resa disponibile tramite vettori fluidi (acqua o vapore), naturali o iniettati, che fluiscono dal serbatoio geotermico alla superficie spontaneamente (geyser, soffioni, sorgenti termali) o erogati artificialmente tramite manufatti realizzati mediante perforazione meccanica (pozzo geotermico). L'energia geotermica non è di per sé una fonte rinnovabile, ma lo diventa se correttamente coltivata, ossia sfruttata in maniera sostenibile rispetto ai suoi parametri fluido-termo dinamici. Quindi, prima di sfruttare questo tipo di risorsa deve essere condotto un approfondito studio ingegneristico, di cui la simulazione è una sua parte fondamentale, per poterla gestire al meglio.

Una suddivisione della tipologia del sistema geotermico è funzione delle caratteristiche dello stesso:

1. *Sistemi geotermici idrotermali.* In questo sistema l'acquifero è a contatto con una fonte di calore ed ha una ricarica meteorica. È presente una struttura geologica impermeabile di copertura dell'acquifero che impedisce ai fluidi caldi di risalire in superficie, mantenendoli in pressione. Vi possono essere manifestazioni superficiali. Sono i sistemi più sfruttati per la produzione di energia sia elettrica che termica.

2. *Sistemi geotermici in rocce calde e secche.* Sono porzioni di sottosuolo dove le temperature sono superiori alla temperatura dovuta ad un flusso geotermico normale, ma vi è assenza di acqua a causa di bassi valori di permeabilità. Attraverso una circolazione artificiale di acqua, resa possibile dalla fratturazione delle rocce in situ, è possibile lo sfruttamento del flusso termico, tramite il riscaldamento dell'acqua iniettata o addirittura la vaporizzazione della stessa; in tal caso si attiverebbe un sistema geotermico idrotermale artificiale.

3. *Sistemi geotermici magmatici;* Sono sistemi artificiali che mirano a sfruttare il calore diretto del magma per riscaldare il fluido di lavoro.

4. *Sistemi geotermici geo-pressurizzati.* Sono sistemi nei quali l'acqua si trova a pressione superiore rispetto alla pressione idrostatica. La temperatura dell'acqua varia generalmente fra i 120 e i 170°C. La coltivazione di questi bacini consente lo sfruttamento dell'energia termica dell'acqua.

1.3.1 Geotermia a bassa ed alta entalpia

L'entalpia^[4] è una proprietà estensiva, funzione di stato di un sistema termodinamico ed esprime la quantità di energia che il sistema può scambiare con l'ambiente. È definita come:

$$H=U + p V$$

Dove: H=entalpia (J), U= energia interna (J), p=pressione (Pa), V=volume (m³).

Quindi, l'entalpia di un fluido, che circola ed è contenuto nel serbatoio geotermico esprime il “valore” energetico sia del fluido che del serbatoio. I bacini geotermici possono essere classificati anche in base a questa grandezza, e cioè in sistemi ad alta o bassa entalpia. Nel caso di alta entalpia (orientativamente per temperature maggiori di 150 °C) i fluidi estratti dal sottosuolo sono utilizzati direttamente allo scopo di produrre energia elettrica mentre nel caso di bassa entalpia (orientativamente per temperature minori di 90 °C) i fluidi vengono utilizzati per la climatizzazione domestica o industriale

2. Distribuzione dei fluidi nelle rocce serbatoio

La distribuzione delle fasi presenti in un giacimento, con conseguenti ricadute sulle dinamiche della loro produzione, sono fortemente condizionate dai fenomeni di capillarità. Ossia dal fenomeno dovuto alle interazioni presso le superfici di separazioni fra le molecole di più fluidi e un solido. Le forze in gioco che si manifestano in questo fenomeno sono la coesione, l'adesione e la tensione superficiale (o interfacciale).

2.1 Tensione interfacciale (superficiale)

Una molecola di un fluido attira le molecole che la circondano ed a sua volta è attratta da esse. Le forze coesive tra le molecole agiscono in tutti i punti del fluido, sia all'interno che nello strato limite che rappresenta l'interfaccia. Nel primo caso, la risultante di queste forze sarà nulla in quanto le forze di attrazione molecolare distribuite isotropicamente, si bilanceranno tra loro (Figura 2.1).

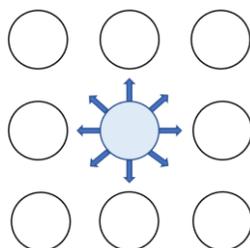


Figura 2.1- Forze di coesione agenti in un liquido su una molecola interna.

All'interfaccia, al contrario, la risultante delle forze di coesione è diversa da zero perché sopra di essa vi sono molecole di altra natura che agiscono sulle molecole del fluido con differente intensità di attrazione (o nel caso di vapore a causa della diversa densità). In sostanza quindi, all'interfaccia si avrà una forza risultante che è diretta verso l'interno del fluido con una componente della forza tangenziale alla superficie stessa (Figura 2.2).

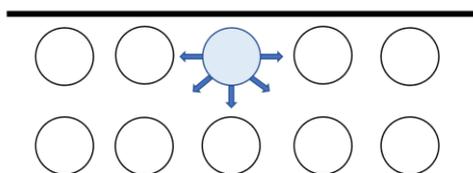


Figura 2.2- Forze di coesione agenti in un liquido su una molecola che si trova sull'interfaccia.

Ciò implica che le molecole all'interno del fluido possono muoversi in qualunque direzione senza che le forze coesive oppongano in media alcuna resistenza. Viceversa, se si prova a spostare una molecola adiacente all'interfaccia le forze coesive si opporranno generando una tensione. Quindi, la

tensione superficiale esprime la forza con cui le molecole superficiali si attirano l'un l'altra^[5]. Tale grandezza è espressa in N/m e nel seguito è indicata con la lettera greca σ ; nel sistema CGS è invece espressa in dyn/cm. In generale, all'aumentare della temperatura i moti termici riducono l'effetto delle attrazioni che si hanno tra le molecole. Di conseguenza si ha una progressiva diminuzione della tensione interfacciale (o superficiale) e nel caso delle fasi di un fluido, fino ad annullarsi in corrispondenza della temperatura critica, in quanto si perde la distinzione fra le due fasi.

2.2 Bagnabilità

La bagnabilità^[5] è la proprietà di una superficie solida tale per cui è bagnabile da un liquido, ossia che ha la capacità di fissarlo sulla sua superficie. Questo avviene in presenza di un'altra fase immiscibile con la prima. Questo fenomeno è legato alle interazioni intermolecolari tra liquido e solido ed il grado di bagnabilità è determinato da un bilancio tra le forze adesive fra fluido e solido, che favoriscono il fenomeno, e quelle coesive del fluido, che al contrario lo sfavoriscono.

Si supponga di avere un recipiente in vetro contenente un distillato medio di petrolio e di deporre sul fondo di tale recipiente, mediante una pipetta, una goccia d'acqua. Essa si confermerà come in Figura 2.3, dove il menisco olio/acqua assumerà la conformazione di minima energia libera e l'angolo di contatto, θ , assumerà, in condizioni statiche, il valore all'equilibrio dato dall'equazione:

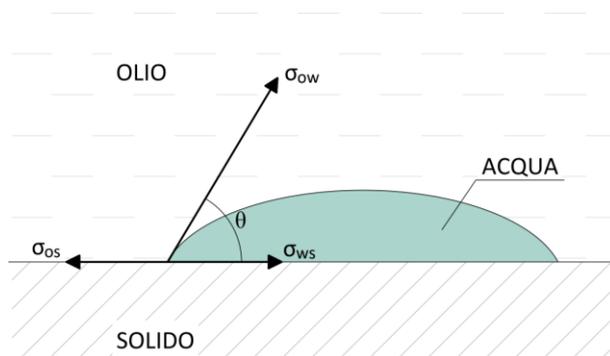


Figura 2.3-Sistema di forze generate dalla tensione superficiale nel punto di contatto tra tre mezzi diversi.

$$\sigma_{ow} \cos\theta = \sigma_{os} - \sigma_{ws}$$

Dove σ_{os} e σ_{ws} sono rispettivamente le tensioni di interfacciali olio/solido ed acqua/solido (una forza per unità di lunghezza, N/m). σ_{ow} è la tensione interfacciale olio/acqua (N/m). θ è denominato “angolo di contatto” fra la superficie di separazione olio/acqua ed il solido (nell'esempio la superficie interna del fondo del recipiente)^[5].

Si dice che la superficie solida è “bagnabile preferenzialmente all’acqua” quando $0^\circ \leq \theta < 75^\circ$.

Si dice che la superficie solida è “bagnabile preferenzialmente all’acqua” quando $105^\circ < \theta \leq 180^\circ$.

Per $75^\circ < \theta \leq 105^\circ$ la superficie solida è detta “neutra” per quanto riguarda la bagnabilità

2.3 Capillarità

Si supponga di porre in un recipiente trasparente un liquido e, al di sopra di esso, un altro fluido immiscibile con il primo (Figura 2.4a e 2.4b) e poi si immerga un tubo capillare di raggio R , che attraversa l’interfaccia dei due fluidi considerati.

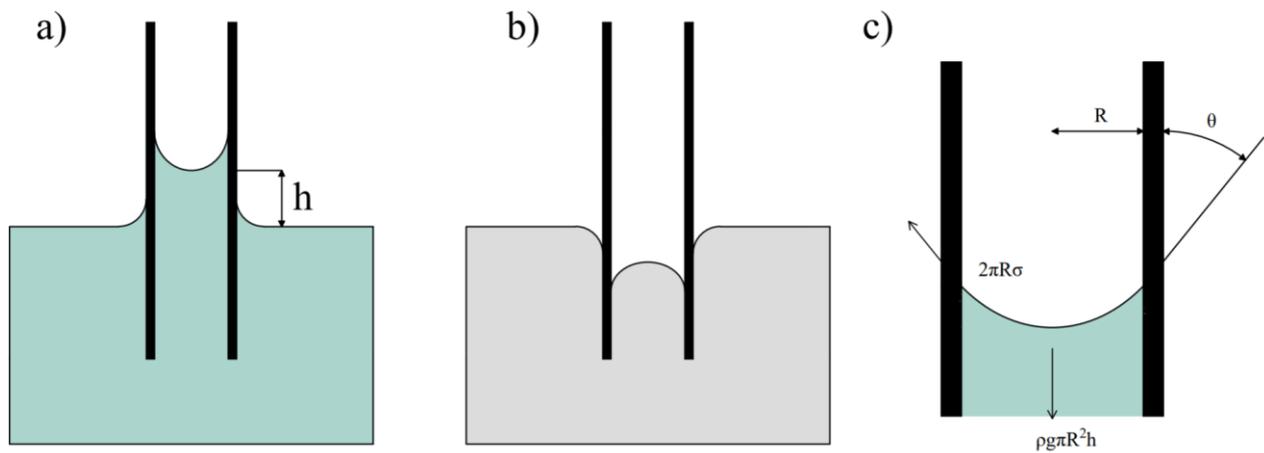


Figura 2.4- Esempi di tensione superficiale all’interfaccia tra: a)aria-acqua-vetro, b)aria-mercurio-vetro e c)Bilancio tra forza peso e tensione superficiale.

A seconda dei casi, l’interfaccia liquido – fluido nel capillare può salire o scendere di una quantità h rispetto al livello dell’interfaccia nel recipiente. Se σ esprime il valore della tensione superficiale, fra i due fluidi, allora la forza totale esercitata all’interfaccia sarà pari a $2\pi R\sigma$ e orientata come in Figura 2.4c. La componente verticale di questa forza dovrà bilanciare il peso della colonna di fluido sollevata^[5]. Quindi risulterà:

$$2\pi R\sigma \cos\theta = \rho gh\pi R^2 ;$$

da cui la risalita capillare h , ossia la quota media dell’interfaccia nel tubo capillare rispetto al suo livello esterno.

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho ghR}.$$

Definendo $P_{c,lf}$ la pressione capillare come la differenza fra la pressione della fase non bagnante e la fase bagnante:

$$P_{c,lf} = \rho gh = \frac{2\sigma \cos\theta}{R}.$$

In sintesi, si possono avere questi tre casi:

$h > 0$, e quindi $P_{c,lf} > 0$ se $\cos \theta > 0$ (teoricamente $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$, ma in pratica si assume $0^\circ \leq \theta < 75^\circ$), quindi, la superficie del capillare è preferenzialmente bagnata dal liquido (Figura 1.6a).

$h < 0$, e quindi $P_{c,lf} < 0$ se $\cos \theta < 0$ (teoricamente $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$, ma in pratica si assume $115^\circ < \theta \leq 180^\circ$), quando la superficie del capillare non è preferenzialmente bagnata dal liquido (Figura 1.6b).

$h = 0$, e quindi $P_{c,lf} = 0$ se $\cos \theta = 0$ (teoricamente $\theta = 90^\circ$, in pratica $75^\circ < \theta \leq 115^\circ$), neutro, ossia il solido non mostra preferenza rispetto a nessuno dei due fluidi.

3. Introduzione alla simulazione

Prima di descrivere il simulatore numerico T2Well-ECO2M e le modifiche che sono state implementate al suo interno, è bene chiarire che cosa si intende per sistema, modello, modello numerico e simulazione.

3.1 Concetti generali sulla teoria dei sistemi

Il sistema è definito come un raggruppamento di parti (oggetti, concetti, regole) coordinate in un unico “corpo” al fine di raggiungere un determinato scopo^[6]. Nel nostro caso con il termine sistema si farà riferimento ad una particolare regione del sottosuolo, cioè un serbatoio geotermico. Generalmente, ogni sistema è caratterizzato da alcune proprietà intrinseche che ne caratterizzano il comportamento. Tali proprietà si possono suddividere in due macrocategorie: permanenti e condizionate. In particolare, una caratteristica viene detta permanente e viene descritta da una grandezza detta parametro quando rappresenta una proprietà intrinseca del sistema e quindi immutabile nel tempo. Invece, una caratteristica viene detta condizionata e viene descritta attraverso una grandezza detta variabile quando cambia nel tempo in relazione alle azioni fra elementi del sistema o con il mondo esterno (interazioni). Un sistema può essere schematizzato come un'entità, al cui interno avviene un processo, e ha relazioni con l'ambiente esterno attraverso un input e un output. L'output del sistema dipenderà dalle azioni che il mondo esterno esercita sul sistema (detti input) e su ciò che accade all'interno del sistema stesso, cioè il suo stato interno (Figura 3.1).

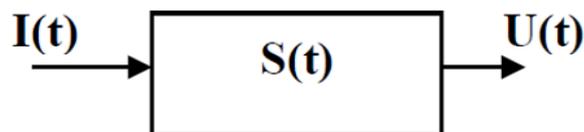


Figura 3.1-Schema di un sistema dinamico.

L'output di un sistema (dinamico) $U(t)$ può essere rappresentato matematicamente come una funzione f che, a sua volta, dipende da:

- una funzione che descrive lo stato interno $S(t)$.
- una funzione che descrive le sollecitazioni esterne $I(t)$.
- un insieme di parametri che descrivono il sistema $p1, p2$.

$$U(t) = f [S(t) , I(t), p1, p2, \dots]$$

Poiché i sistemi possono essere osservati sotto differenti punti di vista, non è possibile definire un unico tipo di classificazione da utilizzare in tutti i possibili contesti, ma occorre fare riferimento a diversi tipi di criteri.

Secondo gli scambi di materia ed energia un sistema si dice:

-*aperto* quando scambia materia ed energia con l'ambiente esterno.

-*isolato* quando non interagisce in alcun modo con l'ambiente circostante, ovvero che non scambia massa, né lavoro, né calore.

-*chiuso* quando non scambia massa con l'ambiente esterno, mentre può effettuare con esso scambi di energia in tutte le sue forme (compreso il calore).

Classificazione in base alle proprietà dei parametri:

Un sistema in cui la stessa sollecitazione, ripetuta a tempi diversi, produce lo stesso output, è detto *invariante*, sistema *variante* in caso contrario. Sotto quest'aspetto, tutti i sistemi fisici possono essere considerati varianti poiché qualsiasi parametro, anche il più stabile, è sempre soggetto a variazioni, anche se impercettibili, dato che i fenomeni di invecchiamento sono inevitabili.

È quindi la velocità di cambiamento dei parametri paragonata alla rapidità di trasformazione delle variabili che determina l'invarianza del sistema.

Classificazione in base alle proprietà delle variabili, un sistema si dice:

-*statico* se tutte le sue variabili si mantengono costanti nel tempo;

-*dinamico* se tra le sue caratteristiche ve ne è almeno una che varia nel tempo.

Classificazione in base al campo di variabilità del tempo, un sistema si dice:

-a *tempo continuo*, in cui l'insieme di variabilità del tempo coincide con l'insieme dei numeri reali;

-a *tempo discreto*, in cui il sistema è osservabile solo in un numero di istanti ben distinti tra loro.

Classificazione in base alle proprietà delle relazioni:

Quando le leggi che governano il sistema permettono di determinare in modo univoco il valore delle variabili dipendenti in funzione del valore delle variabili indipendenti e del valore dei parametri il sistema viene detto *deterministico*. A volte, però, il sistema è così complesso da rendere praticamente impossibile la costruzione di uno schema di comportamento deterministico e quindi si possono descrivere le relazioni solo in termini statistici, giungendo soltanto alla definizione dei livelli di

probabilità con cui le variabili dipendenti possono assumere determinati valori. Sistemi di questo tipo vengono detti *probabilistici o stocastici*.

Nei casi reali, è molto difficile o spesso impossibile conoscere correttamente tutte le caratteristiche di un sistema, o a volte è impossibile lavorare direttamente sul sistema stesso, quindi il sistema è studiato utilizzando una versione semplificata chiamata *modello*.

3.2 Modello di un sistema

Il modello include esclusivamente gli aspetti più importanti del sistema che influenzano il problema analizzato^[6]. I modelli possono essere classificati:

- modelli *fisici*, sono dei sistemi reali le cui caratteristiche rispecchiano, attraverso una relazione di proporzionalità, l'insieme delle proprietà significative del sistema originario.
- modelli *simbolici*, in questo caso, quello che si evidenzia è la relazione esistente tra gli elementi del sistema e i simboli utilizzati per rappresentarli. Un esempio di modello simbolico è il *modello matematico*, dove le equazioni e le funzioni sono utilizzate per rappresentare il comportamento del sistema. A sua volta, i modelli matematici possono essere suddivisi come:
 - modelli *analitici* che, se esiste, forniscono una soluzione esatta.
 - modelli *numerici* che forniscono un risultato non esatto, ma ragionevolmente vicino a quello atteso, in quanto le equazioni che costituiscono il modello posto sotto esame vengono trattate con metodi numerici data l'impossibilità di una risoluzione analitica delle stesse.

Dato che molto spesso è impossibile trovare una soluzione del modello matematico analitico, quello numerico è l'unico strumento per rappresentare adeguatamente il comportamento del sistema.

3.3 Utilizzo dei Modelli

Essenzialmente i modelli servono per due finalità:

- interpretazione;
- simulazione.

3.3.1 Interpretazione

In genere si prestano per questi utilizzi i modelli matematici, i quali sono utilizzati per ricavare informazioni sui parametri del sistema, sulla base della risposta del sistema stesso a una perturbazione (si veda ad esempio le prove di falda per gli acquiferi o le prove di produzione nei bacini di idrocarburi). Tramite tali procedimenti si cerca di capire se e quanto il modello utilizzato sia adatto a

riprodurre il sistema reale. Alcune operazioni eseguite sul modello, hanno come obiettivo la messa a punto del modello stesso:

1. *Calibrazione*, la calibrazione dei parametri permette di determinare il miglior valore da attribuire all'insieme dei parametri di input di un modello tali che le variabili di output, prodotte dal modello, riproducano il più fedelmente possibile i valori misurati sul sistema reale.
2. *Analisi di sensitività*, l'analisi di sensitività cerca di individuare quali parametri, e con quale intensità hanno significativi effetti sulle risposte del sistema. Ossia quelli per cui piccole loro variazioni producono grandi variazioni dell'output

3.3.2 Simulazione

Nell'attività di simulazione si utilizza il modello per ottenere informazioni sul comportamento del sistema originario e prevederne l'evoluzione futura. L'attendibilità dei risultati forniti dalla simulazione dipenderà strettamente dal rigore con cui è stata condotta l'analisi del sistema e dal livello di precisione con cui è stato realizzato il modello. Per questo motivo, prima di trarre conclusioni affrettate sul comportamento del sistema simulato, occorre verificare con attenzione la bontà della simulazione. Nonostante questa precauzione, comunque, la simulazione non dà mai la certezza assoluta sulla correttezza dei risultati che vanno quindi interpretati con cautela^[7].

3.3.2.1 Generalità sulla simulazione di bacini geotermici

La simulazione di bacini geotermici è strettamente correlata a quella dei giacimenti di idrocarburi, che ha avuto inizio a partire dagli anni '50. La simulazione mediante modelli numerici del sottosuolo si è evoluta velocemente negli ultimi anni, grazie all'impiego di tecniche numeriche sempre più evolute ed alla disponibilità di computer con capacità di calcolo in continua crescita. Una buona metodologia nella realizzazione dei modelli permette di aumentare l'affidabilità dei risultati delle simulazioni, infatti stabilire in partenza gli obiettivi dell'operazione di modellazione e i possibili risultati, consente un utilizzo più efficace della simulazione^[7].

Uno schema tipico di progetto di modelli numerici è il seguente:

1. Definizione dell'obiettivo della simulazione;
2. Sviluppo di un modello concettuale/geologico del sistema (geometrie, zonazioni, distribuzione spaziale delle caratteristiche petrofisiche, saturazioni iniziali in fluidi e pressioni iniziali, ecc...)
3. Individuazione dei parametri termo-fisici e fluidodinamici dei fluidi di strato e delle loro variazioni spaziali;

4. Individuazione delle equazioni che governano i processi e di un software di simulazione che le implementi, il simulatore;
5. Creazione della griglia (“mesh”): definizione della suddivisione in blocchi del dominio spaziale del sistema. Dev'essere appropriata alla riproduzione del volume occupato dal giacimento, delle condizioni al contorno e della eterogeneità del serbatoio, quali faglie o fratturazioni;
6. Inizializzazione del modello: ovvero assegnazione ad ogni blocco i valori iniziali dei parametri petrofisici e termofisici, e delle variabili termodinamiche e fluidodinamiche relativi alle rocce ed ai fluidi presenti in giacimento. L'insieme delle fasi 5 e 6 costituisce il cosiddetto pre-processamento o “preprocessing”, ovvero la creazione dei dati necessari a processare il modello numerico, che saranno inseriti in un file di input per il simulatore;
7. Calibrazione del modello o history matching, uso del simulatore in “backward mode”;
8. Analisi di sensitività (o sensibilità);
9. Previsione del comportamento del sistema in funzione di programmi futuri di coltivazione del giacimento, o uso del modello in “forecast mode”. L'analisi dei risultati è anche chiamata post processamento o “post-processing”;
10. Correzioni e modifiche del modello in base ai risultati delle simulazioni.

3.2.3.2 Problemi legati all'impiego di modelli numerici per la simulazione di bacini geotermici

Un difetto dell'impiego dei modelli numerici nella simulazione dei sistemi geotermici è che essi richiedono grandi quantità di dati in input, che sono spesso troppo costosi e difficili da ottenere, quindi spesso o si fanno ipotesi semplificative o si adottano valori reperiti dalla letteratura, che possono non essere strettamente rappresentativi delle reali proprietà del bacino. I valori dei parametri misurati in situ sono intesi come valori medi o totali dell'area coinvolta, che possono non riflettere una particolare situazione locale del giacimento^[7]. Dall'altronde, i valori ottenuti in laboratorio su carote (per esempio come permeabilità o porosità), sono puntuali, la carota ha un volume infinitesimo rispetto al reservoir e, ad ogni modo, solo rappresentativi dell'area in cui è stato effettuato il campionamento del materiale, che può avere caratteristiche molto diverse dalle zone circostanti.

Il tentativo di modellare un sistema, di cui sono disponibili pochi dati, risulta ugualmente un'operazione utile in quanto consente di individuare aree dove è necessario un maggior numero di informazioni, aumentando in questo modo la comprensione del giacimento.

La necessità di avere risultati in tempi ridotti richiede l'utilizzo di computer molto potenti e quindi costosi; nonostante l'adozione dei computer più potenti disponibili su mercato, il dettaglio delle griglie non può aumentare in modo massiccio, così come la precisione di calcolo, tutto questo a scapito dell'accuratezza dei risultati finali della simulazione^[5].

La calibrazione del modello, ottenuta mediante la soluzione del cosiddetto problema inverso, permette di ottenere un modello validato; tale modello non è necessariamente unico: possono esistere infatti diversi modelli (diverse distribuzioni di parametri) che riproducono la storia passata del serbatoio, ma solo uno può essere utilizzato come quello "reale". Sebbene la fase di convalidazione del modello sia un'operazione obbligatoria, non garantisce che il modello validato possa prevedere il comportamento futuro del giacimento in modo accurato^[5]. Inoltre, non è possibile provare che i risultati previsionali di una simulazione siano corretti, occorre infatti aspettare che il sistema reale raggiunga il corrispondente tempo simulato.

L'analisi di sensibilità è eseguita variando, entro un intervallo ragionevole, i valori di un parametro alla volta e confrontando i risultati della serie di simulazioni. Ciò consente di determinare l'influenza dell'incertezza dei parametri, sulla risposta finale della simulazione. Tale procedimento permette di determinare i valori più probabili dei parametri; gli studi di sensibilità sono la maniera più realistica di impiego dei modelli numerici per la previsione del comportamento dei giacimenti^[5].

4. Simulatori per i sistemi geotermici

4.1 Tough2 versione 2.0

Tough2^[8] è l'acronimo di Transport Of Unsaturated Groundwater and Heat, un simulatore numerico che permette di studiare flussi di fluidi non isotermi, multicomponente e multifase in mezzi porosi continui o fratturati in 1, 2 e 3 dimensioni. Tough2 è stato sviluppato a partire dagli anni Ottanta presso il Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL, Berkeley, California, USA). È scritto in linguaggio Fortran e pertanto può essere compilato e utilizzato sotto diversi sistemi operativi. Oggi è molto utilizzato a livello universitario, governativo, industriale e in diversi ambiti come lo studio e stoccaggio dei rifiuti radioattivi, risanamento del sottosuolo, ingegneria degli acquiferi e stoccaggio della CO₂. Ma il suo principale impiego è nell'ambito dell'ingegneria dei reservoir geotermici. Il simulatore, per descrivere i diversi fenomeni, adotta un approccio modulare mediante moduli intercambiabili detti EOS (Equation Of State) che definiscono le componenti (vedi Figura 4.1), identificano la comparsa/scomparsa delle fasi nei blocchi della griglia e le proprietà che dipendono dalle condizioni termodinamiche, come la viscosità, entalpia e densità. Ogni modulo EOS ha un campo specifico di applicazione e verrà scelto in base al problema che si desidera simulare (vedi Tabella 4.1). Può trattare un fluido in entrambe le fasi, liquida e gassosa, utilizzando la legge di generalizzata Darcy in cui l'interferenza delle fasi durante il flusso nel mezzo poroso è valutata dalle funzioni di permeabilità relativa. Il codice include effetti Klinkenberg e diffusione binaria nella fase gassosa ed effetti di assorbimento capillare. Per la simulazione numerica è necessaria la discretizzazione delle variabili continue nello spazio e nel tempo. La discretizzazione spaziale, in tutti i codici della famiglia TOUGH, avviene direttamente nella forma integrale dell'equazione della conservazione della massa, impiegando il metodo IFDM (Integral Finite Difference Method) che permette di discretizzare il dominio anche con griglie non strutturate, ossia con blocchi a geometria irregolare (griglie voronoi 3D non strutturate). L'approccio adottato da TOUGH2 è quindi di tipo cell-based, creando pertanto una griglia composta da celle, alle quali vengono associate variabili fluido-termodinamiche e delle velocità dei fluidi, tra cui il vettore velocità tra l'interfaccia di due celle adiacenti.

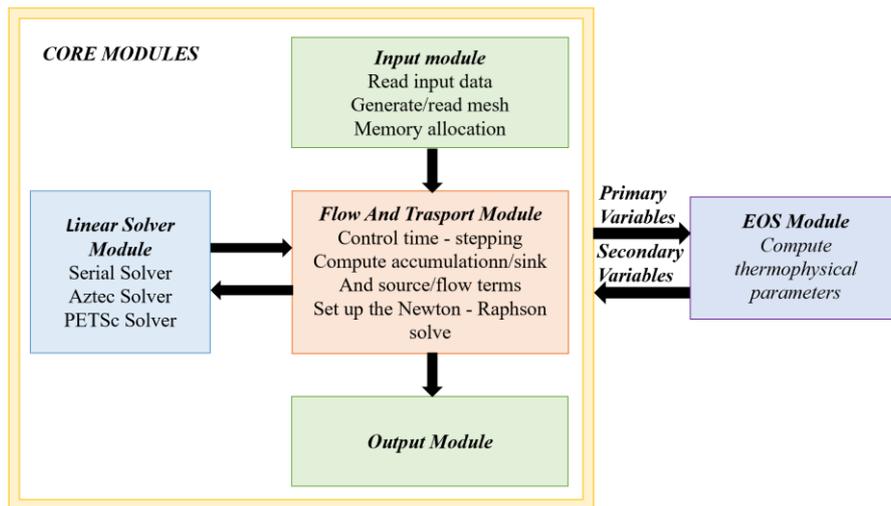


Figura 4.1-Schema di funzionamento di Tough2 versione 2.0 (rielaborato da TOUGH2 User's Guide Version 2.0, 1999, Pruess et al).

Tabella 4.1- Moduli EOS per TOUGH2 presenti nel sito del LBNL (<https://tough.lbl.gov/licensing-download/itough2-price-sheet/>).

Moduli	Descrizione
<i>CORE</i>	Framework di ottimizzazione della simulazione per modellazione predittiva, modellazione inversa, analisi di sensibilità, analisi del valore dei dati e analisi della propagazione dell'incertezza per il simulatore di flusso multifase non isotermico TOUGH e codici esterni.
<i>EOS1</i>	Acqua, acqua con tracciante, calore
<i>EOS1SC</i>	Acqua, acqua con tracciante, calore in condizioni sub- e supercritiche
<i>EOS2</i>	Acqua, CO2, calore
<i>EOS3</i>	Acqua, aria, calore
<i>EOS4</i>	Acqua, aria, calore, con abbassamento della pressione del vapore
<i>EOS5</i>	Acqua, idrogeno, calore
<i>EOS7</i>	Acqua, salamoia, aria, calore
<i>EOS7R</i>	Acqua, salamoia, aria, radionuclide1, radionuclide2, calore
<i>EOS7C</i>	Acqua, salamoia, CO2 o N2, CH4, tracciante, calore
<i>EOS7CA</i>	Acqua, salamoia, NCG (CO2, N2 o CH4), gas tracciante, aria, calore
<i>EOS8</i>	Acqua, aria, olio, calore
<i>EOS9</i>	Acqua (equazione di Richards)
<i>EOSGEL</i>	Acqua, aria, liquido gelificante miscibile, calore
<i>ECO2N</i>	Acqua, brine, CO2, calore
<i>ECO2M</i>	Acqua, brine, CO2, calore (multifase)
<i>EWASG</i>	Acqua, aria, NCG, calore
<i>T2VOC</i>	Acqua, aria, COV, calore
<i>TMVOC</i>	Acqua, COV, NCG, calore
<i>GSLIB</i>	Crea internamente campi di proprietà spazialmente correlati basati su GSLIB
<i>Hysteresis</i>	Funzioni di Permeabilità relativa isteretica e di pressione capillare
<i>PEST</i>	Interfaccia PEST per analisi iTOUGH2 indipendenti dal modello
<i>PVM</i>	Esecuzione parallela su cluster Unix / Linux (richiede PVM)
<i>PARALLEL</i>	Esecuzione parallela su macchine multicore

4.2 T2well

T2Well^[9] è un simulatore numerico accoppiato pozzo-serbatoio per flussi multifase, multicomponente e non isoterma. Questo software è nato come estensione del simulatore numerico del solo serbatoio, TOUGH2, per calcolare in modo completo l'iniezione o la produzione di fluidi in giacimento tenendo conto degli effetti di pozzo, introducendo nella griglia numerica un apposito sottodominio dedicato al pozzo. Le equazioni vengono risolte numericamente con il IFDM. T2Well è accoppiato con un'adeguata EOS, che gestisce le proprietà termofisiche dei fluidi presenti nel reservoir, può essere utilizzato per esempio per simulare la produzione di fluidi ad alta entalpia. La versione usata in questo lavoro utilizza il modulo ECO2M V.2 che integra i modelli concettuali di pozzo e di serbatoio per simulare l'iniezione di CO₂ pura o più generalmente è impiegato per simulare flussi in serbatoio multifase non isotermi in cui è presente CO₂ e sale NaCl (la cui salinità all'interno della fase acquosa può essere variabile).

4.2.1 Bilancio di massa ed energia e DFM

Le equazioni di conservazione della massa e dell'energia utilizzate da T2Well hanno la stessa struttura usata in TOUGH2:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_n} M^k dV_n = \int_{\Gamma_n} F^K \mathbf{n} d\Gamma_n + \int_{V_n} q^k dV_n$$

Dove V_n è il volume di un dominio arbitrario del sistema e Γ_n è la superficie chiusa che lo delimita. Sul lato sinistro dell'equazione, c'è il termine di accumulo, M^k rappresenta la massa o energia per volume, dove κ può assumere valori da 1, ..., NK quando rappresenta le componenti di massa (che potrebbero essere acqua, aria, soluti o H₂) e $NK + 1$ valori nel caso di bilancio energetico. Sul lato destro, il vettore \mathbf{n} è la normale all'elemento di superficie $d\Gamma_n$ e F^k rappresentano il termine di flusso di massa o calore, il secondo integrale rappresenta l'estrazione del fluido dal sistema (attraverso i pozzi) mediante il termine $q^{k[8]}$. Le principali differenze rispetto alle equazioni utilizzate da TOUGH2 sono: nel flusso di energia, accumulo di energia e nel calcolo della velocità di fase nel sotto dominio che rappresenta il pozzo, in cui T2Well utilizza il DFM (*Drift Flux Model*), brevemente descritto di seguito per il calcolo la velocità delle fasi sia liquida che gassosa. Il DFM è stato sviluppato per la prima volta da Zuber e Findlay (1965) e Wallis (1969), e rappresenta una valida alternativa per lo studio del flusso bifase in una tubazione^[9]. Nello specifico, è utilizzato per determinare le velocità di fase senza risolvere l'equazione della quantità di moto per ciascuna fase. Questo modello è basato su alcune relazioni costitutive empiriche.

La relazione principale è la seguente equazione:

$$V_G = C_0 j + V_d$$

che stabilisce che la velocità del gas V_G , può essere correlata al flusso volumetrico della miscela j , e la velocità di deriva del gas, V_d , tramite il parametro C_0 , denominato parametro di profilo, che assume in considerazione dell'effetto della saturazione locale del gas e dei profili di velocità sulla sezione del tubo^[9].

Nella versione di T2Well-ECO2M, il modello DFM è stato esteso prevedendo un flusso in pozzo trifase. Al momento questa versione non è ancora commercializzata da Berkeley, ma è ancora in fase di ricerca/sviluppo.

4.2.2 File che compongono T2Well

T2well è concesso in licenza gratuita al DICAM da LBNL Berkeley, in virtù della collaborazione scientifica in atto, ed è costituito da 18 file sorgenti ".f" o ".for" (estensione fortran) che vengono descritti nella Tabella 4.2.

Tabella 4.2- File sorgenti che compongono T2Well-ECO2M.

File sorgente	Descrizione
<i>Variable Range.f</i>	Contiene il module VariableRanges che dichiara e definisce diverse variabili, funzioni e parametri.
<i>FlowMap.f</i>	Contiene il module FlowMap.
<i>FluidPhase.for</i>	Contiene module FluidPhase.
<i>HydroFuncs.f</i>	Contiene i module RockData e RockProperty e alcune funzioni.
<i>ProCO2TAB.f</i>	Contiene i module Table e CO2Table
<i>InterfacialTension.for</i>	Contiene il module SurfaceTension per il calcolo della tensione superficiale
<i>DFM_new.f</i>	Contiene i module Tim, DraftFluxModel, SortJacobian, CycleSource, SortingCellNames, FeiJunZhi, Filter, FlowRegulator e LinearSolver.
<i>Radheat.f</i>	Contiene i module RadialHeatExchange, RadialHeatOption6 e routine per lo scambio termico.
<i>CO2Proper_new_well.f</i>	Contiene il module EOSG e le routine per il calcolo termodinamico delle fasi.
<i>Salt.for</i>	Contiene il module salt con diversi tipi di sottoprogrammi che permettono di determinare il diverso contenuto di sale (concentrazione, la sua precipitazione, la sua dissoluzione...)
<i>VariableBoundary.f</i>	Contiene il module VariableBoundary e la subroutine EOS_ONE.
<i>Agra.f</i>	Contiene la subroutine Agra che permette di salvare le variazioni temporali di volume del gas e del liquido su file di memoria DOFT e la subroutine BAL3 per salvare le serie temporali, definite dall'utente, di portate di flusso.
<i>DFM.f</i>	Contiene i module TIM, DriftFLuxModel, SortJacobian, CycleSource, SortingCellNames, FeiJunZhi, Filter, FlowRegulator, LinearSolver Definizioni, subroutine e funzioni utili a descrivere il modello di flusso interno al pozzo.

<i>mudfv.f</i>	Contiene i module GravityPotential, ExtremeHandel Le modifiche delle subroutine CYCIT, MULTI, OUT, ecc... presenti in TOUGH2 e la subroutine CalMixtureVelocity per la simulazione del pozzo
<i>meshm.f</i>	Meshmaker per la creazione della griglia.
<i>t2cg22x_well.f</i>	Contiene il module Preconditions, Programma principale di T2Well (PROGRAM TOUGH2).
<i>t2f_well.f</i>	Subroutines già presenti in TOUGH2
<i>eco2full.f</i>	Modulo EOS (ECO2M) per miscela acqua, sale e CO ₂ .
<i>t2solv.f</i>	Contiene i solutori numerici.

Il codice è stato modificato, sottoposto a debug e compilato utilizzando Code::Blocks^[10], un ambiente di sviluppo integrato (IDE) libero, open source e multiplatforma. Il compilatore utilizzato è stato lo GNU Fortran integrato in Code::Blocks. Il codice è stato compilato in modalità 32 bit. Per maggiori dettagli su Code::Blocks si consulti il capitolo 6.

4.3 Modulo ECO2M V.2

ECO2M V.2^[11] è un modulo che descrive le proprietà dei fluidi per il simulatore TOUGH2 ed è stato progettato per applicazioni di stoccaggio geologico di CO₂ in acquiferi salini. Tema molto attuale poiché il sequestro permetterebbe una riduzione di uno dei principali responsabili dell'effetto serra. Il modulo Include una descrizione completa delle proprietà termodinamiche e termofisiche delle miscele H₂O-NaCl-CO₂.

Le condizioni termodinamiche d'esercizio considerate sono:

- 1) Temperatura: -20°C ÷ 300 °C;
- 2) Pressione del fluido fino a 600 MPa;
- 3) Frazione in massa del sale fino a saturazione.

Inoltre, come ogni modulo EOS di Tough2, esso svolge tre ulteriori importanti funzioni:

- (i) dato l'insieme di variabili primarie (temperatura, pressione, ...), le condizioni di fase relative sono identificate per tutti i blocchi della griglia;
- (ii) la comparsa o la scomparsa di fasi è riconosciuta al variare delle variabili primarie durante il processo iterativo di Newton-Raphson;
- (iii) le variabili primarie vengono commutate e adeguatamente re-inizializzate in risposta a un cambio di fase.

Le correlazioni delle proprietà del fluido utilizzate in ECO2M sono identiche alla precedente EOS ECO2N, ma mentre ECO2N poteva rappresentare solo una singola fase ricca di CO₂, ECO2M può descrivere tutte le possibili condizioni di fase per le miscele di brine-CO₂, comprese le transizioni tra

super e sub-condizioni critiche e cambiamento di fase tra CO₂ liquida e gassosa. I processi di flusso possono essere modellati iso-termicamente o non iso-termicamente e le condizioni di fase rappresentate possono includere una fase singola (acquosa o ricca di CO₂), nonché miscele a due e tre fasi di fasi acquose, CO₂ liquide e CO₂ gassose. Le fasi fluide possono apparire o scomparire nel corso di una simulazione e il sale solido può precipitare o dissolversi. Ciò consente una modellazione continua e accurata dello stoccaggio e delle perdite di CO₂.

4.3.1 Componenti, fasi e variabili termodinamiche nel sistema Acqua-NaCl-CO₂

Di seguito, vengono descritte le caratteristiche principali del modulo ECO2M, che permettono di definire le proprietà termodinamiche e termofisiche delle miscele H₂O-NaCl-CO₂.

Considerando un sistema bicomponente costituito da Acqua-CO₂, a temperature superiori al punto di congelamento dell'acqua e non considerando le fasi idrate, potrebbero essere presenti tre diverse fasi fluide:

- una fase acquosa principalmente composta da acqua, che può contenere un po' di CO₂ disciolta;
- una fase liquida ricca di CO₂, che può contenere dell'acqua disciolta;
- una fase gassosa ricca di CO₂, in cui si può avere la presenza di vapore d'acqua.

In totale ci possono essere sette diverse combinazioni di fase (Figura 4.2).

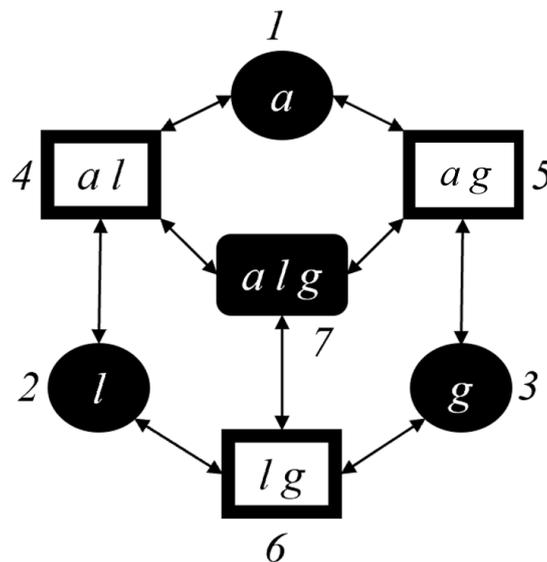


Figura 4.2-. Possibili combinazioni di fasi fluide nel sistema acqua-CO₂. Le designazioni di fase sono a - acquosa, l - CO₂ liquida, g - CO₂ gassosa. Le fasi liquide e gassose separate della CO₂ esistono solo in condizioni subcritiche. Le combinazioni delle fasi sono identificate da un indice numerico che va da 1 a 7 (rielaborato da ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO₂, Including Super- and Sub Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO₂, Aprile 2011, Pruess K. et al.).

Nel caso in cui NaCl ("Sale") venisse aggiunto come terzo componente, il numero di combinazioni di fasi possibili raddoppierebbe, perché in ciascuna delle sette combinazioni di fase rappresentate in Figura 4.3 può esserci o meno una fase aggiuntiva costituita da sale solido.

Per quanto riguarda la CO₂ liquida e gassosa possono coesistere lungo la curva di saturazione fino al punto critico come si può vedere da Figura 4.3. Il punto critico è caratterizzato da una temperatura detta temperatura critica ($T_{critica}$) e da una pressione detta pressione critica ($P_{critica}$) e per la CO₂, il punto critico, è caratterizzato da una $T_{critica}=31,04\text{ °C}$ e da una $P_{critica}=73,82\text{ bar}$.

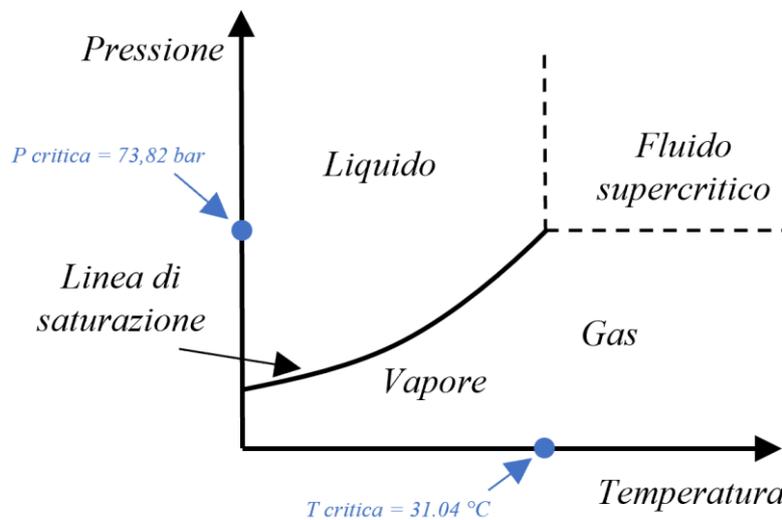


Figura 4.3- Diagramma di stato dell'anidride carbonica (rielaborato da ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO₂, Including Super- and Sub Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO₂, Aprile 2011, Pruess K. et al.).

Durante la simulazione vengono processate le *variabili termodinamiche fondamentali* o *primarie* che caratterizzano il sistema stesso e la loro evoluzione temporale nei diversi blocchi della griglia; queste variabili sono denotate come X_1 , X_2 , X_3 , X_4 le quali possono assumere dinamicamente diversi significati a seconda dell'evoluzione delle fasi:

- La variabile primaria X_1 rappresenta sempre la pressione indipendentemente dalle fasi considerate (vedi Tabella 4.3);
- La variabile primaria X_2 rappresenta sempre la frazione in massa del sale indipendentemente dalle fasi considerate (vedi Tabella 4.3);
- La variabile primaria X_3 rappresenta nel caso monofase la frazione in massa della CO₂, mentre nel caso CO₂ liquida e CO₂ gas rappresenta la saturazione della fase gas. Per gli altri casi, tale variabile definisce la saturazione della fase brine (vedi Tabella 4.3);

- La variabile primaria X_4 a seconda delle fasi considerate può variare il suo significato. Ovvero, nei casi monofasi e brine – CO₂ rappresenta la temperatura, nel caso CO₂ liq. e CO₂ gas definisce la frazione in massa dell'acqua, ed infine nel caso trifase indica la saturazione della fase gas(vedi Tabella 4.3).

La seconda e la terza variabile richiedono un'ulteriore descrizione.

- La variabile primaria X_2 è indicata con X_{sm} e riguarda la componente NaCl, e a seconda di differenti intervalli numerici può identificare diverse condizioni di fase. Nel caso in cui non vi sia presenza di sale solido allora la variabile X_{sm} sarà sostituita con X_s , cioè la frazione in massa del sale disciolto riferita ad una miscela a due componenti acqua-sale. Invece, se il sale è presente anche allo stato solido allora il grado di saturazione precipitazione è stato raggiunto e la variabile X_s sarà dipendente dalla solubilità all'equilibrio del NaCl, la quale è funzione della temperatura. In presenza di sale solido verrà utilizzata come seconda variabile primaria il parametro “saturazione solida più dieci”, $X_{sm} = S_s + 10$, ove S_s denota la frazione di volume occupato dal sale solido. Il range di valori che le variabili X_s e S_s possono assumere è (0, 1);

- La variabile primaria X_3 denota la frazione di massa di CO₂ e può essere compresa nell'intervallo [0, 1] o [10, 11]. Nello specifico, X_3 quando è compreso nell'intervallo $0 \leq X_3 \leq 1$ è usato per indicare che è presente solo una singola fase (acquosa o ricca di CO₂). Invece, quando X_3 è compreso nell'intervallo $10 \leq X_3 < 11$, ciò indica condizioni bifasiche (acquosa più una fase ricca di CO₂), e il valore di X_3 è dato da $S_C + 10$, dove S_C è la saturazione della fase ricca di CO₂. Di seguito, si riporta un riepilogo di quelle che sono le variabili termodinamiche primarie utilizzate per le diverse miscele multifase di H₂O – NaCl e CO₂ (Tabella 4.3);

Tabella 4.3- Variabili termodinamiche primarie per le miscele multifase di salamoia e CO₂. (da ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO₂, Including Super- and Sub Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO₂, Aprile 2011, Pruess K. et al.).

Phase Conditions	Phase Index	Primary Variables			
		X1	X2	X3	X4
aqueous only	1	P	X_{sm}	X	T
liquid only	2	P	X_{sm}	X	T
gas only	3	P	X_{sm}	X	T
aqueous and liquid	4	P	X_{sm}	S_a	T
aqueous and gas	5	P	X_{sm}	S_a	T
liquid and gas	6	P	X_{sm}	S_g	Y
three phase	7	P	X_{sm}	S_a	S_g

Primary Variables	
P	- pressure (Pa); when several phases are present, P is pressure of the (most) non-wetting phase (liquid or gaseous CO ₂)
X _{sm}	- salt mass fraction X _s in two-component water-salt system, or solid saturation S _s +10; when X _{sm} < 0, it specifies NaCl molality as m = -X _{sm}
X	- CO ₂ mass fraction
T	- temperature (°C)
S _a	- aqueous phase saturation
S _g	- gas phase saturation
Y	- water mass fraction

Ricordando che lo sviluppo del modulo ECO2M è dovuto all'interesse per lo stoccaggio della CO₂ in determinanti bacini geologici, è quindi importante accennare all'equilibrio che si instaura tra le fasi acquosa e fasi ricche di CO₂. La CO₂ disciolta all'equilibrio, presenta una frazione di massa nella fase acquosa, X_{aq}, i cui valori sono di un qualche punto percentuale, mentre la frazione di massa dell'acqua nelle fasi liquide e gassose ricche di CO₂, indicate rispettivamente con Y_{l,eq} e Y_{g,eq}, è tipicamente una frazione di percentuale. Quindi la frazione di massa di CO₂ nelle fasi ricche di CO₂ è maggiore di 0,99.

La Figura 4.4 mostra la relazione tra la frazione di massa totale di CO₂ denominata X_{tot}, e la composizione delle fasi della miscela fluida per condizioni in cui può essere presente un'unica fase ricca di CO₂, che per specificità di notazione assumiamo qui essere liquida.

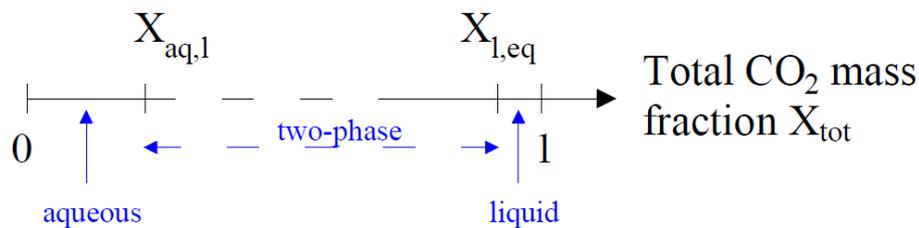


Figura 4.4- Partizione di fase CO₂ nel sistema H₂O - NaCl - CO₂. La frazione di massa della CO₂ nella miscela costituita da brine-CO₂ può variare nell'intervallo da 0 (no CO₂) a 1 (senza brine). X_{aq,l} e X_{l,eq} denotano, rispettivamente, le frazioni di massa di CO₂ in fasi acquose e ricche di CO₂ corrispondenti alla fase di equilibrio. Frazioni di massa inferiori a X_{aq,l} corrispondono a condizioni in cui è presente solo una fase acquosa, mentre frazioni di massa maggiori di X_{l,eq} corrispondono alla CO₂ liquida monofase. Le frazioni di massa intermedie tra X_{aq,l} e X_{l,eq} corrispondono a condizioni bifase (rielaborato da ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO₂, Including Super- and Sub Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO₂, Aprile 2011, Pruess K. et al.).

Le condizioni sono le seguenti:

- $X_{tot} < X_{aq,l}$ corrisponde a condizioni acquose monofase;
- $X_{tot} > X_{l,eq}$ corrisponde a una singola fase liquida ricca di CO₂;
- i valori intermedi ($X_{aq,l} \leq X_{tot} \leq X_{l,eq}$) corrispondono a condizioni bifase con diverse proporzioni di fasi acquose e liquide

Sono necessari ulteriori commenti sulla dissoluzione dell'acqua nelle fasi ricche di CO₂. In presenza di una fase acquosa, le frazioni di massa di CO₂, X_{l,eq} e X_{g,eq}, coesistono in fasi liquide e/o gassose e la partizione delle fasi si ottiene dalle relazioni di Spycher e Pruess (2005). Considerazioni speciali si applicano quando sono presenti due fasi liquido-gassoso con nessuna fase acquosa presente. In questo caso, le frazioni di massa d'acqua in fase liquida e gassosa, Y_l e Y_g, sono inferiori ai valori di equilibrio, Y_l < Y_{l,eq} e Y_g < Y_{g,eq}. La frazione di massa totale d'acqua Y, in presenza di due fasi liquido-gassosa è data dal rapporto tra la densità effettiva dell'acqua e la densità totale del fluido.

$$Y = \frac{S_l \rho_l Y_l + S_g \rho_g Y_g}{S_l \rho_l + S_g \rho_g} \quad (4.1)$$

dove S_l e S_g, con S_g = 1 - S_l - S_s, sono le saturazioni e ρ_l e ρ_g sono le densità della fase liquida e gassosa. La frazione di massa d'acqua massima totale possibile, Y_{max}, in condizioni bifase di liquido gas è il rapporto tra la densità dell'acqua in equilibrio con una fase acquosa e la densità del fluido totale:

$$Y_{max} = \frac{S_l \rho_l Y_{l,eq} + S_g \rho_g Y_{g,eq}}{S_l \rho_l + S_g \rho_g} \quad (4.2)$$

In condizioni bifase liquido-gas, viene impiegata la frazione di massa d'acqua totale come variabile primaria, ed è quindi necessario calcolare le frazioni di massa d'acqua Y_l e Y_g. Il rapporto tra le frazioni di massa d'acqua nelle fasi liquida e gassosa, $\frac{Y_l}{Y_g}$, è uguale per le condizioni bifase liquido-gas come per il sistema trifase acquoso-liquido-gas, cioè:

$$\frac{Y_l}{Y_g} = \frac{Y_{l,eq}}{Y_{g,eq}} \quad (4.3)$$

Sostituendo l'equazione (4.3) nell'equazione (4.1) è possibile ottenere:

$$Y_g = Y_{max} \frac{S_l \rho_l + S_g \rho_g}{S_l \rho_l \left(\frac{Y_{l,eq}}{Y_{g,eq}} \right) + S_g \rho_g} \quad (4.4)$$

Y_l è ottenuto dalla sostituzione dell'equazione (4.4) nella (4.3)

In condizioni bifase liquido-gas, così come in condizioni trifase di acquoso-liquido-gas, la temperatura è una funzione unica della pressione del fluido e si ottiene invertendo l'espressione P_{s,CO₂} = P_{s,CO₂}(T) per la linea di saturazione della CO₂.

In caso di presenza anche del composto salino NaCl la concentrazione dello stesso influenza ovviamente la frazione in massa presente all'interno del sistema a due componenti acqua-sale. Come per il composto CO₂, di seguito vengono poste le condizioni di fase in funzione di X_{sm}:

- 1) $X_{sm} \leq X_{eq}$, corrisponde ad un sistema in cui il sale è disciolto completamente;
- 2) $X_{sm} > X_{eq}$, condizioni di saturazione del sale presente anche allo stato solido.

Descritte le condizioni in cui si possono presentare le diverse fasi rimangono da definire le condizioni per le quali le stesse fasi cambiano. In generale, un cambiamento della composizione di fase (comparsa o scomparsa di una fase) si verificherà quando determinati parametri come le frazioni di massa o le pressioni del fluido passano determinati valori di soglia. In condizioni monofase (indici 1-3 nella Tabella 1), la terza variabile primaria X₃ è la frazione di massa di CO₂, X, presente in quella fase. In condizioni acquose monofase, si deve avere $X \leq X_{aq,l}$, mentre in condizioni monofase liquide o gassose, dobbiamo avere $X \geq X_{l,eq}$ oppure $X \geq X_{g,eq}$. La possibilità di cambiamento di fase viene valutata durante una simulazione monitorando X in ogni blocco della rete. I criteri per il cambio di fase da condizioni monofase a condizioni bifase possono essere scritti come segue:

- 1) da sistema monofase liquido a bifasico liquido - gassoso: si ha se $X_3 > X_{aq,l}$;
- 2) da sistema monofase gassoso a bifasico gassoso - liquido: si ha se $X_3 < Y_{l,eq}$.

In un sistema bifase, (indici 4-6 nella tabella 1) la terza variabile primaria X₃ indica saturazione di una delle due fasi. Affinché le condizioni a due fasi persistano, questa saturazione deve rimanere nell'intervallo (0, 1). Le transizioni alle condizioni monofase sono riconosciute come segue:

- per le condizioni acquoso-liquido e acquoso-gassoso, $X_3 = S_a$, la saturazione della fase dell'acqua; $X_3 < 0$ indica che la fase acquosa scompare e facciamo una transizione a condizioni monofase liquide o monofase di gas; $X_3 > 1 - S_s$ indica che la fase non acquosa scompare e si effettua una transizione ad un sistema monofase;
- per le condizioni gas liquido, $X_3 = S_g$, la saturazione della fase gassosa; $X_3 < 0$ indica che la fase gassosa scompare e facciamo una transizione al liquido monofase; $X_3 > 1 - S_s$ indica che la fase liquida scompare e noi effettuiamo una transizione ad un sistema monofase costituito da gas.

In condizioni bifase, deve essere anche testato la possibilità di comparsa della terza fase. In condizioni acquose, una fase gassosa si evolverà se $P < P_{sat,CO_2(T)}$. Allo stesso modo, in condizioni gas-acquoso la fase liquida evolverà quando $P > P_{sat,CO_2(T)}$. Infine, in condizioni bifase di gas liquido, viene verificato se una fase acquosa si evolve confrontando la frazione di massa d'acqua totale Y, la quarta

variabile primaria (Tabella 4.2), con la massima frazione di massa d'acqua possibile Y_{\max} ; fintanto che $Y \leq Y_{\max}$ non evolverà nessuna fase acquosa, mentre per $Y > Y_{\max}$ si effettua una transizione ad un sistema trifase e cioè acquoso-liquido-gassoso. La fase acquosa di nuova evoluzione viene quindi inizializzata con una piccola saturazione pari a $S_a = 10^{-6}$. In condizioni trifase, la scomparsa di una fase è riconosciuta dalla caduta delle saturazioni a 0. Nel caso in cui la saturazione fosse $S_a \leq 0$, che a seguito delle approssimazioni numeriche può verificarsi, si assumerebbe che la fase acquosa scompaia (stesso discorso vale per le altre fasi e cioè $S_l = 1 - S_a - S_g - S_s \leq 0$, allora la fase liquida non sarebbe più presente).

Se nel sistema considerato si ha la presenza della CO_2 allora la formazione di sale comparirà se $X_{sm} > X_{eq}$, quest'ultima valutata alla temperatura d'esercizio; tale condizione se raggiunta comporta che la variabile X_{sm} presenterà valori interni all'intervallo $[10, 11]$ tramite la relazione $S_s + 10$. Quando $X_{sm} < 10$ significa che il sale sarà completamente disciolto ed il suo valore sarà inizializzato come $X_{sm} = X_{eq} - 10^{-6}$.

Per la descrizione delle ulteriori proprietà termodinamiche (densità, viscosità, entalpia specifica ecc.) della miscela Acqua-NaCl- CO_2 si rimanda al manuale di ECO2M^[11].

4.4 Input files

Essendo T2Well basato su TOUGH2, i loro file di input sono molto simili, tuttavia ci sono piccole differenze che vengono descritte in questo paragrafo. Inizialmente si descrive brevemente il file di input di TOUGH2 e successivamente quello di T2WELL.

4.4.1 TOUGH2 input files

Per caratterizzare il flusso in un reservoir, TOUGH2 richiede molti dati, compresi quelli idrogeologici parametri e relazioni costitutive del mezzo permeabile, come permeabilità relative e assolute, porosità, pressione capillare; proprietà termofisiche dei fluidi, condizioni iniziali e al contorno del flusso di un sistema, pozzo e sorgenti. Richiede anche la discretizzazione spaziale, opzioni per la gestione del programma, parametri computazionali e informazioni che riguardano gli step temporali, etc.... Tutti questi dati devono essere forniti a TOUGH2 in uno o più file di dati in formato ASCII utilizzando record in formato fisso, tipico del fortran, di lunghezza massima di 80 caratteri. Il formato del file di input di TOUGH2 è anch'esso campo fisso. Vengono utilizzate le unità di misura del sistema internazionale (SI).

Nel file di input i dati sono organizzati in record e campi, identificati da parole chiave (o keyword) di lunghezza fissa pari a cinque caratteri. Di seguito, vengono descritte brevemente le principali

keyword utilizzate in un tipico file di input TOUGH2 (è possibile visualizzare l'elenco completo del file di input e delle keyword nel manuale TOUGH2 v.2.0^[8]):

- ROCKS descrive i tipi di roccia fornendo anche i parametri idrogeologici come porosità, permeabilità, conducibilità termica e calore specifico...;
- ELEME e CONNE forniscono le informazioni geometriche della griglia, come ad esempio il nome dei blocchi, l'area dell'interfaccia fra blocchi adiacenti, etc...; in ELEME è anche specificato il tipo di roccia per ogni blocco della griglia;
- MULTI specifica il numero dei componenti del fluido e il numero delle equazioni di bilancio nel blocco della griglia;
- SELEC fornisce i dati che dipendono dalla EOS utilizzata;
- PARAM definisce i parametri per la gestione della simulazione, esempio, fasi temporali e tempo simulato;
- GENER è utilizzato per definire sorgenti e sink;
- INCOM e INDOM consentono di definire le condizioni iniziali.

Un record che non inizia con una keyword o non è parte di una keyword multi record, sarà ignorato e considerato come commento.

La Figura 4.5 mostra una porzione di un file di input di TOUGH con le keyword spiegate precedentemente.

```

ROCKS---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
CAPR1  3    2600.    0.01  1.0E-19  1.0E-19  1.0E-18  2.30  920.
      3      .40      .05      1.      1.
      7    0.44380  8.01E-2  5.792e-07  5.E7      1.
SHAL2  3    2600.    0.05  24.0E-15  24.0E-15  24.0E-15  3.50  920.
      3      .30      .01      1.      1.
      7    0.44380  8.01E-2  5.792e-07  5.E5      1.
DEEP3  3    2600.    0.03  5.0E-15  5.0E-15  5.0E-15  3.50  920.
      3      .40      .05      1.      1.
      7    0.44380  8.01E-2  5.792e-07  5.E6      1.
ATM04  3    2600.    0.99  1.0E-19  1.0E-19  1.0E-18  2.30  99920.
      3      .40      .05      1.      1.
      7    0.44380  8.01E-2  5.792e-07  1.E5      1.

SELEC---2---3---4---5---6---7---8---9---10---11---12---13---14---15---16
      1      1      0      1      0      3      2
      3.

MULTI---1---*---2---*---3---*---4---*---5---*---6---*---7---*---8
      3  4  3  6
START
PARAM---1---*---123456789012345678901234---*---5---*---6---*---7---*---8
      8 49999  1001000301 0020 00300  3
      .0  8.64E+11  -1.  9.8065
      1.E-9  1.0
      1.E-5  1.  1.e-8  1.e+4
      235.0  .0030  0.000001  3.0E5
|
ELEME
A11 1  ATM04 .1000E+52 .1000E+05  0.5000E+020.5000E+020.5000E+03
A21 1  CAPR1 .1000E+070.0000E+00  0.5000E+020.5000E+020.4500E+03
A31 1  1 .1000E+070.0000E+00  0.5000E+020.5000E+020.3500E+03

```

Figura 4.5- Esempio di un file di input di TOUGH2.

4.4.2 T2Well input files

T2Well^[9] presenta alcune differenze introdotte in specifiche keyword:

- Dati blocco ROCKS: il nome del dominio geologico per le celle pozzo deve iniziare con la lettera "w" o "x", con "w" che denota una tipica cella pozzo (aperta), mentre "x" individua una cella speciale del pozzo come in presenza di una variazione della dimensione della colonna;
- Dati blocco ELEME e CONNE (o file MESH esterno): è possibile creare un modello in cui sono presenti più pozzi. La prima cella di ciascun pozzo deve avere una cella il cui nome inizia con il carattere "*";
- Dati blocco INCON: contiene le opzioni di restart della simulazione e le informazioni sul flusso che avviene nel pozzo (velocità, temperatura, etc...)
- File CO2TAB: questo file contiene le proprietà termodinamiche tabulate della CO₂ incluso il diagramma di fase.

Una descrizione più dettagliata è presente sul manuale T2Well/ECO2N^[9].

Il calcolo dello scambio termico tra il pozzo e la formazione viene effettuato opzionalmente sulla base del file di input. In particolare, tutti i parametri che si riferiscono allo scambio termico vengono

memorizzati sotto la keyword ROCKS, e devono essere introdotti solo per le wellbore ROCKS, come si può vedere in Figura 4.6.

```

ROCKS-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
wellb  NAD      2600.0      1.0  1.0E-13  1.0E-13  1.0E-13      -2.1  1000.0
0.0    0.0      2.1      0.0    0.0
      1          0.2      0.1    0.9    0.7
      1          0.0      0.0    1.0
NTEMP  RWB      UHT
      ZF(1)    TF(1)
      ZF(2)    TF(2)
...
      ZF(NTEMP)| TF(NTEMP)

```

Figura 4.6- Keyword ROCKS del file di input di T2WELL.

I primi quattro record sono quelli tradizionali, che si riferiscono alle proprietà delle rocce (come densità, porosità, permeabilità, conducibilità termica, calore specifico nel primo record, compressibilità ed espansività dei pori, conducibilità termica in condizioni de saturate, fattore di tortuosità e parametro di Klinkenberg nel secondo record, parametri della funzione di permeabilità relativa nel terzo record e funzione di pressione capillare nel quarto record), a cui seguono i nuovi. Il nuovo record viene letto dal software solo se NAD (secondo campo del primo record) è maggiore di 3.

In questo modo, dopo il record di pressione capillare, è possibile introdurre i seguenti parametri:

- NTEMP è il numero di coppie (profondità cella; temperatura di formazione) con cui il codice determinerà la corrispondente temperatura della formazione alla profondità della cella del pozzo. Se NTEMP è uguale a 0, la temperatura della formazione è considerata uguale alla temperatura iniziale del pozzo, altrimenti il codice leggerà le coppie profondità-temperatura nei seguenti record NTEMP;
- RWB è il raggio del completamento del pozzo in metri;
- UHT è il coefficiente di scambio termico complessivo.

Grazie alle impostazioni TOUGH2 è possibile, mediante una corretta introduzione del tipo di roccia, tenere conto di parti diverse per lo stesso pozzo, caratterizzate da parametri diversi, come il pozzo e il raggio di completamento, il coefficiente di scambio termico complessivo. Inoltre, il calcolo analitico dello scambio termico tra pozzo e formazione è possibile solo se la griglia del modello attorno al pozzo non prevede blocchi per la formazione circostante, e si attiva se la conducibilità termica (CWET) del tipo roccia pozzo è negativa^[12].

4.5 File di Output di T2Well

I file di output di T2Well saranno i medesimi di TOUGH2, ai quali si aggiungeranno quelli relativi al pozzo^[9]. Di seguito, vengono elencati i suoi file di uscita:

- 1) "FStatus": sono presenti i printout delle cinque variabili di stato per ciascuna cella di pozzo ad ogni step temporale e la rispettiva profondità in cui è localizzata; tempo, distanza da testa pozzo (corrispondente alla profondità per pozzi verticali), saturazione del gas, frazione in massa della CO₂ allo stato liquido, pressione, temperatura, densità del gas;
- 2) "Fflow": cinque variabili per ciascuna connessione presente tra le celle di pozzo per ogni step temporale e profondità: tempo, distanza dalla testa pozzo, flusso di massa della fase liquida, flusso di massa della fase gassosa, velocità della fase liquida, velocità della fase gassosa, velocità della miscela.
- 3) "FOFT": opzionale. Output delle variabili di stato all'interno delle celle definite nel file di input. Le prime due variabili sono il nome della cella e il tempo simulato, seguite dall'indice di cella e cinque variabili (pressione, saturazione del gas, frazione di massa della CO₂ in fase liquida, frazione in massa del sale in fase liquida, temperatura).
- 4) "COFT": opzionale. Output delle portate e delle velocità localizzate tra le connessioni delle celle definite nel file di input. È simile a FOFT; le cinque variabili sono: portata in massa della fase gas, portata in massa della fase liquida, velocità della fase gas, velocità della fase liquida, portata in massa della CO₂.
- 5) "DOFT": serie temporale del volume totale di liquido e gas flussato.

5.Code::Blocks

Per modificare i file sorgenti scritti in linguaggio Fortran, è stato utilizzato come ambiente di lavoro il software chiamato Code::Blocks e nello specifico la versione è 20.03.

Code::Blocks^[10] è un IDE (Integrated Development Environment) free, open source e multiplatforma, progettato per essere molto estendibile e completamente configurabile usando un'architettura basata su plugin. Ad esempio, la funzione di compilazione e debug è già resa disponibile dai plugin.

Code::Blocks è stato quindi utilizzato per realizzare l'eseguibile di T2Well-Eco2M a partire da un apposito progetto di Code::Blocks che permette di gestire tutti i file sorgente che costituiscono T2Well.

Si ricorda che T2well-ECO2M è composto da questi file sorgenti:

Variable Range.f

FlowMap.f

FluidPhase.for

HydroFuncs.f

ProCO2TAB.f

InterfacialTension.for

DFM_new.f

Radheat.f

CO2Proper_new_well.f

Salt.for

VariableBoundary.f

Agra.f

DFM.f

mudfv.f

meshm.f

t2cg22x_well.f

t2f_well.f

eco2full.f

t2solv.f

Si rimanda al paragrafo 3. Codice Sorgente di T2Well per la loro descrizione.

La creazione del file eseguibile è realizzata mediante quello che è chiamato sinteticamente “compilatore”. Si ricorda che un compilatore è un programma informatico che traduce una serie di istruzioni scritte in un determinato linguaggio di programmazione (codice sorgente) in istruzioni di un altro formato (codice oggetto): il processo di traduzione si chiama compilazione. Segue poi una operazione detta di linking che crea il programma eseguibile. Per brevità i due passaggi verranno condensati nel termine “compilazione”. In questo caso, essendo T2Well-ECO2M scritto in fortran, tra i compilatori già integrati nella versione di Code::Blocks 20.03 è stato utilizzato lo *GNU FORTRAN* (Vedi Figura 5.1), perché è un compilatore che supporta completamente il linguaggio Fortran 77, 90 e 95, e parte dei linguaggi standard Fortran 2003 e Fortran 2008.

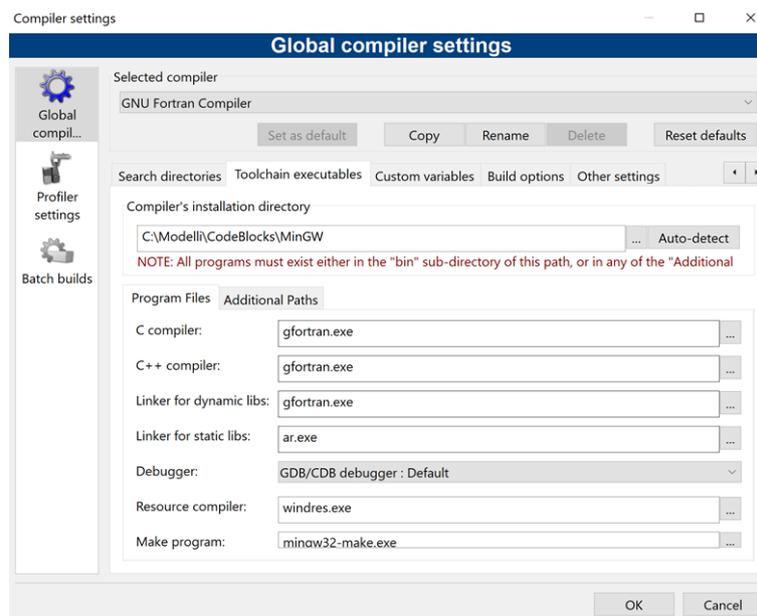


Figura 5.1-Selezione del compilatore

Al fine di ottenere un eseguibile correttamente compilato, con effetti anche sul comportamento numerico del simulatore, sono stati utilizzati determinati parametri di compilazione:

1) “-static” per utilizzare nel software la libreria statica (Figura 5.5).

Si ricorda che una libreria è un insieme di sottoprogrammi che sono stati precedentemente compilati e organizzati in un singolo file di libreria binaria. Ogni membro dell'insieme è chiamato elemento o modulo della libreria. Il linker ricerca i file della libreria, caricando i moduli oggetto a cui fa riferimento il programma utente durante la creazione del programma binario eseguibile.

Esistono due tipi fondamentali di librerie software:

a) Libreria statica, una libreria in cui i moduli vengono associati al file eseguibile prima dell'esecuzione. Le librerie statiche sono comunemente chiamate “libname.a” o “libname.lib”. Il suffisso .a o .lib si riferisce all'archivio.

b) Libreria dinamica, una libreria in cui i moduli possono essere associati al programma eseguibile in fase di esecuzione. Le librerie dinamiche sono comunemente chiamate libname.so o libname.dll. Il suffisso .so o .dll si riferisce all'oggetto condiviso.

Per poter utilizzare tale opzione è stato necessario cliccare dal menu principale l'opzione "Project" (Figura 5.2).

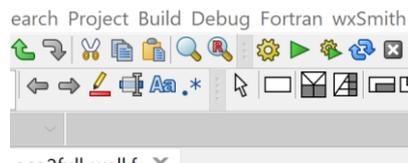


Figura 5.2- la voce di menu "Project" presente nel menu principale.

Dal menu a tendina che viene aperto è stato cliccato su "build options" (Figura 5.3)..

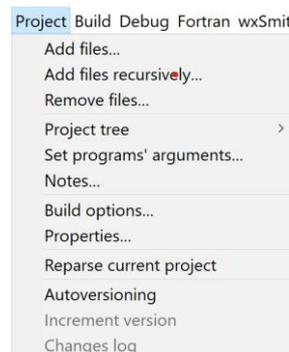


Figura 5.3- menu a tendina che viene aperto cliccando sull'opzione "Projects".

Nella finestra che viene che viene aperta denominata "Project build options" è stata cliccata l'opzione "Release" (Figura 5.4).



Figura 5.4- Parte della Finestra "Project build options".

Ed infine, sempre nella stessa finestra, è stata cliccata l'icona "Linker settings", dove è stato possibile inserire nel riquadro chiamato "Other linker options" l'opzione "-static" (Figura 5.5).

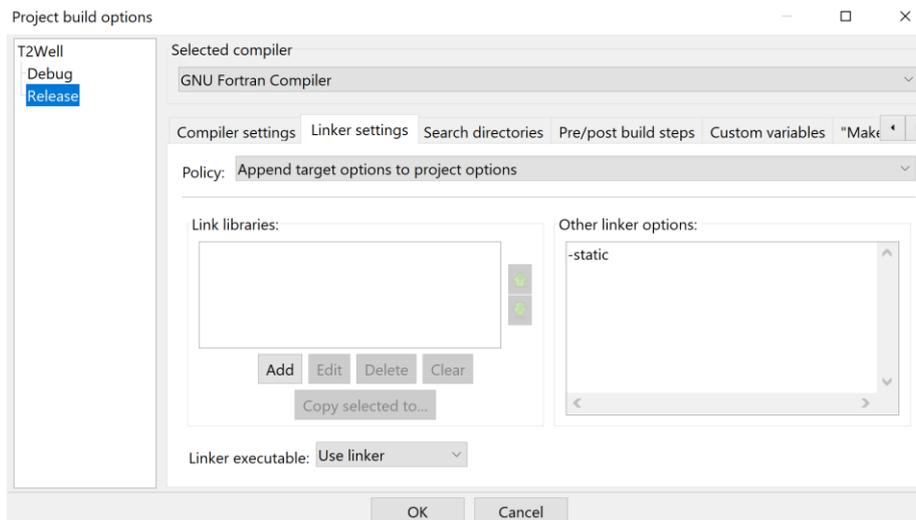


Figura 5.5-Selezione dell'opzione static.

2) “*-ffixed-line length-132*” per definire il numero di colonne che il compilatore assume come valide per il sorgente in ogni riga (Figura 5.6). Si ricorda che il Fortran pone un limite, che varia a seconda della versione, al numero di caratteri che possono costituire una riga di istruzione. Ovvero, in questo caso sono le prime 132 colonne di ogni riga: dalla colonna 132 in poi sono commenti, quindi si possono mettere dei simboli di identificazione. Nelle linee di istruzione, le colonne da 1 a 5 sono riservate come etichetta, la numero 6 ai segni di continuazione e quelle dal 7 al 132 per l’istruzione stessa;

3) “*-freal-4-real-8 fortran*” per alzare o abbassare di livello le dimensioni in byte del tipo REALE (Figura 5.6);

4) *fno-align-commons-fortran* (Figura 5.6). Tale opzione è stata impiegata perché l’impostazione predefinita di *GNU FORTRAN* impone il corretto allineamento di tutte le variabili in un blocco COMMON riempiendole secondo necessità. Se un blocco COMMON non viene dichiarato con tipi di dati coerenti ovunque, questo riempimento può causare problemi e *-fno-align-commons* può essere utilizzato per disabilitare l’allineamento automatico.

Per poter inserire le ultime tre opzioni di compilazione è stato seguito lo stesso procedimento. Ovvero:

- 1) è stato cliccato dal menu principale l’opzione “Proget”(vedi Figura 5.2).
- 2) Dal menu a tendina che viene aperto è stato cliccato su “build options” (vedi Figura 5.3).
- 3) Nella finestra che viene aperta è stato cliccato nella sua parte di sinistra l’opzione “Release” (vedi Figura 5.4), e sempre nella stessa finestra è stato cliccato a destra l’icona “Compler settings” , ed infine l’opzione “Other compiler senttings”. Dove è stato possibile inserire tali opzioni

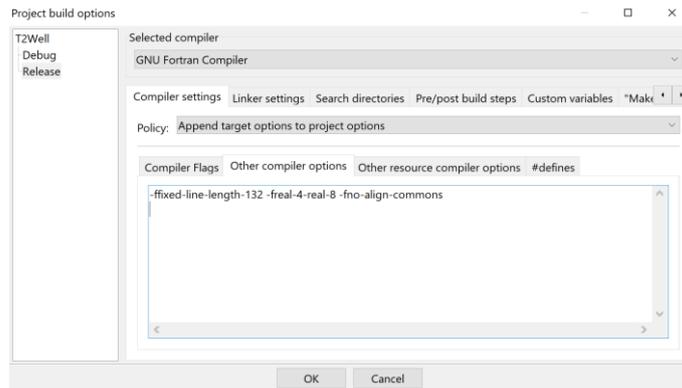


Figura 5.6-Selezione dei parametri di compilazione.

Inoltre, si ricorda che per effettuare in Code::Blocks la compilazione ed esecuzione del programma è necessario:

-Cliccare sul pulsante con il simbolo dell'ingranaggio, per compilare (Figura 5.7).

-Cliccare sul pulsante "play" verde, per eseguire (Figura 5.7).

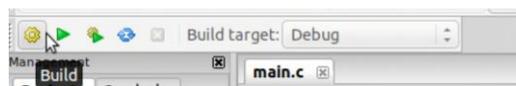


Figura 5.7- Icona per avviare la compilazione e l'esecuzione del programma.

Di seguito, vengono descritte brevemente le componenti principali di interfaccia utente di Code::Blocks (visibile nella Figura 5.8).

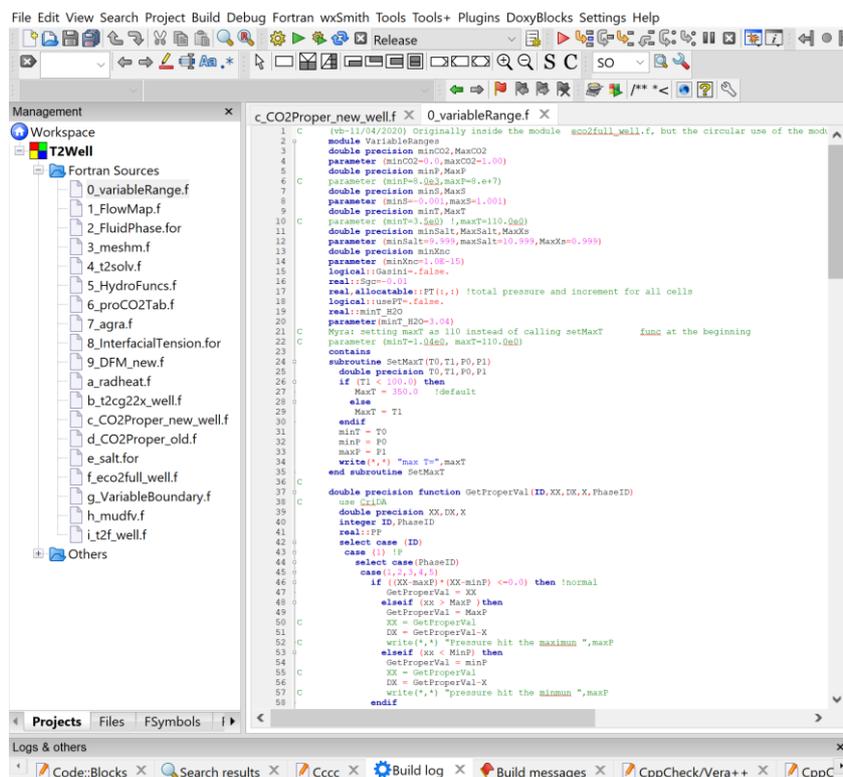


Figura 5.8-Interfaccia utente Code::Blocks.

- **Management:** questa finestra contiene l'interfaccia 'Projects' (Vedi Figura 5.8) che è anche denominata vista del progetto. Questa visualizzazione mostra tutti i progetti aperti in Code::Blocks in un determinato momento. Nel caso riportato in figura 5.8, si ha un unico progetto aperto (T2well) e sotto di esso compare una cartella denominata Fortran Sources, cliccando Sources vengono mostrati i file sorgenti di cui è composto il progetto. Invece, la scheda Simboli della finestra Management mostra le variabili, simboli, ecc... .

- **Editor:** nella Figura 5.8, per esempio, un file sorgente contenuto nella cartella Fortran Sources denominata "0_VariableRange.f" viene aperto con la sintassi evidenziata nell'editor.

- **Elenco file aperti:** nella Figura 5.8, per esempio, viene visualizzato un elenco di tutti i file aperti nell'editor, in questo esempio: c_CO2Proper_new_well.f e 0_VariableRange.f.

- **Log e others:** Qui vengono visualizzati i risultati della ricerca, i messaggi di registro del compilatore, bug, ecc....

6. Inclusione della dipendenza della pressione capillare dalla tensione interfacciale

Come è stato già descritto nei capitoli precedenti, la tensione interfacciale si sviluppa sulla superficie di separazione tra le fasi. Tale grandezza non è costante, ma dipende da alcuni fattori, come: temperatura, pressione e composizione delle fasi. Come descritto nel paragrafo 2.3, la pressione capillare dipende direttamente dalla tensione interfacciale, perciò entrambe calano all'aumentare della temperatura. Infatti, nel caso liquido-vapore, la pressione capillare si annullerà in corrispondenza della temperatura critica, inquanto si perde la distinzione fra le due fasi. Tuttavia, per quanto riguarda le curve di pressione capillare implementate da TOUGH2 versione 2.0 sono funzioni solo della saturazione della fase bagnante o a volte (quando è usata la funzione di Leverett) scalate dalle tensioni interfacciale acqua-vapore.

Di conseguenza, soprattutto in ambito geotermico, i risultati delle simulazioni numeriche possono essere molto approssimativi se, non si considerano le eventuali cadute di pressione capillare quando le temperature sono prossime a quella critica.

Per superare tale limitazione, ad esempio nell'interfaccia grafica per TOUGH2 Petrasim^[13], la pressione capillare per sistemi bifase vapore-brine può essere opzionalmente scalato in funzione del rapporto tra la tensione interfacciale alle condizioni di giacimento e quella delle fasi utilizzate in laboratorio σ_{ref} (utilizzata come riferimento). La seguente equazione viene utilizzata nella subroutine PCAP:

$$PCAP_{res} = PCAP_{lab} \frac{\sigma_{res}(T,Xs)}{\sigma_{lab}(T,Xs)} \quad (6.1)$$

In cui, T rappresenta la temperatura e Xs rappresenta la composizione delle fasi.

Il ridimensionamento o scaling viene attivato assegnando nel file di input, al campo ICP=7 del record 1.3 della keyword ROCKS, per il dominio specifico per il quale si desidera la scalatura un valore di $\sigma_{ref} > 0$. Questo approccio approssimativo trascura sia gli effetti della presenza di gas non condensabili (NCG) sulla tensione superficiale e quelli dell'angolo di contatto, ma ha comunque il vantaggio di tenere conto degli effetti della temperatura.

Per quanto riguarda T2Well-ECO2M possono essere potenzialmente trattati contemporaneamente tre condizioni bifase. Ovvero:

- Gas – Liquido, nel codice riferito come “gas-liquid”;

- Gas – Brine, nel codice riferito come “gas-aqueous”;
- Liquido – Brine, nel codice riferito come “liquid-aqueous”.

Quindi, le modifiche che sono state realizzate in T2Well-ECO2M riguardano il calcolo delle coerenti tensioni interfacciali per le tre condizioni termodinamiche (valutate in funzione della temperatura e della composizione delle fasi), ed il loro impiego nello scaling della pressione capillare, e quindi per riferire la pressione capillare di laboratorio alle condizioni di reservoir.

6.1 Modifiche apportate a T2Well-ECO2M

Le modifiche apportate a T2Well-ECO2M hanno interessato solamente il file sorgente denominato “eco2_full_well.f”. Nello specifico:

- sono stati realizzati al suo interno due sottoprogrammi per il calcolo della tensione superficiale per i sistemi bifase composti da CO₂-brine e CO₂liq-CO₂gas;
- è stata modificata la *Subroutine EOS*, la quale contiene le correlazioni che permettono di determinare per ogni combinazione termodinamica le densità di ogni singola fase;
- è stata modificata la *Subroutine PCAP*, la quale contiene gli algoritmi per calcolare la pressione capillare per le diverse condizioni di fase presenti.

In Figura 6.1 si riporta il diagramma di flusso che è stato seguito per realizzare le modifiche ed i sotto capitoli in cui esse vengono descritte.

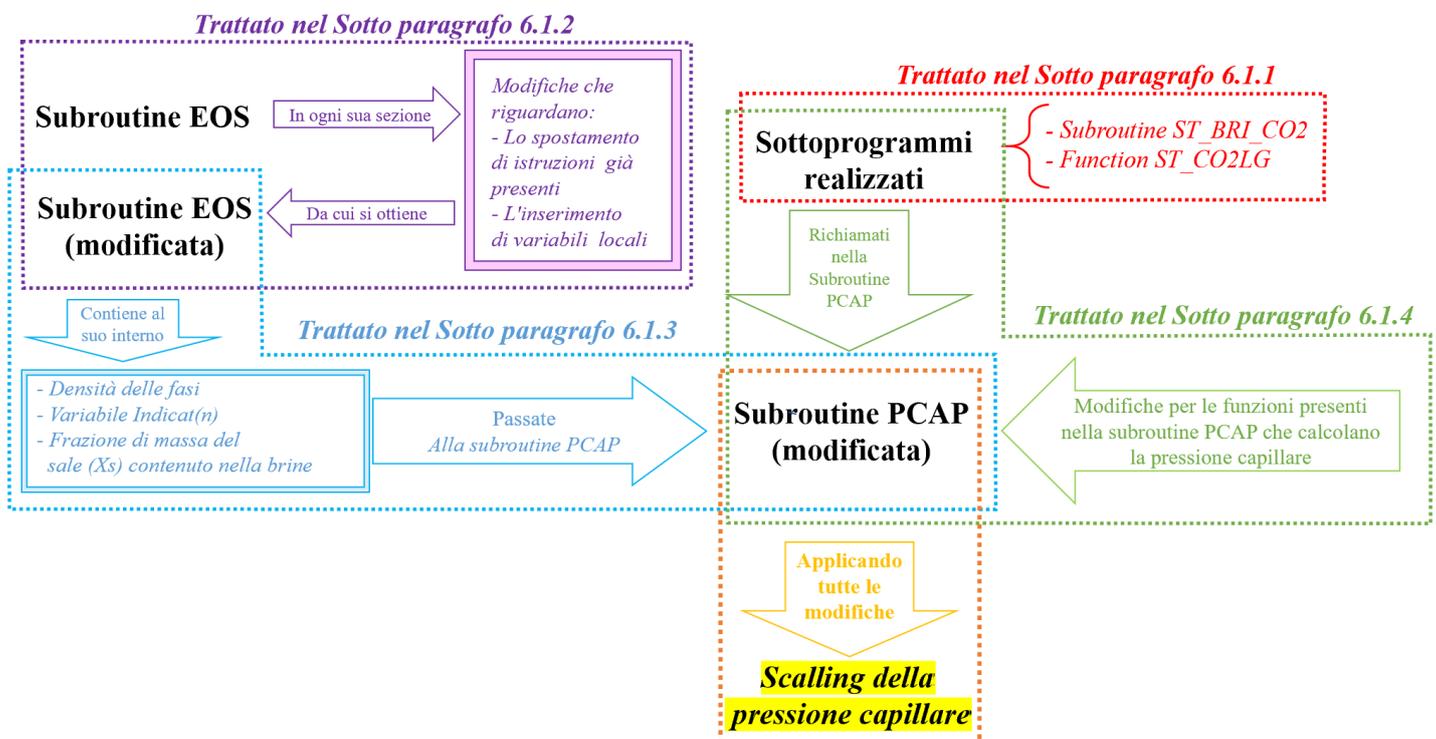


Figura 6.1-Diagramma di flusso delle modifiche apportate.

6.1.1 Sottoprogrammi realizzati

Di seguito, vengono descritti i sottoprogrammi che sono stati realizzati e utilizzati per determinare la tensione interfacciale. Tali sottoprogrammi vengono descritti in paragrafi separati. Ovvero:

-Nel paragrafo 6.1.1.1 viene descritto la *function ST_CO2LG*, che viene impiegata per il calcolo della Tensione interfacciale per il sistema bifase composto da CO₂ liq. - CO₂ gas;

-Nel paragrafo 6.1.1.2 viene descritto la *Subroutine ST_BRI_CO2*, che viene impiegata per il calcolo della Tensione interfacciale per un sistema composto da una fase ricca di CO₂ e brine;

6.1.1.1 Tensione interfacciale per il sistema bifase composto da CO₂ liq - CO₂ gas.

Lungo la linea di saturazione della CO₂, la tensione interfacciale due fasi all'equilibrio può essere ottenuta utilizzando il calcolatore on-line del NIST^[14] che utilizza REFPROP8^[15] EOS. In Figura 6.2 è riportato il grafico di σ in funzione della temperatura, il range di temperatura considerato va da -55 °C fino alla temperatura critica della CO₂, che secondo il NIST equivale a 30,978°C. L'andamento dimostra, come atteso, che all'aumentare della temperatura diminuisce il valore della tensione superficiale, fino a perdere significato in corrispondenza della temperatura critica della CO₂, oltre alla quale non esiste più la superficie di separazione tra liquido e vapore.

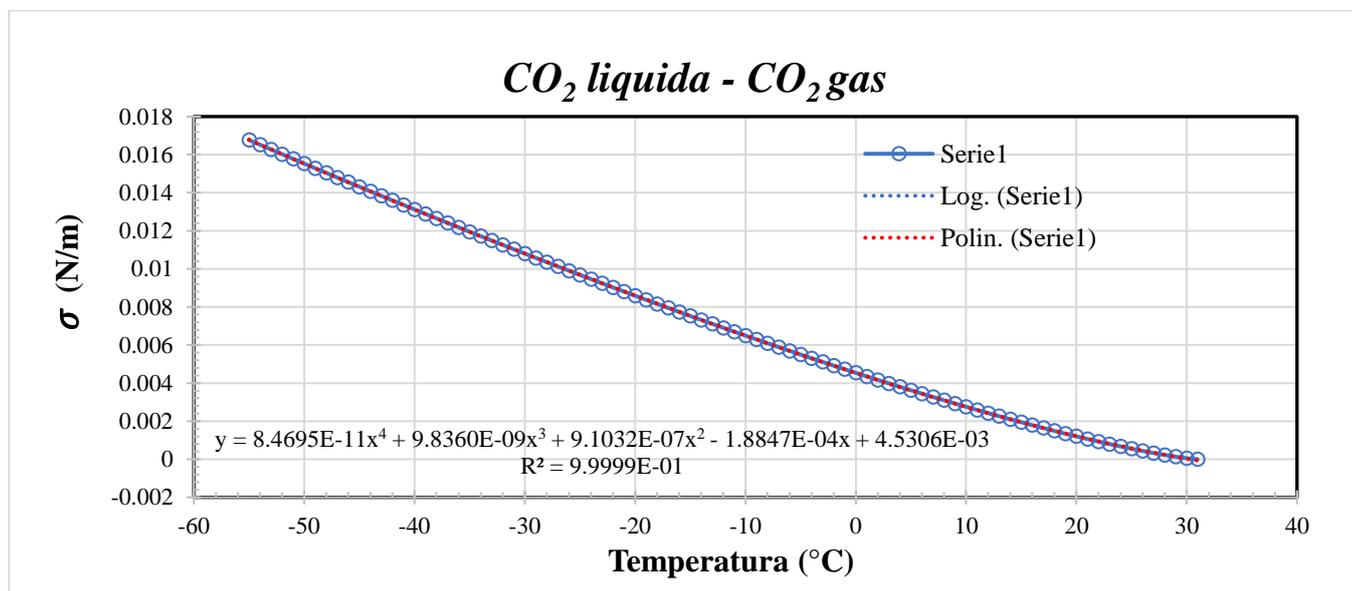


Figura 6.2 - σ per la miscela CO₂ gas-liq a saturazione compressa tra -55 °C e la temperatura critica (30,978°C).

Al set di dati reperito dal NIST è stata introdotta una piccola modifica. Ovvero, è stato modificato il valore della temperatura critica della CO₂, perché differiva, anche se di poco, da quella utilizzata in ECO2M V.2. Quindi, è stata sostituita la temperatura di 30,978°C (T_{cr} secondo la EOS on-line del NIST) con 31,04°C (T_{cr} secondo ECO2M). In Figura 6.3 è mostrato il nuovo grafico dei valori di σ in funzione della temperatura che, in questo caso, vanno da -55 °C a 31,04°C. Sul nuovo set di dati

così ottenuto è stata realizzata una regressione polinomiale. Infine, la funzione di regressione calibrata è stata trasformata in una function denominata *ST_CO2LG*.

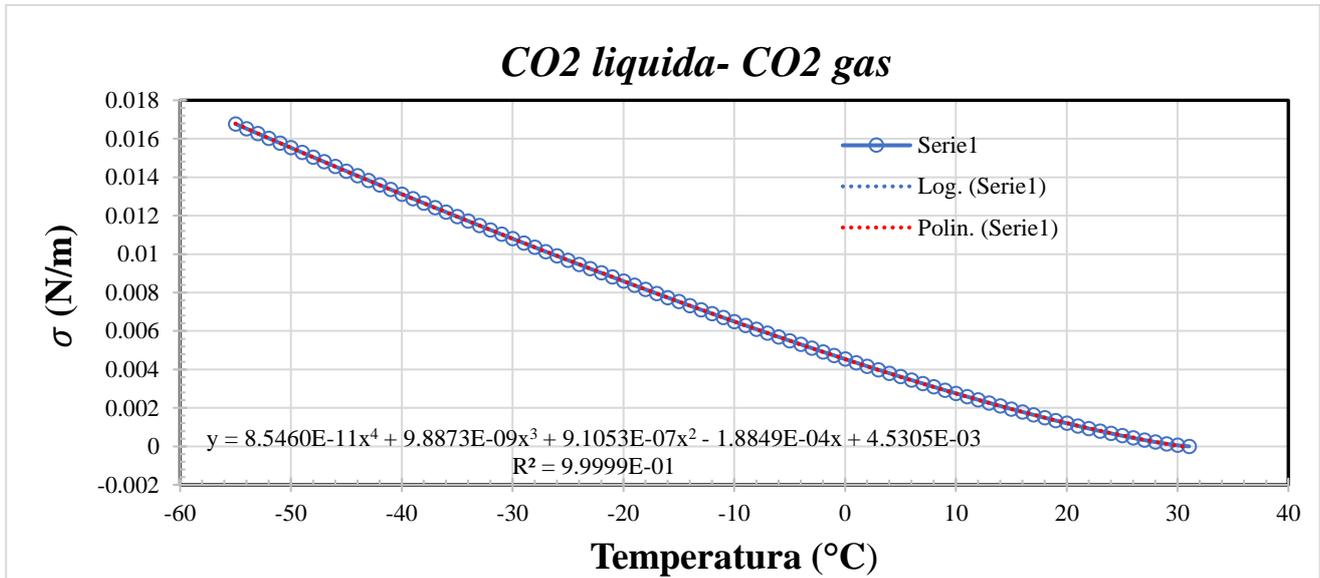


Figura 6.3 - σ per la miscela CO_2 gas-liq a saturazione compresa tra $-55^\circ C$ e la temperatura critica ($31.04^\circ C$).

Quindi, per il range che va da $-55^\circ C$ a $31,04^\circ C$ la *function* *ST_CO2LG* utilizza la funzione della regressione precedentemente descritta per determinare il valore della tensione interfacciale, mentre, per le temperature inferiori o maggiori di questo range di temperature è stato assunto che la tensione superficiale fosse uguale ai seguenti prefissati valori:

- $T < -55,00^\circ C$ allora $\sigma = 0.01677$ N/m;
- $T > 31,04^\circ C$ allora $\sigma = 0$ N/m.

Inoltre, si riporta in Figura 6.4 l'andamento dell'errore relativo percentuale, tra le tensioni interfacciali del NIST e quelle che si ottengono dalla regressione polinomiale riferite alle medesime temperature.

L'errore relativo percentuale è definito come:

$$Errore\ Relativo = \frac{(\sigma_{NIST} - \sigma_{regr})}{\sigma_{NIST}} \times 100 (\%)$$

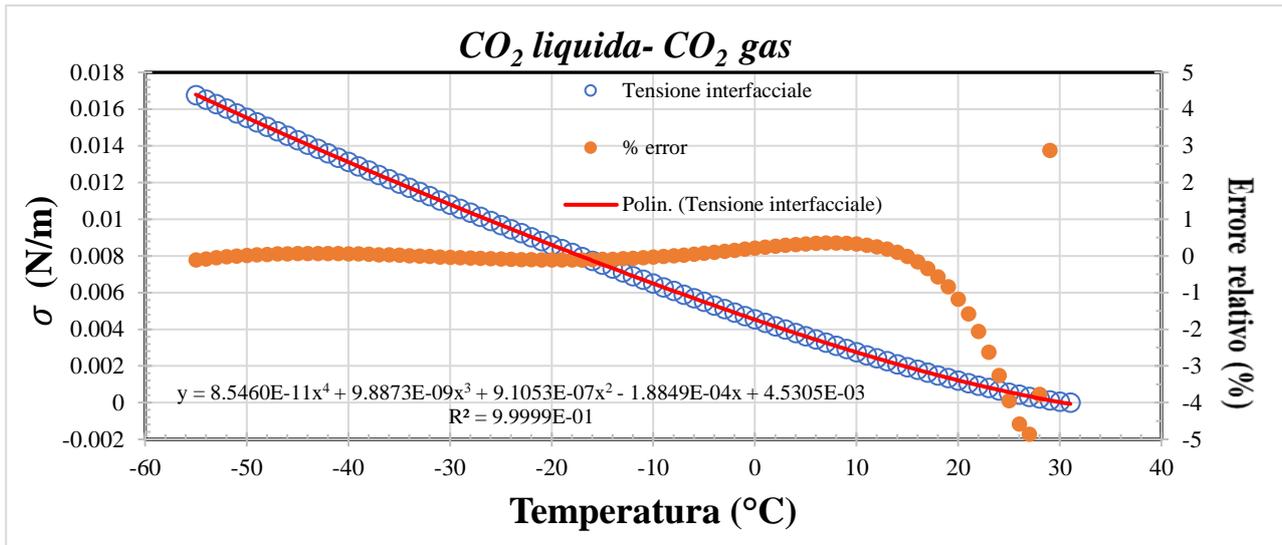


Figura 6.4- σ per la miscela CO_2 liq- CO_2 gas a saturazione compresa tra $-55^\circ C$ e la temperatura critica ($31.04^\circ C$). Vengono mostrati l'equazione di regressione y applicata sui dati NIST e l'errore relativo (%) tra i dati NIST e quelli ottenuti dalla regressione alle medesime temperature.

Si nota che l'errore diventa più elevato quando la temperatura si avvicina a quella critica dove il valore di σ si annulla.

Di seguito sono riportate le righe di codice che si riferiscono alla *function* ST_CO2LG (Figura 6.5)

```

C.....Leo.Amb. 23/11/2020
C.....NEW function for calculating the interfacial tension CO2 liq - gas
REAL FUNCTION ST_CO2LG(T)
real::T
save ICALL
data icall/0/
IF(icall.LE.10000) ICALL=ICALL+1
IF(ICALL.EQ.1) WRITE(11,899)
899 FORMAT(6X,'ST_CO2LG 1.0 25 March 2021',6X,
X 'INTERFACIAL TENSION OF pure CO2 along the saturation',
& 'line')
C T=temperature °C
C Tx=temperature co2 °C (-55°C ; +31.04°C)
C STCO2=ift for co2, liq - co2, gas N/m
C when TX=30.978°C the stco2=0. N/m
IF (T.LE.-55.) THEN
ST_CO2LG=0.01677 !N/m
ELSEIF (T.GE.31.04) THEN
ST_CO2LG=0.
ELSE
T2=T*T
ST_CO2LG=8.5460*1.E-11*T2*T2 +9.8873*1.E-9*T2*T
& +9.1053*1.E-7*T2 -1.8849*1.E-4*T +4.5305*1.E-3
IF(ST_CO2LG .LT.0.) ST_CO2LG=0.
ENDIF
END FUNCTION ST_CO2LG

```

Figura 6.5- *function* ST_CO2LG .

6.1.1.2 Tensione superficiale per un sistema composto da una fase ricca di CO_2 e brine

Per tener conto anche della tensione superficiale per un sistema composto da una fase ricca di CO_2 e brine, è stata creata la *subroutine* ST_BRI_CO2 . Per realizzare questa subroutine è stato preso come riferimento il modulo TMGAS^[16], poiché al suo interno è stata già introdotta una subroutine per il calcolo della σ riferita ad una fase ricca di CO_2 che può essere liquida, gassosa o supercritica ed una fase composta da brine (vedere Figura 6.6). Quindi, in questo caso la limitazione principale di TMGAS è quella di non poter simulare il comportamento di un sistema bifase in equilibrio composto

da CO₂gas – CO₂liq. I concetti che sono stati implementati in questo modulo derivano dal lavoro di Chalbaud et al (2010)^[17].

```

Subroutine IFT_CO2 (TC, SMOL, DRHOLG, SIGMA_CO2)
COMMON /KONIT/KON, DELT, IGOOD
SAVE ICALL, RLAMDA, ETA, BETA, PARAC, WMCO2, GAMMAW, TCRITIC
DATA ICALL/0/
DATA RLAMDA, ETA, BETA/1.2250, 4.7180, 1.0243/
IF (ICALL.LE.10000) ICALL=ICALL+1
IF (ICALL.EQ.1) WRITE (11,899)
899 FORMAT(6X, 'IFT_CO2 1.0 25 MARCH 2011', 6X)
X'INTERFACIAL TENSION OF CO2-BRINE MIXTURES AS A
&'FUNCTION OF SALINITY, TEMPERATURE AND DENSITY')
TR=(TC+273.15)/TCRITIC
DRHO=DRHOLG*1.E-3
sigma=gammaw+rlamda*smol
sigma=sigma+(parac*drho/wmco2)**eta*(TR**beta)
sigma_CO2=sigma*1.e-3
return
END

```

Figura 6.6-Subroutine IFT_CO2 usata in TMGAS (per gentile commissione dell'ingegnere Alfredo Battistelli).

Il modello di Chalbaud consiste in una regressione sui dati sperimentali di σ ottenuti a diverse pressioni, temperature e salinità della brine. Si è prestato facilmente alla inclusione in TMGAS, in quanto non ha bisogno di distinguere lo stato termodinamico della fase ricca di CO₂ dato che usa la differenza di densità delle fasi all'equilibrio. Nel seguito, è riportata l'equazione che viene impiegata nella subroutine:

$$\sigma_{b,CO_2} = \gamma_{w,plateau} + \lambda * x_{NaCl} + \left[\frac{P}{M} (\Delta\rho) \right]^\eta * T_r^\beta$$

Dove:

- λ , η e β sono dei coefficienti adimensionali ottenuti dalla regressione ai minimi quadrati della funzione precedente, i cui valori sono riportati in Tabella 6.1.

Tabella 6.1-Valori dei coefficienti della regressione.

λ	1.2550
η	4.7180
β	1.0243

- P, M e $\gamma_{w, plateau}$ sono grandezze costanti e i loro valori secondo Chalbaud et al. (2010) sono stati riportati nella Tabella 6.2. P e M sono rispettivamente il numero di Parachor e la massa molare della CO₂.

Tabella 6.2-Valori delle costanti usati dalla regressione di Chalbaud et al. (2010).

I valori delle costanti usati nella regressione	
P (CO ₂ Parachor number)	82
M (g/mol)	44.01
$\gamma_{w,plateau}$ (mN/m)	26

$-T_r$ è la temperatura ridotta, il rapporto tra la temperatura considerata e la temperatura critica (Tabella 6.3).

Tabella 6.3-Range delle condizioni Termodinamiche considerate di Chalbaud et al. (2010).

Campi dei parametri sperimentali per le simulazioni di stoccaggio della CO ₂	
Pressione	45-255 bar
Temperatura	27-100 °C
Salinità	5,000-150,000

Inoltre, si ricorda che nella versione finale di ECO2M V.2 il calcolo della densità della brine viene eseguito secondo la correlazione di Driesner (2007), e quindi determinando la temperatura T_v^* , in funzione della pressione e della salinità, per la quale l'acqua pura occupa lo stesso volume molare V_b della brine alla temperatura $T(^{\circ}\text{C})$, pressione $P(\text{bar})$ e frazione molare del sale X_{NaCl} :

$$V_b(T, P, X_{\text{NaCl}}) = V_{\text{H}_2\text{O}}(T_v^*, P)$$

La densità della brine viene calcolata implementando la precedente equazione.

$$P_b(T, P, X_{\text{NaCl}}) = \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_v^*, P) \frac{P_{\text{Mb}}}{P_{\text{MH}_2\text{O}}}$$

dove il P_{Mb} è il peso molecolare della brine, che viene calcolato dalla frazione di massa del sale disciolto. Invece, il calcolo della densità della fase ricca di CO₂ viene effettuato come si trattasse di CO₂ pura. In ECO2M V.2 è anche possibile considerare l'acqua in essa disciolta in maniera tale da ottenere un risultato più corretto. Di seguito il codice sorgente relative *Subroutine ST_BRI_CO2* (Figura 6.7).

```

C.....Leo.Amb. 25/11/2020
C-----NEW subroutine for calculating the interfacial tension of CO2 - brine
SUBROUTINE ST_Bri_CO2 (T, xs, drholg, SIGMA_CO2)
  save ICALL, rlamda, eta, beta, parac, wmco2, gammaw, tcritic, amsalt
  data icall/0/
  data rlamda, eta, beta/1.2550, 4.7180, 1.0243/
  data parac, wmco2, gammaw, tcritic/82., 44.01, 26., 304.12/
  data amsalt/58.448E-3/ ! kg/mol
  IF(icall.le.10000) ICALL=ICALL+1
  IF(ICALL.EQ.1) WRITE(11,899)
c 899 FORMAT(6X, 'IFT_CO2 1.0 25 March 2011', 6X,
899 FORMAT(6X, 'ST_Bri_CO2 1.0 25 March 2011', 6X,
X' INTERFACIAL TENSION OF CO2-BRINE MIXTURES AS A',
&' FUNCTION OF SALINITY, TEMPERATURE AND DENSITY')
c Chalbaud et al. (2010). Regression on experimental data:
c P = 45 - 225 bar
c T = 27 - 100°C
c xNaCl = 5,000 - 150,000 ppm
c amsalt=58.448 ! g/mol
TR=(T+273.15)/TCRITIC
Drho=Drholg*1.e-3
smol=XS/(amsalt)/(1.-XS)
sigma=gammaw+rlamda*smol
sigma=sigma+(parac*drho/wmco2)**eta*(TR**beta)
sigma_CO2=sigma*1.e-3
RETURN
END

```

Figura 6.7- Subroutine ST_BRI_CO2.

6.1.2 Modifiche nelle sezioni della subroutine EOS

In questo paragrafo viene descritta la subroutine EOS e le modifiche che sono state apportate in ogni sua sezione, e che essenzialmente sono consistite nell'inserire delle variabili locali di appoggio e nell'opportuno riposizionare parti di codice già presenti al suo interno (Figura 6.8).

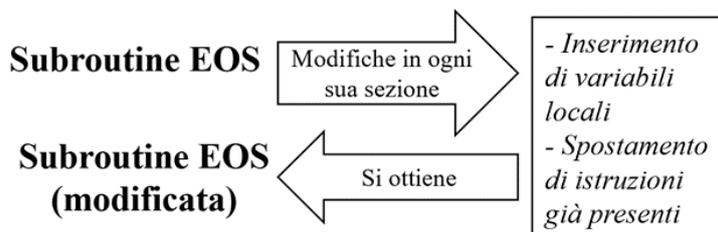


Figura 6.8- schema delle modifiche realizzate nella subroutine EOS.

La subroutine EOS è suddivisa in sette sezioni, ed ognuna di esse corrisponde ad una delle possibili combinazioni termodinamiche delle fasi. Tali combinazioni vengono univocamente etichettate in base al valore che assume l'indice INDICAT(N) (vedi Tabella 6.4).

Tabella 6.4- Valori assunti da INDICAT(N) in ogni sezione.

Valore di INDICAT(N)	Tratto nella sezione numero	Combinazione delle fasi
INDICAT(N) = 1	1	AQUEOUS
INDICAT(N) = 2	2	LIQUID
INDICAT(N) = 3	3	GAS
INDICAT(N) = 4	4	AQUEOUS – LIQUID
INDICAT(N) = 5	5	AQUEOUS – GAS
INDICAT(N) = 6	6	LIQUID- GAS
INDICAT(N) = 7	7	THREE-PHASE
INDICAT(N) = 10	2	SUPERCRITICAL LIQUID
INDICAT(N) = 12	4	SUPERCRITICAL AQUESOUS-LIQUID

Come si può notare dalla tabella 6. 4, ad alcune sezioni sono associati più valori di INDICAT(N), questo perché si assume che a diverse condizioni termodinamiche corrispondono medesime combinazioni di fasi. Nella Tabella 6.5 vengono elencate le densità che vengono calcolate in ogni sezione del modulo EOS.

Tabella 6.5- Per ogni sezione vengono definite le fasi considerare.

Numero sezione	Fasi considerate	Sistema	Densità calcolate
1	AQUEOUS	Monofase	Brine
2	LIQUID	Monofase	CO ₂ liq
3	GAS	Monofase	CO ₂ gas
4	AQUEOUS - LIQUID	Bifase	Brine - CO ₂ liq
5	AQUEOUS - GAS	Bifase	Brine - CO ₂ gas
6	LIQUID- GAS	Bifase	CO ₂ liq - CO ₂ gas
7	THREE-PHASE	Trifase	Brine - CO ₂ liq - CO ₂ gas

Tuttavia, le densità delle medesime fasi ma appartenenti a sezioni diverse possono assumere differenti nomi. Il valore corretto della densità è quello che viene salvato nella locazione 4 del vettore PAR, array del codice sorgente con la lista dei valori dei parametri secondari. Vedere le tabelle (Tabella 6.6, 6.7 e 6.8 per la corretta indicizzazione del vettore).

Tabella 6.6- Per ogni sezione di EOS viene definita la densità della Brine.

Numero sezione	Fasi considerate	Densità Brine
1	AQUEOUS	PAR(NLK2+4) = DB
2	LIQUID	PAR(NLK2+4) = DB0
3	GAS	PAR(NLK2+4) = DB_0
4	AQUEOUS – LIQUID	PAR(NLK2+4) = DB
5	AQUEOUS – GAS	PAR(NLK2+4) = DB
6	LIQUID- GAS	PAR(NLK2+4) = DB_0
7	THREE-PHASE	PAR(NLK2+4) = DB

Tabella 6.7- Per ogni sezione di EOS viene definita la densità della CO₂ liquida.

Numero sezione	Fasi considerate	Densità CO ₂ liquida
1	AQUEOUS	PAR(NLK2L+4) = DLI
2	LIQUID	PAR(NLK2L+4) = DCO2
3	GAS	PAR(NLK2L+4) = DGGAS
4	AQUEOUS – LIQUID	PAR(NLK2L+4) = DGAS
5	AQUEOUS – GAS	PAR(NLK2L+4) = DGGAS
6	LIQUID- GAS	PAR(NLK2L+4) = D_LIQ
7	THREE-PHASE	PAR(NLK2L+4) = D_LIQ

Tabella 6.8- Per ogni sezione di EOS viene definita la densità della CO₂ gassosa.

Numero sezione	Fasi considerate	Densità CO ₂ gas
1	AQUEOUS	PAR(NLK2G+4) = DGA
2	LIQUID	PAR(NLK2G+4) = DGGAS
3	GAS	PAR(NLK2G+4) = DCO2
4	AQUEOUS – LIQUID	PAR(NLK2G+4) = DGGAS
5	AQUEOUS – GAS	PAR(NLK2G+4) = DGAS
6	LIQUID- GAS	PAR(NLK2G+4) = DGG
7	THREE-PHASE	PAR(NLK2G+4) = DGG

In sintesi, le modifiche della EOS, realizzate hanno riguardato:

1) L'inserimento alla fine di ogni sezione di nuove variabili locali per identificare le densità:

-“*D_AQ*” conterrà il valore corrente della densità della brine;

-“*D_LIQUID*” conterrà il valore corrente della densità della CO₂ liquida;

-“*D_GAS*” viene posta uguale al valore corrente della densità della CO₂ gas;

-“*IPH_index*” conterrà il valore corrente dell'indice INDICAT(N).

Queste variabili locali possiedono un nome univoco più chiaro ed esplicativo rispetto a quelle impiegate nel codice sorgente originale per descrivere le medesime grandezze. Di conseguenza, si rende il codice più pulito e se ne migliora la leggibilità, soprattutto nella fase di passaggio ad altra funzione di tali valori

2) Per implementare le nuove funzionalità si è reso necessario, in ogni sezione di EOS, ricollocare in posizione diversa alcune istruzioni già presenti nel codice. Ovvero:

- Il calcolo delle saturazioni delle fasi usate dalla *subroutine PCAP* e dalla *subroutine RELP*. In maniera tale che siano sempre aggiornate al valore corrente locale;

- L'istruzione *CALL PCAP*, al fine di richiamarla solo dopo il calcolo delle densità e delle saturazioni;

- L'istruzione *CALL RELP* (quando è presente all'interno della sezione), al fine di richiamarla solo dopo il calcolo delle saturazioni;

- Le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono spostate di seguito alla nuova posizione assunta dall'istruzione *CALL PCAP* e della *CALL RELP*.

$$PAR(NLK2+6) = PC$$

$$PAR(NLK2L+6) = PCO$$

In Figura 6.9 si riporta come esempio una delle sette sezioni modificate.

```
C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
C-----end of the three-phase section
      PH_index= INDICAT(N)
      D_AQ    = DB
      D_LIQUID= D_LIQ
      D_GAS   = DGG
      S1 = SAQ/(1.-SS)
      S2 = SGG/(1.-SS)
      CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT)
      PAR(NLK2+6) = PC
      PAR(NLK2L+6) = PCO
C-----End modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
```

Figura 6.9- parte finale della sezione THEE-PHASE.

Le righe di codice relative a queste modifiche sono esposte nella appendice A.

6.1.3 Modifiche per il passaggio delle variabili tra le Subroutine EOS e PCAP

Le modifiche che vengono descritte in questo sotto paragrafo riguardano il passaggio di alcune variabili dalla subroutine EOS alla subroutine PCAP. Tali variabili sono: le densità delle fasi (D_{AQ} , D_{LIQUID} e D_{GAS}), la variabile che definisce le fasi presenti nel blocco dato lo stato termodinamico (IPH_index), ed infine la frazione di massa del sale contenuto nella brine (Xs) (Vedi Figura 6.10).

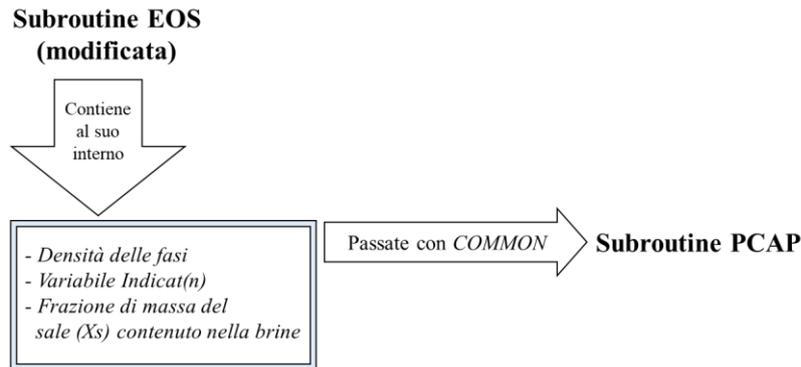


Figura 6.10- Variabili che vengono passate dalla subroutine EOS alla Subroutine PCAP.

In Figura 6.11 si riportano le istruzioni che sono state impiegate all'inizio in entrambe le subroutine:

```

C      Common with density for the different phases
COMMON/PHASE_DENSITY/D_AQ, D_LIQUID, D_GAS, XS
C      Common with parameter indicat (n)
COMMON/PHASE_INDEX/IPH_index

```

Figura 6.11- Le nuove istruzioni applicate all'inizio delle subroutine PCAP e EOS.

6.1.4 Scaling della pressione capillare

In questo paragrafo vengono descritte infine le modifiche che sono state realizzate nella subroutine PCAP per rendere possibile lo scaling della pressione capillare (Vedi figura 6.12).

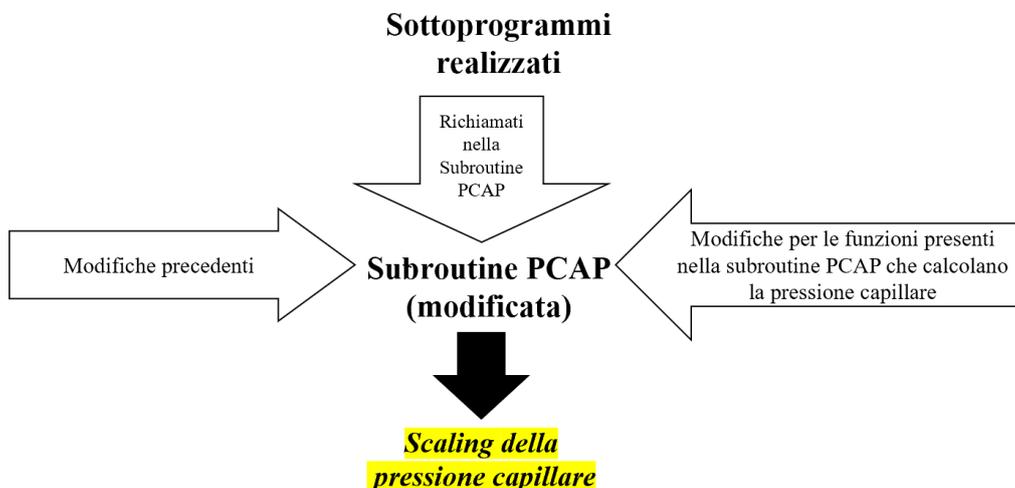


Figura 6.12-Schema impiegato per realizzare le ultime modifiche che hanno permesso lo scaling della pressione capillare.

Di seguito, nei sotto paragrafi:

- in 6.1.4.1 sono elencate le funzioni della subroutine PCAP che calcolano la pressione capillare. In particolare sono state descritte le uniche due funzioni (*VG* e *PARKER*) che sono state descritte le modificate.

- in 6.1.4.2 è descritta la correlazione che è stata impiegata per realizzare nelle funzioni di *VG* e *PARKER* lo scaling della pressione capillare in funzione delle condizioni termodinamiche.

6.1.4.1 Funzioni per il calcolo della pressione capillare implementate nella subroutine PCAP

Nella Tabella 6.9 sono elencate le funzioni che calcolano la pressione capillare e che sono attualmente disponibili nella *subroutine PCAP* di T2Well-ECO2M.

Tabella 6.9- funzioni disponibili nella subroutine PCAP di T2Well-ECO2M

ICP	Funzioni della subroutine PCAP
1	Linear
2	Pickens
3	Trust
4	Milly
5	Leverett
6	Leverett
7	Van Genuchten
8	No pressione capillare
9	Parker (comp. Alfa)
10	Parker (input. Alfa)
11	No pressione capillare
12	Hysteretic

In linea di principio, lo scaling andrebbe applicato a tutti i modelli presenti nella subroutine PCAP (il modello Leveret che già lo applica per acqua – vapore), ma in questo lavoro di tesi ci si è concentrati nel farlo in solo due di essi. Ovvero:

- *Van Genuchten*^[8] (*VG*), che viene impiegato per calcolare la pressione capillare in condizioni bifase Gas –Brine ed è attualmente quello generalmente più utilizzato. Diversamente dal funzionamento attuale con le nuove modifiche la pressione capillare è stata scalata rispetto alle condizioni termodinamiche di reservoir. In Figura 6.13 si riportano le correlazioni che attualmente sono implementate al suo interno;

ICP = 7 **van Genuchten function** (van Genuchten, 1980)

$$P_{cap} = -P_0 \left([S^*]^{-1/\lambda} - 1 \right)^{1-\lambda}$$

subject to the restriction

$$-P_{max} \leq P_{cap} \leq 0$$

Here,

$$S^* = (S_l - S_{lr}) / (S_{ls} - S_{lr})$$

Parameters: CP(1) = $\lambda = 1 - 1/n$
 CP(2) = S_{lr} (should be chosen smaller than the corresponding parameter in the relative permeability function; see note below.)
 CP(3) = $1/P_0 = \alpha/\rho_w g$
 CP(4) = P_{max}
 CP(5) = S_{ls}

Notation: Parameter λ is m in van Genuchten's notation, with $m = 1 - 1/n$; parameter n is often written as β .

Figura 6.13- Equazioni che compongono il modello VG (TOUGH2 User's Guide Version 2.0, 1999, Karsten Pruess et al).

Dove: λ – parametro relativo alla distribuzione dei pori; S_{lr} – saturazione in fase liquida irriducibile; P_0 – è una pressione di ingresso capillare di soglia (Pa); P_{max} – pressione capillare massima (Pa); S_{ls} – massima saturazione del campo. Per una più dettagliata descrizione dei parametri che compongono le correlazioni di *Van Genuchten* si rimanda al manuale di Tough2^[7].

- *Parker*^[11], che viene impiegato in condizioni trifase (attualmente unico a farlo). Anche in questo caso le modifiche hanno permesso di scalare le pressioni capillari rispetto alle condizioni termodinamiche reali di giacimento. Nelle Figure 6.14 e 6.15 si riportano le correlazioni che attualmente sono implementate all'interno di ICP=9 e ICP=10.

ICP = 9 three-phase capillary functions from Parker et al. (1987).

$$m = 1 - 1/n$$

$$\bar{S}_a = (S_a - S_m) / (1 - S_m)$$

$$\bar{S}_l = (S_a + S_l - S_m) / (1 - S_m)$$

$$P_{cgl} = - \frac{P_a g}{\alpha_{gl}} \left[(\bar{S}_l)^{-1/m} - 1 \right]^{1/n}$$

$$P_{cga} = - \frac{P_a g}{\alpha_{la}} \left[(\bar{S}_a)^{-1/m} - 1 \right]^{1/n} - \frac{P_a g}{\alpha_{gl}} \left[(\bar{S}_l)^{-1/m} - 1 \right]^{1/n}$$

where $S_m = CP(1)$; $n = CP(2)$; $\alpha_{gl} = CP(3)$; $\alpha_{la} = CP(4)$.

Figura 6.14 – Equazioni che compongono il modello Parker ICP=9 (ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO2, Including Super- and Sub-Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO2, 2013, Karsten Pruess).

$$\begin{aligned} \text{ICP}=10 \quad P_{cgl} &= -P_{cgl,0} [(\bar{S}_1)^{-1/m} - 1]^{1/n} \\ P_{cga} &= -P_{cla,0} [(\bar{S}_a)^{-1/m} - 1]^{1/n} - P_{cgl,0} [(\bar{S}_1)^{-1/m} - 1]^{1/n} \\ \text{where } S_m &= \text{CP}(1); n = \text{CP}(2); P_{cgl,0} = \text{CP}(3); P_{cla,0} = \text{CP}(4). \end{aligned}$$

and \bar{S}_a and \bar{S}_1 are as given for ICP = 9.

Figura 6.15 – Equazioni che compongono il modello Parker ICP=10 (ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO2, Including Super- and Sub-Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO2, 2013, Karsten Pruess).

ICP=10 è come ICP = 9, tranne per il fatto che i coefficienti di resistenza sono forniti direttamente come input, piuttosto che essere calcolati dai parametri α_{gl} e α_{la} .

Vengono definiti i parametri che compaiono in entrambi i modelli di Parker: S_{ar} – saturazione irriducibile dell’acqua; S_{lr} – saturazione in fase liquida irriducibile; S_{gr} – saturazione irriducibile in fase gassosa; n – esponente. Per una più dettagliata descrizione dei parametri che compongono le correlazioni di Parker si rimanda al manuale di ECO2M^[11].

Come si può notare dalla Figura 6.14 e 6.15 all’interno della funzione di Parker vengono calcolate le pressioni capillari riferite ai sistemi bifasi composti da GAS-BRINE e GAS-LIQUIDO. Mentre la pressione capillare del sistema bifase LIQUIDO-BRINE viene calcolata al di fuori di essa, tramite la formula:

$$P_{C\ liq,aq} = P_{C\ gas,brine} - P_{C\ gas,liquido}$$

6.1.4.2 Correlazione utilizzata per lo Scaling della pressione capillare

L’equazione che è stata introdotta nella funzione di VG e di PARKER per ottenere la pressione capillare riferita alle condizioni di serbatoio è la (6.1). Di seguito riportata per facilitare la descrizione:

$$PCAP_{res} = PCAP_{lab} \frac{\sigma_{res}(T, Xs)}{\sigma_{lab}(T, Xs)}$$

Dove, in questo caso:

- $PCAP_{lab}$ è la pressione capillare di laboratorio per una data coppia di fasi viene calcolata con le funzioni di VG e PARKER.
- σ_{res} è la tensione interfacciale riferita alle condizioni di serbatoio per la stessa coppia di fasi usata per determinare la curva $PCAP_{lab}$. La σ_{res} viene determinata con l’impiego dei nuovi sottoprogrammi realizzati, come ad esempio: la subroutine *ST_BRI_CO2* e la function *ST_CO2LG*.

- σ_{lab} è la tensione interfacciale riferita alle condizioni di laboratorio fra la stessa coppia di fasi usata per determinare la curva $PCAP_{lab}$ viene fornita direttamente in input e assegnata al vettore $CP(i, NMAT)$.

Si ricorda che Il vettore $CP(i, NMAT)$ con $i=1, \dots, 7$ è usato per fornire i parametri dei modelli della subroutine $PCAP$ nella scheda di $INPUT\ ROCKS$. Al momento è usato fino alla locazione 5. Quindi, si è scelto di usare le locazioni libere 6 e 7. Infatti:

- La tensione interfacciale per il sistema composto dalla coppia di fasi $GAS - LIQUIDO$ alle condizioni di laboratorio (σ_{GL_lab}) viene assegnato a $CP(6, NMAT)$

- La tensione interfacciale per il sistema composto dalla coppia di fasi $GAS - BRINE$ alle condizioni di laboratorio (σ_{GA_lab}) viene assegnato a $CP(7, NMAT)$

Le righe di codice relative a queste modifiche sono esposte nella appendice A.

7.Verifica e validazione delle modifiche

In questo capitolo viene descritto il lavoro che è stato condotto per la verifica e validazione delle modifiche apportate al software T2well-ECO2M tramite la simulazione di un determinato caso studio. Si ricorda che la verifica e la validazione sono delle tipiche attività di controllo di un software. Tali processi sono stati definiti sinteticamente da Boehm^[18] come:

Verifica: *stiamo costruendo il prodotto correttamente?*

Convalida: *stiamo costruendo il prodotto giusto?*

Quindi, la verifica del software garantisce che sia stato costruito correttamente e conferma che il prodotto, come fornito, soddisfa i piani degli sviluppatori. La validazione del software garantisce che è stata costruita la cosa giusta e conferma che il prodotto, così come fornito, soddisfa l'uso previsto e gli obiettivi delle parti interessate.

Il file che è stato chiamato Test1.inp è servito per fare la verifica del software, mentre il file chiamato Test2.inp, che è ancora in via di sviluppo, è stato creato per la validazione, che al momento è stata solo parzialmente eseguita.

Si ricorda che l'equazione che è stata introdotta nelle funzioni di VG e di PARKER per ottenere la pressione capillare riferita alle condizioni di serbatoio, utilizza dei valori della tensione interfacciale riferiti alle condizioni di riferimento. Quindi, per realizzare le simulazioni sono stati aggiunti nel file di input i seguenti valori di tensione interfacciale determinati in laboratorio ad una temperatura di venticinque gradi:

- $\sigma_{gl_lab} = 0.5528E-3$ N/m;

- $\sigma_{ga_lab} = 72.0E-3$ N/m.

In figura 7.1 è riportato parte del file di input utilizzato per la verifica, dove sono cerchiati in rosso la posizione per i nuovi parametri relativi alle tensioni interfacciali, che sono stati inseriti nei campi 6 e 7 del record 1.3 della keyword ROCKS, e che internamente al codice saranno assegnati a CP(6, NMAT) e CP(7, NMAT).

```

*Injection_1km_5bar_27kg.inp* ... Injection into depleted reservoir (5Bar) at 1
ROCKS-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
wella 2 2065.897-1.2462E-2 1.e-104.57200E-5 1.e-10 2.5000 1266.067
0.0e-9 1.
1 0.00 0.00 1. 1.00 0.0 1.0
8
wellb 2 2065.897-1.2462E-2 1.e-104.57200E-5 1.0e-10 -2.5000 1266.067
0.0e-9 1.
1 0.00 0.00 1. 1.00 0.0 1.0
8
wellc 2 2065.897-1.7759E-2 1.e-104.57200E-5 1.e-10 2.5000 1266.067
0.0e-9 1.
1 0.00 0.00 1. 1.00 0.0 1.0
8
caprk 2 2600. .23670 1.01e-15 1.01e-15 1.01e-10 1.7213 1000.0
8.5e-10
7 0.457 .30 1.00 .20
7 .457 .36 8.0e-5 1.e7 .999
sand1 2 2600. .30000 1.00e-13 1.00e-13 1.00e-13 2.5000 1000.0
0.5e-9
7 0.457 .30 1.00 .05
7 .457 .36 8.0e-5 1.e7 .999 0.5528E-3 72.0E-3
GEOTH 1 2600. .20 0.000 5.000 25.0000 1500.0 41.000
-0.e-10 1.00

```

Figura 7.1- Parte del file di input utilizzato nella simulazione, con valori delle tensioni interfacciali inseriti.

Per una completa verifica, sono state effettuate prove senza e con le tensioni interfacciali (Figura 7.2).

```

ROCKS-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
wella 2 2065.897-1.2462E-2 1.e-104.57200E-5 1.e-10 2.5000 1266.067
0.0e-9 1.
1 0.00 0.00 1. 1.00 0.0 1.0
8
wellb 2 2065.897-1.2462E-2 1.e-104.57200E-5 1.0e-10 -2.5000 1266.067
0.0e-9 1.
1 0.00 0.00 1. 1.00 0.0 1.0
8
wellc 2 2065.897-1.7759E-2 1.e-104.57200E-5 1.e-10 2.5000 1266.067
0.0e-9 1.
1 0.00 0.00 1. 1.00 0.0 1.0
8
caprk 2 2600. .23670 1.01e-15 1.01e-15 1.01e-10 1.7213 1000.0
8.5e-10
7 0.457 .30 1.00 .20
7 .457 .36 8.0e-5 1.e7 .999
sand1 2 2600. .30000 1.00e-13 1.00e-13 1.00e-13 2.5000 1000.0
0.5e-9
7 0.457 .30 1.00 .05
7 .457 .36 8.0e-5 1.e7 .999
GEOTH 1 2600. .20 0.000 5.000 25.0000 1500.0 41.000
-0.e-10 1.00

```

Figura 7.2- Parte dell'input utilizzato nella simulazione, senza valori delle tensioni interfacciali inseriti.

Nella prima fase di verifica del software è stata realizzata una simulazione che utilizza il codice modificato con l'input Test1.inp, i valori così ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti da simulazioni eseguite sempre utilizzando Test1.inp ma con un codice di T2Well-ECO2M pre-modifiche, ampiamente utilizzato dal gruppo geotermico del DICAM, per verificare che il nuovo codice girasse correttamente senza mostrare comportamenti numerici indesiderati.

Di seguito, vengono riportate le fasi operative per eseguire le simulazioni:

- 1) Nel disco rigido del computer, Windows (C:), è stata creata una cartella chiamata "Simulazione", in cui è stata salvata la nuova versione dell'eseguibile di T2well-ECO2M denominata "T2well.exe".
- 2) Nella cartella Simulazione sono stati inseriti l'input e un output di riferimento creato con una versione T2Well-ECO2M pre-modifiche denominato "Test1_ref.out", il primo viene impiegato per avere i dati necessari per eseguire la simulazione, il secondo per confrontare i risultati ottenuti col

codice modificato. Inoltre, per realizzare la simulazione è necessario che nella cartella Simulazione sia presente il file CO2TAB.

3) La simulazione è stata lanciata dal prompt dei comandi di un terminale. Il primo step consiste nel posizionare il path del terminale all'interno della cartella Simulazione. Usando il comando DOS "cd", acronimo della dicitura inglese "change directory", che serve per muoversi fra le cartelle (o directory) di lavoro, è possibile entrare nella cartella Simulazione. Nella seconda riga di comando di Figura 7.3, è stato lanciato il file exe utilizzando come "input" il file "Test1.inp" ed è stato salvato l'output in restituzione con il nome di "Test1.out".

```
C:\Users\leona>cd c:\Simulazione
c:\Simulazione>T2Well.exe < Test1.in > Test1.out
```

Figura 7.3-Riga di comando del terminale per lanciare la simulazione.

4) Infine, è stato utilizzato un editor di testo denominato Notepad++ per poter aprire e leggere il file di output.(7.4).

```

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
=====
          TOUGH2 IS A PROGRAM FOR MULTIPHASE MULTICOMPONENT FLOW IN PERMEABLE
          IT IS A MEMBER OF THE MULKOM FAMILY OF CODES, DEVELOPED AT LAWRENCE BE
          *****
          *****
          ***** TOUGH2 - VERSION 2.0 (OCTOBER 1999) *****
          ***** T2CG2 Solver Package *****
          *****
          *****
          Copyright 1999 by The Regents of the University of California (subject to appr
          NOTICE: This software was developed under funding from the U.S. Department of Energy a
          certain rights as follows: the U.S. Government has been granted for itself and others
          irrevocable, worldwide license in the software to reproduce, prepare derivative works,
          Beginning five (5) years after the date permission to assert copyright is obtained frc
          to any subsequent five (5) year renewals, the U.S. Government is granted for itself a
          nonexclusive, irrevocable, worldwide license in the software to reproduce, prepare der
          public, perform publicly and display publicly, and to permit others to do so.
          PARAMETERS FOR FLEXIBLE DIMENSIONING OF MAJOR ARRAYS (MAIN PROGRAM) ARE AS FOLLOWS
          MNEL = 100000  MNCON = 200000  MNEQ = 4  MNK = 3  MNPH = 4  MNB = 8  MNOGN = 800
          =====
          MAXIMUM NUMBER OF VOLUME ELEMENTS (GRID BLOCKS):          MNEL = 100000
          MAXIMUM NUMBER OF CONNECTIONS (INTERFACES):              MNCON = 200000
          MAXIMUM LENGTH OF PRIMARY VARIABLE ARRAYS:                MPRIM = 400000
          MAXIMUM NUMBER OF GENERATION ITEMS (SINKS/SOURCES):       MNOGN = 800
          MAXIMUM NUMBER OF TABULAR (TIME-DEPENDENT) GENERATION DATA:MGTAB = 2000
          LENGTH OF SECONDARY PARAMETER ARRAY:                      MSEC =23000000
          MAXIMUM NUMBER OF JACOBIAN MATRIX ELEMENTS:              MNZ = 8000000
          LARGE LINEAR EQUATION ARRAYS: LENGTH OF IRN IS            LIRN = 8000000
          LENGTH OF ICN AND CO IS          LICN = 8000000
          =====
  
```

Figure 7.4-Parte iniziale dell'output denominato out.out.

Di seguito, sono riportati e confrontati fra i risultati ottenuti dalla simulazione con quelli ottenuti con la versione del codice pre-modifiche. Nello specifico viene graficata, e quindi comparata l'evoluzione della pressione per ogni blocco, che costituisce il modello pozzo-reservoir riferiti a quattro determinati step temporali: 30 giorni 90 giorni 365 giorni 730 giorni (vedi Figura 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8). Si ricorda che il dominio del pozzo è composto dai blocchi che vanno da 1 a 20, mentre il dominio del reservoir è composto dal blocco numero 21 al blocco numero 76.

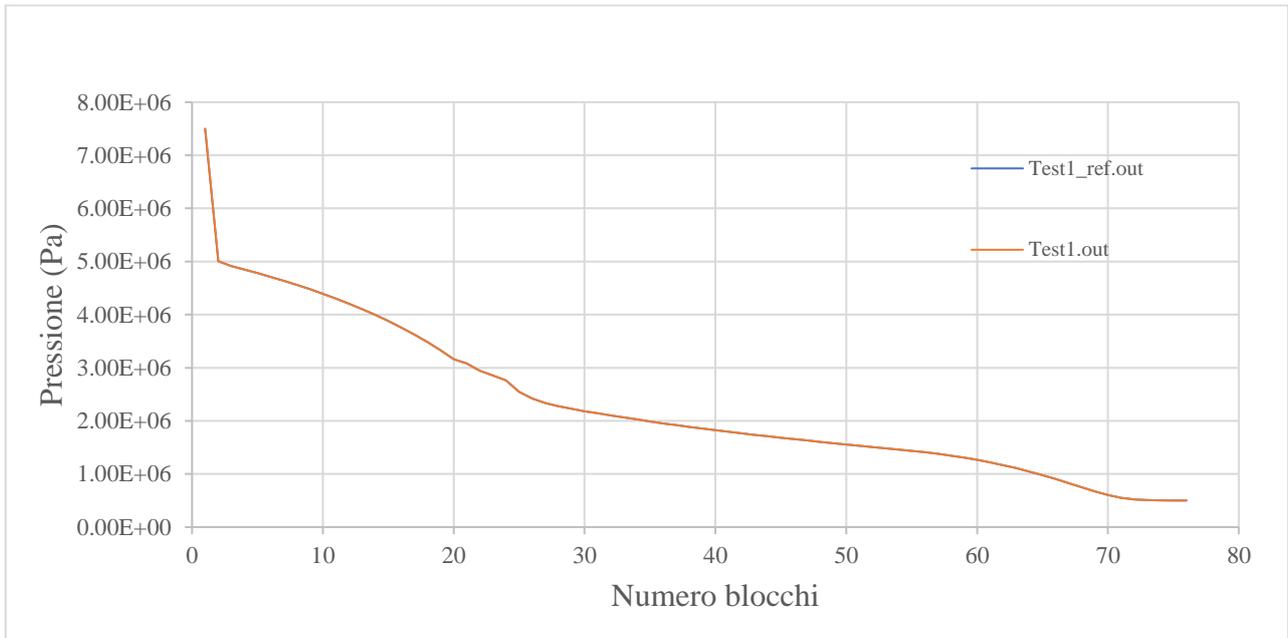


Figura 7.5- Confronto tra i risultati a 30 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con Test1.inp ed eseguibile modificato con Test1.inp. Le curve si sovrappongono esattamente.

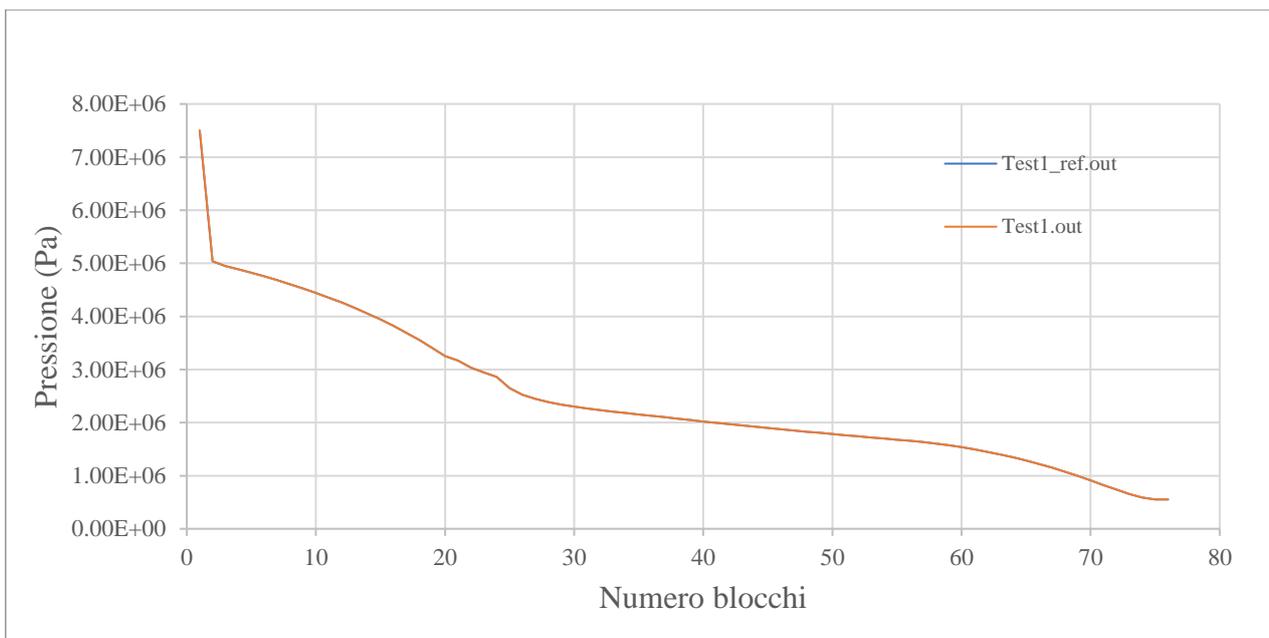


Figura 7.6- Confronto tra i risultati a 90 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con Test1.inp e l'eseguibile modificato con Test1.inp. Le curve si sovrappongono esattamente.

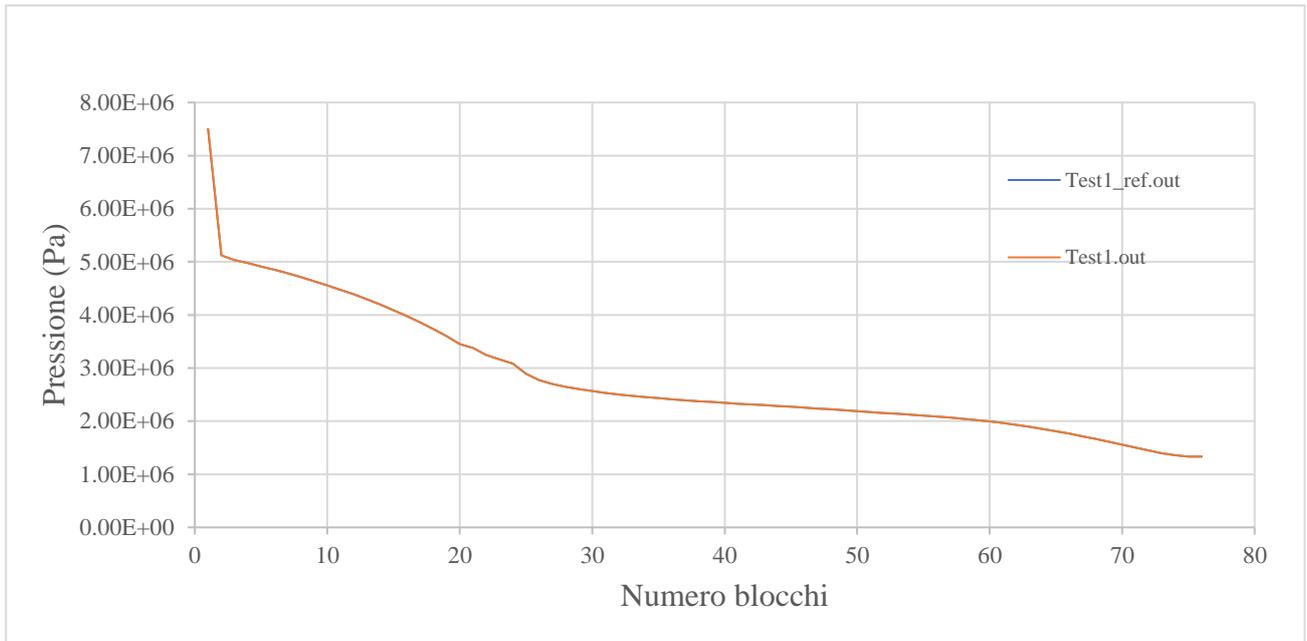


Figura 7.7- Confronto tra i risultati a 365 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con Test1.inp e l'eseguibile modificato con Test1.inp. Le curve si sovrappongono esattamente.

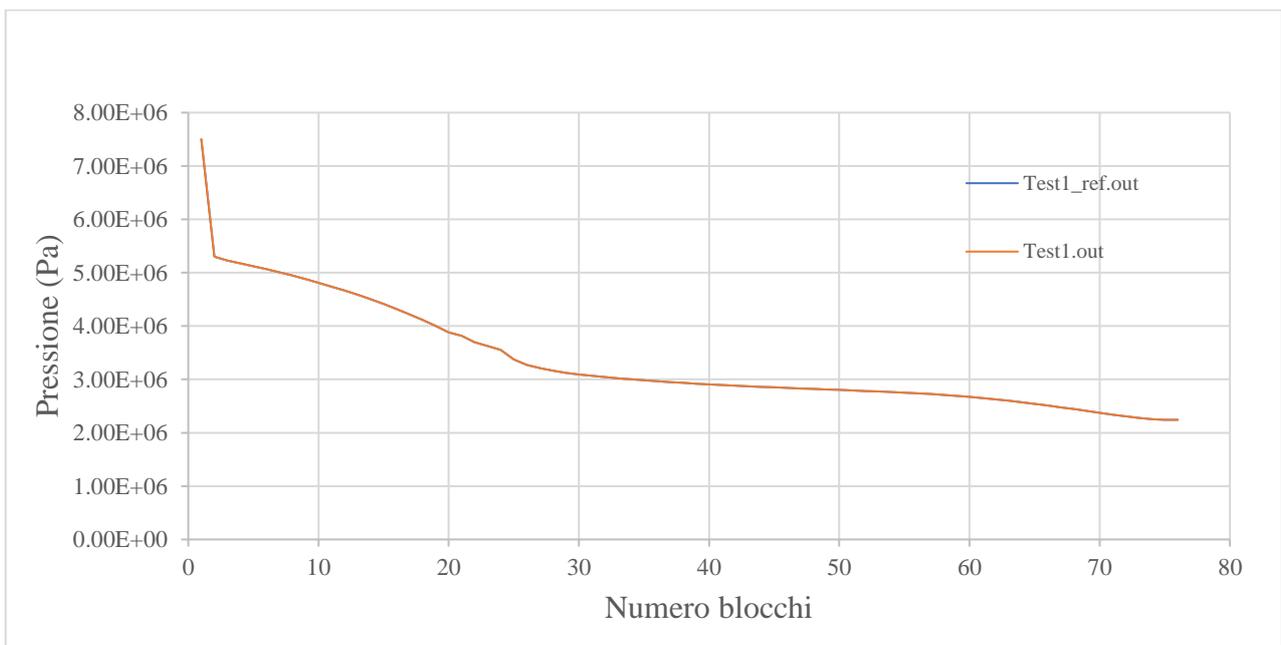


Figura 7.8- Confronto tra i risultati a 730 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con Test1.inp e l'eseguibile modificato con Test1.inp. Le curve si sovrappongono esattamente.

Vengono riportati nella tabella 7.1 i valori: della pressione (P_o) per ogni blocco riferiti al caso originale, della pressione (P_s) per ogni blocco che viene calcolata con le modifiche apportate al codice (con input originale), ed infine anche la differenza tra queste due grandezze. Tali valori sono riferiti all'ultimo step di simulazione, ovvero a 730 giorni.

Tabella 7.1-Valori della pressione nei blocchi della griglia relativi al caso originale e al caso con la modifica.

Valori della pressione (Pa)		Numero blocco	Δ (Pa)= Po-Ps	Valori della pressione (Pa)		Numero blocco	Δ (Pa)= Po-Ps
Caso originale (Po)	Caso con scaling (Ps)			Caso originale (Po)	Caso con scaling (Ps)		
7500000	7500000	1	0	2920590	2920590	39	0
5300600	5300600	2	0	2907440	2907440	40	0
5225710	5225710	3	0	2894940	2894940	41	0
5174500	5174500	4	0	2883040	2883040	42	0
5121290	5121290	5	0	2871680	2871680	43	0
5065430	5065430	6	0	2860800	2860800	44	0
5006750	5006750	7	0	2850370	2850370	45	0
4945120	4945120	8	0	2840280	2840280	46	0
4880320	4880320	9	0	2830490	2830490	47	0
4812170	4812170	10	0	2820980	2820980	48	0
4740460	4740460	11	0	2811740	2811740	49	0
4664900	4664900	12	0	2802400	2802400	50	0
4585320	4585320	13	0	2792810	2792810	51	0
4501360	4501360	14	0	2782830	2782830	52	0
4412670	4412670	15	0	2772410	2772410	53	0
4318920	4318920	16	0	2761570	2761570	54	0
4219670	4219670	17	0	2750430	2750430	55	0
4114430	4114430	18	0	2738230	2738230	56	0
4002640	4002640	19	0	2724160	2724160	57	0
3883560	3883560	20	0	2708170	2708170	58	0
3815460	3815460	21	0	2690240	2690240	59	0
3696630	3696630	22	0	2670340	2670340	60	0
3622440	3622440	23	0	2648430	2648430	61	0
3550670	3550670	24	0	2624520	2624520	62	0
3375770	3375770	25	0	2598620	2598620	63	0
3273250	3273250	26	0	2570800	2570800	64	0
3209130	3209130	27	0	2541130	2541130	65	0
3161900	3161900	28	0	2509790	2509790	66	0
3124210	3124210	29	0	2476970	2476970	67	0
3092650	3092650	30	0	2443010	2443010	68	0
3065370	3065370	31	0	2408350	2408350	69	0
3041270	3041270	32	0	2373530	2373530	70	0
3019600	3019600	33	0	2339440	2339440	71	0
2999880	2999880	34	0	2307240	2307240	72	0
2981740	2981740	35	0	2278600	2278600	73	0
2964920	2964920	36	0	2255820	2255820	74	0
2949220	2949220	37	0	2242200	2242200	75	0
2934480	2934480	38	0	2242200	2242200	76	0

La verifica del nuovo software, per quanto ancora non esaustiva, ha avuto esito positivo, difatti i risultati ottenuti dalla simulazione sono, come atteso, identici a quelli ottenuti dalla versione di T2Well pre-modifiche. Ciò evidenzia che le modifiche che sono state apportate al codice non hanno

variato il normale utilizzo del simulatore. La seconda verifica è condotta in parallelo con la validazione del software. Ovvero, sono stati inseriti i valori di input che si riferiscono alla tensione interfacciale per i sistemi GAS-LIQUIDO e GAS-ACQUOSE. Le fasi che compongono la simulazione sono le stesse che sono state descritte precedentemente.

Di seguito, sono riportati i confronti fra i risultati ottenuti dalla simulazione con il codice modificato e con l'input modificato con i fattori per lo scaling, salvati nel file di output denominato Test1_scaling.out, e quelli ottenuti dal codice originale (con input originale) salvati in un file di output denominato Test1_ref.out. Come nel caso precedente è stata graficata l'evoluzione della pressione per ogni blocco, che costituisce il modello pozzo-reservoir riferiti a quattro determinati step temporali di simulazione: 30 giorni 90 giorni 365 giorni 730 giorni (vedi Figura 7.10, 7.11, 7.12 e 7.13).

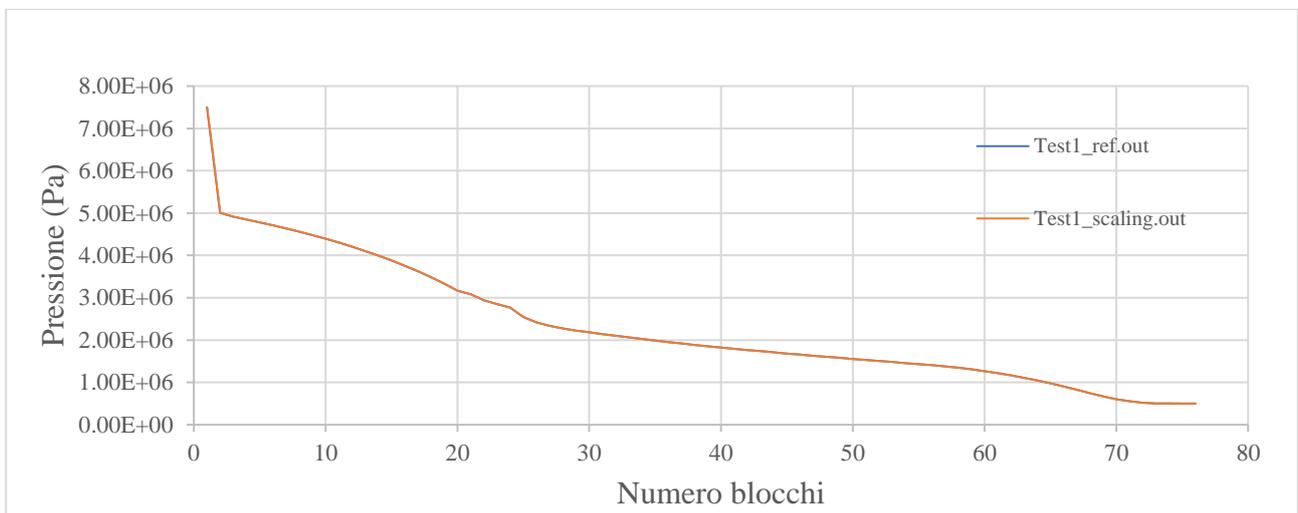


Figura 7.10- Confronto tra i risultati a 30 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con input originale e l'eseguibile modificato con input modificato per lo scaling.

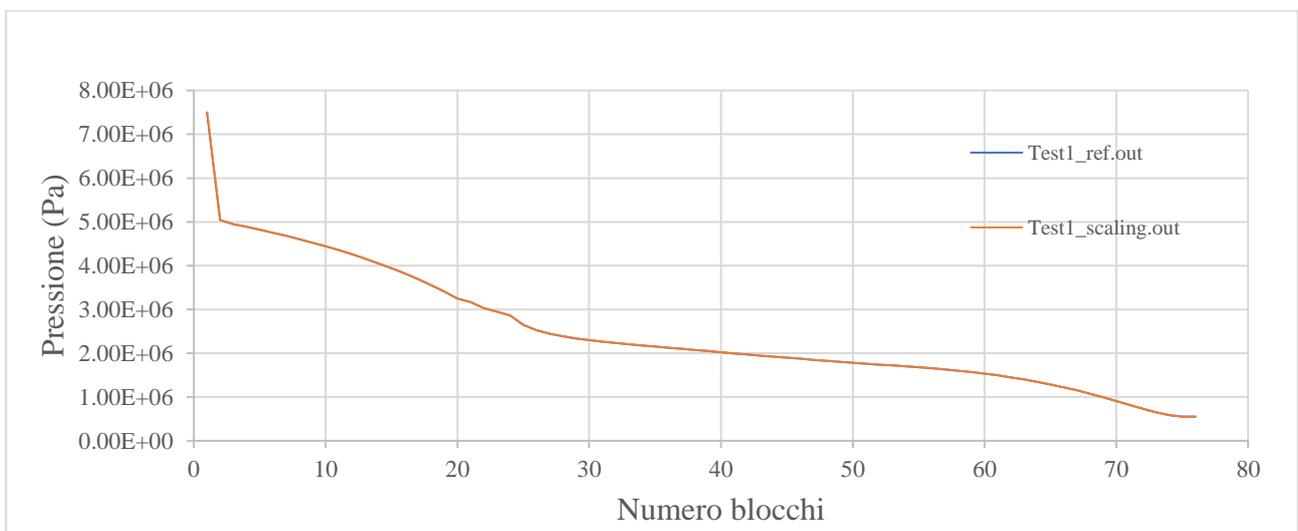


Figura 7.11- Confronto tra i risultati a 90 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con input originale e l'eseguibile modificato con input modificato per lo scaling.

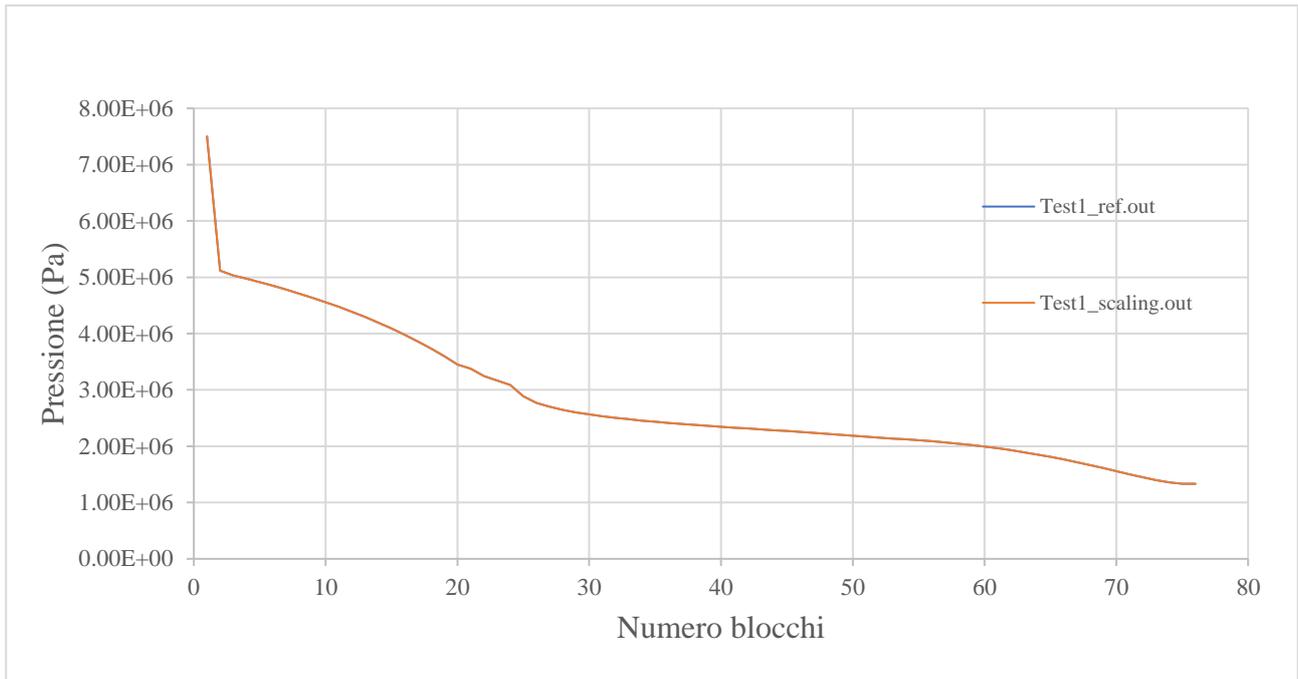


Figura 7.12- Confronto tra i risultati a 365 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con input originale e l'eseguibile modificato con input modificato per lo scaling.

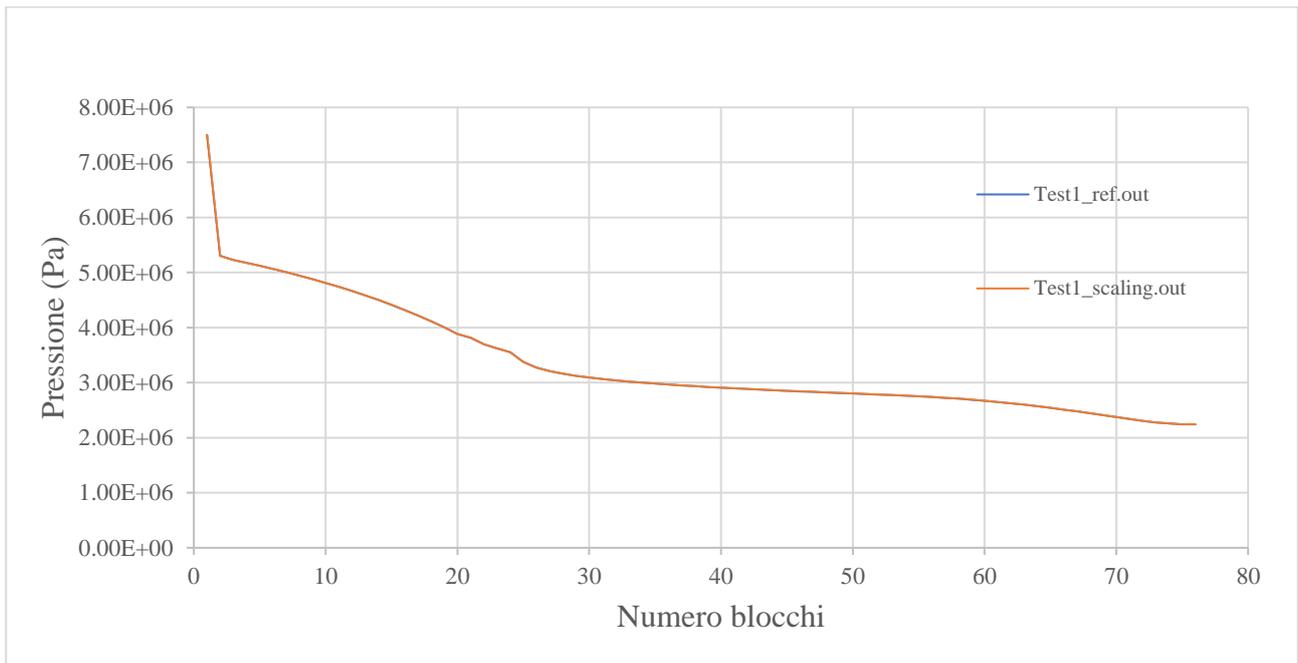


Figura 7.13- Confronto tra i risultati a 730 giorni delle simulazioni che impiegano l'eseguibile originale con input originale e l'eseguibile modificato con input modificato per lo scaling.

Vengono riportati nella tabella 7.2 i valori: della pressione (P_o) per ogni blocco riferiti al caso originale, della pressione (P_s) per ogni blocco che viene calcolata con le modifiche apportate al codice (con input modificato), ed infine anche la differenza tra queste due grandezze. Tali valori sono riferiti all'ultimo step di simulazione, ovvero a 730 giorni.

Tabella 7.2-Valori della pressione nei blocchi della griglia relativi al caso originale e al caso con la modifica.

Valori della pressione (Pa)		Numero blocco	$\Delta = P_o - P_s$	Valori della pressione (Pa)		Numero blocco	$\Delta = P_o - P_s$
Caso originale (Po)	Caso con scaling (Ps)			Caso originale (Po)	Caso con scaling (Ps)		
7500000	7500000	1	0	2920590	2922060	39	-1470
5300600	5301510	2	-910	2907440	2908920	40	-1480
5225710	5226620	3	-910	2894940	2896440	41	-1500
5174500	5175430	4	-930	2883040	2884540	42	-1500
5121290	5122230	5	-940	2871680	2873190	43	-1510
5065430	5066380	6	-950	2860800	2862320	44	-1520
5006750	5007710	7	-960	2850370	2851890	45	-1520
4945120	4946090	8	-970	2840280	2841800	46	-1520
4880320	4881300	9	-980	2830490	2831890	47	-1400
4812170	4813160	10	-990	2820980	2822170	48	-1190
4740460	4741470	11	-1010	2811740	2812620	49	-880
4664900	4665920	12	-1020	2802400	2803120	50	-720
4585320	4586350	13	-1030	2792810	2793460	51	-650
4501360	4502410	14	-1050	2782830	2783450	52	-620
4412670	4413730	15	-1060	2772410	2773010	53	-600
4318920	4319990	16	-1070	2761570	2762160	54	-590
4219670	4220770	17	-1100	2750430	2751000	55	-570
4114430	4115550	18	-1120	2738230	2738790	56	-560
4002640	4003780	19	-1140	2724160	2724700	57	-540
3883560	3884720	20	-1160	2708170	2708690	58	-520
3815460	3816630	21	-1170	2690240	2690740	59	-500
3696630	3697830	22	-1200	2670340	2670810	60	-470
3622440	3623660	23	-1220	2648430	2648890	61	-460
3550670	3551910	24	-1240	2624520	2624950	62	-430
3375770	3377060	25	-1290	2598620	2599030	63	-410
3273250	3274570	26	-1320	2570800	2571170	64	-370
3209130	3210480	27	-1350	2541130	2541480	65	-350
3161900	3163260	28	-1360	2509790	2510110	66	-320
3124210	3125580	29	-1370	2476970	2477260	67	-290
3092650	3094030	30	-1380	2443010	2443270	68	-260
3065370	3066770	31	-1400	2408350	2408560	69	-210
3041270	3042670	32	-1400	2373530	2373700	70	-170
3019600	3021010	33	-1410	2339440	2339580	71	-140
2999880	3001300	34	-1420	2307240	2307330	72	-90
2981740	2983170	35	-1430	2278600	2278650	73	-50
2964920	2966360	36	-1440	2255820	2255840	74	-20
2949220	2950670	37	-1450	2242200	2242200	75	0
2934480	2935940	38	-1460	2242200	2242200	76	0

Come si può notare dai grafici riportati Figura 7.10, 7.11, 7.12 e 7.13 non è possibile apprezzare la differenza tra le soluzioni, perché le differenze sono minime rispetto alla scala impiegata. Ma da come si può vedere nella tabella 7.2, tale differenza c'è ed è mediamente dell'ordine di 10^3 pascal. Quindi,

anche questa seconda attività di verifica del software ha avuto esito positivo, perché è stato dimostrato che inserendo nell'input σ_{gl_lab} e σ_{ga_lab} è possibile variare il comportamento del simulatore pur rimanendo stabile e senza mostrare comportamenti anomali.

Per quanto riguarda la validazione del software è stato messo a punto un input, che ora è in fase di sviluppo, chiamato Test2.inp. Data la natura estremamente complessa delle attività di validazione, che comportano anche una profonda analisi termo-fluidodinamica dei risultati, essa richiederà ancora parecchio lavoro per il futuro. Di seguito, vengono descritti ugualmente i risultati preliminari delle simulazioni orientate alla validazione del nuovo codice.

L'input Test2.inp è stato fornito dal gruppo di geotermia del DICAM, e descrive l'iniezione di CO₂ tramite un pozzo in un serbatoio geotermico contenente un acquifero salino. Di seguito, viene riportato in Figura 7.14 il modello concettuale che descrive il sistema, ed in tabella 7.3 vengono definite le caratteristiche del modello concettuale e i valori dei suoi principali parametri.

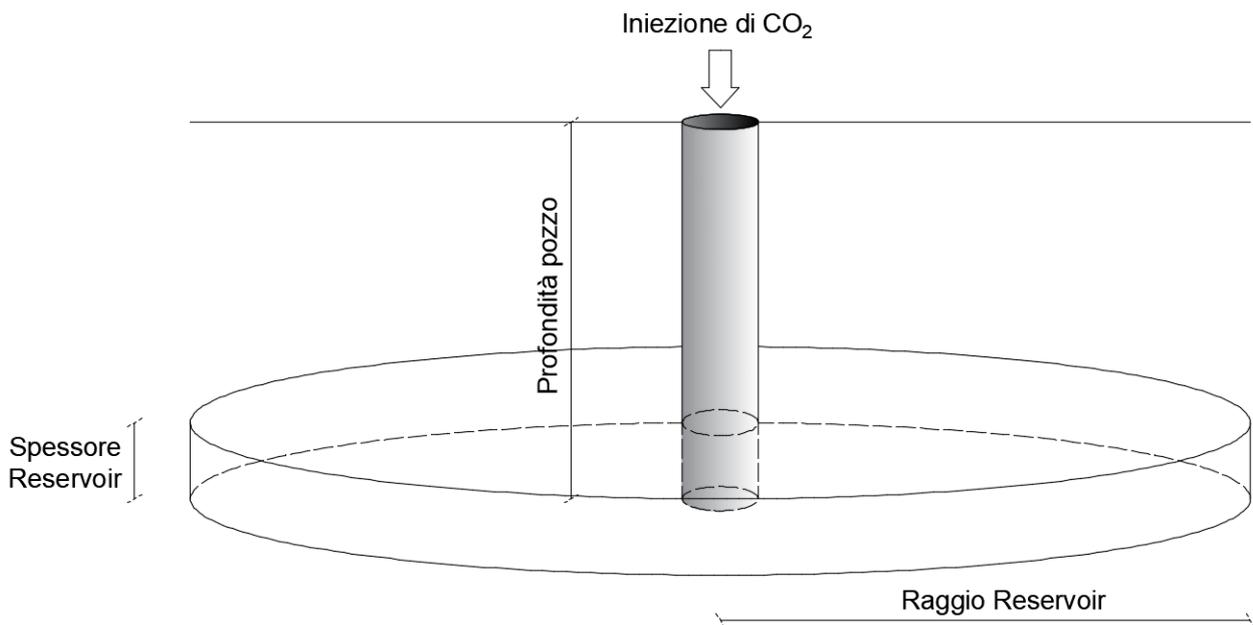


Figura 7.14-Modello concettuale del sistema composto da pozzo – reservoir del file Test2.inp.

Tabella 7.3- Caratteristiche principali del sistema composto pozzo-reservoir.

Parametri	Valori	Unità di misura
Altezza pozzo	3772	m
Diametro pozzo	3	m
Spessore del serbatoio	20	m
Raggio del serbatoio	2000	m
Numero dei blocchi che compongono il modello	203	
Numero di blocchi che compongono il pozzo	84	
Pressione iniziale del serbatoio	129	bar
Temperatura iniziale di serbatoio	71	°C
Porosità	0.32	
Permeabilità assiale	kx 4.0E-13 ky 4.0E-13 kz 4.0E-14	m ²
Densità della grana della roccia	2690	Kg m ⁻³
Conduttività termica	2.5	W m ⁻¹ °C ⁻¹
Calore specifico	920	J kg ⁻¹ °C ⁻¹
Comprimibilità dei pori	4.50E-10	Pa ⁻¹
Saturazione brine iniziale / residua	0.2	
Salinità della brine	93.84	ppm
Pressione capillare	Van Genuchten function: $\lambda = 0.3$ $S_{lr} = 0.0$ $1/P_0 = 1.105E-4$ (Pa ⁻¹) $P_{max} = 1.0E7$ (Pa) $S_{ls} = 0.999$	
Permeabilità relativa	Parker $S_{ar} = 0.2$ $S_{lr} = 0.05$ $S_{gr} = 0.05$ $n = 3$	

Per questa analisi, oltre a confrontare le simulazioni come fatto in precedenza, è stato sfruttato un eseguibile di T2Well-ECO2M pre-modifiche ottenuto con un altro compilatore Fortran (Intel) che è stato utilizzato come riferimento. Quindi, si avranno tre diversi tipi di output:

- Test2.out, ottenuto con l'eseguibile modificato ma con input senza parametri di scaling inseriti;
- Test2_scaling.out, ottenuto con l'eseguibile modificato e input modificato dall'aggiunta dei parametri di scaling;
- Test2_ref.out, eseguibile pre-modifiche ottenuto con un altro compilatore che usa l'input originale.

Anche in questo caso è stata graficata l'evoluzione della pressione per ogni blocco, che costituisce il modello pozzo-reservoir riferiti all'ultimo step per tutte le tre simulazioni.

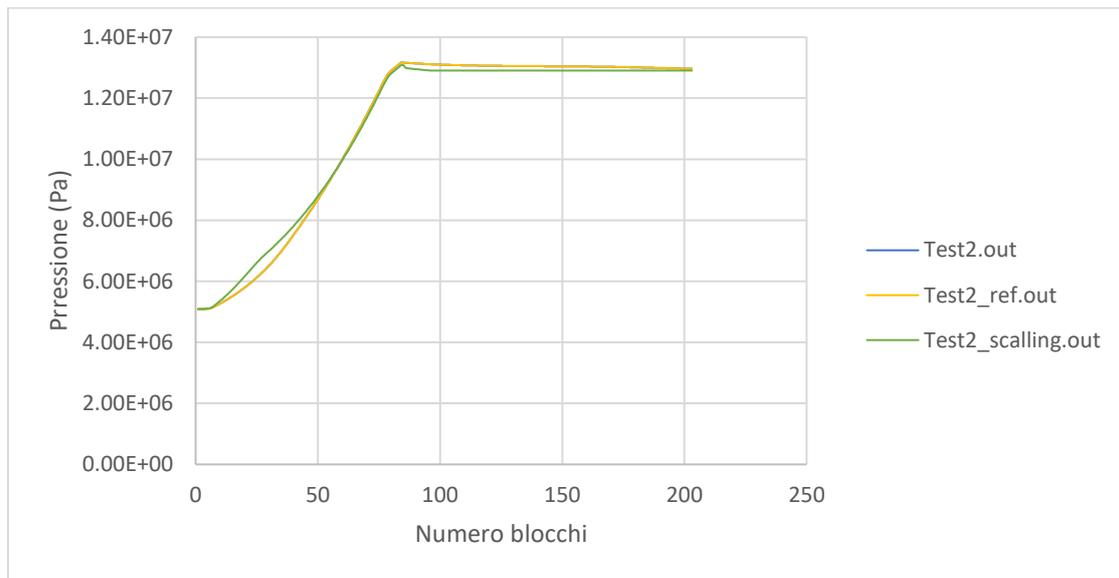


Figura 7.15-confronto tra gli output delle tre simulazioni eseguite col modello Test2.inp.

Come si può vedere in Figura 7.15, l'andamento di Test2.out e di Test2_ref.out coincidono, quindi il test nuovamente ha un esito positivo perché dimostra che nel nuovo codice, se non è in funzione lo scaling, non sono stati introdotti degli errori che altererebbero risultati ottenuti da simulazioni già verificate nel passato. Inoltre, sempre in Figura 7.15 è evidente che l'andamento tra Test2_ref.out e Test2_scaling.out è molto simile. Tale comportamento dimostra che le modifiche realizzate nel codice hanno variato le modalità di calcolo durante la simulazione. Quindi, si ritiene il software verificato e in parte validato. Ma sarà necessario condurre ulteriori simulazioni che comprendano la versione ultimata di Test2.inp e che considerino anche altri casi studio per capire se soddisfa appieno l'uso previsto.

Conclusioni

In questo elaborato di Tesi sono riportate le attività svolte dallo scrivente inerenti alle modifiche del codice sorgente del simulatore multicomponente, multifase non isoterma, accoppiato pozzo-serbatoio T2Well-ECO2M. In sintesi, tali modifiche sono consistite nell'includere nel calcolo della pressione capillare la dipendenza dalla temperatura e dallo stato delle fasi, per ottenere dalle simulazioni risultati più congruenti con la naturale evoluzione in serbatoio dei fluidi non isoterma. Queste modifiche sono di estrema importanza, poiché estendono le potenzialità di uno dei simulatori più impiegati attualmente a livello globale, rendendolo più efficace anche nelle applicazioni di stoccaggio della CO₂ in acquiferi salini.

Il codice così modificato è stato verificato eseguendo delle simulazioni su un caso studio di cui si dispone di risultati ottenuti con un codice di T2Well-ECO2M pre-modifiche, mostrando un comportamento privo di anomalie e stabile.

È stato anche messo a punto un caso studio più sofisticato di quello usato per la verifica, adattando un modello concettuale esistente preso il gruppo geotermico del DICAM, che è stato utilizzato per le simulazioni orientate all'attività di validazione del codice. Essendo questa attività strettamente legata anche ad una profonda comprensione fluido-termo-dinamica e petrofisica sia dell'input che del conseguente output della simulazione, al momento la validazione non può dirsi completamente terminata. Quindi, saranno necessari ulteriori studi più approfonditi per capire se il nuovo codice di T2Well-ECO2M soddisfa l'uso per cui è stato pensato.

Tuttavia, i preliminari risultati della validazione ad oggi completata sono molto promettenti, mostrando che le modifiche apportate al codice soddisfano pienamente le aspettative.

Bibliografia e sitografia

- [1] https://it.wikipedia.org/wiki/Figura_della_Terra#:~:text=Uno%20sferoide%20oblato%2C%20o%20ellissoide,%C3%A8%20chiamato%20ellissoide%20di%20riferimento, consultato a Gennaio 2021.
- [2] Doglioni C., *Interno della Terra*, 2007.
- [3] https://it.wikipedia.org/wiki/Struttura_interna_della_Terra, consultato a Gennaio 2021
- [4] Unione Geotermica Italiana, *La Geotermia Ieri, Oggi, Domani*. Numero speciale del Notiziario UGI, Novembre 2007.
- [5] Chierici G.L., *Principi di ingegneria dei giacimenti petroliferi*. Capitolo: Rocce Serbatoio ENI, 2004.
- [6] Bortolotti V., *Simulazione numerica di bacini serbatoio*, dispense del corso MGFS, Unibo, marzo 2019.
- [7] Reverberi A., *Accoppiamento esterno del simulatore per sistemi geotermici ad alta entalpia iTOUGH2 con un simulatore di pozzo*. Tesi magistrale, Alma Mater Studiorum-University of Bologna, 2010.
- [8] Pruess K., Oldenburg C., Moridis G., Earth Sciences Division, *TOUGH2 User's Guide Version 2.0*, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, 1999.
- [9] Pan L., Oldenburg C., Wu Y. and Pruess K., Earth Sciences Division, *Twell/ECO2N Version 1.0: Multiphase and Non-Isothermal Model for Coupled Wellbore-Reservoir Flow of Carbon Dioxide and Variable Salinity Water*, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720, 2011.
- [10] <https://code-blocks.it.uptodown.com/windows>, Settembre 2020.
- [11] Pruess K., Earth Sciences Division, *ECO2M: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO2, Including Super- and Sub-Critical Conditions, and Phase Change Between Liquid and Gaseous CO2*, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, CA 94720, 2013.
- [12] Vasini E.M., *Numerical modelling and simulation optimization of geothermal reservoirs using the TOUGH2 family of codes*, Tesi magistrale, Alma Mater Studiorum-University of Bologna, 2016.
- [13] Battistelli A., Swenson D., Alcott A., *Improved PetraSim-TOUGH2 Capabilities for the Simulation of Geothermal Reservoirs*. 42nd Stanford Geothermal Workshop, February 13-15, 2017.
- [14] <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, consultato a Dicembre 2020.
- [15] Lemmon E. W., Huber M. L., McLinden M. O., NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties – REFPROP Version 8.0, April, 2007.
- [16] Battistelli A., Marcolin M., *TMGAS: A new TOUGH2 EOS module for the numerical simulation of gas mixtures injection in geological structures*, Dicembre 2008.
- [17] Chalbaud C., Robin M., Lombard J.-M., Bertin H., Egermann P., *Brine/CO2 Interfacial Properties and Effects on CO2 Storage in Deep Saline Aquifers*, 2010.
- [18] https://it.qaz.wiki/wiki/Software_verification_and_validation, consultato a Febbraio 2021.

Appendice A

Modifiche eseguite al codice T2Well-ECO2M

Nel seguito sono riportati gli stralci del codice sorgente con le modifiche apportate.

Nuova funzione denominata *ST_CO2LG* per calcolare la tensione interfacciale per il sistema costituito da CO₂ liquida e CO₂ gas (trattato nel sottoparagrafo 6.1.1.1).

```
C.....Leo.Amb. 23/11/2020
C.....NEW function for calculating the interfacial tension CO2 liq - gas
REAL FUNCTION ST_CO2LG(T)
  real::T
  save ICALL
  data icall/0/
  IF(icall.LE.10000) ICALL=ICALL+1
  IF(ICALL.EQ.1) WRITE(11,899)
899 FORMAT(6X,'ST_CO2LG 1.0      25 March      2021',6X,
X 'INTERFACIAL TENSION OF pure CO2 along the saturation',
& 'line')
C      T=temperature °C
C      Tx=temperature co2 °C (-55°C ; +31.04°C)
C      STCO2=ift for co2, liq - co2, gas N/m
C      when TX=30.978°C the stco2=0. N/m
  IF (T.LE.-55.) THEN
    ST_CO2LG=0.01677 !N/m
  ELSEIF(T.GE.31.04) THEN
    ST_CO2LG=0.
  ELSE
    T2=T*T
    ST_CO2LG=8.5460*1.E-11*T2*T2 +9.8873*1.E-9*T2*T
& +9.1053*1.E-7*T2 -1.8849*1.E-4*T +4.5305*1.E-3
    IF(ST_CO2LG .LT.0.) ST_CO2LG=0.
  ENDIF
END FUNCTION ST_CO2LG
```

Nuova Subroutine denominata *ST_BRI_CO2* per calcolare la tensione interfacciale per il sistema costituito da una fase ricca di CO₂ e una fase costituita da Brine(trattato nel sottoparagrafo 6.1.1.2).

```
C.....Leo.Amb. 25/11/2020
C-----NEW subroutine for calculating the interfacial tension of CO2 - brine
SUBROUTINE ST_Bri_CO2 (T,xs,drholg,SIGMA_CO2)
  save ICALL,rlamda,eta,beta,parac,wmco2,gammaw,tcritic,amsalt
  data icall/0/
  data rlamda,eta,beta/1.2550,4.7180,1.0243/
  data parac,wmco2,gammaw,tcritic/82.,44.01,26.,304.12/
  data amsalt/58.448E-3/ ! kg/mol
  IF(icall.le.10000) ICALL=ICALL+1
  IF(ICALL.EQ.1) WRITE(11,899)
c 899 FORMAT(6X,'IFT_CO2 1.0      25 March      2011',6X,
899 FORMAT(6X,'ST_Bri_CO2 1.0      25 March      2011',6X,
X' INTERFACIAL TENSION OF CO2-BRINE MIXTURES AS A',
&' FUNCTION OF SALINITY, TEMPERATURE AND DENSITY')
c      Chalbaud et al. (2010). Regression on experimental data:
c      P = 45 - 225 bar
c      T = 27 - 100°C
c      xNaCl = 5,000 - 150,000 ppm
c      amsalt=58.448 ! g/mol
  TR=(T+273.15)/TCRITIC
  Drho=Drholg*1.e-3
  smol=XS/(amsalt)/(1.-XS)
  sigma=gammaw+rlamda*smol
  sigma=sigma+(parac*drho/wmco2)**eta*(TR**beta)
  sigma_CO2=sigma*1.e-3
  RETURN
END
```

Modifiche realizzate nelle diverse sezioni della subroutine EOS (trattate nel sottoparagrafo 6.1.2).

1) Sezione numero uno, stato delle fasi AQUEOUS.

Le saturazioni, le CALL PCAP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un *if* per poter essere considerate solo se CP(7, NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```
(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  SLA = ZERO
  CALL PCAP(SLA,0.,TX,PC,pco,NMAT)
ENDIF
```

b)

```
!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  CALL PCAP(SLA,0.,TX,PC,PCO,NMAT)
ENDIF
```

c)

```
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2+6) = PC
ENDIF
```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling.

```
C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
C-----end of the Aqueous section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
      IPH_index= INDICAT(N)
      D_AQ      = DB
      D_LIQUID= DLI
      D_GAS     = DGA
      CALL PCAP(1.E0,0.,TX,PC,PCO,NMAT)
      PAR(NLK2+6)=PC
      ENDIF
!-----End modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
```

2) Sezione numero due, stato delle fasi LIQUID.

Le saturazioni, le CALL PCAP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un *if* per poter essere considerate solo se CP(7, NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  SLA = ZERO
  CALL PCAP(SLA,0.,TX,PC,pco,NMAT)
ENDIF
```

b)

```
!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2+6) = PC
ENDIF
```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling

```
C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020
C-----end of the Liquid section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
        IPH_index= INDICAT(N)
        D_AQ      = DB0
        D_LIQUID= DCO2
        D_GAS     = DGGAS
        SLA = ZERO
        CALL PCAP(SLA,0.,TX,PC,PCO,NMAT)
        PAR(NLK2+6)=PC
      ENDIF
C-----End modification
```

3) Sezione numero tre, stato delle fasi GAS.

Le saturazioni, le CALL PCAP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un *if* per poter essere considerate solo se CP(7, NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```
!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  SLA=ZERO ! (Leo.Amb.)
  CALL PCAP(SLA,1.,TX,PC,pco,NMAT) ! (Leo.Amb.)
ENDIF
```

b)

```
IF (K.NE.1) then
  !(!LA)
  IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
    CALL PCAP(SLA,1.,TX,PC,PCO,NMAT) ! (Leo.Amb.)
  ENDIF
  CALL NCG(TX,px,PSC,dco2,vco2,hco2,INDIN,N)
ENDIF
```

c)

```
!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2+6) = PC
ENDIF
```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling.

```
C-----New modification (Leo.Amb. 3/12/2020)
C-----end of the Gas section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
        IPH_index= INDICAT(N)
        D_AQ      = DB_0
        D_LIQUID= DGGAS
        D_GAS     = DCO2
        SLA=ZERO
        CALL PCAP(SLA,1.,TX,PC,PCO,NMAT)
        PAR(NLK2+6) = PC
      ENDIF
c-----End modification
```

4) Sezione numero quattro, stato delle fasi AQUEOUS – LIQUID.

Le saturazioni, le CALL PCAP, la CALL RELP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un *if* per poter essere considerate solo se CP(7, NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```
!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  S1 = SAQ/(1.-SS) !(Leo.Amb)
  S2 = 0.!(Leo.Amb)
  CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT)!(Leo.Amb.)
  CALL RELP(S1,S2,REPW,REPG,REPO,NMAT)
ENDIF
```

b)

```
!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2+6) = PC
ENDIF
```

c)

```
!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2L+6) = PCO
ENDIF
```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling.

```

C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
C-----end of the Aqueous-Liquid section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
        IPH_index= INDICAT(N)
        D_AQ      = DB
        D_LIQUID= DGAS
        D_GAS     = DGGAS
        S1 = SAQ/(1.-SS)
        S2 = 0.
        CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT)
        CALL RELP(S1,S2,REPW,REPG,REPO,NMAT)
        PAR(NLK2+6) = PC
        PAR(NLK2L+6) = PCO
      ENDIF
c-----End modification (Leo. Amb. 3/12/2020)

```

5) Sezione numero cinque, stato delle fasi AQUEOUS – GAS.

Le saturazioni, le CALL PCAP, la CALL RELP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un *if* per poter essere considerate solo se CP(7, NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```

!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  S1 = SAQ/(1.-SS)  ! (Leo. Amb.)
  S2 = SX/(1.-SS)  ! (Leo. Amb.)
  CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT) ! (Leo. Amb.)
  CALL RELP(S1,S2,REPW,REPS,REPO,NMAT)
ENDIF

```

b)

```

!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2+6)=PC
ENDIF

```

c)

```

!(!LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2L+6) = PCO
ENDIF

```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling.

```

C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
C-----end of the Aqueous-Gas section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
        IPH_index= INDICAT(N)
        D_AQ      = DB
        D_LIQUID= DGGAS
        D_GAS     = DGAS
        S1 = SAQ/(1.-SS)
        S2 = SX/(1.-SS)
        CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT)
        CALL RELP(S1,S2,REPW,REPS,REPO,NMAT)
        PAR(NLK2+6) = PC
        PAR(NLK2L+6) = PCO
      ENDIF
c-----End modification (Leo. Amb. 3/12/2020)

```

6) Sezione numero sei, stato delle fasi LIQUID- GAS.

Le saturazioni, le CALL PCAP, la CALL RELP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un *if* per poter essere considerate solo se CP(7, NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```

!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  CALL PCAP(SLA,S_G,TX,PC,PCO,NMAT) !(Leo.Amb.)
ENDIF

```

b)

```

!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  S1 = zero !0.      !(Leo.Amb)
  S2 = S_G !SGG/(1.-SS) !(Leo.Amb)
  CALL RELP(S1,S2,REPW,REPS,REPO,NMAT)
  CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT) !(Leo.Amb.)
ENDIF

```

c)

```

!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2+6) = PC
ENDIF

```

d)

```

!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2L+6) = PCO
ENDIF

```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling.

```

C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
C-----end of the Liquid-Gas section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
        IPH_index= INDICAT(N)
        D_AQ      = DB
        D_LIQUID= DGGAS
        D_GAS     = DGAS
        S1 = SAQ/(1.-SS)
        S2 = SX/(1.-SS)
        CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT)
        CALL RELP(S1,S2,REPW,REPS,REPO,NMAT)
        PAR(NLK2+6) = PC
        PAR(NLK2L+6) = PCO
      ENDIF
c-----End modification (Leo. Amb. 3/12/2020)

```

7) Sezione numero sette, stato delle fasi THREE-PHASE.

Le saturazioni, le CALL PCAP, la CALL RELP e le assegnazioni relative alla locazione 6 del vettore PAR (per le assegnazioni che non siano = 0) vengono inserite in un if per poter essere considerate solo se CP(7,NMAT) è minore o uguale a zero. Inoltre, alla fine della sezione vengono inserite delle nuove righe di codice per lo scaling.

a)

```

!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  S1 = SAQ/(1.-SS)!(Leo. Amb)
  S2 = SGG/(1.-SS)!(Leo. Amb)
  CALL RELP(S1,S2,REPW,REPS,REPO,NMAT)
IF (N==57 .and. k==1)THEN
  WRITE(*,*)"debug:SA, SG, ka, kg, ko=", S1, S2, REPW, REPS, REPO
ENDIF
  CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT) !(Leo. Amb.)
ENDIF

```

b)

```

-
!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2L+6) = PCO
ENDIF

```

c)

```

!(LA)
IF ((CP(7,NMAT).LE.0.)) THEN
  PAR(NLK2L+6) = PCO
ENDIF

```

Righe di codice che sono state introdotte nella parte finale della sezione per eseguire, se attivato dall'input, lo scaling.

```

C-----New modification (Leo. Amb. 3/12/2020)
C-----end of the three-phase section
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
        PH_index= INDICAT(N)
        D_AQ      = DB
        D_LIQUID= D_LIQ
        D_GAS     = DGG
        S1 = SAQ/(1.-SS)
        S2 = SGG/(1.-SS)
        CALL PCAP(S1,S2,TX,PC,PCO,NMAT)
        CALL RELP(S1,S2,REPW,REPS,REPO,NMAT)
        PAR(NLK2+6) = PC
        PAR(NLK2L+6) = PCO
      ENDIF
C-----End modification (Leo. Amb. 3/12/2020)

```

Modifiche per il passaggio delle variabili tra le Subroutine EOS e PCAP (trattato nel sottoparagrafo 6.1.3).

```

C      Common with density for the different phases
COMMON/PHASE_DENSITY/D_AQ, D_LIQUID, D_GAS,XS
C      Common with parameter indicat (n)
COMMON/PHASE_INDEX/IPH_index

```

Modifiche nella subroutine PCAP per lo scaling della pressione capillare (trattato nel sottoparagrafo 6.1.4):

-correlazione di Van Genuchten, VG

```

C----- CAPILLARY FUNCTION OF VAN GENUCHTEN, SOIL SCI. SOC. AM. J. 44,
C      PP.892-898, 1980.
      PCO=0.0 !assume no capillary between liq CO2 and gas CO2
      IF(SL<1.0E0)GO TO 160
      PC=0.0E0
      RETURN
160    SLX=SL
      IF(SLX.GE.CP(5,NMAT)) GOTO 161
      IF(CP(4,NMAT).EQ.0.0E0)SLX=MAX(SL,1.001E0*CP(2,NMAT))
      PC=-ABS(CP(4,NMAT))
      IF(SLX.GT.CP(2,NMAT))
&    PC=-1.0E0/ABS(CP(3,NMAT))*(((SL-CP(2,NMAT)))/
#    (CP(5,NMAT)-CP(2,NMAT)))
&    **(-1.0E0/CP(1,NMAT))-1.0E0)**(1.0E0-CP(1,NMAT))
      IF(CP(4,NMAT).NE.0.0E0) PC=MAX(PC,-ABS(CP(4,NMAT)))
      IF(SL.GT.0.999E0) PC=PC*(1.0E0-SL)/0.001E0
C
C----- (LA 29/12/2020)
      IF ((CP(7,NMAT).GT.0.)) THEN
C      CP(7,NMAT) ! surface tension Aq-G under laboratory conditions
        PC = PC*ST_AQ_G/CP(7,NMAT) ! capillary pressure at reservoir conditions
      ENDIF

```

-correlazione di *Parker*

```

C----- THREE PHASE CAPILLARY PRESSURE MODIFIED FROM PARKER ET AL METHOD--
C.....PCO =Pcap_G_L
C.....PCOW=Pcap_L_AQ
C.....PC =Pcap_G_AQ = PCO+PCOW
C
18 CONTINUE
19 CONTINUE
SM=CP (1,NMAT)
AN=CP (2,NMAT)
SWBAR=(SL+0.0001E0-SM)/(1.0E0-SM)!Sa marked
IF (SWBAR.GT.1.0E0) SWBAR=1.0E0
IF (SWBAR.LT.0.0E0) SWBAR=0.0E0
STBAR=(SL+0.0001E0+SO-SM)/(1.0E0-SM)!Sl marked
IF (STBAR.GT.1.0E0) STBAR=1.0E0
IF (STBAR.LT.0.0E0) STBAR=0.0E0
AMINV=1.0E0/(1.0E0-1.0E0/AN)!1/m
ANINV=1.0E0/AN !1/n
IF (ICP(NMAT).EQ.9) THEN
ALAO=CP (3,NMAT) !alfa g-l
ALOW=CP (4,NMAT) !alfa l-a
DGAO=-DW*9.806E0/ALAO !-(density aqueous*force of gravity)/alfa g-l
DGOW=-DW*9.806E0/ALOW !-(density aqueous*force of gravity)/alfa l-a
ELSE
C..... COME HERE FOR ICP=10, FOR WHICH CASE THE STRENGTH COEFFICIENTS
C ARE DIRECTLY PROVIDED AS INPUT
DGAO=-CP (3,NMAT)!Pcgl,0
DGOW=-CP (4,NMAT)!Pcla,0
ENDIF
IF (SWBAR.LT.0.1E0) GO TO 700!If Sa marked is less than 0.1, the capillary pressures are calculated as linear functions
PCOW=0.0E0 !capillary pressure liq-aq
IF (SWBAR.LT.1.0E0) PCOW=DGOW*(SWBAR**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
GO TO 710
700 PCOW1 = DGOW*(0.1E0**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
PCOW2 = DGOW*(0.101E0**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
PCOW3 = DGOW*(0.099E0**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
SLOPE = (PCOW2-PCOW3)/0.002E0
DELT = 0.1E0-SWBAR
PCOW = PCOW1-SLOPE*DELT ! Pcap_L_AQ
710 CONTINUE
IF (STBAR.LT.0.1E0) GO TO 720!If Sl marked is less than 0.1, the capillary pressures are calculated as linear functions
PCO=0.0E0!capillary pressure liq-gas
IF (STBAR.LT.1.0E0) PCO=DGAO*(STBAR**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
GO TO 730
720 PCO1 = DGAO*(0.1E0**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
PCO2 = DGAO*(0.101E0**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
PCO3 = DGAO*(0.099E0**(-AMINV)-1.0E0)**ANINV
SLOPE= (PCO2-PCO3)/0.002E0
DELT = 0.1E0-STBAR
PCO = PCO1-SLOPE*DELT ! Pcap_G_L
730 PC = PCO+PCOW ! Pcap_G_AQ = Pcap_G_L + Pcap_L_Aq
C.....above are the Pcap at lab conditions
C
C----- (LA 29/12/2020)
! PARKER modification to add PTX dependence to Pcap
C
C.....PCO =Pcap_G_L
C.....PCOW=Pcap_L_AQ
C.....PC =Pcap_G_AQ = PCO+PCOW
IF (CP (7,NMAT).GT.0.) THEN!surface tension Aq-G under laboratory conditions
PCO = PCO * ST_L_G / CP (6,NMAT)
PCOW = PCOW * ST_AQ_L / CP (7,NMAT)
PC = PCO+PCOW
ENDIF
RETURN
END

```