

Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale

Scuola di Dottorato in Ingegneria Industriale
Indirizzo: energetica
Ciclo: XXIV°
Sede amministrativa: Università degli Studi di Padova

Studio fluidodinamico del confinamento dell'anidride carbonica nel sottosuolo

Direttore della Scuola: prof. Paolo Colombo
Supervisore: prof. Alberto Mirandola

Dottorando: ing. Riccardo Bressan

Dicembre 2012

Riccardo Bressan, *Studio fluidodinamico del confinamento dell'anidride carbonica nel sottosuolo*, dicembre 2012.

Colofone

Questa tesi è composta in \LaTeX con gli stili standard; utilizza la classe `book` a doppia pagina e carattere a 11 punti. La compilazione è fatta con `pdf \LaTeX` nella distribuzione `Live \TeX` .

Una riflessione

Il signor Alberto Heintz, di Buffalo negli Stati Uniti, al bivio tra l'amore della moglie e quello d'una signorina ventenne, pensa bene di invitar l'una e l'altra a un convegno per prendere insieme con lui una decisione.

Le due donne e il signor Heintz si trovano puntuali al luogo convenuto; discutono a lungo, e alla fine si mettono d'accordo.

Decidono di darsi la morte tutti e tre.

La signora Heintz ritorna a casa; si tira una revolverata e muore. Il signor Heintz, allora, e la sua innamorata signorina ventenne, visto che con la morte della signora Heintz ogni ostacolo alla loro felice unione è rimosso, riconoscono di non aver più ragione d'uccidersi e risolvono di rimanere in vita e di sposarsi. Diversamente però risolve l'autorità giudiziaria, e li trae in arresto.

Conclusione volgarissima.

(Vedere i giornali di New York del 25 gennaio 1921, edizione del mattino.)

[Da: Luigi Pirandello, *Avvertenze sugli scrupoli della fantasia*, postille a "Il fu Mattia Pascal"]

La realtà non ha bisogno di essere
verosimile, perché è vera. La
finzione ha bisogno di essere
verosimile, perché è falsa.

Ringraziamenti

Un grande ringraziamento al prof. Alberto Mirandola, mio supervisore di tesi, per la stima umana e la fiducia che ho sempre sentito forti nei miei confronti. Un grazie per avermi proposto il dottorato a suo tempo e per avermi aiutato a uscirne quando questo stava esaurendosi.

Un grazie — ma vorrei dire un abbraccio — alla prof.sa Anna Stoppato, per la vicinanza e l'affetto che ha sempre dimostrato, e per l'opera di guida e di consiglio discreto.

Un altro grande ringraziamento al prof. Giuseppe Gambolati, che in un certo senso mi ha adottato in questi ultimi due anni. Ha mostrato pazienza e comprensione per le difficoltà, e soprattutto senso di realtà nelle decisioni.

Un ringraziamento anche al prof. Mario Putti, riferimento per tutte le questioni di idraulica e di modellazione: buona parte della tesi scaturisce dalle sue spiegazioni e dai suoi consigli.

Per finire un grazie all'ing. Nicola Castelletto, per la disponibilità e la pazienza nello spiegare i “lati oscuri” dell'idraulica, e ancor più per le chiacchierate e i consigli di ordine generale sul dottorato e sul lavoro.

Sommario e Abstract

Sommario

La capacità di stoccaggio della riserva è il primo parametro di interesse nei progetti di *Carbon Capture and Geologic Storage*, per cui si ricercano metodi di valutazione efficaci e affidabili. Il presente lavoro si propone di stimare la capacità di stoccaggio di un acquifero salino a partire dalle sue caratteristiche idrologiche e dalle condizioni di temperatura e pressione.

Dopo una rassegna bibliografica dei metodi di stima proposti in letteratura, si sviluppa un modello analitico per il moto della CO₂ nel sottosuolo, e si esegue un'analisi dimensionale che permette di interpretare tale moto.

Sulla base del modello analitico è stato scritto un codice di calcolo per la simulazione del comportamento fluidodinamico della CO₂ in mezzi porosi inizialmente saturi d'acqua. Ai fini della stima della capacità di stoccaggio, il codice considera i soli meccanismi fluidodinamici di intrappolamento (intrappolamento stratigrafico e intrappolamento capillare). Si tratta dei meccanismi più interessanti dal punto di vista industriale, perché agiscono sul breve periodo.

Il codice viene applicato ad alcuni casi di studio significativi per valutare in prima approssimazione la quantità di gas immagazzinabile in un sito. I casi di studio sono derivati in modo statisticamente robusto da un database di oltre 1200 riserve geologiche note, tenendo conto di parametri come la temperatura, la profondità, la permeabilità, la porosità, la salinità.

I risultati delle simulazioni sono interpretati alla luce dell'analisi dimensionale sviluppata in precedenza, cercando di trarre indicazioni generali sul processo di confinamento. Si ottengono efficienze volumetriche di stoccaggio fra l'1.4 e il 5.8%.

Abstract

The storage capacity of the reservoir is the main issue in *Carbon Capture and Geologic Storage* projects, so people are searching for effective and reliable evaluation methods. The present work estimates the storage capacity of a saline aquifer starting from its hydrologic properties and the pressure and temperature conditions.

After a literature review of the evaluation methods, an analytical model of the underground motion of the CO₂ is developed, and a dimensional analysis is done to interpret the system.

On the basis of the analytical model, a calculation code was written to simulate the dynamic behaviour of the CO₂ in porous media originally saturated with water. As a result of the critical discussion of the scientific literature, for the estimation of the storage capacity the code considers only the fluid-dynamic trapping mechanisms (static trapping and residual trapping). Acting on the short period, these mechanisms are the most interesting from an industrial point of view.

The code is used on some significative case studies, in order to evaluate the storage capacity of the sites. The case studies derive in a statistically robust way from a database of more than 1200 known reservoirs, considering parameters such as temperature, depth, permeability, porosity, salinity.

The simulation results are interpreted on the basis of the dimensional analysis, gathering general hints on the storage process. Storage volumetric efficiencies between 1.4 and 5.8% are obtained.

Indice

Introduzione	1
Cambiamenti climatici	1
Carbon Capture and Storage	5
Il presente lavoro	6
1 Confinamento geologico dell’anidride carbonica	8
1.1 Generalità	8
1.2 Nomenclatura	16
1.3 Meccanismi di intrappolamento	25
Intrappolamento statico	25
Intrappolamento capillare	27
Intrappolamento di solubilità	29
Intrappolamento minerale	34
Altri meccanismi di intrappolamento	38
Tempi e tenuta	41
1.4 Serbatoi geologici	43
Letti carboniferi non produttivi	43
Giacimenti di olio e gas esauriti	47
Acquiferi salini profondi	52
Altri serbatoi di minore importanza	62
Capacità di stoccaggio globale	64
2 Iniezione dell’anidride carbonica in acquifero	66
2.1 Generalità	66
2.2 Equazioni del moto	67
2.3 Formulazione frazionata	68
2.4 Analisi dimensionale	74

2.5	Interpretazione	81
3	Modello matematico per il flusso bifase gas-liquido	88
3.1	Generalità	88
3.2	Ipotesi semplificative e simbologia	89
3.3	Richiami sulla porosità	90
3.4	Equazioni del moto	92
3.5	Legame costitutivo	93
3.6	Relazioni empiriche	102
3.7	Equazioni ausiliarie	103
3.8	Scelta delle incognite	103
3.9	Esplicitazione delle incognite	107
4	Modello numerico per il flusso bifase gas-liquido	109
4.1	Formulazione debole	109
4.2	Metodo di Galerkin	110
4.3	Problema assialsimmetrico	115
4.4	Elementi finiti	117
4.5	Discretizzazione nel tempo	120
4.6	Schema non lineare	121
4.7	Time stepping	125
4.8	Controllo sul bilancio di massa	125
5	Casi di studio e risultati	131
5.1	Introduzione	131
5.2	Definizione dei casi di studio	132
5.3	Griglie e tempi di simulazione	137
5.4	Risultati delle simulazioni	140
5.5	Confronto e interpretazione dei risultati	175
	Acronimi	189
	Bibliografia	191

Elenco delle figure

1	Andamento qualitativo di alcuni <i>proxy</i> della temperatura con in evidenza alcuni eventi storici significativi.	4
1.1	Accumuli naturali di CO ₂ nel mondo.	10
1.2	Distribuzione dei bacini sedimentari nel mondo.	12
1.3	Densità della CO ₂ al variare della profondità per gradienti tipici di pressione e temperatura.	14
1.4	Percorsi di fuoriuscita della CO ₂ dalla formazione di stoccaggio.	15
1.5	Piramide delle risorse e delle riserve per la capacità di stoccaggio della CO ₂	22
1.6	Schemi logici di funzionamento per l'intrappolamento statico: stratigrafico (a sinistra), e strutturale (a destra).	26
1.7	Schema concettuale del meccanismo di intrappolamento capillare.	28
1.8	Angolo di contatto θ fra roccia, fase bagnante, e fase non bagnante.	29
1.9	Esempio di isteresi delle permeabilità relative (roccia arenaria).	30
1.10	Solubilità della CO ₂ in acqua pura al variare di temperatura e pressione.	32
1.11	Solubilità della CO ₂ in acqua salata per condizioni di temperatura e pressione rappresentative del sottosuolo.	32
1.12	Solubilità della CO ₂ in acqua salata relativa a quella in acqua pura (a parità di temperatura e pressione).	33
1.13	Schema logico dei processi di assorbimento e adsorbimento.	39
1.14	Capacità di assorbimento (in Standard metri cubi a tonnellata) del carbone tipo "Tiffany" a 55 °C.	40
1.15	Tempi d'azione e livello di tenuta dei vari meccanismi di intrappolamento.	42

ELENCO DELLE FIGURE

1.16	Confronto qualitativo fra alcuni meccanismi di intrappolamento.	42
2.1	Numero di gravità in funzione della velocità caratteristica per alcune situazioni tipiche che si incontrano nel sottosuolo. . . .	83
2.2	Numero di capillarità in funzione della velocità caratteristica per alcune situazioni tipiche che si incontrano nel sottosuolo.	85
5.1	Esempio di griglia di discretizzazione (riserva media).	139
5.2	Riserva media - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione.	147
5.3	Riserva media - Analisi dimensionale basata sul sistema. . .	148
5.4	Riserva media - Analisi dimensionale basata sul processo. .	148
5.5	Riserva media - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	148
5.6	Riserva media - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	149
5.7	Riserva media - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.	149
5.8	Riserva media - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.	149
5.9	Riserva media - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).	150
5.10	Riserva media - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).	150
5.11	Riserva media - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.	150
5.12	Riserva calda - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione.	151
5.13	Riserva calda - Analisi dimensionale basata sul sistema. . .	152
5.14	Riserva calda - Analisi dimensionale basata sul processo. . .	152
5.15	Riserva calda - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	152

5.16	Riserva calda - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	153
5.17	Riserva calda - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.	153
5.18	Riserva calda - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.	153
5.19	Riserva calda - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).	154
5.20	Riserva calda - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).	154
5.21	Riserva calda - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.	154
5.22	Riserva fredda - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione.	155
5.23	Riserva fredda - Analisi dimensionale basata sul sistema.	156
5.24	Riserva fredda - Analisi dimensionale basata sul processo.	156
5.25	Riserva fredda - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	156
5.26	Riserva fredda - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	157
5.27	Riserva fredda - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.	157
5.28	Riserva fredda - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.	157
5.29	Riserva fredda - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).	158
5.30	Riserva fredda - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).	158
5.31	Riserva fredda - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.	158
5.32	Riserva superficiale - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione.	159
5.33	Riserva superficiale - Analisi dimensionale basata sul sistema.	160

ELENCO DELLE FIGURE

5.34	Riserva superficiale - Analisi dimensionale basata sul processo.	160
5.35	Riserva superficiale - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	160
5.36	Riserva superficiale - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	161
5.37	Riserva superficiale - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.	161
5.38	Riserva superficiale - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.	161
5.39	Riserva superficiale - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema). . . .	162
5.40	Riserva superficiale - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo). . .	162
5.41	Riserva superficiale - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.	162
5.42	Riserva profonda - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione.	163
5.43	Riserva profonda - Analisi dimensionale basata sul sistema.	164
5.44	Riserva profonda - Analisi dimensionale basata sul processo.	164
5.45	Riserva profonda - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	164
5.46	Riserva profonda - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	165
5.47	Riserva profonda - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.	165
5.48	Riserva profonda - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.	165
5.49	Riserva profonda - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema). . . .	166
5.50	Riserva profonda - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo). . .	166

5.51 **Riserva profonda** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio. 166

5.52 **Riserva ad alta permeabilità** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. 167

5.53 **Riserva ad alta permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul sistema. 168

5.54 **Riserva ad alta permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul processo. 168

5.55 **Riserva ad alta permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. 168

5.56 **Riserva ad alta permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. 169

5.57 **Riserva ad alta permeabilità** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema. 169

5.58 **Riserva ad alta permeabilità** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo. 169

5.59 **Riserva ad alta permeabilità** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema). 170

5.60 **Riserva ad alta permeabilità** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo). 170

5.61 **Riserva ad alta permeabilità** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio. 170

5.62 **Riserva a bassa permeabilità** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. 171

5.63 **Riserva a bassa permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul sistema. 172

5.64 **Riserva a bassa permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul processo. 172

5.65 **Riserva a bassa permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. 172

ELENCO DELLE FIGURE

5.66 Riserva a bassa permeabilità - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione.	173
5.67 Riserva a bassa permeabilità - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.	173
5.68 Riserva a bassa permeabilità - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.	173
5.69 Riserva a bassa permeabilità - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).	174
5.70 Riserva a bassa permeabilità - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).	174
5.71 Riserva a bassa permeabilità - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.	174
5.72 Curve (Ca, Gr) basate sul sistema per i sette casi di studio.	177
5.73 Curve (Ca, Gr) basate sul processo per i sette casi di studio.	177

Elenco delle tabelle

1.1	Conduttività idrauliche e permeabilità relative dei principali tipi di suolo e di roccia.	18
1.2	Principali minerali di partenza per la carbonatazione, con indicazione dei corrispondenti potenziali di fissazione.	36
1.3	Principali progetti attivi di <i>Carbon Capture and Storage</i> nel mondo.	53
1.4	Valori tipici dei coefficienti per il calcolo di E	59
1.5	Stima indicativa della capacità efficace di stoccaggio a livello globale per le varie tipologie di serbatoio. La stima include le opzioni di stoccaggio non economiche.	64
2.1	Grandezze di riferimento per l'adimensionalizzazione delle equazioni del moto.	75
5.1	Caratterizzazione statistica dei principali parametri idrologici nel database NPC.	133
5.2	Prospetto dei 7 casi di studio, con in evidenza i valori dei parametri che variano da un caso all'altro.	135
5.3	Valori di alcune grandezze di interesse che caratterizzano i singoli casi di studio.	135
5.4	Riserva media - Informazioni generali sulla simulazione. . .	147
5.5	Riserva calda - Informazioni generali sulla simulazione. . . .	151
5.6	Riserva fredda - Informazioni generali sulla simulazione. . .	155
5.7	Riserva superficiale - Informazioni generali sulla simulazione.	159
5.8	Riserva profonda - Informazioni generali sulla simulazione.	163
5.9	Riserva ad alta permeabilità - Informazioni generali sulla simulazione.	167

ELENCO DELLE TABELLE

5.10 Riserva a bassa permeabilità - Informazioni generali sulla simulazione.	171
5.11 Grandezze di interesse per l'inquadramento idrologico, cinematico, dinamico dei casi di studio.	179
5.12 Coefficienti di stoccaggio per i vari casi di studio.	180
5.13 Massa efficace, efficienza, efficacia di stoccaggio per i vari casi di studio.	180
5.14 Efficienza volumetrica e massa efficace normalizzata per i vari casi di studio.	186

Introduzione

Cambiamenti climatici

Le questioni legate al clima e ai cambiamenti climatici sono estremamente complesse — si lascia all’esperienza e alla sensibilità del lettore di accettare questa sentenza — e ormai trascendono gli aspetti puramente scientifici e tecnici per abbracciare più ampie istanze politiche e antropologiche. Una trattazione sistematica e rigorosa del problema va oltre gli scopi di questa introduzione, per cui faremo qui solo qualche richiamo, da tenere come riferimento per un inquadramento generale.

Per quel che riguarda gli aspetti scientifici:

1. Sono disponibili una grande quantità di informazioni, intese come dati positivi, e di analisi, intese come interpretazioni ragionate di tali informazioni, sul clima e sui cambiamenti climatici. La bibliografia è così vasta e di facile reperimento che non vale la pena addentrarvisi, anche perché esula dalla materia del presente lavoro.
2. Il riferimento internazionale riconosciuto per i dati e le osservazioni sono i lavori dell’*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC). Si tratta di un ente intergovernativo istituito nel 1988 a partire da due organismi delle Nazioni Unite — la *World Meteorological Organization* (WMO) e lo *United Nations Environment Programme* (UNEP) — con lo scopo di raccogliere e valutare le più recenti informazioni e conoscenze (tecniche, scientifiche, ed economiche) sui cambiamenti climatici.¹

¹Compito primario dell’IPCC è la pubblicazione periodica di rapporti sullo stato dell’arte delle conoscenze sul clima. Vengono detti “Rapporti di Valutazione” (in inglese *Assessment Reports*) e sono rilasciati circa ogni 6 anni. L’ultimo rapporto pubblicato è l’*Assessment Report 4: Climate Change 2007*, abbreviato AR4. Vedi il sito ufficiale www.ipcc.ch per maggiori informazioni.

3. L'IPCC afferma che le osservazioni sono concordi ed evidenziano una tendenza al riscaldamento globale. In particolare nel *Synthesis Report* dell'AR4 si legge (IPCC, 2007a, p. 30):

“Warming of the climate system is unequivocal, as is now evident from observations of increases in global average air and ocean temperatures, widespread melting of snow and ice and rising global average sea level.”

L'IPCC attribuisce e interpreta tali fatti con la cosiddetta *Anthropogenic Global Warming Theory* (AGWT), secondo cui il riscaldamento del pianeta è causato *in primis* dalle attività umane attraverso il fenomeno dell'effetto serra. Più precisamente la teoria AGWT afferma che:²

- (a) le emissioni di gas-serra (e fra queste in particolare le emissioni di CO₂) sono la principale forzante sul clima;
 - (b) il contributo delle forzanti naturali al riscaldamento globale è piccolo;
 - (c) il 90% del riscaldamento a partire dal 1900, e virtualmente tutto il riscaldamento dal 1970, sono di origine antropica.
4. La linea dell'IPCC non è condivisa da tutti: molti esponenti della comunità scientifica criticano la scelta di sposare a pieno la teoria AGWT, considerandola incauta, estrema e prematura, se non addirittura viziata da logiche di parte. Il riferimento internazionale per queste voci “controcorrente” è il *Nongovernmental International Panel on Climate Change* (NIPCC), che in modo analogo (e in contrapposizione) all'IPCC rilascia periodicamente dei rapporti di valutazione sul clima e i cambiamenti climatici. L'ultimo rapporto pubblicato è il *Climate Change Reconsidered 2009*, cui rimandiamo per approfondimenti.³

²Vedi IPCC, 2007b per i dettagli, e Scafetta, 2010a per una sintesi critica. Qui diciamo solo che la AGWT scaturisce dalla concatenazione di due teorie distinte:

- la teoria del riscaldamento per effetto serra antropico, secondo cui le emissioni di gas-serra in atmosfera causano un aumento di temperatura in superficie;
- la teoria della retroazione positiva sul clima, secondo cui l'aumento di temperatura indotto dai gas-serra ha una forte retroazione positiva sul sistema climatico.

³Il rapporto è in bibliografia come Idso e Singer, 2009. Fra i collaboratori del progetto citiamo Nicola Scafetta (ad esempio Scafetta, 2010b o Scafetta, 2010a), l'unico che scrive anche in italiano.

5. Il problema non è se vi sia stato nell'ultimo secolo un riscaldamento della superficie terrestre (cosa abbastanza condivisa nella comunità scientifica), ma quanto di questo riscaldamento è dovuto a cause antropiche. Si tratta insomma di un problema di attribuzione e interpretazione, non di osservazione e rilevamento. La cosa è evidentemente della massima importanza, anche politica:
 - (a) se il riscaldamento è dovuto prevalentemente a cause antropiche (come sostiene l'IPCC), allora un'eventuale riduzione delle emissioni di gas-serra avrebbe effetti sensibili sul clima, e perciò gli sforzi per ottenerla sarebbero giustificati;
 - (b) se il riscaldamento è dovuto prevalentemente a cicli naturali e solo in parte a cause antropiche, allora un'eventuale riduzione delle emissioni di gas-serra avrebbe effetti ridotti sul clima, e perciò gli sforzi per ottenerla sarebbero non giustificati.

Per quel che riguarda gli aspetti politici:

1. Il decisore politico a livello internazionale ha fatto proprie le conclusioni dell'IPCC. Ciò è naturale, perché l'organismo fu costituito proprio per fare da riferimento tecnico-scientifico alle decisioni politiche. Il mandato ONU di costituzione recita infatti:⁴

“The IPCC assesses the scientific, technical and socio-economic information relevant for the understanding of the risk of human-induced climate change”.

dove si richiede una valutazione di sintesi (*relevant information*) sui fattori di rischio dei cambiamenti climatici, categorie usate entrambe (“sintesi” e “rischio”) in senso prettamente politico.

2. Si sottintende che i cambiamenti climatici siano negativi e quindi che vadano in qualche modo combattuti: l'idea di base che sostiene politicamente lo sforzo per mitigare le emissioni-serra è che i cambiamenti

⁴Vedi il sito ufficiale www.ipcc.ch per maggiori informazioni. Va detto però che il mandato qui sopra è oggetto di critiche feroci: secondo molti introduce una distorsione di fondo nell'azione dell'IPCC, perché l'ente sarebbe indotto a far risaltare quegli studi e quelle interpretazioni che meglio giustificano la propria missione politica (incentrata evidentemente sulla quota antropogenica dei cambiamenti climatici).

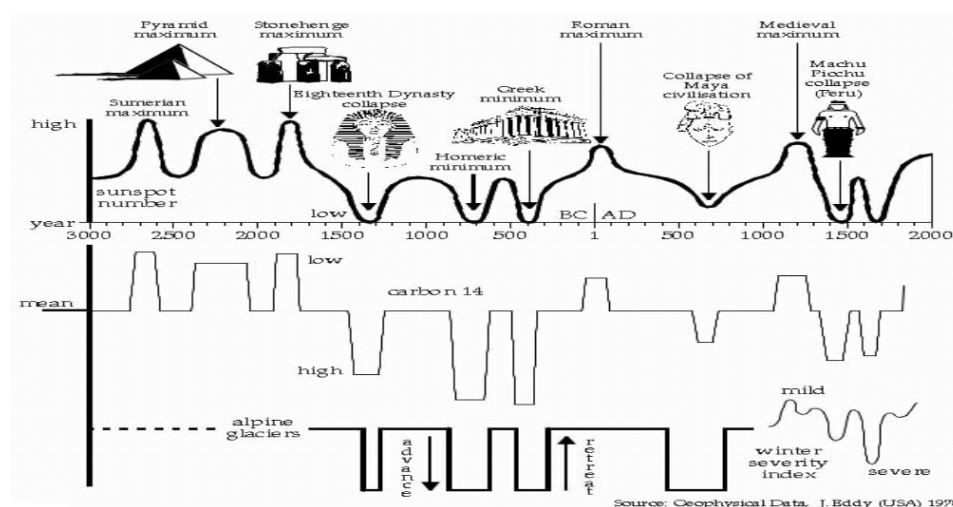


Figura 1: Andamento qualitativo di alcuni *proxy* della temperatura con in evidenza alcuni eventi storici significativi. Da (Scafetta, 2010a, p. 34).

climatici causati da tali emissioni porteranno a un futuro scadimento della qualità della vita. È chiaro che si tratta di una posizione semplicistica, per almeno due ordini di ragioni:

- (a) i cambiamenti climatici non sono uniformi, ma presentano differenze quantitative e qualitative fra le varie zone⁵;
- (b) è difficile dire *a priori* se un certo cambiamento (ad esempio il riscaldamento della superficie) è negativo o positivo.⁶ Molto interessante a tal proposito è la figura 1, che mette in relazione le serie storiche di alcuni *proxy* della temperatura con eventi significativi della storia umana.

3. Sono state stipulate varie successive convenzioni internazionali (a carattere più o meno vincolante) per limitare le emissioni in atmosfera di gas a effetto serra. Ricordiamo qui solo le più significative, cioè quelle che hanno tracciato la rotta verso il quadro giuridico e normativo attuale:

- (a) La *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) firmata al cosiddetto “*Earth Summit*” del 1992. Gli

⁵Vedi IPCC, 2007b per approfondimenti.

⁶Come criterio di giudizio si usa ovviamente l’abitabilità per noi uomini, che è la formalizzazione del timore per la qualità della vita di cui si parlava sopra.

Stati non sono pronti ad adottare obblighi di riduzione delle emissioni, però accettano obblighi generali e creano un'istituzione — la *Conference of the Parties* (COP) — in grado di sviluppare strumenti più specifici.⁷

- (b) Il “Mandato di Berlino”, firmato al termine della *First Conference of the Parties* (COP1) nel 1995. I Paesi industrializzati si accordano per la futura negoziazione di un protocollo con obblighi specifici di riduzione delle emissioni.
- (c) Il “Protocollo di Kyoto”, firmato al termine della *Third Conference of the Parties* (COP3) nel 1997. Concretizza il mandato di Berlino, definendo obblighi specifici di riduzione delle emissioni per i Paesi industrializzati (quelli dell'allegato 1 della UNFCCC). Al contempo crea alcuni strumenti per aiutare gli Stati a raggiungere gli obiettivi di riduzione.⁸

Carbon Capture and Storage

Nel quadro globale così dipinto è chiaro che qualsiasi tecnologia che permetta di mitigare le emissioni di gas a effetto serra (e in particolare di CO₂) è di grandissimo interesse: costituisce un possibile strumento operativo per raggiungere le quote di emissione consentite.

In questo senso una delle tecnologie più promettenti — soprattutto per quel che riguarda la sua applicazione su vasta scala — è il *Carbon Capture and Storage* (CCS). L'idea è semplice: si cattura la CO₂ da un certo impianto industriale (evitando così di immetterla in atmosfera), e poi si accumula la CO₂ catturata in un luogo e in una forma adatti a confinarla permanentemente.

⁷Fra l'altro la UNFCCC adotta per la prima volta il principio delle “responsabilità comuni ma differenziate”, secondo cui i problemi del riscaldamento globale possono essere affrontati solo attraverso la cooperazione internazionale, però i Paesi sviluppati (che hanno maggiori “colpe” circa le emissioni di gas-serra) devono essere i primi ad affrontare il problema. Vedi a riguardo l'articolo 3.

⁸ Sono i cosiddetti “meccanismi flessibili” di Kyoto, che hanno lo scopo di creare una possibilità di utile per le imprese che investono nella riduzione delle emissioni. Li citiamo solamente:

- la *Joint Implementation* (JI) (articolo 6);
- il *Clean Development Mechanism* (CDM) (articolo 12);
- l'*Emissions Trading* (ET) (articolo 17).

Punto di forza del processo è indubbiamente la retrocompatibilità: si può applicare il CCS su vasta scala per un abbattimento generalizzato delle emissioni di CO₂ senza dover rivoluzionare il sistema energetico e produttivo esistente, basato sull'utilizzo dei combustibili fossili. Punto critico è invece la fase di confinamento, sia per quel che riguarda la modalità di stoccaggio, sia per quel che riguarda l'efficienza e l'affidabilità nel tempo. Diciamo subito che, fra le varie opzioni di confinamento proposte, l'unica ad apparire tecnologicamente matura e industrialmente percorribile è il confinamento geologico, in particolare in giacimenti esauriti di olio e gas naturale oppure in acquiferi salini.⁹

Poichè non vi è spazio in questa sede per approfondire ulteriormente le istanze del CCS, rinviando alla vastissima bibliografia sull'argomento, che testimonia il vivo interesse attorno a questa tecnologia. Per iniziare consigliamo i rapporti dell'*International Energy Agency* (IEA)¹⁰, e il rapporto dell'IPCC già citato al paragrafo precedente (che è il testo di riferimento per il settore).

Il presente lavoro

Il presente lavoro si inserisce nella generale corrente d'interesse per il *Carbon Capture and Storage*: esso si propone di stimare la quantità di CO₂ immagazzinabile in un acquifero salino mediante i soli meccanismi fluidodinamici di intrappolamento (intrappolamento stratigrafico e intrappolamento capillare), che sono quelli che agiscono sul breve periodo.¹¹

A tal fine è stato scritto un codice di calcolo per la simulazione del comportamento fluidodinamico della CO₂ in mezzi porosi inizialmente saturi d'acqua. Si vuole applicare il codice ad alcuni casi di studio significativi per valutare in prima approssimazione la quantità di gas immagazzinabile in un sito, e trarre indicazioni generali sul processo di immagazzinamento.

Va da sé che le conclusioni che presenteremo tengono conto non solo dei risultati delle simulazioni, ma anche della letteratura più recente disponibile sull'argomento. Per questo motivo si dedica ampio spazio alla rassegna

⁹Vedi IPCC, 2006 per dei riscontri.

¹⁰Vedi IEA, 2008, Finkenrath, 2011, Kerr et al., 2007, Garrett e Beck, 2011.

¹¹Vedi sempre IPCC, 2006 per una disussione dei meccanismi di intrappolamento della CO₂ nel sottosuolo.

della letteratura scientifica, sia di tipo numerico che di tipo sperimentale e analitico. L'opera infatti si struttura come segue:

- il capitolo 1 esegue una rassegna della letteratura scientifica più recente sul confinamento geologico della CO_2 , soffermandosi in particolare sul confinamento in acquiferi salini;
- il capitolo 2 studia l'iniezione di CO_2 in acquifero, introducendo una teoria basata sull'analisi dimensionale che interpreta il moto del gas iniettato;
- i capitoli 3 e 4 presentano rispettivamente il modello matematico e il modello numerico sviluppati per descrivere il comportamento fluidodinamico della CO_2 nel sottouolo; costituiscono il cuore del lavoro;
- il capitolo 5 introduce i casi di studio e dà i risultati delle simulazioni; definisce poi le conclusioni, cercando di trarre quelle indicazioni generali di cui si parla sopra.

Capitolo 1

Confinamento geologico dell'anidride carbonica

1.1 Generalità

Il *Carbon Capture and Storage* si costituisce sostanzialmente di due fasi: la cattura della CO₂ dalla sorgente emettitrice (fase di *capture*), e il suo rilascio in una forma e in un luogo tali da evitare che sia emessa in atmosfera (fase di *storage*, in italiano “confinamento” o “stoccaggio”).¹

Sono state proposte varie modalità di confinamento della CO₂ (alcune delle quali futuribili e un po' esotiche), ma si possono individuare tre classi principali: confinamento geologico, confinamento oceanico, confinamento per carbonatazione (IPCC, 2006). Noi ci concentreremo sul confinamento geologico della CO₂, e in particolare sul confinamento geologico in acquifero.

Il confinamento geologico della CO₂ consiste nell'iniettare l'anidride carbonica in strutture geologiche adatte a contenerla. È il metodo di confinamento più maturo tecnologicamente e il più promettente per l'applicazione su grande scala (IEA, 2008; IPCC, 2006; Bachu et al., 2007):

1. è l'unico per cui le tecnologie necessarie sono tutte disponibili, grazie al trasferimento di conoscenze da una serie di attività industriali analoghe²;

¹Vedi l'introduzione per indicazioni bibliografiche sul CCS in generale.

²Le principali sono: lo sfruttamento dei giacimenti naturali ad alta concentrazione di CO₂ (per le attività di *Enhanced Oil Recovery* (EOR) e per la produzione di CO₂ ad uso industriale), lo sfruttamento dei giacimenti di olio e gas naturale ricchi di CO₂ (dove la

2. è il metodo usato da tutti i progetti pilota di CCS e quello scelto da tutti i progetti dimostrativi in via di realizzazione;
3. è l'unico per cui esiste una certa esperienza operativa, scaturita dai progetti dimostrativi e dalle attività analoghe di cui sopra³.

Nonostante ciò il *Carbon Capture and Geologic Storage* (CCGS) non è ancora pronto per l'implementazione industriale diffusa — anche prescindendo dagli aspetti economici — soprattutto a causa della fase di confinamento: vi è una generale incertezza sull'ubicazione, la capacità e la sicurezza dei potenziali siti di stoccaggio (CSLF, 2005; IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007).

Il carbonio si trova naturalmente in grandi quantità nella crosta terrestre, e in particolare nei suoi strati più superficiali, tanto che questi ultimi costituiscono il principale serbatoio di carbonio del pianeta (IPCC, 2006). Più precisamente nella crosta troviamo carbonio in forma di:

1. rocce carbonatiche (calcari, dolomiti, ecc.);
2. sostanze organiche (carbone, petrolio, gas naturale);
3. anidride carbonica, sia in soluzione acquosa sia in fase gassosa (sub- o super-critica, pura o mescolata ad altri gas).

I processi che hanno portato alla formazione di tali riserve sono legati all'attività biologica oppure a quella vulcanica. Si tratta di processi complessi che agiscono su scale dei tempi lunghe (dell'ordine dei milioni di anni): realizzano scambi di carbonio su grande scala fra organismi viventi, atmosfera, oceani e crosta terrestre.

Sebbene la maggior parte del carbonio nella crosta sia in forma di rocce carbonatiche (IPCC, 2006), è evidente che ai fini di un confronto con il sequestro antropico della CO₂ la terza tipologia di serbatoio è la più interessante, soprattutto quando la CO₂ è in forma gassosa.

CO₂ è trattata come un contaminante), gli accumuli strategici di gas naturale, l'iniezione sotterranea di gas acidi, l'*Enhanced Oil Recovery* (che è in assoluto la pratica industriale più vicina al confinamento geologico).

³Il confinamento oceanico è nella fase di sperimentazione di laboratorio, mentre il confinamento per carbonatazione è addirittura in quella di studio concettuale. Nessuno dei due beneficia di particolari trasferimenti di conoscenza da altri settori industriali, per cui la loro maturità è piuttosto lontana (IPCC, 2006).

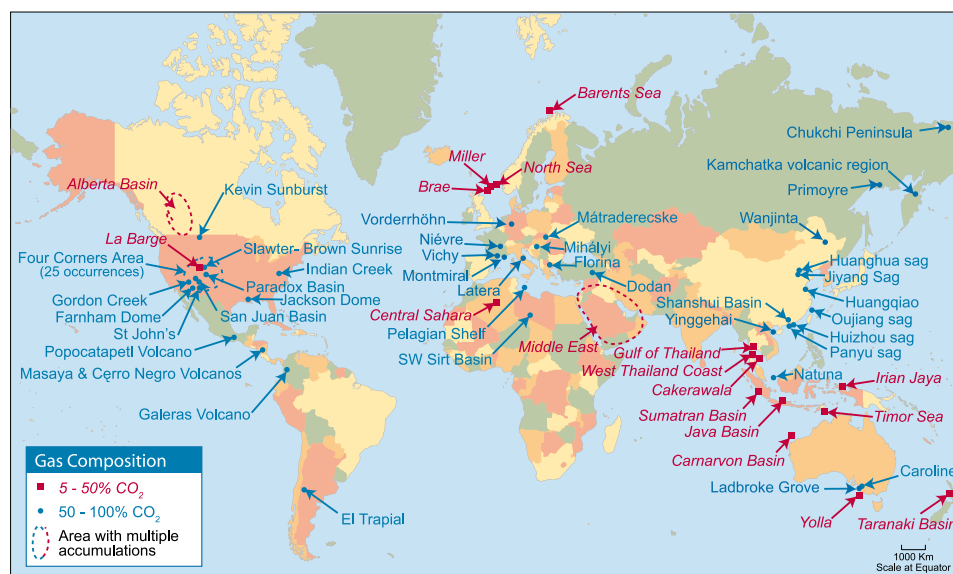


Figura 1.1: Accumuli naturali di CO₂ nel mondo. La qualità dei dati è variabile, per cui l'apparente assenza di accumuli in Africa e America Latina è probabilmente un riflesso della mancanza di dati più che dell'effettiva assenza di accumuli. Da IPCC (2006, p. 210).

Accumuli naturali di anidride carbonica sono stati scoperti in tutto il mondo (vedi Figura 1.1) su una gran varietà di sostrati geologici: *in primis* bacini sedimentari, ma anche strutture vulcaniche quiescenti, zone fagliate, zone vulcaniche all'interno delle placche (IPCC, 2006). Per quel che riguarda i bacini sedimentari, troviamo accumuli di CO₂ in quasi tutti i tipi di rocce (soprattutto calcari, dolomiti, arenarie) e in condizioni di temperatura, pressione e composizione molto variabili (i principali contaminanti sono di solito metano, azoto, idrogeno solforato). Si riscontra un'ampia casistica sia di strutture geologiche "trappola" (di solito anticlinali) che di tenute (le più comuni sono argille, silt, oppure sali).

La CO₂ nel giacimento può essere più o meno pura — si parla di accumulo di CO₂ anche sotto il 50% in frazione volumica — e i giacimenti migliori vengono sfruttati per la produzione di anidride carbonica a scopi industriali oppure di EOR. Tali siti sono studiati da anni come analogo del confinamento antropico della CO₂, soprattutto per quel che riguarda le vie di perdita e la sicurezza del confinamento (Stevens et al., 2003; Watson, Boreham e Tingate, 2004).

Ai fini della sicurezza, però, gli accumuli naturali di CO₂ e quelli artificiali presentano notevoli differenze (IPCC, 2006):

1. gli accumuli artificiali necessariamente sono perforati da pozzi, che costituiscono pericolose discontinuità nella tenuta;
2. negli accumuli artificiali la CO₂ è iniettata rapidamente e ad alta pressione, cosa che può causare forti tensioni interne con conseguente frattura della roccia e apertura di nuove vie di fuga.

D'altro canto gli accumuli naturali si sono formati casualmente — anche in aree poco adatte a ritenere il gas — mentre si suppone che i siti per gli stoccaggi industriali siano scelti con oculatezza. Ovviamente più è vecchio il giacimento e più siamo sicuri della sua tenuta, se no nel tempo si sarebbe esaurito.

Ma quali caratteristiche devono avere i siti per lo stoccaggio artificiale della CO₂? E dove possiamo trovarli?

Intuitivamente le strutture geologiche adatte a confinare un gas sono costituite da uno strato di roccia permeabile in grado di accoglierlo, sovrastato da uno strato di roccia impermeabile in grado di intrappolarlo. Un buon sito per il confinamento della CO₂ dovrà perciò avere:

1. una roccia-ospite con elevata porosità e permeabilità; porosità significa capacità di immagazzinare il gas (che prende posto nei pori della roccia), permeabilità significa possibilità per il gas di raggiungere tutta la massa rocciosa;
2. una tenuta poco permeabile e il più possibile omogenea, per limitare le fuoriuscite della CO₂ dallo strato di confinamento.⁴

Strutture siffatte si trovano in sostrati geologici di vario tipo, ma soprattutto nei bacini sedimentari (IPCC, 2006). L'estensione dei bacini sedimentari (vedi Figura 1.2) sulla superficie terrestre fa ben sperare circa la possibilità di individuare siti di stoccaggio, ricordando però che le strutture adatte al confinamento sono solo quelle con la stratigrafia descritta sopra, per cui l'estensione dei bacini non è un indicatore della loro capacità di confinamento.⁵

⁴Le eterogeneità (ad esempio faglie o zone fratturate) costituiscono vie di fuga preferenziali per il gas.

⁵Non tutto un bacino sedimentario è adatto allo stoccaggio, ma solo i siti (da individuare) che presentano la stratigrafia conveniente.

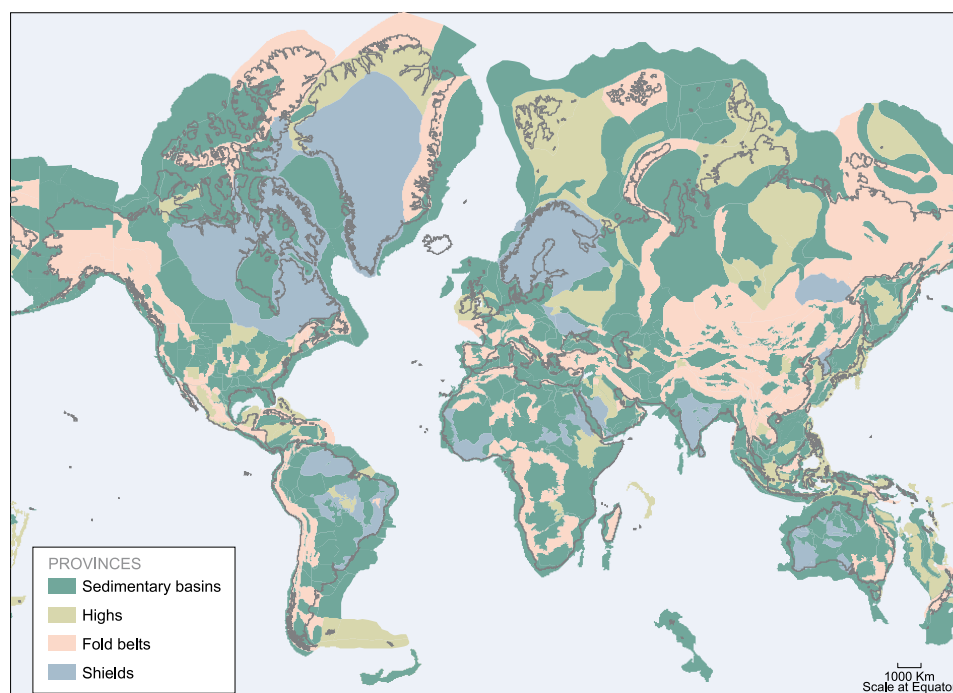


Figura 1.2: Distribuzione dei bacini sedimentari nel mondo. La proiezione di Mercatore utilizzata permette un facile confronto con Figura 1.1; si raccomanda di non considerare l'apparente estensione dei bacini come indicatore statistico della capacità di stoccaggio. Da IPCC (2006, p. 214).

Grande importanza ha la posizione di un bacino sedimentario nella placca continentale. Il motivo è semplice: per garantire uno stoccaggio sicuro nel tempo è necessario che il sito sia in una zona geologicamente stabile, per evitare che eventi sismici significativi pregiudichino il confinamento. Ne consegue che i bacini sedimentari al centro delle placche continentali o lungo i bordi di placca stabili sono i migliori candidati per l'individuazione di siti di stoccaggio, per via della stabilità della struttura sottostante. Bacini di questo tipo si trovano in tutti i continenti attorno all'oceano atlantico, all'oceano indiano, e all'oceano artico (IPCC, 2006). Anche i bacini sedimentari posti dietro catene montuose generate da placche in collisione sono buoni candidati per la ricerca di siti di stoccaggio. Esempi sono i bacini a est delle Montagne Rocciose e delle Ande, a ovest dei monti Appalachi, a nord delle Alpi e dei Carpazi, a ovest degli Urali (IPCC, 2006).

I bacini collocati in zone tettonicamente attive, come attorno all'oceano

Pacifico o nel Mediterraneo, sono invece meno adatti al confinamento: eventuali siti di stoccaggio in queste regioni vanno selezionati con accuratezza (Chiodini et al., 2001; Granieri et al., 2003). Per finire i bacini collocati sui bordi delle placche attive con subduzione sono tipicamente molto fagliati e fratturati, e perciò non adatti al confinamento, sebbene ogni sito vada valutato a sé ⁶ (IPCC, 2006).

Rimanendo in termini intuitivi (si veda oltre per una discussione più approfondita), la quantità di CO₂ immagazzinabile dipende fortemente dalla sua densità: essendo il volume disponibile dei pori circa costante, all'aumentare della densità aumenta la massa che può essere immagazzinata (IPCC, 2006; Brennan e Burruss, 2003). Anche la sicurezza del confinamento è molto influenzata dalla densità: la roccia-ospite è sempre satura di liquido (tipicamente acqua, ma anche miscele di acqua e oli), per cui maggiore densità significa minore tendenza a risalire per spinta archimedeica (IPCC, 2006; De Silva e Ranjith, 2012; Kopp, Class e Helmig, 2009a).

In Figura 1.3 diamo la densità della CO₂ con la profondità per un profilo tipico di pressione e temperatura nel sottosuolo. Si noti l'andamento fortemente non-lineare caratterizzato da un evidente ginocchio: ai fini del confinamento conviene iniettare la CO₂ al di sotto di tale ginocchio, dove la densità si mantiene alta.

La profondità a cui si trova il ginocchio dipende molto dal profilo di temperatura del sito, essendo il profilo di pressione sempre vicino a quello idrostatico. I bacini sedimentari freddi — quelli caratterizzati da bassi gradienti termici — sono perciò più adatti al confinamento della CO₂, perché lì la CO₂ raggiunge densità elevate a profondità minori (Bachu e Shaw, 2003). Ad esempio un bacino “freddo” con gradiente termico di 15 °C/km ha il ginocchio attorno agli 800 m di profondità, mentre un bacino “caldo” con gradiente di 60 °C/km ha il ginocchio attorno ai 1500 m (IPCC, 2006; Kopp, Class e Helmig, 2009a). Con gradienti termici molto elevati la densità della CO₂ può anche raggiungere un massimo e poi diminuire, rendendo particolarmente complessa la valutazione del sito ai fini dello stoccaggio (Bachu e Shaw, 2003).

Anche la porosità, la permeabilità, e lo spessore dello strato ospite sono critici ai fini dello stoccaggio (come già detto): la porosità e lo spessore per

⁶Ad esempio il *Los Angeles Basin* e la *Sacramento Valley* in California dimostrano una buona capacità locale di contenimento (IPCC, 2006).

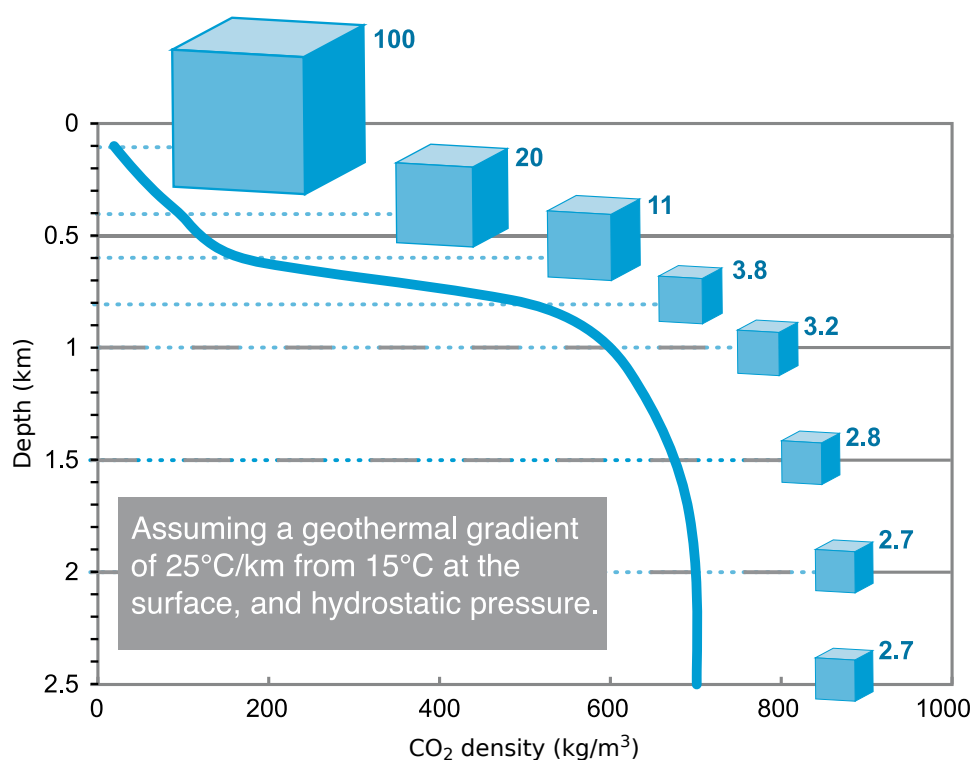


Figura 1.3: Densità della CO₂ al variare della profondità per gradienti tipici di pressione e temperatura. I cubi rappresentano il volume normalizzato rispetto a un volume di 100 in superficie. Da IPCC (2006, p. 198).

la capacità di accumulo, la permeabilità per favorire l'iniezione (De Silva e Ranjith, 2012; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b). La porosità di solito diminuisce con la profondità per via della maggiore tensione efficace e dei processi di cementazione e di compattazione della roccia (IPCC, 2006; De Marsily, 1986). Con essa spesso (ma non sempre) diminuisce anche la permeabilità (IPCC, 2006). Nel caso di siti fortemente fagliati e fratturati (come quelli che si incontrano nei bacini in zone di subduzione) il comportamento è particolarmente complesso e i siti vanno valutati con attenzione perché il rischio di perdite è alto (IPCC, 2006).

Per quel che riguarda le perdite, in Figura 1.4 sono riassunti i principali percorsi di fuoriuscita della CO₂ dal serbatoio geologico (IPCC, 2006; Dodds, Waston e Wright, 2011; Oldenburg et al., 2011):

1. in modo diffuso attraverso lo strato di tenuta, se la pressione di inie-

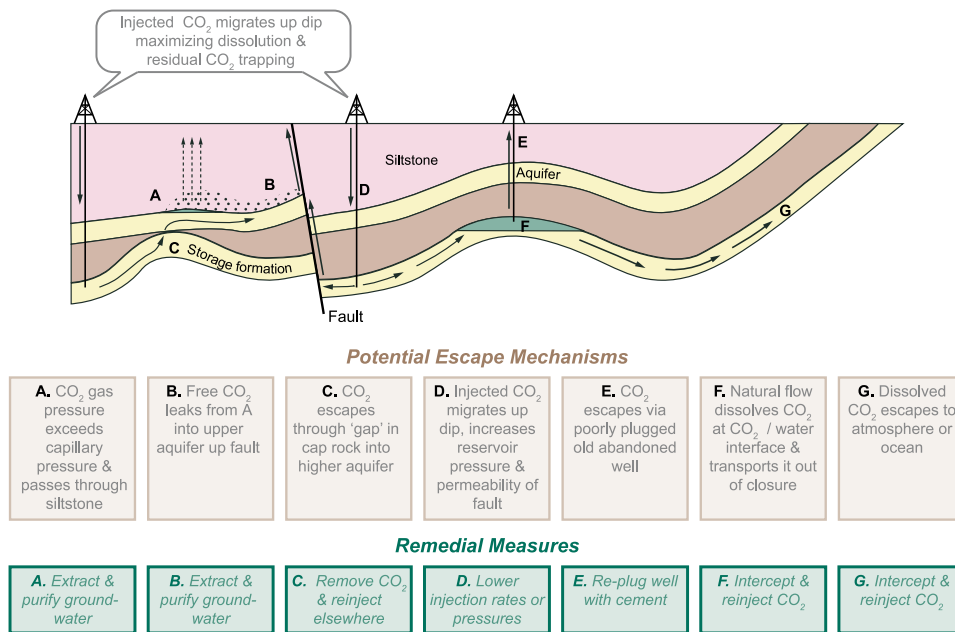


Figura 1.4: Percorsi di fuoriuscita della CO₂ dalla formazione di stoccaggio. Da IPCC (2006, p. 243).

- zione è sufficiente a far penetrare in esso la CO₂ (meccanismo A);
2. attraverso le discontinuità dello strato di tenuta, che mettono il serbatoio in comunicazione diretta con gli strati permeabili sovrastanti (meccanismo C);
 3. attraverso le faglie faglie o le zone fratturate, che costituiscono vie di fuga preferenziali nella tenuta (Rutqvist e Tsang, 2002; Streit e Hillis, 2004) (meccanismi B e D);
 4. attraverso i pozzi abbandonati presenti nel sito, in assoluto le strutture più critiche ai fini della sicurezza (Gasda, Bachu e Celia, 2004; McNab e Carroll, 2011) (meccanismo E);
 5. in forma disciolta nell'acqua che satura il mezzo poroso, seguendo il flusso naturale di questa (meccanismi F e G).

Il monitoraggio della CO₂ iniettata nel sottosuolo — necessario per valutare la bontà del confinamento e stimare le perdite dal sito — viene fatto con tecniche sia dirette che indirette: le prime misurano la concentrazione di CO₂ in opportuni campioni, le seconde rilevano segnali di altro tipo (ad

es. le deformazioni del suolo o la concentrazione di specifici traccianti) e cercano di ricondursi a flussi di gas (Mathieson et al., 2010; Srivastava et al., 2009). Particolarmente difficile è la misura della quantità di CO₂ che filtra in superficie (Jones et al., 2011; Oldenburg e Unger, 2004), per via dei valori estremamente bassi delle portate in gioco: si stimano flussi di filtrazione attorno ai 1.4 μmol/m²s, da confrontare con i 22 μmol/m²s assorbiti di giorno e gli 8 μmol/m²s emessi di notte dalla vegetazione tipica della fascia temperata. L'argomento dunque è estremamente complesso e non può essere affrontato in questa sede; lasciamo al lettore ogni ulteriore approfondimento, segnalando Srivastava et al. (2009) come testo di riferimento.

1.2 Nomenclatura

Diciamo *acquifero* uno strato, una formazione, o un gruppo di formazioni di rocce permeabili sature d'acqua e con una permeabilità tale da permettere un prelievo significativo di acqua mediante dei pozzi (De Marsily, 1986).

Distinguiamo fra acquiferi *confinati* e *non confinati*. Nei primi la quota idraulica⁷ dell'acqua è più elevata del confine superiore della formazione ospite; nei secondi ciò non avviene, e la quota idraulica è pari al limite superiore dell'acquifero.

Non necessariamente un acquifero corrisponde a una singola unità geologica, litografica o stratigrafica; la definizione infatti riguarda solo le proprietà idrologiche delle rocce e richiede che:

1. la roccia sia satura d'acqua: uno strato permeabile ma insaturo non costituisce un acquifero;
2. la permeabilità sia sufficientemente alta da permettere l'estrazione dell'acqua in quantità significative: strati a bassa permeabilità, anche se saturi d'acqua, non sono acquiferi;
3. la formazione geologica o il gruppo di formazioni che costituiscono l'acquifero siano un corpo unico dal punto di vista idrologico; ciò significa che le variazioni di permeabilità e delle altre proprietà fluidodinamiche all'interno dell'acquifero devono essere contenute: uno strato sabbioso

⁷La quota idraulica $H = \frac{p}{\rho g} + h + \frac{c^2}{2g}$ è la somma delle quote piezometrica, geodetica e cinetica. Per definizione è maggiore o uguale della posizione verticale h , che è la quota geodetica.

e uno calcareo (permeabili) separati da uno strato d'argilla o marna (impermeabili) non costituiscono un unico acquifero ma due acquiferi distinti.

I mezzi saturi a bassa permeabilità non possono essere considerati acquiferi. Si parla allora di *acquitardi* e *acquicludi*. Gli acquitardi sono formazioni sature d'acqua con permeabilità troppo bassa per poter estrarre l'acqua in quantità, ma alta a sufficienza per rifornire in modo significativo gli acquiferi adiacenti attraverso un flusso verticale su grandi aree. Gli acquicludi invece sono strati saturi d'acqua dalla permeabilità molto bassa, tale da impedire una ricarica significativa degli acquiferi adiacenti. Dal punto di vista idrologico, perciò, gli acquitardi possono essere considerati una tenuta solo in prima approssimazione, mentre gli acquicludi costituiscono una tenuta a tutti gli effetti (Bachu et al., 2007; De Marsily, 1986).

In Tabella 1.1 diamo la permeabilità intrinseca e la conduttività idraulica⁸ per le principali tipologie di suolo e di roccia (si tratta ovviamente di valori medi indicativi). Convenzionalmente si considera impermeabile — e quindi una tenuta — un suolo o una roccia con conduttività idraulica minore di 10^{-9} m/s.

È chiaro che se un acquifero permette il prelievo di acqua, ne permetterà anche l'iniezione, che è ciò che ci interessa. Questo fatto è sfruttato da molti anni per iniettare nel sottosuolo fluidi di vario tipo, per scopi di processo, di accumulo, di smaltimento. Gli esempi industrialmente più rilevanti (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007) sono l'iniezione di acqua, CO₂, e solventi per il recupero secondario e terziario dell'olio dai giacimenti attivi (scopi di processo), l'iniezione di gas naturale negli accumuli strategici (scopi di accumulo), l'iniezione in profondità di gas acidi⁹ e altri gas indesiderati (scopi di smaltimento).

⁸Nella *legge di Darcy*, la conduttività idraulica K è il coefficiente di proporzionalità fra gradiente idraulico e velocità di filtrazione, mentre la permeabilità intrinseca k è parte del coefficiente di proporzionalità fra il gradiente di pressione e la velocità di filtrazione, secondo le formule seguenti:

$$U = -K\nabla H; \quad U = -\frac{k}{\mu}(\nabla p + \rho g \nabla z).$$

⁹I gas acidi sono miscele di CO₂ e H₂S in concentrazione variabile. In acqua hanno un comportamento acido, da cui il nome. Sono tossici e pericolosi, soprattutto per concentrazioni rilevanti di idrogeno solforato.

Tabella 1.1: Conduttività idrauliche e permeabilità relative dei principali tipi di suolo e di roccia. Per la conversione si è utilizzato la viscosità dell'acqua a 1 atm e 40 °C. Da De Marsily (1986, p. 78).

Mezzo poroso	Conduttività idraulica K [m/s]	Permeabilità intrinseca k [m ²]
Ghiaia grossolana	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-8} - 10^{-9}$
Sabbia e ghiaia	$10^{-2} - 10^{-5}$	$10^{-9} - 10^{-12}$
Sabbia fine, silt	$10^{-5} - 10^{-9}$	$10^{-12} - 10^{-16}$
Argilla, shale	$10^{-9} - 10^{-15}$	$10^{-16} - 10^{-22}$
Calcere dolomitico	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^{-10} - 10^{-12}$
Gesso meteorizzato	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^{-10} - 10^{-12}$
Gesso non meteorizzato	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-13} - 10^{-16}$
Calcere	$10^{-5} - 10^{-9}$	$10^{-12} - 10^{-16}$
Arenaria	$10^{-4} - 10^{-10}$	$10^{-11} - 10^{-17}$
Granito, basalto	$10^{-9} - 10^{-13}$	$10^{-16} - 10^{-20}$

Indichiamo con *acqua freatica* l'acqua degli acquiferi più superficiali, caratterizzata da salinità sufficientemente bassa da poter essere usata per il consumo umano senza alcun trattamento (o con un trattamento minimo). Di solito si considerano acque freatiche le acque con salinità sotto le 4000 ppmw di *Total Dissolved Solids* (TDS), ma in alcune giurisdizioni la definizione è estesa fino ai 10 000 ppmw. Per confronto l'acqua di mare ha una salinità di circa 33 000 ppmw (Bachu et al., 2007). Le acque freatiche sono protette dal legislatore in tutte le giurisdizioni, per la straordinaria importanza che ricoprono.

Con il termine *acque di formazione* si indica invece l'acqua degli acquiferi più profondi, con salinità maggiore dei limiti di definizione delle acque freatiche. Le acque di formazione costituiscono grandi riserve d'acqua difficilmente utilizzabile per via dell'elevata salinità; attualmente infatti sono sfruttate solo in situazioni molto particolari (IPCC, 2006): (1) come fluido termovettore nelle aree di produzione di energia geotermica, (2) come acque curative nelle aree termali, (3) come fonte di sali in alcune industrie chimiche.

Diciamo *riserva* uno strato, una formazione, o un gruppo di formazioni di rocce permeabili che contengono fluidi differenti dall'acqua — ad esempio

idrocarburi o gas acidi — e che siano industrialmente sfruttabili (Bachu et al., 2007).

Come per gli acquiferi, anche le riserve non necessariamente coincidono con singole unità geologiche, litografiche o stratigrafiche. Dal punto di vista idrologico, poi, riserve e acquiferi sono del tutto equivalenti:

1. una riserva per esser tale deve permettere il prelievo di quantità significative del fluido di interesse;
2. la formazione geologica o il gruppo di formazioni che costituiscono la riserva devono essere un corpo unico, cioè presentare variazioni contenute della permeabilità e degli altre proprietà fluidodinamiche.

Una riserva è caratterizzata dal tipo di fluido che contiene. Fatto fondamentale è che si tratta sempre di fluidi più leggeri dell'acqua, per cui tendono al galleggiamento se la riserva è contigua a strati saturi d'acqua (come accade di solito). Possiamo allora fare alcune considerazioni sulla struttura geologica delle riserve, che le distingue nettamente dagli acquiferi (Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007):

1. dal punto di vista litografico e stratigrafico sono più omogenee degli acquiferi: in una formazione eterogenea difficilmente la tenuta è efficace e la riserva si esaurirebbe presto;
2. dal punto di vista geologico sono delle trappole strutturali¹⁰ — tipicamente degli anticlinali — in cui la tenuta (un acquitardo o un acquicludo) impedisce l'ulteriore risalita del fluido.

Le riserve sono sempre contigue a un acquifero, e di solito ne occupano la parte più elevata (la “cima” dell'anticlinale). Il prelievo del fluido di interesse genera un processo di imbibizione e l'acqua dell'acquifero invade la riserva. Ciò significa che una riserva esaurita è quasi sempre satura d'acqua (Ehlig-Economides e Economides, 2010).

Intuitivamente, la *capacità di stoccaggio* è la quantità di CO₂ che una roccia ospite è in grado di accogliere, al netto delle limitazioni tecniche che sussistono nel processo di iniezione. Può esser misurata in termini di volume

¹⁰Vedi paragrafo 1.3 sui meccanismi di intrappolamento.

o di massa, ma solitamente si usano i volumi¹¹ (Kopp, Class e Helmig, 2009a). È evidentemente un concetto di tipo statico (Bachu et al., 2007).

L'*iniettività* invece è un concetto dinamico: indica la facilità con cui si inietta il fluido (Bachu et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012). È definita come rapporto fra la portata volumetrica Q al pozzo e la sovrappressione Δp (rispetto alla pressione indisturbata della roccia ospite) necessaria per mantenere l'iniezione:

$$I = \frac{Q}{\Delta p}$$

L'*iniettività* dipende fortemente dalla permeabilità della roccia ospite e dalla viscosità del fluido, e misura l'abilità del fluido di migrare dal pozzo di iniezione alla massa rocciosa (De Silva e Ranjith, 2012). In generale durante il processo di iniezione la sovrappressione Δp richiesta per mantenere Q costante aumenta, e perciò I tende a diminuire nel tempo.

L'*iniettività* influenza pesantemente la possibilità tecnica di sequestrare la CO_2 , tanto da essere un prerequisito nella selezione dei siti di stoccaggio (CSLF, 2005): solo i mezzi geologici che possiedono sia la capacità volumica che l'*iniettività* necessarie vengono presi in considerazione (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007).

Diciamo *efficienza* del sequestro il volume di CO_2 immagazzinato per unità di volume della roccia ospite (IPCC, 2006; NETL, 2010; Ehlig-Economides e Economides, 2010; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b):

$$\eta = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{MP}}}$$

dove MP sta per mezzo poroso. In effetti la definizione di efficienza varia leggermente a seconda dell'autore: alcuni come volume di riferimento usano il volume totale del mezzo poroso (ad es. Ehlig-Economides e Economides, 2010), altri il volume dei pori (ad es. NETL, 2010). Se non specificato diversamente noi intenderemo il volume totale del mezzo poroso.

Diciamo invece *efficacia* del sequestro la CO_2 immagazzinata sulla CO_2 iniettata (Ehlig-Economides e Economides, 2010; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b), ovviamente in termini massici per svincolarsi dalle condizioni di

¹¹Se non specificato diversamente si usano i volumi perché il processo di iniezione è visto come un processo cinematico (soprattutto in ambito tecnico-industriale), e quindi si preferisce descriverlo con grandezze cinematiche (i volumi) e non con grandezze dinamiche (le masse).

temperatura e pressione:

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{CO}_2 \text{ conf}}}{M_{\text{CO}_2 \text{ in}}}$$

dove “conf” sta per confinata e “in” per iniettata. L’efficacia è la grandezza chiave per valutare complessivamente il confinamento geologico della CO_2 , sia ai fini della sicurezza che ai fini della riduzione delle emissioni-serra in atmosfera (IPCC, 2006). Determinarla con precisione è però complicato, soprattutto — come abbiamo già detto — per la difficoltà di stimare la CO_2 che fuoriesce dal mezzo di confinamento (vedi Paragrafo 1.1 e Jones et al., 2011; Oldenburg et al., 2011; Srivastava et al., 2009).

La capacità di stoccaggio della CO_2 è a tutti gli effetti una risorsa geologica — una *commodity* nel linguaggio dell’economia — per cui la sua disponibilità va valutata con gli stessi concetti di “risorsa” e “riserva” usati per le altre commodity geologiche: carbone, olio, gas, uranio, oro, rame, ferro, ecc. (CSLF, 2005; Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007).

Con *risorsa* si indica la quantità complessiva di una certa commodity fisicamente presente nel sottosuolo, indipendentemente dalla fattibilità tecnica e dalla convenienza economica del recupero. Distinguiamo fra *risorse scoperte*, la cui locazione e le cui caratteristiche sono note (valutate sulla base di dati sperimentali raccolti *in-situ*), e *risorse non scoperte*, la cui esistenza è ipotizzata per inferenza statistica (Bachu et al., 2007). Distinguiamo poi fra *risorse recuperabili*, che possono essere recuperate con le attuali capacità tecniche, e *risorse non recuperabili*, per cui non è così (Maugeri, 2008).

Con *riserva* si intende quella parte di risorsa che è recuperabile in modo economicamente conveniente. Le riserve sono perciò una sottoclasse delle risorse recuperabili; ne segue che i concetti di *riserva* e di *riserva recuperabile* sono equivalenti (Maugeri, 2008). Poiché il costo di recupero e il prezzo di mercato di una commodity variano costantemente nel tempo, è chiaro che anche la quantità di risorsa che va considerata riserva è costantemente variabile, a seconda appunto delle condizioni tecnologiche, economiche, operative e normative esistenti sul momento e prevedibili per il prossimo futuro. Si distingue allora fra *riserve provate*¹², per cui vi è una probabilità di recupero redditizio del 90%, *riserve probabili*, per cui la probabilità di recupero

¹²Va detto che le tre definizioni date qui sono quelle usate nel settore degli idrocarburi: in altri settori le definizioni possono differire leggermente (vedi Maugeri, 2008).

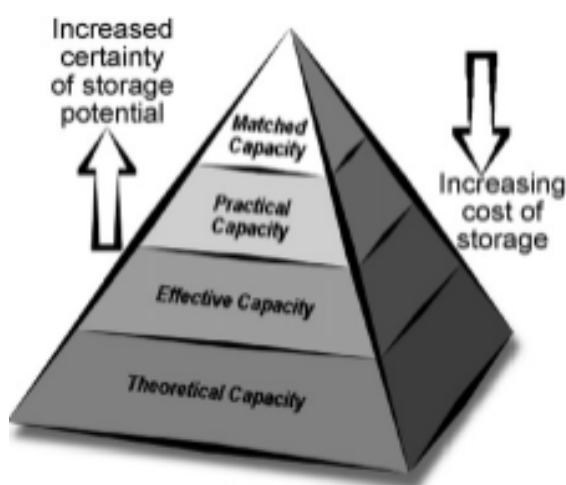


Figura 1.5: Piramide delle risorse e delle riserve per la capacità di stoccaggio della CO₂. Da Bachu et al. (2007, p. 434).

reddizio scende al 50%, e *riserve possibili*, per cui la probabilità di recupero redditizio è del 10% (Maugeri, 2008).

Le stime di risorsa e riserva della capacità di stoccaggio della CO₂ — così come tutte le stime di risorsa e riserva — variano continuamente nel tempo (per via dei miglioramenti tecnologici, dell'individuazione di nuovi siti, del mutare delle condizioni economiche e operative) e perciò devono essere continuamente aggiornate. Per facilitare la classificazione è stata introdotta la cosiddetta “piramide delle risorse e delle riserve” (CSLF, 2005; Bradshaw et al., 2007), illustrata in Figura 1.5.

La piramide mostra il modo in cui le varie definizioni successive della capacità di stoccaggio sono innestate l'una nell'altra:¹³

1. La *capacità teorica di stoccaggio* rappresenta il limite fisico di quanta CO₂ il sito è in grado di accogliere, indipendentemente dalla fattibilità tecnica dell'iniezione. Vi sono varie possibili interpretazioni di questo limite fisico, ad esempio l'intero volume dei pori della roccia ospite, oppure solo quel volume da cui il fluido originario può essere scalzato¹⁴ (Bachu et al., 2007). La capacità teorica di stoccaggio rappresenta

¹³Anche qui, come nella definizione di efficacia del confinamento, si ragiona in termini di masse e non di volumi (per non dipendere dalle condizioni di temperatura e pressione).

¹⁴Evidentemente in questo caso si considera il volume dei pori meno il volume irriducibile del fluido bagnante.

il limite superiore delle stime di capacità, ma è un parametro poco indicativo in quanto fattori tecnici, economici, e normativi impediscono di sfruttarla appieno.

2. La *capacità efficace di stoccaggio* (detta anche *capacità realistica*) è la sottoclasse della capacità teorica di stoccaggio che si ottiene considerando i limiti tecnici del processo di iniezione, compresa la valutazione di quanta parte della roccia ospite può effettivamente esser raggiunta dal gas (Bachu et al., 2007).
3. La *capacità pratica di stoccaggio* (detta anche *capacità fattibile*) è la sottoclasse della capacità efficace di stoccaggio che si ottiene considerando le istanze economiche e normative (Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007). Corrisponde al concetto generale di “riserva” usato nell’industria petrolifera e mineraria, ed è perciò soggetta a rapide variazioni nel tempo.
4. La *capacità accoppiata di stoccaggio* è la sottoclasse della capacità pratica di stoccaggio che si ottiene accoppiando le sorgenti di CO₂ a dei siti di stoccaggio con capacità e iniettività adatte (Bachu et al., 2007). La differenza fra capacità pratica e capacità accoppiata è detta *capacità bloccata*, e rappresenta quella capacità di stoccaggio che non può essere sfruttata a causa dell’assenza di connessioni adeguate fra le sorgenti di CO₂ e i siti di confinamento. Idealmente, con lo sviluppo di una rete diffusa di raccolta e distribuzione della CO₂ (in grado di equilibrare i carichi fra sorgenti e stoccaggi), la capacità accoppiata tende a coincidere con la capacità pratica.

Per la valutazione delle varie capacità di stoccaggio (teorica, efficace, pratica, accoppiata), la qualità e la quantità dei dati necessari dipende moltissimo dalla scala spaziale di interesse (CSLF, 2005). Si distinguono a tal proposito cinque livelli di valutazione (Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007):

1. La valutazione su *scala nazionale* — il livello più alto — è eseguita su un’intera giurisdizione nazionale (che solitamente comprende più bacini sedimentari), cioè alla scala più grande possibile che sia caratterizzata dallo stesso assetto normativo. L’obiettivo è individuare quali

tipi di serbatoi geologici sono disponibili, e valutare se nel Paese vi è sufficiente capacità di confinamento. Non necessariamente tale capacità deve essere quantificata: nella maggior parte dei casi il risultato di un'analisi di questo tipo è l'identificazione nel Paese dei bacini sedimentari con alta probabilità di presentare siti adatti allo stoccaggio. Il livello di dettaglio e la qualità dei dati richiesti sono minimi.

2. La valutazione su *scala di bacino* si focalizza su uno specifico bacino sedimentario. L'obiettivo è stimare in qualche modo il suo potenziale di confinamento (anche dal punto di vista quantitativo), e soprattutto individuare le aree che hanno maggiore probabilità di avere siti adatti allo stoccaggio (quelle su cui concentrarsi per ricerche più specifiche). Il livello di dettaglio richiesto è basso.
3. La valutazione su *scala regionale* è eseguita su una circoscrizione giuridica locale (gli Stati di una Confederazione o le Regioni di uno Stato nazionale centralizzato). Va detto che, a seconda della geologia e dell'assetto istituzionale del Paese, può essere che i bacini sedimentari abbiano dimensioni tipicamente maggiori delle circoscrizioni amministrative locali (è il caso ad esempio del bacino dell'Alberta in Canada, che si estende per più Regioni), oppure che le regioni abbiano dimensioni tipicamente maggiori dei bacini (è il caso ad esempio del North-western Australia, che contiene molti bacini sedimentari indipendenti fra loro).
4. La valutazione su *scala locale* è eseguita su un'area ristretta di un bacino sedimentario, solitamente nella fase pre-industriale di individuazione e scelta dei siti candidati al confinamento. Il livello di dettaglio richiesto è medio-alto, tanto che di solito è necessario impostare una campagna sperimentale di raccolta dei dati. Spesso costituisce il punto di partenza per l'iter autorizzativo.
5. La valutazione su *scala di sito* è eseguita sul singolo sito di stoccaggio nella fase di ingegnerizzazione (quindi successivamente alla scelta del sito). L'obiettivo è stimare con precisione la capacità di stoccaggio e l'iniettività del sito, nonché prevedere il comportamento della CO₂ iniettata. Il livello di dettaglio e la qualità dei dati richiesti sono massimi, e si fa ampio uso della modellazione numerica.

Di solito le analisi su scala nazionale e di bacino sono portate avanti dalle agenzie governative per fare da supporto alle decisioni politiche. Le analisi su scala locale e di sito, invece, normalmente sono realizzate dall'industria in vista dello sfruttamento dei singoli siti.

1.3 Meccanismi di intrappolamento

Abbiamo detto che le strutture geologiche adatte a confinare la CO₂ sono costituite da uno strato di roccia permeabile in grado di accoglierla, sovrastato da uno strato di roccia impermeabile in grado di intrappolarla.

Tale schema — indubbiamente valido — è però riduttivo, in quanto i meccanismi con cui la CO₂ viene intrappolata nel sottosuolo sono più complessi. Individuiamo infatti (IPCC, 2006):

1. meccanismi di tipo “fisico”, che impediscono alla CO₂ iniettata di risalire in superficie;
2. meccanismi di tipo “chimico”, che minano la tendenza a risalire della CO₂ modificandone la forma chimica.

Nei meccanismi di tipo fisico la CO₂ è immobilizzata come fase gassosa a sé, mentre nei meccanismi di tipo chimico la CO₂ cambia fase o forma chimica (Bachu et al., 2007). Per quel che riguarda i primi distinguiamo fra intrappolamento *statico* e intrappolamento *capillare*. Per quel che riguarda i secondi distinguiamo fra intrappolamento *di solubilità*, intrappolamento *minerale*, intrappolamento *organico*, intrappolamento *per idratazione*.

Intrappolamento statico

Si ha *intrappolamento statico* quando il gas è impedito nella sua risalita da una trappola impermeabile (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007). Il termine “statico” è usato con riferimento alla situazione del gas intrappolato (che incontra la trappola nella sua migrazione e là rimane confinato), in contrapposizione alla natura migratoria del cosiddetto “intrappolamento idrodinamico”¹⁵ (IPCC, 2006; De Silva e Ranjith, 2012).

¹⁵Con *intrappolamento idrodinamico* si intende l'azione simultanea di tutti meccanismi di intrappolamento alle varie scale temporali. È detto “idrodinamico” perché la CO₂ in fase gassosa e quella disciolta nell'acqua — non quella intrappolata in forma solida — vengono trascinate dal moto naturale di quest'ultima (parzialmente nel caso della CO₂

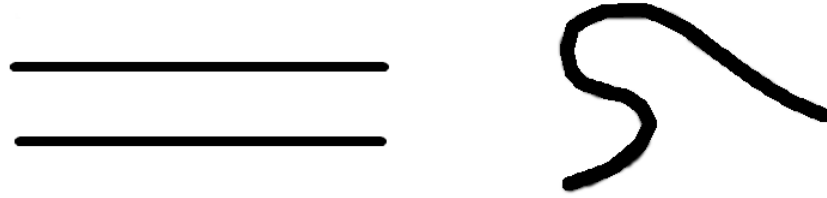


Figura 1.6: Schemi logici di funzionamento per l'intrappolamento statico: stratigrafico (a sinistra), e strutturale (a destra).

In letteratura l'intrappolamento statico è indicato anche come intrappolamento *di permeabilità, di confinamento, o stratigrafico/strutturale*, per sottolineare la presenza di barriere a bassa permeabilità che impediscono la migrazione verticale e laterale della CO_2 (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012). In Figura 1.6 diamo i due schemi fondamentali di funzionamento: quello stratigrafico e quello strutturale (da cui il nome molto usato di intrappolamento stratigrafico/strutturale).

Nello schema stratigrafico la roccia ospite è racchiusa fra due strati impermeabili che impediscono la risalita del gas. Particolarmente importante per la tenuta è lo strato superiore (soprattutto la sua estensione e la sua continuità), ma anche quello inferiore ha una certa influenza (IPCC, 2006). Nello schema strutturale, invece, uno strato di roccia impermeabile forma una piega che racchiude la roccia ospite. Chiaramente i parametri-chiave sono l'estensione e la continuità della tasca impermeabile (IPCC, 2006; De Silva e Ranjith, 2012).

Da notare che si tratta solo degli schemi logici di base: la geologia dei siti reali di confinamento presenta sempre caratteristiche riconducibili a entrambi gli schemi (per la necessità di impedire sia la risalita che la migrazione laterale della CO_2).

Spesso le trappole statiche sono in zone fortemente fagliate e fratturate. Non vi è spazio in questa sede per approfondire le problematiche legate a tali strutture: noi trascuriamo la presenza delle faglie, e consideriamo le fratture solo attraverso il loro effetto sulla conduttività idraulica delle rocce (De Marsily, 1986). In generale le fratture costituiscono delle eterogeneità

gassosa, totalmente nel caso della CO_2 disciolta), per cui l'intrappolamento è legato anche al campo di moto dell'acqua nella roccia ospite.

che favoriscono la mobilità del gas (De Marsily, 1986; Iding e Ringrose, 2010; Rutqvist, Birkholzer e Tsang, 2008; Rutqvist e Tsang, 2002; Smith et al., 2011), mentre le faglie possono agire sia da barriere che da vie di fuga preferenziali, a seconda dello stato di tensione e delle caratteristiche reologiche delle rocce (Cappa e Rutqvist, 2011; Morris et al., 2011; Rutqvist et al., 2006; Streit e Hillis, 2004). La bibliografia sulle questioni legate a faglie e fratture è vastissima: per un primo approfondimento si veda De Marsily (1986), Streit e Hillis (2004) e Janna (2008).

Intrappolamento capillare

Si ha *intrappolamento capillare* quando la CO_2 viene trattenuta per capillarità nei pori della roccia ospite a seguito di un processo di imbibizione. Il meccanismo può essere sintetizzato come segue:

1. durante l'iniezione la CO_2 tende a salire e a espandersi lateralmente sotto la spinta della gravità e del gradiente piezometrico, scalzando dai pori della roccia ospite il fluido originario (di solito acqua o olio) secondo un tipico processo di drenaggio (il gas iniettato assume la forma di un pennacchio in espansione);
2. al termine dell'iniezione la CO_2 continua a migrare lateralmente e verso l'alto, ma il fluido originario — non essendovi più l'apporto di nuovo gas dal pozzo — comincia a spiazzare la CO_2 dal bordo inferiore del pennacchio, secondo un tipico processo di imbibizione;
3. il processo di imbibizione prosegue fino al raggiungimento della saturazione irriducibile della CO_2 , che a questo punto è immobilizzata nei pori della roccia.¹⁶

L'intrappolamento capillare è detto anche *intrappolamento residuo*, perchè trattiene quella CO_2 che rimane nella roccia — il residuo, appunto — mentre il resto migra in alto verso il “tappo” geologico. In Figura 1.7 ne diamo lo schema concettuale: si noti il pennacchio di gas, la testa con il gas mobile, la coda con il gas intrappolato per capillarità.

Alla base dell'intrappolamento capillare vi sono fenomeni di isteresi, per cui la fisica del processo di drenaggio differisce da quella del processo di imbi-

¹⁶Vedi Ghetti (1995) per un'introduzione generale al fenomeno della capillarità; vedi invece Marshall (2001) per una trattazione teorica dettagliata.

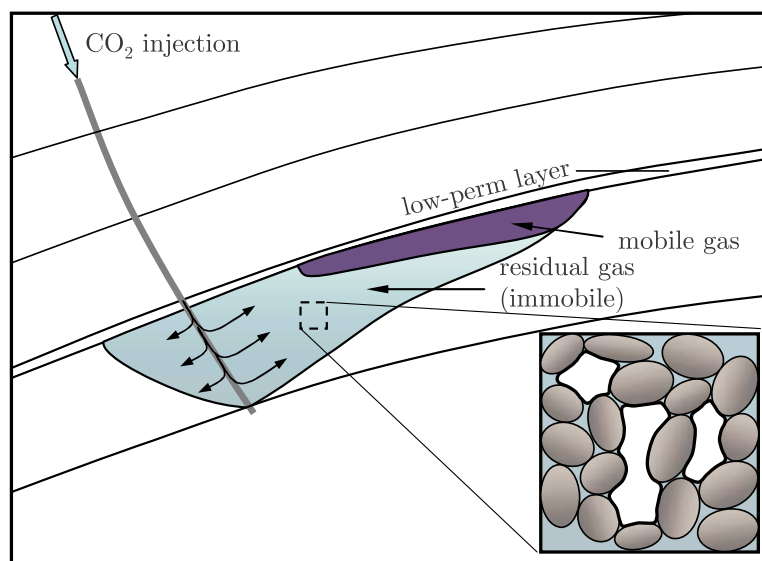


Figura 1.7: Schema concettuale del meccanismo di intrappolamento capillare. Da Juanes et al. (2006, p. 3).

bizione (Juanes et al., 2006). In particolare alla scala microscopica dei pori della roccia individuiamo almeno due meccanismi di isteresi (De Gennes, Brochard-Wyart e Quere, 2004):

1. l'angolo di contatto in imbibizione è maggiore dell'angolo di contatto in drenaggio a causa delle eterogeneità di composizione chimica e delle rugosità superficiali (vedi Figura 1.8);
2. durante l'imbibizione una frazione del fluido scalzato (quello non bagnante) si disconnette dal resto della massa in forma di gangli o bolle, rimanendo intrappolata; durante il drenaggio ciò non avviene: si può sempre considerare il fluido bagnante come continuo, se non altro perché bagna i grani della roccia.

Conseguenze macroscopiche dirette sono l'isteresi delle curve di permeabilità relativa (vedi Figura 1.9) e appunto l'intrappolamento capillare: entrambi i fenomeni vengono interpretati sulla base dei meccanismi di spiazamento microscopico visti sopra (Cavanagh e Ringrose, 2011; Juanes et al., 2006; Lenormand, Zarcone e Sarr, 1983). Tra l'altro le varie interpretazioni spiegano bene i dati sperimentali, secondo cui il fluido non bagnante presenta un'isteresi molto più pronunciata di quello bagnante (vedi Figura 1.9 e Juanes et al., 2006).

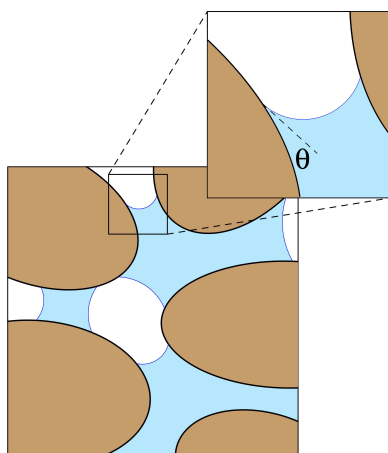
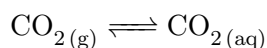


Figura 1.8: Angolo di contatto θ fra roccia, fase bagnante, e fase non bagnante. Da Janna (2008, p. 13).

Perchè vi sia intrappolamento capillare vi deve essere imbibizione, per cui il meccanismo si attiva al termine della fase di iniezione, quando al processo di drenaggio da parte del gas iniettato subentra il processo di imbibizione da parte del fluido originario (Bachu et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012; Juanes et al., 2006). In effetti anche durante l'iniezione si ha una certa azione dell'intrappolamento capillare (Kumar et al., 2005), però la maggior parte degli autori concordano nel considerarla trascurabile (IPCC, 2006; De Silva e Ranjith, 2012; Ehlig-Economides e Economides, 2010; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b). Noi seguiremo quest'ultima indicazione.

Intrappolamento di solubilità

Si ha *intrappolamento di solubilità* quando la CO_2 si scioglie nell'acqua che satura la roccia ospite.¹⁷ La reazione di riferimento è:



e il suo effetto principale ai fini del confinamento è che la CO_2 disciolta non esiste più come fase a sé, perciò non ha più la tendenza a risalire e segue il moto dell'acqua nella roccia ospite (IPCC, 2006; De Silva e Ranjith, 2012). Se le velocità dell'acqua sono basse — dell'ordine dei 10^{-2} m/y, come nella

¹⁷Abbiamo visto che l'acqua è presente praticamente in tutte le situazioni di interesse per il sequestro geologico della CO_2 .

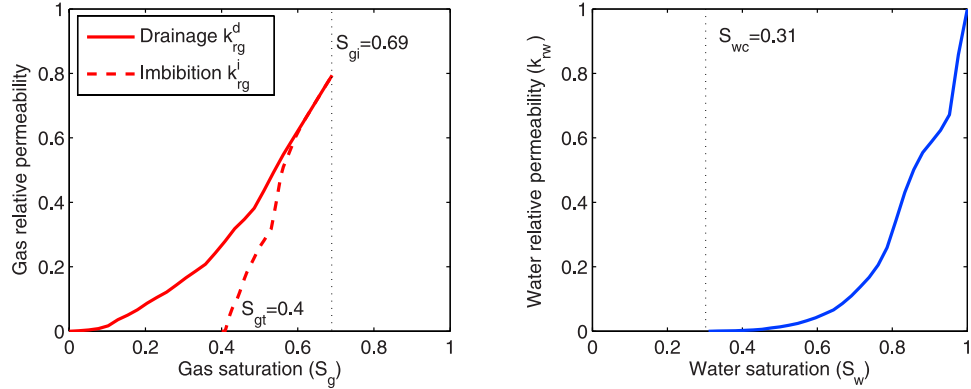


Figura 1.9: Esempio di isteresi delle permeabilità relative (roccia arenaria). Si noti che il fluido non bagnante ha un'isteresi molto più pronunciata del fluido bagnante. Da Juanes et al. (2006, p. 4).

maggior parte dei bacini sedimentari (Bachu e Adams, 2003; Bachu, Gunter e Perkins, 1994) — la CO_2 può considerarsi efficacemente intrappolata nel sistema: è il cosiddetto “intrappolamento idrodinamico” (IPCC, 2006; Bachu e Adams, 2003; De Silva e Ranjith, 2012).

La solubilità della CO_2 in acqua dipende dalle condizioni di temperatura e pressione, nonché dal contenuto di sali dell'acqua stessa. Per la solubilità in acqua pura, in prima approssimazione vale la *legge di Henry*, secondo cui:

$$p_{\text{CO}_2} = K_H C$$

dove p_{CO_2} è la pressione parziale della CO_2 nel gas a contatto con la soluzione, C è la concentrazione della CO_2 nella soluzione (in termini di moli per unità di volume), K_H è una costante specifica per ogni coppia gas-solvente e dipende dalla temperatura.¹⁸

La legge di Henry vale solo per soluzioni ideali. Le soluzioni reali si comportano in modo differente e presentano delle deviazioni anche notevoli dall'andamento lineare. In letteratura è disponibile una grande quantità di dati sperimentali (vedi ad esempio Dodds, Sturzman e Sollami, 1956; Enick e Klara, 1990; Zawisza e Malesinski, 1981) che vengono sintetizzati nei diagrammi di solubilità: forniscono le curve di saturazione della soluzione al variare di temperatura e pressione. Per il calcolo diretto si può invece usare

¹⁸Ad esempio per l'anidride carbonica in acqua a 25 °C si ha $K_H \approx 29.4 \text{ atm L/mol}$.

la formula di *Krichevsky-Kasarnovsky* (Bachu e Adams, 2003; Enick e Klara, 1990):

$$\ln \frac{f_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}_2,s}} = \ln K_{H\text{CO}_2}^* + \frac{\bar{v}_{\text{CO}_2}^\infty}{R^0 T} p_{(\text{aq})}$$

dove $x_{\text{CO}_2,s}$ è la frazione molare della CO_2 in condizioni di saturazione, f_{CO_2} è la fugacità CO_2 in fase gassosa, $\bar{v}_{\text{CO}_2}^\infty$ è il volume molare della CO_2 in soluzione a diluizione infinita, T è la temperatura, R^0 è la costante universale dei gas, $p_{(\text{aq})}$ è la pressione della soluzione acquosa, $K_{H\text{CO}_2}^*$ è la costante di Henry di riferimento. Enick e Klara hanno proposto delle semplici relazioni empiriche per K_H^* e $\bar{v}_{\text{CO}_2}^\infty$ (Enick e Klara, 1990), mentre f_{CO_2} va calcolata a partire dall'equazione di stato (Bachu e Adams, 2003). In Figura 1.10 diamo il diagramma di solubilità della CO_2 in acqua pura generato da tali relazioni.

In alternativa vale sempre la legge di azione di massa, che in questo contesto può esser vista come generalizzazione della legge di Henry. Essa dice che (Xu, Apps e Pruess, 2004):

$$K\Gamma p = \gamma C$$

dove K è la costante di equilibrio della reazione (dipendente *in primis* dalla temperatura)¹⁹, Γ il coefficiente di fugacità della CO_2 gassosa, p la sua pressione parziale, γ il coefficiente di attività della CO_2 disciolta, C la sua concentrazione. In Xu, Apps e Pruess (2004) si trovano relazioni empiriche per il calcolo di queste grandezze.

Anche per la solubilità in acqua salata sono disponibili dati sperimentali su campi estesi di temperatura e pressione (vedi ad esempio Enick e Klara, 1990; Prutton e Savage, 1945; Stewart e Munjal, 1970). In generale all'aumentare del contenuto di sali diminuisce la solubilità della CO_2 : in Figura 1.11 diamo il diagramma di solubilità della CO_2 in acqua salata, con in evidenza condizioni di temperatura e pressione rappresentative del sottosuolo. Enick e Klara propongono la seguente relazione empirica fra solubilità in acqua pura e in acqua salata, ovviamente a parità di temperatura e pressione (Enick e Klara, 1990):

$$x_{b,s}^{\text{CO}_2} = x_{w,s}^{\text{CO}_2} (1 - 4.9 \times 10^{-2} S + 1.3 \times 10^{-3} S^2 + 1.9 \times 10^{-5} S^3)$$

¹⁹Evidentemente, nel parallelo con la legge di Henry, ha il significato del reciproco di K_H .

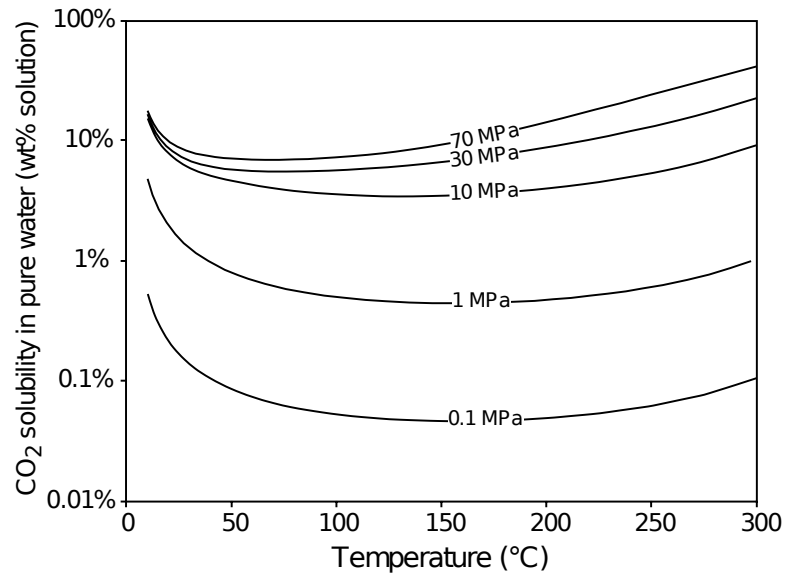


Figura 1.10: Solubilità della CO₂ in acqua pura al variare di temperatura e pressione. Da Bachu e Adams (2003, p. 3159).

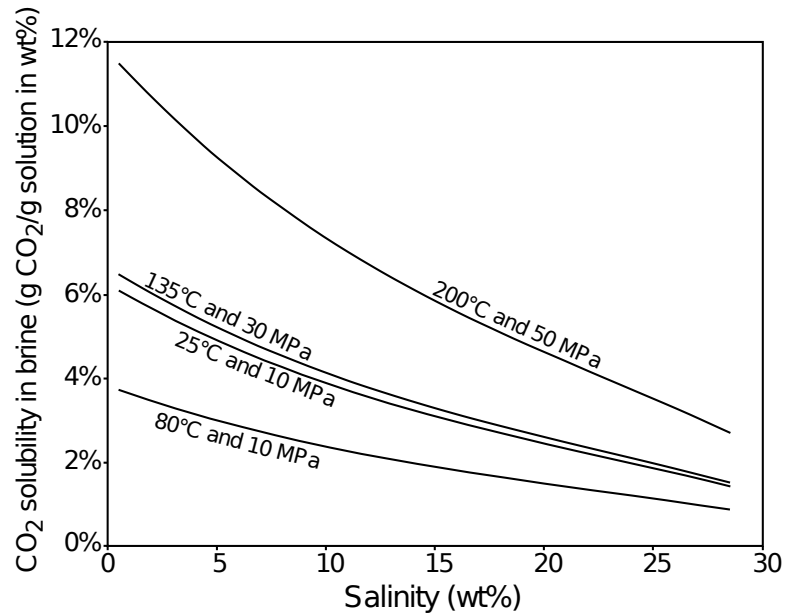


Figura 1.11: Solubilità della CO₂ in acqua salata per condizioni di temperatura e pressione rappresentative del sottosuolo. Da Bachu e Adams (2003, p. 3159).

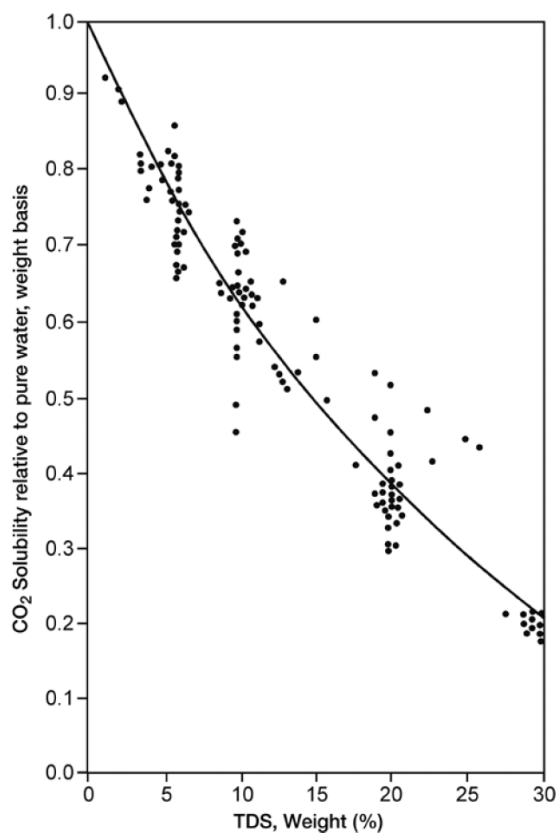
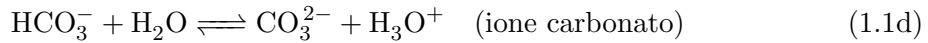
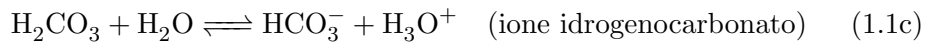
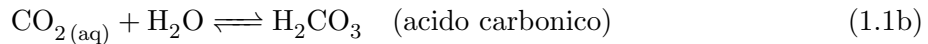


Figura 1.12: Solubilità della CO₂ in acqua salata relativa a quella in acqua pura (a parità di temperatura e pressione). TDS sta per *Total Dissolved Solids*. Da Enick e Klara (1990).

con x frazione massica, S salinità dell'acqua (*Total Dissolved Solids* in percentuale di massa sulla soluzione), pedice w per l'acqua pura, pedice b per l'acqua salata (*brine* in inglese), pedice s per indicare la saturazione. In Figura 1.12 diamo il diagramma sperimentale da cui tale relazione è stata ricavata.

L'acqua satura di anidride carbonica è leggermente più pesante dell'acqua di formazione originaria (dell'1-3% a seconda dei casi), per cui ha una lieve tendenza ad affondare (Allen et al., 2005; De Silva e Ranjith, 2012). Questo fatto favorisce il processo di dissoluzione, soprattutto se lo strato ospite ha spessore elevato: si formano delle celle convettive che portano l'acqua insatura alla base dell'acquifero a contatto con il gas nella parte superiore (De Silva e Ranjith, 2012; Suekane et al., 2008).

Va detto che le soluzioni liquide pure di CO_2 e H_2O non esistono, in quanto l'anidride carbonica reagisce con l'acqua per formare nuove specie chimiche, in particolare l'acido carbonico e i suoi ioni da dissociazione acida. Le reazioni di formazione sono le seguenti (IPCC, 2006; Bachu e Adams, 2003):



Ai fini dell'intrappolamento, perciò, interessa non tanto la quantità di CO_2 in forma acquosa, quanto il *Total Inorganic Carbon* (TIC) dell'acqua. Il TIC è la somma delle concentrazioni delle specie contenenti carbonio disciolte nell'acqua, e all'equilibrio dipende solo dalle condizioni di temperatura e pressione. Si ha (Bachu e Adams, 2003):

$$\text{TIC} = (\text{CO}_{2(aq)}) + (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) \quad (1.2)$$

dove (\cdot) indica la concentrazione. Non vi sono in letteratura misurazioni sperimentali del TIC analoghe a quelle della solubilità a saturazione, per cui nella pratica il TIC viene sempre calcolato (Bachu e Adams, 2003).²⁰

Intrappolamento minerale

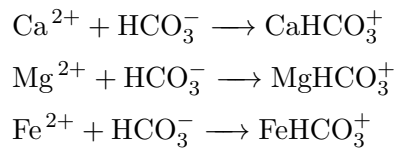
L'*intrappolamento minerale* consiste nella formazione di carbonati solidi a partire dagli acidi carbonici in soluzione acquosa e dai minerali presenti nelle rocce (IPCC, 2006; Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; De Silva e Ranjith, 2012). Essendo i carbonati praticamente insolubili (ad eccezione del carbonato d'ammonio e dei carbonati dei metalli alcalini), una volta formati tenderanno a precipitare, sequestrando così il carbonio in forma pratica-

²⁰Per procedere con il calcolo si assume che non vi siano nel sistema serbatoi di carbonio altri rispetto alle quattro specie chimiche dell'equazione (1.2). Ciò significa ipotizzare che la matrice porosa sia non reattiva: in caso contrario bisognerebbe considerare anche i sali degli acidi carbonici che si formano a partire dai minerali della roccia madre (Gunter, Wiwchar e Perkins, 1997; Lasaga, 1984; Xu, Apps e Pruess, 2004). Si tratta evidentemente di una grossolana approssimazione, giustificata solo dalla scala temporale delle reazioni di carbonatazione, che permette di trascurarle sul breve-medio periodo (IPCC, 2006; Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; De Silva e Ranjith, 2012; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).

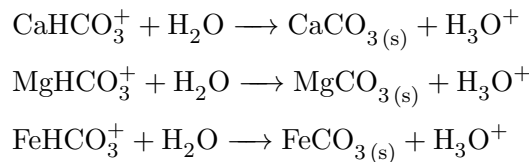
mente definitiva (IPCC, 2006). Il processo è detto “mineralizzazione” oppure “carbonatazione” della CO₂, perché il carbonio viene sequestrato in forma di minerali solidi e perché i minerali in questione sono sali degli acidi carbonici (IPCC, 2006).

La chimica della carbonatazione è piuttosto complessa, ma può essere sintetizzata come segue (Xu, Apps e Pruess, 2004):

1. La CO₂ si dissolve in acqua generando acido carbonico e i suoi ioni da dissociazione acida, secondo le reazioni (1.1).
2. L'aumentata acidità induce la dissoluzione di molti minerali della roccia ospite, con formazione di complessi cationici con lo ione idrogenocarbonato, soprattutto di Ca, Mg, Fe:



3. Tali complessi idrogenocarbonati reagiscono in ambiente acquoso, causando la precipitazione dei corrispondenti carbonati:



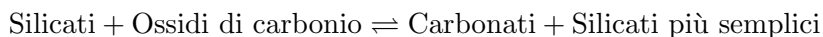
Ci aspettiamo che i carbonati di Ca, Mg e Fe(II) costituiscano le forme prevalenti con cui il carbonio viene immobilizzato nel sottosuolo, seguiti dai carbonati di Na e K (IPCC, 2006; Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Gunter, Wiwchar e Perkins, 1997; Xu, Apps e Pruess, 2004). In Tabella 1.2 diamo i principali minerali di partenza per la carbonatazione, cioè quei minerali che sono comuni nel sottosuolo e che più facilmente liberano cationi in soluzione, con indicazione dei rispettivi potenziali di fissazione.²¹

²¹Il potenziale di fissazione di un certo minerale è la massa di anidride carbonica che è in grado di intrappolare (mediante carbonatazione) per unità di volume, immaginando che il minerale sia puro e che reagisca completamente con la CO₂ (Xu, Apps e Pruess, 2004).

Tabella 1.2: Principali minerali di partenza per la carbonatazione, con indicazione dei corrispondenti potenziali di fissazione.
Da Xu, Apps e Pruess (2004, p. 918).

Minerale	Formula	Potenziale di fissazione [kgCO ₂ /m ³ _{minerale}]
Plagioclasio (Anortite)	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	436
Olivina (Forsterite-Fayalite)	Mg ₂ SiO ₄ –Fe ₂ SiO ₄	~2000
Enstatite	(Mg, Fe) ₂ Si ₂ O ₆	1404
Augite	(Ca, Mg, Fe(II), Al) ₂ (Si, Al) ₂ O ₆	1306
Antofillite-Cummingtonite	(Mg, Fe(II), Fe(III)) ₅₋₇ Al ₀₋₂ [Si ₆₋₈ Al ₂₋₀ O ₂₂](O, OH) ₂	~1100
Orneblenda comune	Ca ₂ Na ₀₋₁ (Mg, Fe(II)) ₃₋₅ (Al, Fe(III)) ₂₋₀ [Si ₆₋₈ Al ₂₋₀ O ₂₂](O, OH) ₂	1000
Calcio amfibolo-Tremolite	Ca ₂ Na ₀₋₁ (Mg, Fe(II)) ₃₋₅ (Al, Fe(III)) ₂₋₀ [Si ₆₋₈ Al ₂₋₀ O ₂₂](O, OH) ₂	1119
Mica-Gauconite	(K, Na, Ca) _{1.2-2} (Fe(III), Al, Fe(II), Mg) ₄ [Si _{7-7.6} Al _{0.4} O ₂₀](OH) ₄ · nH ₂ O	62
Mica-Flogopite	K ₂ (Mg, Fe(II)) ₆ [Si ₆ Al ₂ O ₂₀](OH) ₄	882
Mica-Biotite	K ₂ (Mg, Fe(II)) ₆₋₄ (Fe(III), Al) ₀₋₂ [Si ₆₋₅ Al ₂₋₃ O ₂₀](OH) ₄₋₂	671
Serpentino	Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	1233
Clorite	(Mg, Al, Fe(II)) ₁₂ [(Si, Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	923
Argilla-Illite	K _{1-1.5} (Fe(III), Al, Fe(II), Mg) _{4.0} [Si _{7-6.5} Al _{1-1.5} O ₂₀](OH) ₄	78
Argilla-Smectite	($\frac{1}{2}$ Ca, Na) _{0.7} (Al, Mg, Fe) ₄ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O	161

Notiamo che si tratta prevalentemente di silicati, per cui possiamo sintetizzare le reazioni di carbonatazione con lo schema seguente:



dove i vantaggi del processo sono evidenti: da silicati (solidi) e anidride carbonica (gassosa) si passa a silicati e carbonati (entrambi solidi).

Scendendo nel dettaglio le cose si complicano molto: l'equilibrio e la cinetica delle reazioni di mineralizzazione dipendono infatti da molti fattori, fra cui la temperatura, la pressione, la composizione e il campo di moto dell'acqua di formazione, la composizione e le proprietà reologiche della roccia madre (De Silva e Ranjith, 2012; Gunter, Perkins e McCann, 1993). Tipicamente si tratta di reazioni esotermiche (quindi favorevoli dal punto di vista energetico) ma molto lente, tanto che l'intrappolamento minerale viene sempre trascurato nel breve e nel medio periodo (vedi pag. 41 e IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b). La cinetica in particolare è stata studiata teoricamente da Lasaga, che ha sviluppato un modello cinetico sulla base della teoria degli stati di transizione (Lasaga, 1984; Lasaga et al., 1994). Tutti i modelli utilizzati oggi si basano sul suo lavoro (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Xu, Apps e Pruess, 2004).

Il potenziale di fissazione dei vari tipi di roccia è stato studiato sia in Europa (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Pearce et al., 1996) che in America (Gunter, Bachu e Benson, 2004; Gunter, Wiwchar e Perkins, 1997; Gunter et al., 1996; Xu, Apps e Pruess, 2003; Xu et al., 2007). In generale distinguiamo due tipi di rocce:

1. Le rocce carbonatiche, dove non si ha un sequestro minerale significativo della CO_2 . Intuitivamente ciò è dovuto al fatto che l'acqua di formazione è già satura di carbonati: l'iniezione di anidride carbonica porta alla dissoluzione dei carbonati della roccia e non alla precipitazione di nuovi carbonati secondo i meccanismi visti sopra. Un certo sequestro si può avere solo in condizioni particolarmente riducenti per il carbonio, con formazione di carbonati di ferro bivalente (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Gunter, Perkins e Hutcheon, 2000).
2. Le rocce arenacee, dove si ha un sequestro minerale significativo della CO_2 . Intuitivamente la situazione è opposta a quella di prima: l'acqua

di formazione non è satura di carbonati, per cui l'iniezione di anidride carbonica porta all'innesco dei processi di mineralizzazione visti sopra. I carbonati precipitano tipicamente in forma di calcite, dolomite, ankerite e dawsonite, cioè prevalentemente come carbonati di calcio e magnesio (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Xu, Apps e Pruess, 2004).

Le rocce più adatte a catturare la CO₂ in forma minerale sono perciò le rocce non carbonatiche contenenti calcio e magnesio (ad esempio periotiti, serpentini, e basalti). Purtroppo raramente queste rocce hanno una porosità e un'iniettività tali da renderle appetibili per l'iniezione (IPCC, 2006).

Per quel che riguarda la porosità e la permeabilità, nel caso di rocce carbonatiche si osserva un incremento dell'iniettività dei siti (dovuto alla dissoluzione dei carbonati della roccia madre), mentre nel caso di rocce arenacee si osserva di solito una diminuzione (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Xu, Apps e Pruess, 2003, 2004; Xu et al., 2007). Va detto però che il comportamento delle rocce arenacee è difficilmente classificabile, in quanto sperimentazioni e simulazioni differenti hanno dato risultati anche contraddittori, che devono ancora essere del tutto interpretati (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Gunter, Perkins e Hutcheon, 2000).

Altri meccanismi di intrappolamento

Meccanismi di intrappolamento di minore importanza sono l'*assorbimento organico* e l'*intrappolamento per idratazione*. Di minore importanza in quanto agiscono solo in situazioni specifiche, che non si incontrano in tutti i siti di stoccaggio: i meccanismi visti fin qui agiscono invece ovunque, in quanto l'acqua è sempre presente nel sottosuolo (IPCC, 2006; Ehlig-Economides e Economides, 2010).

Si ha *assorbimento organico* quando l'anidride carbonica viene chimicamente assorbita dal materiale organico presente nel sottosuolo (carbone oppure olio). Ricordiamo che l'assorbimento è il fenomeno per cui si ha trasferimento di una o più specie chimiche da una soluzione a un'altra attraverso un'interfaccia di fase.²² Distinguiamo fra (vedi Figura 1.13):

- *Adsorbimento*, in cui la specie chimica assorbita si lega alla superficie della fase assorbente. La specie assorbita rimane solo da un lato della superficie di separazione e non penetra all'interno della fase assorbente.

²²L'*interfaccia* o *interfase* è la superficie di separazione fra due fasi.

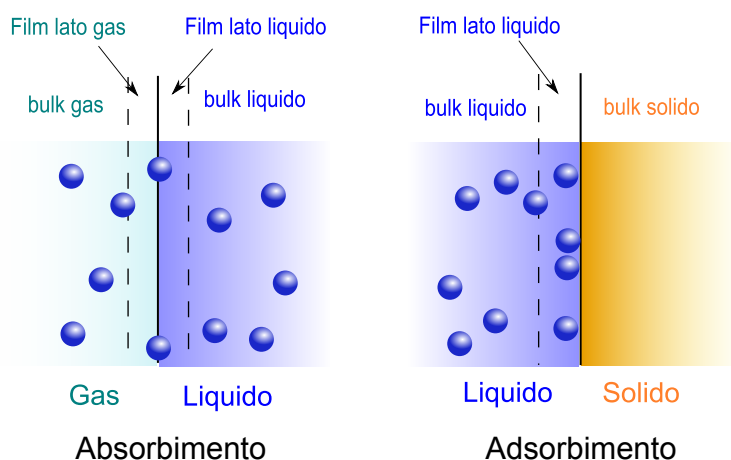


Figura 1.13: Schema logico dei processi di assorbimento e adsorbimento.

- *Absorbimento*, in cui la specie chimica assorbita attraversa l'interfase e si lega alla massa della fase assorbente. L'assorbimento avviene in due tempi: prima un adsorbimento sulla superficie, poi una diffusione verso l'interno della fase assorbente. La specie assorbita si troverà perciò da entrambi i lati dell'interfase.

Nel caso della CO_2 a contatto con materiale organico, si ha prima adsorbimento all'interfase e poi diffusione nella massa organica. Il legame che si forma è forte, quindi il meccanismo ha ottima tenuta (IPCC, 2006). Facciamo a riguardo alcune considerazioni:

1. La materia organica ha grande affinità per la CO_2 . In particolare il carbone ne assorbe tipicamente $25 \text{ Nm}^3/\text{t}$, e ha più affinità per l'anidride carbonica che per il metano (vedi Figura 1.14 e IPCC, 2006). Ne segue che l'iniezione di CO_2 in un letto carbonifero permette di scalzare il metano precedentemente adsorbito e di liberarlo in fase gassosa.²³
2. La CO_2 ha un notevole effetto sulle proprietà meccaniche della materia organica: tende a diminuire la viscosità dell'olio e a plasticizzare il carbone (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007). In seguito all'assorbimento,

²³Si sfrutta questo fenomeno nel cosiddetto *Enhanced Coal Bed Methane Recovery* (ECBM), tecnica con cui si può estrarre fino al 90% del metano presente in un letto carbonifero. Si tratta di una tecnologia non ancora matura, di cui si stanno realizzando i primi impianti dimostrativi (IPCC, 2006). Tra l'altro ha senso applicarla solo a giacimenti di carbone molto particolari, che rispettano limiti specifici (Bachu et al., 2007).

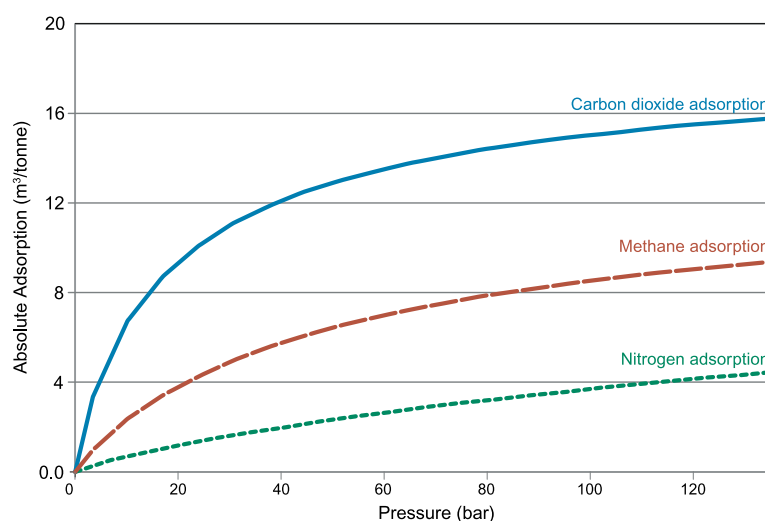


Figura 1.14: Capacità di assorbimento (in Standard metri cubi a tonnellata) del carbone tipo “Tiffany” a 55 °C. Diamo queste curve a titolo di esempio. Da Gasem, Robinson e Reeves (2002).

perciò, il carbone tende a cedere e a diminuire porosità e permeabilità, mentre l’olio acquista mobilità all’interno della roccia ospite.²⁴

3. La plasticizzazione del carbone (vedi Larsen, 2003, per una descrizione approfondita) limita molto la possibilità tecnica di sostenere nel tempo l’iniezione di CO₂: la permeabilità del carbone (e con essa l’iniettività) diminuisce anche di due ordini di grandezza (Cui, Bustin e Chikatamarla, 2007; Shi e Durucan, 2005), per cui continuare l’iniezione diventa rapidamente molto difficile (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007).

Si ha invece *intrappolamento per idratazione* quando le condizioni di temperatura e pressione portano alla formazione di *idrati di CO₂* (detti anche *clatrati di CO₂*) (IPCC, 2006). Si tratta di strutture solide in cui le molecole di gas occupano delle “gabbie” costituite da molecole d’acqua legate fra loro da ponti idrogeno. Nella disposizione più semplice (e più comune) ogni molecola di gas è coordinata a 6 molecole d’acqua, per cui la formula minima tipica è CO₂ · 6 H₂O (Koide et al., 1997).

²⁴Si sfrutta questo fenomeno nell’EOR, tecnica con cui si riesce a estrarre il 30–60% dell’olio totale di un giacimento, contro il 20–40% estraibile con le tecniche tradizionali (pompaggio e/o iniezione di acqua).

Gli idrati sono stabili alle alte pressioni e alle basse temperature, per valori che si incontrano solo in situazioni molto particolari: iniezioni sotto fondali oceanici profondi, oppure iniezioni poco profonde in regioni con *permafrost* (IPCC, 2006).

Gli idrati sono solidi, e si formano preferenzialmente nella zona di transizione fra roccia satura di gas e roccia satura d'acqua, là dove la concentrazione dei due componenti è più vicina a quella stechiometrica (Koide et al., 1997). Proprio perché solidi, l'intrappolamento per idratazione è sicuro: la CO₂ è immobilizzata nella struttura del clatrato, almeno fin quando permangono le condizioni di pressione e temperatura adatte (IPCC, 2006; Koide et al., 1997).

Tempi e tenuta

I meccanismi di intrappolamento agiscono su scale temporali molto diverse, cui corrispondono differenti livelli di tenuta. In generale i meccanismi fisici agiscono immediatamente ma in modo poco efficace, mentre i meccanismi chimici hanno bisogno di tempi più lunghi ma garantiscono un intrappolamento migliore (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007).

Nelle Figure 1.15 e 1.16 sono sintetizzati questi concetti. L'ordine dei meccanismi (sia per tempo di attivazione che per forza della tenuta) è il seguente: intrappolamento stratigrafico/strutturale, intrappolamento capillare, intrappolamento per solubilità, intrappolamento minerale (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012). In figura 1.15 compaiono tutti i meccanismi di intrappolamento, con l'indicazione quantitativa del loro contributo allo stoccaggio complessivo, mentre in Figura 1.16 ci si concentra su quei meccanismi che minano la tendenza a risalire della CO₂, dando solo un confronto qualitativo.

Notiamo un fatto importante: sui tempi di interesse industriale (dell'ordine delle decine di anni) l'intrappolamento per solubilità e l'intrappolamento minerale sono del tutto trascurabili, mentre l'intrappolamento per capillarità ha importanza limitata (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012). A seguito di ciò molti autori trascurano uno o più meccanismi di intrappolamento in base all'orizzonte temporale di interesse. Individuiamo in particolare due orientamenti:

1. Il primo considera solo l'intrappolamento stratigrafico/strutturale tra-

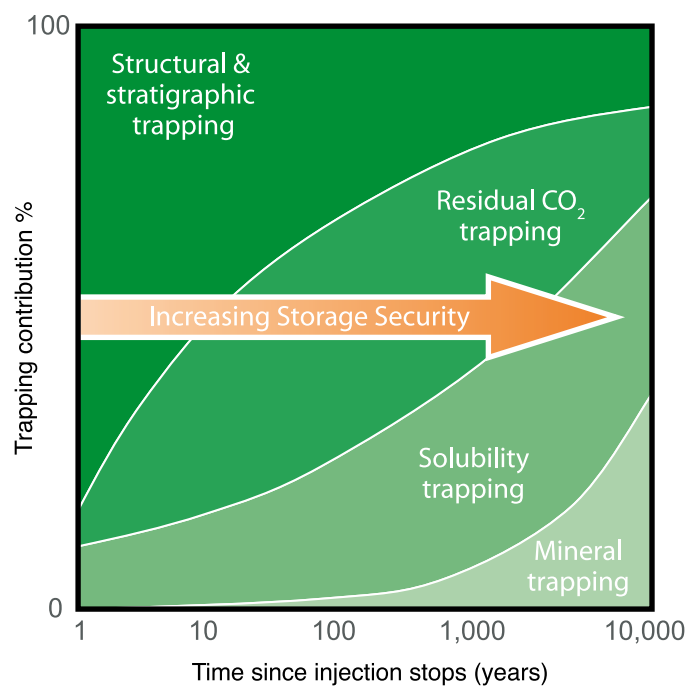


Figura 1.15: Tempi d'azione e livello di tenuta dei vari meccanismi di intrappolamento. Da IPCC (2006, p. 208).

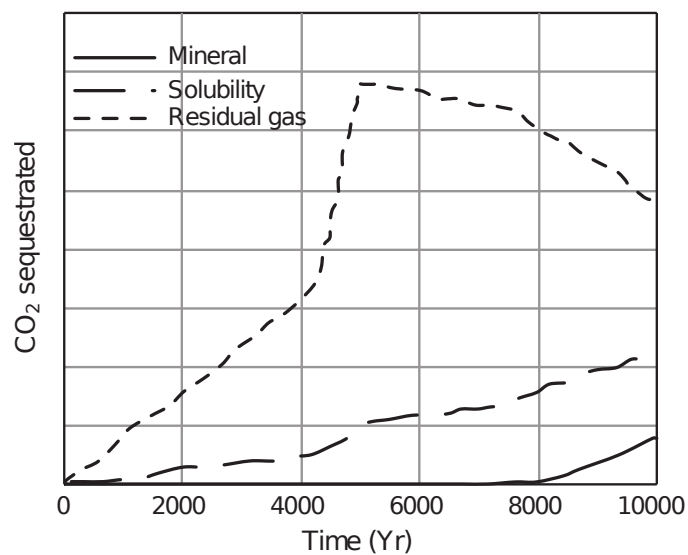


Figura 1.16: Confronto qualitativo fra alcuni meccanismi di intrappolamento. Elaborato a partire da Zhang et al. (2009).

scurando tutti gli altri (Kopp, Class e Helmig, 2009a,b). È tipico degli studi a breve termine, dove ci si concentra sulla fase di iniezione e sul periodo immediatamente successivo (quello di maggiore interesse industriale).

2. Il secondo considera i meccanismi fisici (intrappolamento stratigrafico/strutturale e intrappolamento capillare) trascurando quelli chimici (Ehlig-Economides e Economides, 2010). È tipico degli studi a medio termine e di quegli autori che non accettano di trascurare l'intrappolamento capillare.

Noi seguiremo il primo approccio, in quanto ci concentreremo sul comportamento della CO₂ durante la fase di iniezione. Va detto che alcuni autori rifiutano tale scelta, considerando in qualche modo temporaneo l'intrappolamento stratigrafico/strutturale (vedi ad esempio Ehlig-Economides e Economides, 2010; Zhang et al., 2009).

1.4 Serbatoi geologici

Con *serbatoi geologici* intendiamo quelle rocce o strutture geologiche che possono fare da sito di stoccaggio per la CO₂. Nel tempo sono stati proposti numerosi tipi di serbatoio per la CO₂, alcuni dei quali piuttosto esotici. Elenchiamo qui i principali, cioè quelli più promettenti per una futura applicazione del CCS su grande scala (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007):

1. letti carboniferi non produttivi;
2. giacimenti esauriti di olio e gas;
3. acquiferi salini profondi.

Nei prossimi paragrafi tratteremo nel dettaglio le singole tipologie di serbatoio, presentando al contempo i metodi più utilizzati per la stima della capacità di stoccaggio. Concluderemo con un rapido excursus sui serbatoi geologici di minore importanza (basalti, scisti e sabbie bituminose, caverne di sale, miniere abbandonate) e con una stima della capacità di stoccaggio della CO₂ a livello globale.

Letti carboniferi non produttivi

Il carbone contiene sempre delle fratture che gli conferiscono una certa permeabilità. Alcuni carboni hanno poi porosità piuttosto alta, il che li rende adatti allo stoccaggio della CO₂: la permeabilità garantisce una certa mobilità al gas, che viene prima alloggiato nei pori e poi assorbito dalla massa carboniosa (secondo il meccanismo di intrappolamento organico visto in precedenza).

L'iniezione della CO₂ nei letti carboniferi presenta però alcune difficoltà tecniche non risolte — che tenteremo di riassumere nel seguito — per cui la tecnologia è ancora lontana dall'applicazione industriale (Bachu et al., 2007). Ne segue che le valutazioni della capacità di stoccaggio sono solo indicative, essendo non ancora definita la tecnica di iniezione.

Più che la stima della capacità di stoccaggio in sé, molto interessante è l'identificazione dei letti carboniferi adatti all'iniezione (Bachu et al., 2007). Si tratta di una valutazione complessa, in quanto vanno considerati aspetti tecnici, economici, e normativi:

1. i primi dipendono dalle proprietà del carbone e soprattutto dal suo comportamento in presenza di CO₂;²⁵
2. i secondi dipendono dalle tecnologie disponibili e dalle condizioni operative (fra cui ovviamente l'andamento dei mercati per la CO₂ e per le fonti energetiche);
3. i terzi dipendono dall'assetto normativo del Paese ospite, e diventano limitanti in vicinanza di risorse di altro tipo (*in primis* le acque freatiche).

Il principale limite tecnico all'iniezione di CO₂ in un letto carbonifero è la caduta della permeabilità del carbone in seguito all'assorbimento dell'anidride carbonica (Bachu et al., 2007).

A seconda del tipo di carbone, la sua permeabilità varia su un intervallo molto ampio; in generale però diminuisce all'aumentare della profondità, a causa del compattamento e della chiusura delle fratture dovuta alla maggiore tensione efficace (Bachu et al., 2007). Affinché l'iniezione di CO₂ abbia successo, la permeabilità deve essere maggiore di 1 mD (Zuber, Saulsberry

²⁵Per i dettagli vedi pag. 38 e IPCC (2006); Bachu et al. (2007); Larsen (2003).

e Sparks, 1993), soglia che generalmente è raggiunta attorno ai 1300–1500m di profondità (Bachu et al., 2007).

In seguito all'assorbimento di CO₂, il carbone si dilata chiudendo le fratture che garantiscono la permeabilità, la quale si riduce anche di due ordini di grandezza (Cui, Bustin e Chikatamarla, 2007; Shi e Durucan, 2005). In aggiunta sembra che alcune reazioni fra il carbone e l'acqua di formazione arricchita in CO₂ portino alla precipitazione di solidi, che riducono ulteriormente la porosità e la permeabilità della roccia ospite (Reeves e Schoeling, 2001; Zhang, Smith e McCoy, 1993). Per finire vi è il fenomeno della plasticizzazione — per cui la temperatura di transizione duttile-fragile scende sotto quella della riserva — che se si verifica abbatte la permeabilità residua e rende impossibile continuare l'iniezione (Larsen, 2003). A causa di questi effetti, la soglia di profondità per avere un'iniettività sufficiente deve essere portata a circa 800-1000m (Bachu et al., 2007).

Per quel che riguarda le limitazioni economiche, evidentemente ha senso utilizzare come serbatoio solo quei letti carboniferi che non possono essere sfruttati come riserva energetica (cioè per estrarre il carbone): l'iniezione infatti sterilizza la riserva, come si può facilmente intuire.

La questione è complessa, perché giacimenti attualmente non convenienti possono diventare convenienti in futuro, grazie al miglioramento delle capacità tecniche e al mutare delle condizioni operative e di mercato. In generale i letti carboniferi poco profondi (che possono essere scavati con miniere a cielo aperto) e i letti carboniferi profondi ma spessi (che possono essere scavati con miniere in galleria) hanno buone possibilità di diventare economicamente appetibili in futuro: solo i letti profondi e poco spessi possono essere classificati come non economici con una certa sicurezza (Frailey et al., 2006). La definizione quantitativa degli intervalli utili dei due parametri (spessore e profondità) non è ancora stata fatta. Ricordando però che i carboni sotto i 1000 m difficilmente presentano la permeabilità necessaria (vedi sopra), è chiaro che i letti carboniferi per il confinamento della CO₂ vanno cercati in una finestra di profondità piuttosto stretta (attorno agli 800-1000m) e con caratteristiche di permeabilità e spessore stringenti (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007).

Le limitazioni normative riguardano soprattutto la protezione delle acque freatiche e delle acque di formazione.

I letti carboniferi più superficiali, infatti, di solito hanno permeabilità sufficiente da costituire essi stessi un acquifero. In ogni caso costituiscono un acquitardo in comunicazione idraulica con gli acquiferi usati per l'approvvigionamento d'acqua. Ne segue che solo i letti carboniferi al di sotto del limite di protezione delle acque sotterranee possono essere sfruttati per il CCS. Tale limite è molto restrittivo, soprattutto in quelle giurisdizioni dove la protezione delle acque arriva fino a un contenuto di sali di 10 000 mg/L.²⁶

Diamo ora alcune linee guida per la stima della capacità di stoccaggio della CO₂ in un letto carbonifero.

Per prima cosa definiamo l'*Initial Gas In Place* (IGIP) nel modo che segue (Bergen et al., 2001; White et al., 2005):

$$\text{IGIP} = \rho_C G_C (1 - f_a - f_m) Ah$$

dove A e h sono l'area e lo spessore del filone carbonifero, ρ_C è la densità del carbone (di solito attorno a 1.4 t/m³), G_C è il contenuto di gas (massa di gas per unità di massa di carbone), f_a e f_m sono le frazioni di massa di ceneri e umidità rispettivamente.

Ipotizziamo poi che la capacità di adsorbimento dei gas da parte del carbone segua la *legge di Langmuir*:

$$G_{C,s} = V_L \frac{p}{p + p_L}$$

dove $G_{C,s}$ è il contenuto di gas a saturazione, p è la pressione, p_L e V_L sono la pressione e il volume di Langmuir (vedi White et al., 2005, per i dettagli). In generale la capacità di assorbimento $G_{C,s}$ scende al crescere della temperatura e aumenta al crescere della pressione. A basse profondità l'effetto della pressione domina e la capacità di assorbimento aumenta via via che si scende; a profondità maggiori domina l'effetto della temperatura, per cui la capacità di assorbimento decresce (Bachu et al., 2007).

Concludiamo assumendo che la CO₂ saturi tutta la massa carboniosa scalzando completamente i gas originari (di solito metano e azoto).²⁷ Il

²⁶Vedi Paragrafo 1.2 pag. 16.

²⁷L'ipotesi è accettabile in prima approssimazione in virtù della grande affinità delle sostanze organiche per l'anidride carbonica. Vedi il paragrafo sull'intrappolamento organico a pag. 38.

contenuto di CO₂ sarà allora:

$$M_{\text{CO}_2,s} = \rho_C G_{C,s} (1 - f_a - f_m) Ah \quad (1.3)$$

dove il pedice s indica appunto le condizioni di saturazione.

La (1.3) è la stima della capacità di stoccaggio che andavamo cercando. Si tratta evidentemente di una *capacità teorica* (vedi Paragrafo 1.2). Da essa va valutata in modo opportuno la *capacità pratica* corrispondente (Bachu et al., 2007; Bergen et al., 2001).

Giacimenti di olio e gas esauriti

I giacimenti esauriti di olio e gas sono i migliori candidati per il confinamento della CO₂: il fatto che abbiano contenuto a lungo idrocarburi fluidi garantisce per l'efficacia della loro tenuta (IPCC, 2006; Ehlig-Economides e Economides, 2010). Ai fini dell'iniezione e dell'intrappolamento della CO₂, però, distinguiamo fra due tipologie di giacimento, o meglio fra due situazioni di abbandono (Bachu et al., 2007; Ehlig-Economides e Economides, 2010):

1. Giacimenti non in comunicazione idraulica con acquiferi e su cui si è fatta solo l'estrazione primaria.
2. Giacimenti in comunicazione idraulica con acquiferi o giacimenti su cui si è fatta l'estrazione secondaria.²⁸

Nel primo caso la roccia ospite è probabilmente satura di gas²⁹, e la pressione è molto inferiore di quella originaria della riserva (per via appunto dell'estrazione "trainata" dalla pompa). Ad ogni modo la roccia non è invasa dall'acqua e possiamo ipotizzare che tutto il volume originariamente occupato dal fluido estratto sia disponibile per l'immagazzinamento della CO₂ (Bachu et al., 2007).

Nel secondo caso la roccia ospite è satura d'acqua, e la pressione è probabilmente vicina alla pressione originaria della riserva (grazie alla comunicazione idraulica con gli acquiferi adiacenti e/o all'iniezione di acqua per

²⁸Nell'industria petrolifera si parla di *Primary Oil Recovery* (POR) per indicare l'olio estratto mediante il solo pompaggio dal pozzo; di *Secondary Oil Recovery* (SOR) per indicare l'olio estratto grazie all'iniezione di acqua in pressione; di *Enhanced Oil Recovery* (EOR) per indicare tecniche più raffinate di recupero (come l'iniezione di CO₂ per diminuire la viscosità dell'olio).

²⁹Nei giacimenti di gas si tratta del gas residuo non estratto, nei giacimenti di olio si tratta del gas ricco in idrocarburi che sempre li sovrasta.

l'estrazione secondaria). Non tutto il volume originariamente occupato dal fluido estratto è disponibile per la CO₂ in quanto l'acqua — che è fluido bagnante — ne ipoteca per sé una certa parte.

È evidente che le due situazioni sono completamente diverse ai fini del confinamento: la prima è specifica di una classe di giacimenti di olio e gas esauriti e presenta problematiche tecniche sue proprie; la seconda invece è analoga alla situazione degli acquiferi e presenta le stesse problematiche tecniche (Ehlig-Economides e Economides, 2010). Ne segue che tutto ciò che diremo sul confinamento in acquifero può essere usato, con aggiustamenti minimi, anche per questa seconda classe di giacimenti esauriti.

La pressione di abbandono non è ininfluenza ai fini del confinamento. Il fatto fondamentale è che durante la fase di iniezione la pressione del gas deve essere mantenuta al di sotto dei tre limiti seguenti: l'*entry pressure*³⁰ della roccia di tenuta (Rutqvist e Tsang, 2002), il valore di pressione che ne causa la fratturazione (Rutqvist e Tsang, 2002; Streit e Hillis, 2004), quello che porta all'attivazione delle faglie (Cappa e Rutqvist, 2011; Rutqvist, Birkholzer e Tsang, 2008). I siti più adatti allo stoccaggio sono dunque quelli con una pressione iniziale bassa, perché in essi è possibile iniettare la CO₂ più a lungo e più velocemente senza raggiungere i limiti suddetti.³¹

Fra tutti i possibili serbatoi geologici, i giacimenti esauriti di olio e gas nella prima situazione di abbandono sono l'opzione migliore per lo stoccaggio della CO₂: il fatto che contenessero idrocarburi garantisce per la tenuta del sito, mentre la bassa pressione di abbandono fa prevedere una buona capacità di stoccaggio e la possibilità di buone portate di iniezione (Ehlig-Economides e Economides, 2010). Tipicamente però tali riserve — piuttosto rare — sono usate per gli accumuli strategici di gas naturale e non sono disponibili per il confinamento della CO₂. Nella maggior parte dei casi, quindi, il confinamento della CO₂ nei giacimenti di olio e gas esauriti avviene nella stessa situazione e con gli stessi meccanismi del confinamento in acquifero.

Diamo ora le linee guida per la stima della capacità di stoccaggio dei giacimenti di olio e gas esauriti. In generale si tratta di un'operazione più

³⁰L'*entry pressure* di un fluido non bagnante in un mezzo poroso è quel valore minimo di sovrappressione rispetto al fluido bagnante — è dunque una pressione capillare — che il fluido non bagnante deve avere per poter penetrare nel mezzo (Brooks e Corey, 1964).

³¹Vedi Ehlig-Economides e Economides (2010) per una valutazione di dettaglio delle sovrappressioni dovute all'iniezione.

semplice che per gli altri serbatoi geologici, per via di alcuni fatti favorevoli (IPCC, 2006):

1. la tecnologia di iniezione è pienamente matura (a differenza di quella per i letti carboniferi), derivando direttamente dalle tecniche per l'estrazione degli idrocarburi;
2. sono disponibili molte informazioni sull'estensione e sulla caratterizzazione dei siti, frutto dell'esplorazione petrolifera e delle rilevazioni in fase di produzione;
3. le riserve di idrocarburi hanno estensione relativamente contenuta e si distribuiscono in modo discreto, a differenza degli acquiferi salini che spesso costituiscono strutture senza soluzione di continuità con gli acquiferi adiacenti.

Dai primi due segue che è possibile stimare con una certa precisione — rispetto a quanto avviene per gli altri serbatoi — la capacità di stoccaggio dei singoli siti. Grazie al terzo, invece, è possibile stimare la capacità complessiva di una regione semplicemente sommando le capacità dei singoli siti in essa contenuti (Bachu et al., 2007).

Definiamo l'*Original Gas In Place* (OGIP) come il volume totale di gas originariamente presente nella riserva, una volta portato alle condizioni superficiali di temperatura e pressione. Poiché sono fissate delle condizioni di riferimento, l'OGIP è una misura di massa (intesa come quantità invariante) più che del volume effettivamente occupato dal gas nelle condizioni di giacimento:

$$\begin{aligned}
 M_g &= \rho_{gs} V_{gs} = \rho_{gr} V_{gr} \\
 V_{gs} &= \text{OGIP} \\
 V_{gr} &= V_{gs} \frac{p_{gs} T_r Z_{gr}}{p_{gr} T_s Z_{gs}}
 \end{aligned}$$

dove g sta per gas, s per superficie, r per riserva, e dove gli altri simboli hanno il significato usuale (Z è il fattore di comprimibilità).

Analogamente definiamo l'*Original Oil In Place* (OOIP) come il volume totale di olio originariamente presente nella riserva, sempre riportato alle condizioni superficiali di temperatura e pressione. Essendo l'olio in prima

approssimazione incomprimibile, il volume è una quantità invariante e dunque l'OOIP è effettivamente una misura del volume occupato dall'olio nelle condizioni di giacimento:

$$M_o = \rho_{os} V_{os} = \rho_{or} V_{or}$$

$$\rho_{os} \approx \rho_{or}$$

$$V_{or} \approx V_{os} = \text{OOIP}$$

con ovvio significato dei simboli (pedice *o* per olio).

Definiamo infine il fattore di recupero R_f come la frazione dell'olio o del gas originari che si è stati in grado di estrarre (con riferimento ovviamente a una quantità invariante, come la massa o il volume in condizioni fissate di temperatura e pressione).

Le tre quantità OOIP, OGIP, R_f sono di solito disponibili perché determinate durante la fase esplorativa e la fase produttiva della vita del giacimento: vengono allora utilizzate come punto di partenza per la stima della capacità di stoccaggio. L'idea fondamentale è che mediante l'iniezione la pressione della riserva venga riportata all'incirca al suo valore originario; in prima approssimazione si potrà quindi iniettare un volume di CO_2 analogo al volume di olio e gas estratti (con riferimento alle condizioni di giacimento e non a quelle superficiali). In formule, per i giacimenti di gas si ha (Bachu et al., 2007):

$$M_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{CO}_2r} V_{\text{CO}_2r} \quad (1.4a)$$

$$V_{\text{CO}_2r} = V_{ger} \quad (1.4b)$$

$$V_{ger} = R_f(1 - F_{IG})(\text{OGIP}) \frac{p_{\text{CO}_2s} T_r Z_{\text{CO}_2r}}{p_{\text{CO}_2r} T_s Z_{\text{CO}_2s}} \quad (1.4c)$$

Per i giacimenti di olio, invece (Bachu et al., 2007):

$$M_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{CO}_2r} V_{\text{CO}_2r} \quad (1.5a)$$

$$V_{\text{CO}_2r} = V_{oer} + V_{wer} \quad (1.5b)$$

$$V_{wer} \approx V_{wes} \quad (1.5c)$$

$$V_{oer} \approx V_{oes} = R_f(\text{OOIP}) \quad (1.5d)$$

Dove F_{IG} è la frazione di gas reiniettata nel sottosuolo (ad esempio a seguito della separazione dei componenti indesiderati), e sta per estratto, e w per acqua della riserva. Con “acqua della riserva” si intende l’acqua presente in una riserva che non sia in comunicazione idraulica con un acquifero.³² Ovviamente l’acqua estratta va conteggiata al netto di eventuali reiniezioni, che si fanno quasi sempre (IPCC, 2006).

In alternativa per la stima della capacità di stoccaggio si può partire dalle caratteristiche geometriche del giacimento (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007):

$$M_{CO_2} = \rho_{CO_2r} [R_f Ah\phi(1 - S_w) + V_{wer}] \quad (1.6)$$

dove A e h sono l’area e lo spessore della riserva, ϕ è la porosità della roccia madre, S_w è la saturazione media dell’acqua all’inizio della fase di estrazione.

Va detto che in molti casi il giacimento non è riempito di idrocarburi fino allo *spill point* (cioè al livello di sfioramento dell’anticlinale), per cui è possibile iniettare un volume di CO_2 maggiore di quello dell’olio e del gas estratti, a patto di rispettare i limiti di pressione di cui si è già parlato.

Le (1.4)–(1.6) sono evidentemente stime della capacità teorica di stoccaggio, a partire dalla quale vanno valutate la capacità efficace prima e la capacità pratica poi (vedi Paragrafo 1.2).

In questa sede per ovvi motivi ci occupiamo solo della capacità efficace, che va calcolata tenendo conto del volume effettivamente occupato dalla CO_2 nel sito di confinamento (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; Bradshaw et al., 2007). Riassumendo, i principali fenomeni che impediscono un utilizzo completo della capacità teorica di stoccaggio sono: la segregazione per gravità, la diminuzione della mobilità della CO_2 per via della capillarità, la creazione di percorsi di fuga preferenziali attraverso le eterogeneità della roccia, la presenza di acqua irriducibile, l’isteresi delle permeabilità relative (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007; Doughty e Pruess, 2005).

Sono stati proposti differenti modelli per tener conto di questi fattori (vedi ad esempio NETL, 2010; De Silva e Ranjith, 2012; Doughty e Pruess, 2005; Ehlig-Economides e Economides, 2010). Molto usato è il modello di Doughty

³²Non essendovi la comunicazione idraulica l’acqua estratta non viene rimpiazzata e quindi libera volume per la CO_2 . Nel caso vi sia comunicazione idraulica con un acquifero non avrebbe senso parlare di “acqua della riserva”: l’acqua presente sarebbe in equilibrio idraulico con l’acqua dell’acquifero, e a seguito dell’estrazione verrebbe subito rimpiazzata (l’acquifero agisce da serbatoio infinito).

e Pruess (2005), che introduce un coefficiente di riduzione per ognuno dei fenomeni elencati sopra (pedice e per efficace, pedice t per teorica):

$$M_{\text{CO}_2,e} = C_m C_b C_h C_w C_x M_{\text{CO}_2,t} = C_e M_{\text{CO}_2,t}$$

dove C_b dà la riduzione dovuta al galleggiamento, C_m quella dovuta alla diminuzione della mobilità, C_h quella per le eterogeneità, C_w quella per la saturazione irriducibile, C_x quella per le isteresi. C_e è il cosiddetto *coefficiente di capacità efficace*, che ingloba tutti gli altri.

Acquiferi salini profondi

Con *acquiferi salini profondi* si intende gli acquiferi al di sotto del limite di protezione delle acque sotterranee, generalmente fissato in termini di salinità (vedi Paragrafo 1.2). Si tratta di ottimi candidati per il confinamento della CO_2 (IPCC, 2006):

1. sono in grado di intrappolare l'anidride carbonica in modo permanente (grazie all'intrappolamento minerale) o semi-permanente (grazie all'intrappolamento residuo e alla dissoluzione);
2. sono strutture geologiche di grande estensione e molto diffuse, il che lascia ben sperare circa la capacità di stoccaggio complessiva;
3. la tecnologia di iniezione non presenta particolari problematiche irrisolte: è in gran parte mutuata da quella per l'estrazione degli idrocarburi ed è matura per l'applicazione su scala industriale.

A differenza di quanto accade per i giacimenti di olio e gas esauriti, però, non tutti gli acquiferi e non tutti i siti all'interno di un acquifero sono adatti all'immagazzinamento della CO_2 . In un sito di stoccaggio è infatti necessaria la presenza di una tenuta geologica efficace, che intrappoli la CO_2 subito dopo l'iniezione, quando il pennacchio di gas tende a salire per spinta archimedeica.³³

Nei giacimenti esauriti di olio e gas la presenza e l'efficacia della tenuta sono garantite dal fatto che il sito ha contenuto a lungo idrocarburi fluidi più leggeri dell'acqua. In un acquifero tale garanzia non c'è, per cui la bontà

³³Si tratta di quella tenuta geologica impermeabile che realizza l'intrappolamento statico del gas iniettato, che impedisce alla CO_2 di fuggire dal serbatoio e raggiungere la superficie per semplice galleggiamento.

Tabella 1.3: Principali progetti attivi di *Carbon Capture and Storage* nel mondo. Adattato da NETL (2010, p. 12).

Progetto	Paese	Flusso iniettato [MtCO ₂ /y]	Serbatoio
Weyburn	USA, Canada	1.8	Giac. olio (EOR)
Zama	Canada	0.23	Giac. olio (EOR)
Fort Nelson	Canada	1	Acquifero
Sleipner	Norvegia	1	Acquifero
Snøhvit	Norvegia	0.7	Acquifero
Ketzin	Germania	0.06	Acquifero
Otway Basin	Australia	0.1	Acquifero
In-Salah	Algeria	1	Acquifero

della tenuta — e quindi l'appetibilità del sito per lo stoccaggio — va valutata caso per caso (IPCC, 2006; Bachu et al., 2007).

Nonostante ciò, il numero e l'estensione degli acquiferi nel mondo li rende la tipologia di serbatoio più promettente quanto a capacità di stoccaggio (vedi pag. 64): di fatto non è possibile pensare all'applicazione su grande scala del CCS senza un utilizzo massiccio del confinamento in acquifero (IPCC, 2006). Si spiega così il grande interesse scientifico e industriale — anche in termini di finanziamenti alla ricerca — che ruota attorno a questo tipo di serbatoi (NETL, 2010). Non è un caso che la maggior parte dei progetti di *Carbon Capture and Storage*, sia attivi che in via di definizione, utilizzi proprio un acquifero come serbatoio di stoccaggio (IPCC, 2006; NETL, 2010).

In Tabella 1.3 diamo i principali progetti CCS attivi. Fra questi i più significativi sono i progetti *Sleipner*, *In-Salah*, e *Weyburn*. Nei primi due l'anidride carbonica deriva dalla depurazione del gas naturale e viene iniettata in acquifero (IPCC, 2006; Kongsjorden, Kårstad e Torp, 1998; Korbøl e Kaddour, 1995; Mathieson et al., 2010; Wright et al., 2010); nell'ultimo l'anidride carbonica deriva dalla gassificazione del carbone e viene iniettata in un giacimento di olio (IPCC, 2006; Preston et al., 2005). Il progetto *Sleipner* è particolarmente interessante in quanto, essendo in attività dal 1993, permette ormai di trarre le prime conclusioni circa il comportamento nel tempo della CO₂ iniettata; sembra che la CO₂ sia catturata in modo abbastanza stabile (IPCC, 2006). Anche il progetto *In-Salah* è interessante, soprattutto

per la particolare situazione geologica delle zone di iniezione, con la presenza di numerose faglie sia quiescenti che attive (Cavanagh e Ringrose, 2011; Durucan et al., 2011; Morris et al., 2011; Rutqvist, Vasco e Myer, 2010).

Presentiamo ora le linee guida per la stima della capacità di stoccaggio della CO₂ in acquifero. Rinviando invece al Capitolo 2 per un'analisi dettagliata del comportamento della CO₂ iniettata in acquifero, ricordando che quanto viene detto per gli acquiferi può essere applicato con piccoli aggiustamenti anche alle altre tipologie di serbatoio, essendo anch'esse quasi sempre sature d'acqua (Bachu et al., 2007; Ehlig-Economides e Economides, 2010).

Distinguiamo due classi di metodi per la stima della capacità di stoccaggio (De Silva e Ranjith, 2012):

1. I metodi basati sul volume, che da una stima di volume determinano la CO₂ immagazzinabile nell'acquifero secondo un certo meccanismo di intrappolamento.
2. I metodi basati sulla comprimibilità, che da una stima di comprimibilità totale determinano la CO₂ immagazzinabile a seguito di una variazione di pressione nell'acquifero.

I metodi volumetrici sono i metodi più semplici e più usati, nonché quelli su cui vi è il maggiore interesse di ricerca. Si basano sul solito schema:

$$V_{\text{CO}_2,e} = C_e V_{\text{CO}_2,t} \quad (1.7)$$

dove $V_{\text{CO}_2,e}$ è la capacità efficace di stoccaggio, C_e il coefficiente di capacità efficace, $V_{\text{CO}_2,t}$ la capacità teorica. La letteratura disponibile è molto ampia (si veda ad esempio NETL, 2010; Bachu et al., 2007; De Silva e Ranjith, 2012; Doughty e Pruess, 2005; Doughty et al., 2001; Ehlig-Economides e Economides, 2010; Kopp, Class e Helmig, 2009b; Pingping, Xinwei e Qiuji, 2009), e negli ultimi anni vengono anche suggeriti intervalli tipici per il calcolo rapido del coefficiente C_e (NETL, 2010; De Silva e Ranjith, 2012).³⁴

I metodi di comprimibilità sono più complessi, e vengono applicati solo nei casi in cui la comprimibilità totale del mezzo poroso è circa costante nel-

³⁴È questo un progresso molto recente: nel 2009 tali indicazioni quantitative non venivano ancora esplicitate (Kopp, Class e Helmig, 2009b)

l'intervallo di interesse per la pressione.³⁵ Il fatto fondamentale è che l'iniezione della CO₂ nell'acquifero genera una pressurizzazione, perché un volume addizionale di fluido deve essere immagazzinato. L'aumento della pressione nei pori genera una leggera compressione dell'acqua dell'acquifero e del solido della matrice porosa (secondo i rispettivi coefficienti di comprimibilità), che libera spazio per l'accomodamento del gas. Il volume di CO₂ immagazzinabile, perciò, è dato dal volume originario dell'acqua scalzata più il volume aggiuntivo generato dalla pressurizzazione (De Silva e Ranjith, 2012; Zhou et al., 2008).

I metodi di comprimibilità tentano di valutare tale volume aggiuntivo per arrivare a una stima della capacità di stoccaggio, in generale secondo lo schema seguente (De Silva e Ranjith, 2012; Frailey, 2009):

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &= V_{w0} + \Delta V_w + \Delta V_p \\ \Delta V_w + \Delta V_p &= V_{w0} c_t (p - p_0) \end{aligned}$$

dove V_{w0} è il volume originario dell'acqua scalzata, c_t la comprimibilità totale, ΔV_w e ΔV_p la variazione di volume dell'acqua e dei pori dovuta alla pressurizzazione, p e p_0 le pressioni medie dell'acquifero (attuale e iniziale rispettivamente).³⁶

Nel tempo sono stati proposti vari modelli di comprimibilità per la stima della capacità di stoccaggio (vedi NETL, 2010; De Silva e Ranjith, 2012). Da citare quello di Zhou et al. (2008), probabilmente uno dei più evoluti.

A differenza di quanto accade nei metodi volumetrici, però, nei metodi di comprimibilità non vengono ancora date indicazioni quantitative per gli intervalli tipici dei vari coefficienti. Si tratta dunque di metodi meno maturi e dall'utilizzo più limitato, e per questo noi non ne parleremo oltre.

Torniamo allora ai metodi volumetrici. Troviamo in letteratura due approcci differenti, che chiameremo *modello di Doughty* e *modello CSLF*. Il pri-

³⁵Ricordiamo che la comprimibilità totale in un mezzo poroso è definita come somma della comprimibilità della matrice rocciosa e delle comprimibilità (pesate sulle saturazioni) dei fluidi presenti. In formule:

$$c_t = c_g S_g + c_o S_o + c_w S_w + c_f$$

con S saturazione, c_f comprimibilità di formazione della roccia (variazione di volume della matrice solida per unità di variazione di pressione), pedice g per il gas, o per l'olio, w per l'acqua.

³⁶Si ipotizza $V_{p0} = V_{w0}$, cioè che inizialmente la matrice porosa sia satura d'acqua.

mo è usato ad esempio da Doughty e Pruess (2005); Doughty et al. (2001); Ehlig-Economides e Economides (2010); Kopp, Class e Helmig (2009a,b); il secondo da CSLF (2005); NETL (2010); Bachu et al. (2007); De Silva e Ranjith (2012).

Essendo entrambi metodi volumetrici, tutti e due si riconducono alla (1.7) e scrivono:

$$V_{\text{CO}_2,e} = C_e V_{\text{CO}_2,t}$$

intendendo però in modo diverso i due termini C_e e $V_{\text{CO}_2,t}$. Più precisamente il modello di Doughty ingloba la porosità della roccia madre nel coefficiente di capacità efficace, mentre il modello CSLF ingloba la porosità della roccia madre nella capacità teorica. In formule il modello di Doughty scrive:

$$V_{\text{CO}_2,e} = C_e V_{\text{CO}_2,t} = C_e A h$$

mentre il modello CSLF:

$$V_{\text{CO}_2,e} = C_e V_{\text{CO}_2,t} = C_e \phi A h$$

dove (come sempre) ϕ è la porosità, A la superficie della riserva, h il suo spessore (De Silva e Ranjith, 2012; Kopp, Class e Helmig, 2009b).

I due modelli sono molto simili fra loro (per passare da uno all'altro basta porre $C_{e,\text{Doughty}} = \phi C_{e,\text{CSLF}}$) e sono entrambi molto diffusi, perciò è bene chiarire sempre a quale dei due si fa riferimento per evitare errori di interpretazione.³⁷ Vediamoli ora più in dettaglio.

Il modello di Doughty è stato introdotto da Doughty et al. (2001), che hanno proposto un'espressione per la stima del coefficiente di capacità efficace. La formula costruisce il coefficiente C_e come prodotto di quattro fattori:

$$C_e = C_i C_h C_g \phi$$

dove:

1. ϕ è la porosità della roccia madre.

³⁷A riguardo citiamo un probabile errore di stampa in NETL (2007) che rende dubbia l'interpretazione dell'efficienza di stoccaggio proposta (1–4%). Vedi Ehlig-Economides e Economides (2010) per i dettagli.

2. C_g è il coefficiente geometrico. Tiene conto del fatto che la CO_2 non riesce a raggiungere tutta la roccia ospite, principalmente a causa della segregazione per gravità: la forza archimedeica spinge la CO_2 verso la parte più elevata della trappola geologica. Il coefficiente C_g è allora definito come rapporto fra il volume della riserva raggiunto dal gas e il volume complessivo utile (in pratica il volume della riserva fino allo *spill point*).
3. C_h è il coefficiente di eterogeneità. Le eterogeneità della roccia — in particolare quelle della permeabilità relativa — generano infatti percorsi preferenziali per la CO_2 che riducono ulteriormente il volume di riserva effettivamente raggiunto dal gas.
4. C_i è il coefficiente di capacità intrinseca, che tiene conto del fatto che la CO_2 non è in grado di scalzare completamente gli altri fluidi dai pori che raggiunge. È somma di due contributi: uno è la frazione del volume dei pori occupata dalla CO_2 gassosa (lo indichiamo con C_{ig}), l'altro è la frazione del volume dei pori che sarebbe occupata dalla CO_2 disciolta in acqua se fosse convertita in fase gassosa (lo indichiamo con C_{il}). Si ha ovviamente $C_i = C_{ig} + C_{il}$.
Doughty et al. (2001) stimano il coefficiente C_{ig} sulla base del modello di *Buckley-Leverett* per il trasporto bifase in mezzi porosi (Buckley e Leverett, 1942), ottenendo:

$$C_{ig} \approx S_g \quad (1.8)$$

dove S_g è ovviamente la saturazione del gas. Stimano in modo semplice anche il coefficiente C_{il} :

$$C_{il} \approx S_l X_l^g \frac{\rho_l}{\rho_g} \quad (1.9)$$

dove S_l è la saturazione del liquido, X_l^g la massa di CO_2 disciolta per unità di massa di liquido, ρ_l e ρ_g la densità del liquido e del gas rispettivamente. Tutti questi parametri per la stima di C_{ig} e C_{il} vanno intesi come valori medi dietro al fronte avanzante della CO_2 , sempre sulla base del modello bifase di *Buckley-Leverett* (Doughty e Pruess, 2005; Doughty et al., 2001; Kopp, Class e Helmig, 2009b).

Non tutti i coefficienti di capacità C_g , C_h , C_{ig} e C_{gl} hanno pienezza di significato in ogni situazione. Ad esempio in una riserva con sviluppo tridimensionale si può ottenere solo il prodotto di C_h per C_g , mentre in un modello monodimensionale C_g e C_h sono unitari per definizione.

Kopp, Class e Helmig (2009a,b) hanno proposto una correzione al modello di Doughty per le analisi di lungo periodo dopo il termine dell'iniezione, quando il volume di gas disciolto non è più trascurabile rispetto a quello in fase gassosa. La nuova formulazione è:

$$C_e = (C_{ig}C_{gg} + C_{il}C_{gl})C_h\phi$$

che distingue fra il coefficiente geometrico per la fase gassosa (C_{gg}) e quello per la fase disciolta (C_{gl}). Di conseguenza i parametri della (1.8) vanno mediati dietro al fronte della CO_2 gassosa, mentre quelli della (1.9) vanno mediati dietro al fronte di dissoluzione (Kopp, Class e Helmig, 2009b).

Il modello CSLF è stato introdotto da CSLF (2005) e poi sviluppato ampiamente da Bachu et al. (2007). Nella sua forma più semplice il modello scrive (CSLF, 2005; NETL, 2010):

$$V_{\text{CO}_2,e} = C_e V_{\text{CO}_2,t} = Ah\phi E$$

dove il coefficiente di capacità efficace (C_e) viene indicato come efficienza di stoccaggio (E). Quest'ultima è calcolata come prodotto di numerosi fattori (NETL, 2010; De Silva e Ranjith, 2012):

$$E = (A_n/A_t)(h_n/h_t)(\phi_i/\phi_t)E_A E_V E_g E_i$$

dove:

1. A_n/A_t è il rapporto fra l'area netta in grado di accogliere la CO_2 e l'area totale dell'acquifero;
2. h_n/h_t è la frazione di acquifero che ha la permeabilità minima richiesta per l'iniezione;
3. ϕ_i/ϕ_t è il rapporto fra la porosità interconnessa (che è quella raggiungibile dalla CO_2) e la porosità totale;

Tabella 1.4: Valori tipici dei coefficienti per il calcolo di E . Adattato da De Silva e Ranjith (2012, p. 20).

Coefficiente	Intervallo tipico
A_n/A_t	0.2–0.8
h_n/h_t	0.25–0.75
ϕ_i/ϕ_t	0.60–0.95
E_A	0.5–0.8
E_V	0.6–0.9
E_g	0.2–0.6
E_i	0.5–0.8

4. E_A ed E_V sono le efficienze con cui la CO_2 spiazza l'acqua nell'acquifero: E_A per la direzione orizzontale, E_V per la direzione verticale;
5. E_g è l'efficienza geometrica legata alla segregazione per gravità: non tutto l'acquifero sarà raggiunto dalla CO_2 poiché essa tende a salire per galleggiamento;
6. E_i è l'efficienza intrinseca, dovuta al fatto che la CO_2 non riesce a saturare completamente lo spazio dei pori (essendo un fluido non bagnante). Abbiamo visto che può essere approssimata con la saturazione del gas S_g .

In De Silva e Ranjith (2012) sono date indicazioni quantitative esplicite per il calcolo rapido dell'efficienza di stoccaggio, in parte riprese da NETL (2010); Ehlig-Economides e Economides (2010). I valori suggeriti sono riassunti in Tabella 1.4.³⁸ Autori diversi danno però stime differenti, e in generale non vi è accordo sul valore complessivo dell'efficienza di stoccaggio: si va dall'1% proposto da Ehlig-Economides e Economides (2010), all'1–4% proposto da NETL (2010).³⁹

Il principale sviluppo del metodo CSLF si deve però a Bachu et al. (2007), che introduce l'idea di calcolare in modo differenziato i contributi dei singoli

³⁸Altre indicazioni (meno sistematiche in verità) si trovano in Eccles et al. (2009); Yang et al. (2010).

³⁹Vedi Ehlig-Economides e Economides (2010) per un'interpretazione critica di tale discrepanza.

meccanismi di intrappolamento. Nella sua impostazione la capacità teorica di stoccaggio è somma delle capacità teoriche dei singoli meccanismi:

$$M_{\text{CO}_2,t} = \sum_i M_{\text{CO}_2,ti}$$

mentre la capacità efficace è calcolata come al solito:

$$M_{\text{CO}_2,e} = C_e M_{\text{CO}_2,t}$$

Si ragiona in termini di massa e non di volume perché per alcuni meccanismi di intrappolamento (in particolare l'intrappolamento di solubilità e quello minerale) il concetto di volume teorico di riferimento non ha significato. Diamo qui sotto le formule semplificate per il calcolo della capacità teorica dei singoli meccanismi di intrappolamento (Bachu et al., 2007):

1. Intrappolamento stratigrafico/strutturale. Si ha:

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2,t} &= V_{\text{trap}} \phi (1 - S_{w,\text{irr}}) \\ M_{\text{CO}_2,t} &= \rho_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2,t} \end{aligned}$$

dove V_{trap} è il volume complessivo della trappola geologica (fino allo *spill point*) e $S_{w,\text{irr}}$ è la saturazione irriducibile del liquido.

Poiché la pressione della CO_2 nell'acquifero (e quindi la sua densità) è ignota a priori, la stima di $M_{\text{CO}_2,t}$ è piuttosto complicata. In prima approssimazione conviene individuare una minorante e una maggiorante per la pressione, in modo da definire un intervallo di confidenza per la densità (consideriamo la temperatura nota e costante). Solitamente come minorante si prende la pressione media iniziale p_i della riserva, mentre come maggiorante si prende la massima pressione ammissibile p_{max} .⁴⁰ Si ottiene (Bachu et al., 2007; Kopp, Class e Helmig, 2009b):

$$\begin{aligned} M_{\text{CO}_2,t,\text{min}} &= \\ &= \rho_{\text{CO}_2}(T, p_i) V_{\text{CO}_2,t} < M_{\text{CO}_2,t} < \rho_{\text{CO}_2}(T, p_{\text{max}}) V_{\text{CO}_2,t} = \\ &= M_{\text{CO}_2,t,\text{max}} \end{aligned}$$

⁴⁰Ricordiamo che la massima pressione ammissibile durante la fase di iniezione è la minore fra l'*entry pressure* della roccia di tenuta, la pressione che ne causa la fratturazione, la pressione che attiva eventuali faglie (vedi pag. 47).

2. Intrappolamento capillare. Si ha (vedi anche Juanes et al., 2006):

$$V_{\text{CO}_2,t} = \Delta V_{\text{trap}} \phi S_{\text{CO}_2,\text{trap}}$$

$$M_{\text{CO}_2,t} = \rho_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2,t}$$

dove ΔV_{trap} è il volume di acquifero prima saturato dal gas e poi reinvaso dall'acqua al termine dell'iniezione, mentre $S_{\text{CO}_2,\text{trap}}$ è la saturazione residua della CO_2 dovuta ai fenomeni di capillarità e di isteresi.⁴¹ Una volta ottenuto $V_{\text{CO}_2,t}$, la stima della massa corrispondente va fatta allo stesso modo che nell'intrappolamento stratigrafico/strutturale.

3. Intrappolamento di solubilità. Si ha:

$$M_{\text{CO}_2,t} = Ah\phi(\rho_{w,s}X_{\text{CO}_2,s} - \rho_{w,0}X_{\text{CO}_2,0})$$

dove il pedice w sta per acqua, 0 sta per condizioni iniziali, s per condizioni di saturazione, e dove X_{CO_2} è la frazione di massa della CO_2 disciolta (massa di CO_2 per unità di massa di liquido). A titolo indicativo la capacità teorica di solubilità assume valori di 24–100 kg per m^3 di acqua di formazione, che equivale (tenendo conto di una porosità media) a 1.5–4.5 kg per m^3 di roccia (Bachu e Adams, 2003).

Per l'intrappolamento minerale non sono disponibili formule sintetiche di validità generale, in quanto il meccanismo dipende moltissimo dalle caratteristiche geochimiche del sito di stoccaggio (Gunter, Bachu e Benson, 2004; Xu, Apps e Pruess, 2003). In prima approssimazione si può dire che la capacità teorica di stoccaggio minerale è dello stesso ordine di grandezza di quella di solubilità (Bachu et al., 2007), ma come sappiamo agisce su tempi molto lunghi e quindi per analisi di breve periodo può essere del tutto trascurata (Biagi, Geloni e Gianelli, 2007; Gunter, Wiwchar e Perkins, 1997; Perkins et al., 2004; Xu, Apps e Pruess, 2003).

Concludiamo dicendo che Bachu et al. (2007) non fornisce indicazioni — né quantitative, né qualitative — per determinare i coefficienti di capacità efficace. Ovviamente è possibile utilizzare i risultati dei lavori sul modello CSLF originario (vedi ad esempio i già citati NETL, 2010; De Silva e Ranjith, 2012; Ehlig-Economides e Economides, 2010), ricordando però di

⁴¹La valutazione di ΔV_{trap} e $S_{\text{CO}_2,\text{trap}}$ è piuttosto complicata, e può esser fatta solo con l'ausilio di simulazioni numeriche (Juanes et al., 2006; Kumar et al., 2005).

adattarli alla fisica dei singoli meccanismi di intrappolamento (operazione non immediata e non priva di rischi).

Altri serbatoi di minore importanza

Sono stati proposti come serbatoi anche altre tipologie di rocce e strutture geologiche. Le più promettenti sono sicuramente i basalti e le scisti bituminose (NETL, 2010), mentre altri esempi possono essere le caverne di sale e le miniere abbandonate (IPCC, 2006).

Vanno fatte a riguardo due considerazioni importanti:

1. Per nessuno di questi serbatoi la tecnologia di iniezione è pienamente disponibile. Nel caso dei basalti e delle scisti bituminose la difficoltà principale è la bassa permeabilità della roccia ospite, mentre nel caso delle caverne di sale e delle miniere abbandonate la difficoltà principale sono le questioni legate alla sicurezza (IPCC, 2006; NETL, 2010).
2. Difficilmente questi serbatoi arriveranno a essere sfruttati su grande scala. Ciò vale *in primis* per le proposte più azzardate (come le caverne di sale e le miniere abbandonate), ma anche per quelle più concrete (come i basalti). Probabilmente potranno contribuire solo a livello locale in situazioni geologiche particolari (IPCC, 2006).

I *basalti* sono rocce magmatiche estrusive caratterizzate da bassa porosità e bassa permeabilità. Nei casi in cui si rileva una certa permeabilità, essa è sempre associata a un'elevata fratturazione (che costituisce una via di fuga preferenziale per il gas iniettato). Di per sé quindi sono rocce poco adatte al confinamento della CO₂ (IPCC, 2006; NETL, 2010).

D'altro canto i basalti sono diffusi in tutto il mondo in grandi quantità⁴², e ciò lascia ipotizzare una capacità di stoccaggio nel complesso significativa (NETL, 2010). Un altro aspetto è poi particolarmente interessante: essendo i basalti ricchi di silicati, sembra che nel tempo tutta la CO₂ iniettata venga convertita in forma minerale⁴³, il che rende l'iniezione in basalto probabilmente la più sicura sul lungo periodo (NETL, 2010; McGrail, Reidel e Schaef, 2003).

⁴²Costituiscono il sostrato di tutte le placche oceaniche e di tutte le maggiori province magmatiche delle placche continentali (McGrail, Reidel e Schaef, 2003).

⁴³Ricordiamo che la quantità di CO₂ iniettabile per unità di volume di roccia è in generale piccola, a causa della bassa permeabilità e della bassa porosità.

Le *scisti* sono rocce sedimentarie argillose caratterizzate da una bassa permeabilità soprattutto in direzione verticale (tanto che spesso costituiscono la tenuta geologica di un acquifero o di una riserva di idrocarburi). La marcata anisotropia è dovuta alla forma piatta delle particelle originarie: nel momento della deposizione si adagiano tutte sul loro piano sagittale, acquisendo in questo modo la stessa orientazione (NETL, 2010).

Quando le scisti sono imbevute di materiale organico si parla di *scisti bituminose*: nel mondo sono molto diffuse e costituiscono grandi riserve di idrocarburi difficilmente utilizzabili. Come i basalti perciò anche le scisti bituminose sono di per sé inadatte all'iniezione della CO₂, ma la loro grande diffusione fa sperare in una buona capacità di stoccaggio complessiva (IPCC, 2006; NETL, 2010). Il meccanismo di intrappolamento dominante è l'assorbimento organico, per cui il confinamento avviene allo stesso modo di quello nei letti carboniferi non produttivi (IPCC, 2006).

Le *caverne di sale* sono voragini di grandi dimensioni (anche 100 m di diametro) presenti in molti giacimenti di sale. Strutture di questo tipo sono già usate per lo stoccaggio temporaneo di prodotti petroliferi liquidi; l'idea è di usarle per l'immagazzinamento definitivo della CO₂ (IPCC, 2006; Dusseault, Bachu e Rothenburg, 2004).

L'iniezione del gas sarebbe molto semplice e anche la densità di immagazzinamento sarebbe alta⁴⁴ (IPCC, 2006). Il problema è la sicurezza del confinamento, sia in termini di tenuta rispetto alle fughe continue di gas (che minano lo scopo ultimo del confinamento stesso), sia in termini di sicurezza rispetto al collasso della struttura, che porterebbe a un rilascio rapido di grandi quantità di CO₂ (Katzung, Krull e Kühn, 1996)

È stato proposto di immagazzinare CO₂ anche in *miniere abbandonate* (di potassio, sale, piombo, zinco, carbone) opportunamente sigillate (IPCC, 2006). In particolare le miniere di carbone sarebbero molto promettenti quanto a capacità di stoccaggio, grazie all'azione sul lungo periodo dell'intrappolamento organico (Piessens e Duser, 2004).

La situazione è analoga alle caverne di sale: l'iniezione del gas sarebbe semplice, ma i rischi di sicurezza sono troppo alti. Tra l'altro la roccia delle

⁴⁴Una singola caverna di 100 m di diametro può contenere anche 0.5 Mt di CO₂. È poi possibile costruire artificialmente più caverne affiancate per aumentare la capacità del sito.

miniere è sempre molto fessurata (a causa dell'attività di estrazione), per cui le perdite continue di CO₂ sarebbero elevatissime (IPCC, 2006).

Capacità di stoccaggio globale

La stima della capacità globale di stoccaggio della CO₂ è fatta a partire dalle stime di capacità dei siti conosciuti: si estrapola il valore finale tenendo conto della distribuzione probabile dei siti di stoccaggio non ancora scoperti (Bachu et al., 2007). Perciò, allo stesso modo delle stime sulle riserve di idrocarburi, anche quelle sulla capacità globale di stoccaggio della CO₂ sono poco più che aleatorie. Due i problemi-chiave:

1. Non si sa stimare in modo affidabile la quantità di CO₂ che può effettivamente essere intrappolata in un sito (i metodi in questo capitolo sono validi solo in prima approssimazione).
2. Non si conoscono con precisione la distribuzione e l'estensione delle formazioni adatte al confinamento della CO₂.

Ne segue che è molto importante aggiornare periodicamente le stime globali di capacità, per tener conto delle nuove esplorazioni e delle nuove metodologie di calcolo che via via vengono sviluppate.

A livello globale il riferimento è come sempre l'IPCC, la cui stima della capacità di stoccaggio globale ha ormai qualche anno (IPCC, 2006). Da citare anche le stime dell'IEA, suddivise nelle varie aree macro-economiche del pianeta (IEA, 2008). A livello regionale è invece disponibile una grande quantità di lavori, che prendono in considerazione aree più o meno vaste. Non vi

Tabella 1.5: Stima indicativa della capacità efficace di stoccaggio a livello globale per le varie tipologie di serbatoio. La stima include le opzioni di stoccaggio non economiche. Adattato da IPCC (2006, p. 221).

Serbatoio	Limite inferiore capacità efficace [GtCO ₂]	Limite superiore capacità efficace [GtCO ₂]
Letti carboniferi non produttivi	3–15	200
Giacimenti esauriti di olio e gas	675	900
Acquiferi profondi	1000	incerto, forse 10 000

è spazio in questa sede per una bibliografia sull'argomento: citiamo solo le stime (molto dettagliate) dell'NETL per il Nord America (NETL, 2010).

In Tabella 1.5 riportiamo le stime dell'IPCC per le varie tipologie di serbatoio, raccomandando di considerare i valori segnati come del tutto indicativi. Per confronto si ricorda che le emissioni globali di CO₂ sono dell'ordine delle 30 Gt all'anno (IPCC, 2006).

Dalla tabella notiamo che la capacità efficace degli acquiferi è un ordine di grandezza maggiore di quella degli altri serbatoi. Questo fatto è significativo, e suggerisce che non vi potrà essere applicazione industriale su grande scala del CCGS senza un utilizzo massiccio del confinamento in acquifero.

Capitolo 2

Iniezione dell'anidride carbonica in acquifero

2.1 Generalità

L'iniezione di anidride carbonica in acquifero si caratterizza come un processo in regime bifase, in cui la CO_2 gassosa spiazza l'acqua di formazione presente nella roccia. La CO_2 è non bagnante e meno viscosa rispetto all'acqua, perciò dal punto di vista idrologico si tratta di un drenaggio.

Sulle scale dei tempi brevi la fisica del sistema è dominata al moto advettivo bifase, sostenuto termodinamicamente dal gradiente di pressione e dalle forze di gravità. La prospettiva è squisitamente meccanica: i fenomeni di altro tipo — dagli scambi di massa fra fasi alle trasformazioni chimiche — sono del tutto trascurabili (Kopp, Class e Helmig, 2009a).

Dopo il termine dell'iniezione la spinta al moto diminuisce (perché il gradiente di pressione via via si degrada e i fluidi si dispongono in configurazione idrostatica), e quindi acquistano sempre più importanza quei fenomeni chimici e diffusivi prima trascurati. Ecco quindi che sulle scale dei tempi lunghe i fenomeni advettivi possono considerarsi esauriti, mentre quelli chimici e di trasporto diventano dominanti.¹

Consideriamo allora il regime advettivo, che domina il sistema nei primi tempi. Sarebbe interessante descrivere il processo in un modo che sia al

¹Breve considerazione: l'intrappolamento capillare è un processo di tipo meccanico, che però agisce quando il moto advettivo è in via di esaurimento. Anch'esso perciò è trascurabile sui tempi brevi e acquista importanza su tempi più lunghi.

contempo sintetico e ricco, che permetta di interpretare il moto della CO₂ in termini generali.

A tal fine tentiamo un'analisi dimensionale del sistema, per individuare le forze dominanti e valutarne l'azione sul campo di moto.² Lo scopo ultimo è definire uno strumento per la classificazione razionale delle riserve di confinamento della CO₂.

2.2 Equazioni del moto

Nel Capitolo 3 presenteremo nel dettaglio un possibile modello matematico per il flusso bifase gas-liquido in un mezzo poroso. Qui facciamo solo quei richiami che sono indispensabili per impostare l'analisi dimensionale.

L'equazione di continuità per la generica fase α si scrive (Aziz e Settari, 1979; Bear, 1972):

$$\frac{\partial(\phi\rho_\alpha s_\alpha)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{U}_\alpha) = Q_\alpha \quad (2.1)$$

dove ϕ è la porosità, ρ la densità [kg/m³], s la saturazione, \mathbf{U} la velocità di filtrazione [m/s], Q il termine di iniezione [kg/m³s].³ Il pedice α può valere l per "liquido" o g per "gas" a seconda della fase di interesse. Tutte le grandezze vanno intese come medie su un *Representative Elementary Volume* (REV).⁴

La *legge di Darcy generalizzata* dice invece che (Bear, 1972; De Marsily, 1986):

$$\mathbf{U}_\alpha = -\lambda_\alpha \mathbf{k}(\nabla p_\alpha + \rho_\alpha g \nabla z) \quad (2.2)$$

dove \mathbf{k} è il tensore di permeabilità interinseca [m²], λ la mobilità [1/Pas], p la pressione [Pa], g l'accelerazione di gravità [m/s²], z la quota [m]. La mobilità è definita come:

$$\lambda_\alpha = \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha}$$

con k_r permeabilità relativa e μ viscosità [Pas].

²Per un'introduzione generale all'analisi dimensionale si veda un qualsiasi testo di termodinamica e trasmissione del calore (ad esempio Bonacina, Cavallini e Mattarolo, 1992; Cavallini e Mattarolo, 1992). Per l'applicazione specifica ai mezzi porosi, invece, confronta Aziz e Settari (1979); Bear (1972); Buckley e Leverett (1942); Kleppe (2011); Kopp, Class e Helmig (2009a,b).

³ Q è un flusso di massa per unità di volume, e si intende positivo se in ingresso.

⁴Vedi De Marsily (1986) per i possibili approcci alla definizione delle grandezze fisiche nei mezzi porosi.

La (2.2) deriva dalla ben nota legge empirica di Darcy,⁵ che viene riscritta su basi razionali a partire dai risultati delle equazioni di Navier-Stokes per geometrie semplici (De Marsily, 1986, par. 3.4 e 4.1). Sostituendola nell'equazione di continuità si ottiene l'equazione del moto per la fase α (liquido o gas a seconda dei casi):

$$\frac{\partial(\phi\rho_\alpha s_\alpha)}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\rho_\alpha \lambda_\alpha \mathbf{k} (\nabla p_\alpha + \rho_\alpha g \nabla z) \right] = Q_\alpha \quad (2.3)$$

Notiamo che vi sono due equazioni (l'equazione del moto per il liquido e per il gas) e quattro incognite (le pressioni e le saturazioni di liquido e gas). Per chiudere il sistema servono perciò altre due equazioni indipendenti. La prima è il vincolo sulle saturazioni (che devono sommare a 1), mentre la seconda è la definizione di pressione capillare:

$$\sum_{\alpha} s_{\alpha} = 1$$

$$p_g = p_l + p_c$$

Introducendo i legami costitutivi per i vari parametri (densità, viscosità, permeabilità relative, ecc.) il sistema diventa risolvibile e il modello perciò si completa. Ricordiamo che fra le relazioni costitutive c'è anche la curva di risalita capillare, che lega le pressioni e le saturazioni fra loro (vedi Capitolo 3 per i dettagli):

$$p_c = p_c(s_l).$$

2.3 Formulazione frazionata

Le due equazioni (2.3) sono fortemente accoppiate fra loro, ma possono essere disaccoppiate generando un'equazione per la saturazione e una per la pressione (Bear, 1972; Chen e Ewing, 1997). La forma disaccoppiata viene detta *formulazione frazionata* (in inglese *Fractional Flow Formulation*).

⁵La *legge empirica di Darcy* afferma che la portata Q attraverso un mezzo poroso di lunghezza L e sezione trasversale A è data da:

$$Q = \frac{kA}{\mu} \frac{\Delta p}{L}$$

con Δp differenza di pressione ingresso e uscita del mezzo poroso. Evidentemente la legge stabilisce un regime di moto laminare, essendo le perdite di carico Δp direttamente proporzionali alla velocità (e non al suo quadrato come si avrebbe in regime turbolento).

Per arrivare a questa formulazione disaccoppiata definiamo anzitutto la mobilità totale λ_{tot} e la velocità totale \mathbf{U}_{tot} :

$$\lambda_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$$

$$\mathbf{U}_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \mathbf{U}_{\alpha}$$

seguite dalle funzioni di flusso frazionato f_{α} :

$$f_{\alpha} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\text{tot}}}$$

Notiamo che le funzioni di flusso frazionato sommano a 1, cosa che sarà molto utile in seguito:

$$\sum_{\alpha} f_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\text{tot}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{tot}}} \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} = 1$$

Ipotizziamo ora che la porosità del mezzo poroso e la densità di entrambe le fasi siano costanti. L'equazione di continuità diventa:

$$\phi \frac{\partial s_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{U}_{\alpha} = \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \quad (2.4)$$

mentre quella del moto:

$$\phi \frac{\partial s_{\alpha}}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\lambda_{\alpha} \mathbf{k} (\nabla p_{\alpha} + \rho_{\alpha} g \nabla z) \right] = \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \quad (2.5)$$

L'ipotesi $\phi = \text{cost}$ è utilizzabile per la fase gassosa senza particolari riserve (Aziz e Settari, 1979; Bear, 1972; Zanello, 2011), ma è accettabile per la fase liquida solo in prima approssimazione.⁶

L'ipotesi $\rho_{\alpha} = \text{cost}$ è invece sicuramente utilizzabile per la fase liquida, mentre è una semplificazione pesante e molto grossolana per la fase gassosa.⁷ È però accettabile in un'analisi di questo tipo, che mira a interpretare la fisica del problema tenendo conto dei fenomeni dominanti e trascurando gli altri. Il motivo è semplice: la spinta termodinamica al moto è data dai gradienti

⁶I liquidi sono praticamente incomprimibili, quindi non sempre la comprimibilità edometrica della matrice porosa è trascurabile rispetto a quella del liquido.

⁷In particolare nelle riserve più superficiali (Bachu, 2003), dove la pressione è bassa e quindi la comprimibilità del gas è massima (come si ricava dall'equazione di stato).

di pressione e dalle forze di gravità (vedi Paragrafo 2.1), ma queste ultime dipendono dalla densità e non dal suo gradiente. Ne segue che gli effetti dovuti alle variazioni di densità sono del secondo ordine e quindi possono essere trascurati.

Sommando la (2.4) sulle due fasi si ottiene:

$$\phi \sum_{\alpha} \frac{\partial s_{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot \sum_{\alpha} \mathbf{U}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{U}_{\text{tot}} &= -\phi \sum_{\alpha} \frac{\partial s_{\alpha}}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \\ &= -\phi \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha} s_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \\ &= \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Sommando invece la (2.2) sulle due fasi si ottiene:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{U}_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \mathbf{k} (\nabla p_{\alpha} + \rho_{\alpha} g \nabla z)$$

da cui:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{\text{tot}} &= \sum_{\alpha} \mathbf{U}_{\alpha} \\ &= - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \mathbf{k} (\nabla p_{\alpha} + \rho_{\alpha} g \nabla z) \\ &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \sum_{\alpha} (f_{\alpha} \nabla p_{\alpha} + \rho_{\alpha} f_{\alpha} g \nabla z) \end{aligned} \quad (2.7)$$

e quindi, esplicitando le pressioni del liquido e del gas:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{\text{tot}} &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \left(f_l \nabla p_l + f_g \nabla p_g + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{\alpha} g \nabla z \right) \\ &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \left(f_l \nabla (p_g - p_c) + f_g \nabla (p_l + p_c) + g \nabla z \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{\alpha} \right) \\ &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \left(\nabla p_l + f_g \nabla p_c + g \nabla z \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{\alpha} \right) \\ &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \left(\nabla p_g - f_l \nabla p_c + g \nabla z \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Confrontando la (2.7) con la (2.2) possiamo esplicitare le velocità del liquido e del gas in funzione delle grandezze totali \mathbf{U}_{tot} e λ_{tot} . Per il liquido si ha:

$$\begin{cases} \mathbf{k}\nabla p_l = -\frac{\mathbf{U}_{\text{tot}}}{\lambda_{\text{tot}}} - f_g \mathbf{k}\nabla p_c - (\rho_l f_l + \rho_g f_g) g \mathbf{k}\nabla z \\ \mathbf{k}\nabla p_l = -\frac{\mathbf{U}_l}{\lambda_l} - \rho_l g \mathbf{k}\nabla z \end{cases}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_l &= f_l \lambda_{\text{tot}} \left[\frac{\mathbf{U}_{\text{tot}}}{\lambda_{\text{tot}}} + f_g \mathbf{k}\nabla p_c + (\rho_l f_l + \rho_g f_g) g \mathbf{k}\nabla z - \rho_l g \mathbf{k}\nabla z \right] \\ &= f_l \mathbf{U}_{\text{tot}} + f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k}\nabla p_c + f_l \lambda_{\text{tot}} (\rho_l f_l + \rho_g f_g - \rho_l) g \mathbf{k}\nabla z \end{aligned}$$

e infine:⁸

$$\mathbf{U}_l = f_l \mathbf{U}_{\text{tot}} + f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k}\nabla p_c - f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g \mathbf{k}\nabla z \quad (2.9)$$

Per il gas si ha invece:

$$\begin{cases} \mathbf{k}\nabla p_g = -\frac{\mathbf{U}_{\text{tot}}}{\lambda_{\text{tot}}} + f_l \mathbf{k}\nabla p_c - (\rho_l f_l + \rho_g f_g) g \mathbf{k}\nabla z \\ \mathbf{k}\nabla p_g = -\frac{\mathbf{U}_g}{\lambda_g} - \rho_g g \mathbf{k}\nabla z \end{cases}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_g &= f_g \lambda_{\text{tot}} \left[\frac{\mathbf{U}_{\text{tot}}}{\lambda_{\text{tot}}} - f_l \mathbf{k}\nabla p_c + (\rho_l f_l + \rho_g f_g) g \mathbf{k}\nabla z - \rho_g g \mathbf{k}\nabla z \right] \\ &= f_g \mathbf{U}_{\text{tot}} - f_g f_l \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k}\nabla p_c + f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l f_l + \rho_g f_g - \rho_g) g \mathbf{k}\nabla z \end{aligned}$$

e infine:

$$\mathbf{U}_g = f_g \mathbf{U}_{\text{tot}} - f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k}\nabla p_c + f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g \mathbf{k}\nabla z \quad (2.10)$$

Sostituiamo ora la (2.9) e la (2.10) nell'equazione di continuità (2.4). Lo scopo è costruire delle nuove equazioni del moto, con in evidenza le grandezze

⁸Per passare alla (2.9) e alla (2.10) si ricorda che valgono le seguenti:

$$\begin{aligned} \rho_l f_l + \rho_g f_g - \rho_l &= -\rho_l (1 - f_l) + \rho_g f_g = -f_g (\rho_l - \rho_g) \\ \rho_l f_l + \rho_g f_g - \rho_g &= -\rho_g (1 - f_g) + \rho_l f_l = f_l (\rho_l - \rho_g) \end{aligned}$$

totali e non più le pressioni e le densità delle singole fasi.⁹ Si ottiene:

$$\begin{aligned} \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} + \nabla \cdot (f_l \mathbf{U}_{\text{tot}}) + \nabla \cdot (f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \nabla p_c) + \\ - \nabla \cdot [f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g \mathbf{k} \nabla z] = \frac{Q_l}{\rho_l} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \phi \frac{\partial s_g}{\partial t} + \nabla \cdot (f_g \mathbf{U}_{\text{tot}}) - \nabla \cdot (f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \nabla p_c) + \\ + \nabla \cdot [f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g \mathbf{k} \nabla z] = \frac{Q_g}{\rho_g} \end{aligned} \quad (2.12)$$

L'equazione di continuità per la velocità totale (2.6), l'espressione della velocità totale (2.8), e le due equazioni del moto (2.11) e (2.12) costituiscono il sistema disaccoppiato che andavamo cercando. Si tratta di un sistema di sei equazioni in otto incognite,¹⁰ cui vanno aggiunte le due equazioni ausiliarie per la saturazione e la pressione capillare ($s_l + s_g = 1$ e $p_g = p_l + p_c$).

Di solito la (2.8) viene riportata nella forma dove compare la pressione del liquido, che diventa così la pressione di riferimento. Il sistema si scrive allora nel modo che segue:

$$\left\{ \begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{U}_{\text{tot}} &= \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \\ \mathbf{U}_{\text{tot}} &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \left(\nabla p_l + f_g \nabla p_c + g \nabla z \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{\alpha} \right) \\ \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} + \nabla \cdot (f_l \mathbf{U}_{\text{tot}}) + \nabla \cdot (f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \nabla p_c) + \\ &\quad - \nabla \cdot [f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g \mathbf{k} \nabla z] = \frac{Q_l}{\rho_l} \\ \phi \frac{\partial s_g}{\partial t} + \nabla \cdot (f_g \mathbf{U}_{\text{tot}}) - \nabla \cdot (f_l f_g \lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \nabla p_c) + \\ &\quad + \nabla \cdot [f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g \mathbf{k} \nabla z] = \frac{Q_g}{\rho_g} \end{aligned} \right. \quad (2.13)$$

⁹L'operazione è la stessa che ha portato alla (2.5): si sostituisce nell'equazione di continuità un'espressione per la velocità. Il contenuto di informazione rimane evidentemente lo stesso, ma la forma con cui è espresso cambia.

¹⁰Ricordiamo che la (2.8) ha tre componenti scalari. Le incognite sono p_l , p_g , p_c , s_l , s_g e le tre componenti di \mathbf{U}_{tot} .

In termini tecnici rigorosi il sistema è fortemente accoppiato attraverso la velocità totale \mathbf{U}_{tot} (e non poteva che essere così). In termini più rilassati, invece, il sistema è effettivamente disaccoppiato, nel senso che le grandezze assolute di pressione e densità compaiono solo nelle prime due equazioni (che perciò sono dette *equazioni di pressione*), mentre le saturazioni compaiono solo nelle seconde due (che perciò sono dette *equazioni di saturazione*).

Notiamo che le pressioni e le densità compaiono anche nelle equazioni di saturazione. Al contrario che nelle equazioni di pressione, però, sono in forma di differenza di valori ($p_g - p_l$ e $\rho_l - \rho_g$) e non in forma di valori assoluti (p_l, p_g, ρ_l, ρ_g).

La formulazione frazionata (2.13) si presta bene all'interpretazione fisica del moto (che poi è il motivo per cui è stata introdotta). Questo vale in particolare per le equazioni di saturazione (2.11) e (2.12): sono a tutti gli effetti delle equazioni del moto e chiudono un bilancio di massa (essendo derivate dall'equazione di continuità). Indicando con α la fase di interesse e con β l'altra fase si ha che (Kopp, Class e Helmig, 2009a):

1. Il termine $\phi \frac{\partial s_\alpha}{\partial t}$ è un accumulo, e indica la variazione locale di massa dell'elementino corrente.
2. Il termine $\frac{Q_\alpha}{\rho_\alpha}$ è un'iniezione, e tiene conto della massa fornita all'elementino corrente dall'esterno del dominio.
3. I tre termini $\nabla \cdot \mathbf{U}$ sono dei trasporti advettivi, e danno la massa in uscita dall'elementino corrente verso il resto del dominio. Hanno natura puramente advettiva se \mathbf{U} è funzione diretta dell'incognita, mentre hanno natura diffusiva se \mathbf{U} è funzione del gradiente dell'incognita. Ma allora:

- (a) il termine $\nabla \cdot (f_\alpha \mathbf{U}_{\text{tot}})$ ha carattere sia advettivo che diffusivo, ed è legato ai valori assoluti delle pressioni e delle densità;
- (b) il termine $\nabla \cdot f_\alpha f_\beta \lambda_{\text{tot}} \nabla (p_\beta - p_\alpha)$ ha carattere diffusivo, ed è legato alle forze di capillarità (proporzionali alla differenza di pressione fra le due fasi);
- (c) il termine $\nabla \cdot [f_\alpha f_\beta \lambda_{\text{tot}} (\rho_\beta - \rho_\alpha) g \mathbf{k} \nabla z]$ ha carattere puramente advettivo, ed è legato alla spinta gravitazionale (proporzionale alla differenza di densità fra le due fasi).

Notiamo che il campo di velocità totale \mathbf{U}_{tot} è solenoidale, salvo in quei punti dove viene iniettata massa dall'esterno:

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}$$

Questo fatto dà un significato fisico forte al concetto di velocità totale: descrive il moto complessivo dei fluidi nel sistema, che è in qualche modo a volume invariante (ce lo aspettavamo: siamo nell'ipotesi di densità costante per entrambe le fasi).

2.4 Analisi dimensionale

Il sistema (2.13) può essere adimensionalizzato introducendo delle grandezze di riferimento per la distanza, il tempo, la velocità, la pressione (Hilfer e Øren, 1996; Manthey et al., 2008). Il procedimento è quello classico dell'analisi dimensionale, e ha lo scopo di ridurre il numero di parametri del problema grazie alla definizione di opportuni gruppi adimensionali, secondo i risultati del *teorema di Buckingham* (Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).

Per prima cosa definiamo alcune grandezze adimensionali utili (sono quelle rispetto a cui scriveremo le equazioni del moto adimensionalizzate):

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \frac{x}{l_r}; & \hat{y} &= \frac{y}{l_r}; & \hat{z} &= \frac{z}{l_r} \\ \hat{p}_{\alpha} &= \frac{p_{\alpha}}{p_r}; & \hat{p}_c &= \frac{p_c}{p_r} \\ \hat{t} &= \frac{t}{t_r} \\ \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} &= \frac{\mathbf{U}_{\text{tot}}}{U_r} \end{aligned}$$

dove il pedice r indica le grandezze di riferimento per l'adimensionalizzazione (dette anche *grandezze caratteristiche*), e l'accento circonflesso indica le grandezze adimensionalizzate.

In Tabella 2.1 riassumiamo le grandezze di riferimento necessarie per adimensionalizzare le equazioni del moto. Possono essere scelte in modo arbitrario, e per questo per ognuna di esse vengono proposte più definizioni (Kopp, Class e Helmig, 2009a; Manthey et al., 2008). Come vedremo fra poco, però, non tutte sono indipendenti fra loro.

Tabella 2.1: Grandezze di riferimento per l'adimensionalizzazione delle equazioni del moto.

Grandezza	Simbolo	Possibile definizione
Lunghezza	l_r	Dimensione esterna del sistema, oppure spessore del fronte di saturazione
Tempo	t_r	Tempo necessario per un cambiamento di saturazione
Velocità	U_r	Velocità di propagazione del fronte di saturazione.
Pressione	p_r	Caduta di pressione (di fase o capillare) sulla lunghezza del sistema, oppure caduta di pressione (di fase o capillare) attraverso il fronte di saturazione.

La scelta delle grandezze di riferimento ha importanti ricadute sia sul valore che sull'interpretazione dei gruppi adimensionali che vengono definiti attraverso di esse. Richiede perciò una certa sensibilità e una buona conoscenza della fisica del problema in esame:

1. La lunghezza caratteristica l_r è usata per adimensionalizzare la quota z e le derivate spaziali:

$$\begin{aligned}
 \hat{\nabla} &= \left(\frac{\partial}{\partial \hat{x}}, \frac{\partial}{\partial \hat{y}}, \frac{\partial}{\partial \hat{z}} \right) \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \hat{x}}, \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \hat{y}}, \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \hat{z}} \right) \\
 &= \left(l_r \frac{\partial}{\partial x}, l_r \frac{\partial}{\partial y}, l_r \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
 &= l_r \nabla
 \end{aligned}$$

Nelle derivate spaziali adimensionali, la lunghezza caratteristica l_r si confronta con le distanze su cui agiscono le altre grandezze caratteristiche. Per questo motivo — per darle un significato forte — solitamente viene definita o come lunghezza esterna rappresentativa del sistema o come spessore del fronte di saturazione. Nel primo caso i gradienti caratteristici devono indicare la caduta di saturazione o di pressione

su tutta la lunghezza del sistema; nel secondo caso devono indicare invece la caduta di saturazione o di pressione attraverso il solo fronte di saturazione.¹¹

2. La velocità caratteristica U_r è usata per adimensionalizzare la velocità totale \mathbf{U}_{tot} . La definiamo come velocità del fronte di saturazione, che è il fenomeno macroscopico meglio correlato alla velocità di filtrazione microscopica (Kopp, Class e Helmig, 2009a).
3. Il tempo caratteristico t_r è usato per adimensionalizzare il tempo t e le derivate temporali:

$$\frac{\partial}{\partial \hat{t}} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \hat{t}} = t_r \frac{\partial}{\partial t}$$

È definito come tempo in cui avviene un cambiamento caratteristico di saturazione o di pressione, e perciò è legato alla lunghezza caratteristica l_r e alla velocità caratteristica U_r . Di fatto solo due delle tre grandezze l_r , t_r , U_r sono indipendenti: la terza deve essere scelta coerentemente alle altre due. Il vincolo evidentemente è:

$$U_r = \phi \frac{l_r}{t_r} \quad (2.14)$$

4. La pressione caratteristica p_r è usata per adimensionalizzare la pressione assoluta delle due fasi e la pressione capillare. È definita come caduta di pressione attraverso la lunghezza caratteristica, dove la pressione considerata può essere sia la pressione capillare che una pressione di fase (del liquido o del gas).

In alternativa è possibile definire la p_r come *entry pressure* del mezzo poroso, in quanto ci si aspetta che abbia lo stesso ordine di grandezza della variazione di pressione capillare attraverso il fronte di saturazione o attraverso l'intera lunghezza del sistema (Kopp, Class e Helmig, 2009a).

¹¹Il fronte di saturazione è lo spessore di transizione fra la zona dove il gas ha già scalzato il liquido (in cui la saturazione del liquido è prossima alla saturazione irriducibile) e la zona dove il gas deve ancora arrivare (in cui la saturazione del liquido è prossima a 1). Vedi la teoria di Buckley-Leverett per il flusso bifase in mezzi porosi (Buckley e Leverett, 1942).

Nell'impostare le equazioni adimensionali noi considereremo la lunghezza caratteristica, la pressione caratteristica, e la velocità caratteristica come indipendenti fra loro. Attenzione qui: si tratta di un'assunzione fisicamente inaccettabile se vogliamo costruire le grandezze di riferimento in modo coerente. Dal punto di vista termodinamico, infatti, la velocità di propagazione di un certo cambiamento (nel nostro caso la velocità U_r) è legata al gradiente che genera quel cambiamento (nel nostro caso la pressione p_r sulla lunghezza l_r). Ritorniamo più avanti su questo problema.

Introduciamo ora alcuni gruppi adimensionali che tengano conto dell'intensità relativa delle varie forze che agiscono nel sistema. Sono tutti definiti come rapporti fra forze, cosa che permette un'interpretazione fisica immediata e facilmente applicabile. Ricordiamo che nella definizione dei numeri adimensionali non si richiede che siano rispettate relazioni di uguaglianza stretta, ma solo relazioni di proporzionalità diretta: il significato fisico del gruppo viene pienamente mantenuto (Bonacina, Cavallini e Mattarolo, 1992; Cavallini e Mattarolo, 1992).

Diciamo *numero di Capillarità* (Ca) il rapporto fra forze capillari e forze viscosse:

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= \frac{\text{Forze capillari}}{\text{Forze viscosse}} = \frac{F_c}{F_v} = \frac{p_c A}{A\tau} = \frac{p_c A}{A\mu \frac{\partial U}{\partial y}} \propto \\ &\propto \frac{p_{cr} A_r}{A_r \mu_r \frac{U_r}{l_r}} \propto \frac{p_{cr} k}{\mu_r U_r l_r} \propto \frac{p_r k}{\mu_g U_r l_r} \end{aligned}$$

Diciamo invece *numero di Gravità* (Gr) il rapporto fra spinta gravitazionale e forze viscosse:

$$\begin{aligned} \text{Gr} &= \frac{\text{Spinta gravitazionale}}{\text{Forze viscosse}} = \frac{F_G}{F_v} = \frac{(m_\alpha - m_\beta)g}{A\tau} = \\ &= \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)Vg}{A\mu \frac{\partial U}{\partial y}} \propto \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)V_r g}{A_r \mu_r \frac{U_r}{l_r}} \propto \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)A_r l_r g}{\mu_r U_r l_r} \propto \\ &\propto \frac{(\rho_l - \rho_g)k g}{\mu_g U_r} \end{aligned}$$

Nelle espressioni precedenti ovviamente il pedice c sta per capillare, v per viscoso, G per gravitazionale. Come sempre poi α e β indicano le due fasi, r le grandezze di riferimento, l e g il liquido e il gas. Riguardo alle grandezze di riferimento facciamo alcune considerazioni:

1. La pressione capillare p_c può considerarsi proporzionale — attraverso la pressione capillare di riferimento p_{cr} — alla pressione di riferimento p_r , indipendentemente dal modo con cui quest'ultima è stata definita (come variazione di pressione capillare o come variazione di pressione di fase).
2. Come viscosità di riferimento si utilizza di solito la viscosità del gas, perché il centro del nostro interesse è il comportamento della CO_2 . Nulla impedisce di fare diversamente e scegliere la viscosità dell'acqua come viscosità di riferimento.
3. Il gruppo $\rho_\alpha - \rho_\beta$ viene sempre scritto come $\rho_l - \rho_g$, perché preferiamo avere a che fare con gruppi adimensionali positivi, e nelle condizioni di temperatura e pressione tipiche del sottosuolo (per tutte le profondità di interesse pratico) la CO_2 ha densità minore dell'acqua.
4. Come area di riferimento si è usata la permeabilità intrinseca del mezzo poroso (ovviamente considerato isotropo). Si tratta di una scelta ragionata: la permeabilità intrinseca ha le dimensioni di un'area e agisce sulla scala dei pori della roccia; è perciò adatta a fare da area di riferimento per i fenomeni microscopici.

Nell'ingegneria vengono molto usati anche il *numero di Eötvös* (Eo) e il *numero di Bond* (Bo). Entrambi sono il rapporto fra le forze di gravità e le forze capillari, ma con le forze di gravità scritte in modo differente:

$$\begin{aligned} \text{Eo} &= \frac{\text{Spinta gravitazionale}}{\text{Forze capillari}} = \frac{(m_\alpha - m_\beta)g}{p_c A} \propto \\ &\propto \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)A_r l_r g}{p_{cr} A_r} \propto \frac{(\rho_l - \rho_g)g l_r^2}{\sigma} \end{aligned}$$

$$\text{Bo} = \frac{\text{Forza gravitazionale}}{\text{Forze capillari}} = \frac{m_\alpha g}{p_c A} \propto \frac{\rho_\alpha A_r l_r g}{p_{cr} A_r} \propto \frac{\rho_l g l_r^2}{\sigma}$$

dove σ è la tensione superficiale alla separazione fra le due fasi.

Per alti valori del numero di Eötvös e del numero di Bond la gravità domina sulle forze superficiali, quindi il comportamento complessivo del si-

stema sarà poco influenzato dall'interfaccia di fase.¹² Evidentemente ai fini dell'analisi dimensionale i due numeri sono del tutto equivalenti, e vale la relazione seguente:

$$\text{Bo} \propto \text{Eo} \propto \frac{\text{Gr}}{\text{Ca}}$$

A questo punto possiamo riscrivere in forma adimensionale il sistema del moto (2.13). Per la prima equazione di pressione si ha:

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_{\text{tot}} = \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot (\hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} U_r) = \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}$$

da cui:

$$\hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha} l_r}{\rho_{\alpha} U_r} = \sum_{\alpha} \hat{Q}_{\alpha} \quad (2.15)$$

dove \hat{Q}_{α} è la portata adimensionale di iniezione per la fase α (ricordiamo che Q_{α} ha significato di flusso di massa per unità di volume).

Per la seconda equazione di pressione si ha:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{\text{tot}} = \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} U_r &= -\lambda_{\text{tot}} \mathbf{k} \left(\nabla p_l + f_g \nabla p_c + g \nabla z \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} f_{\alpha} \right) = \\ &= -\lambda_{\text{tot}} k \left[\frac{\hat{\nabla}(\hat{p}_l p_r)}{l_r} + f_g \frac{\hat{\nabla}(\hat{p}_c p_r)}{l_r} + g \frac{\hat{\nabla}(\hat{z} l_r)}{l_r} (\rho_l f_l + \rho_g f_g) \right] \end{aligned}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} &= -\lambda_{\text{tot}} \mu_g \frac{k p_r}{U_r \mu_g l_r} \hat{\nabla} \hat{p}_l - \lambda_{\text{tot}} f_g \mu_g \frac{k p_r}{U_r l_r \mu_g} \hat{\nabla} \hat{p}_c + \\ &\quad - \lambda_{\text{tot}} \mu_g \frac{(\rho_l - \rho_g) g k}{U_r \mu_g} \frac{(\rho_l f_l + \rho_g f_g)}{(\rho_l - \rho_g)} \hat{\nabla} \hat{z} = \quad (2.16) \\ &= A \text{Ca} \hat{\nabla} \hat{p}_l - k_{rg} \text{Ca} \hat{\nabla} \hat{p}_c - A B \text{Gr} \hat{\nabla} \hat{z} \end{aligned}$$

con A e B dati da:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\mu_g}{\mu_l} k_{rl} + k_{rg} \\ B &= \frac{\rho_l f_l + \rho_g f_g}{\rho_l - \rho_g} \end{aligned}$$

¹²L'inverso del numero di Bond è detto *numero di Gesù* ($Je = 1/\text{Bo}$), perché per alti valori di Je i fenomeni superficiali (microscopici) prevalgono sulla gravità e i corpi sono in grado di "camminare sull'acqua".

Per la prima equazione di saturazione si ha:

$$\begin{aligned} \frac{\phi}{t_r} \frac{\partial s_l}{\partial \hat{t}} + \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot (f_l \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} U_r) + \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot \left[f_l f_g \lambda_{\text{tot}} k \frac{\hat{\nabla}(\hat{p}_c p_r)}{l_r} \right] + \\ - \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot \left[f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g k \frac{\hat{\nabla}(\hat{z} l_r)}{l_r} \right] = \frac{Q_l}{\rho_l} \end{aligned}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_l}{\partial \hat{t}} + \frac{t_r U_r}{\phi l_r} \hat{\nabla} \cdot (f_l \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}}) + \hat{\nabla} \cdot \left[f_l k_{rg} \frac{k t_r p_r}{\mu_g \phi l_r^2} \hat{\nabla} \hat{p}_c \right] + \\ - \hat{\nabla} \cdot \left[f_l k_{rg} \frac{(\rho_l - \rho_g) t_r l_r g k}{\phi \mu_g l_r^2} \hat{\nabla} \hat{z} \right] = \frac{t_r Q_l}{\phi \rho_l} \end{aligned}$$

e quindi, ponendo $C = k_{rg} f_l$ e ricordando che $U_r = \phi l_r / t_r$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_l}{\partial \hat{t}} + \hat{\nabla} \cdot (f_l \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}}) + \hat{\nabla} \cdot [C C_a \hat{\nabla} \hat{p}_c] + \\ - \hat{\nabla} \cdot [C G_r \hat{\nabla} \hat{z}] = \frac{Q_l l_r}{\rho_l U_r} = \hat{Q}_l \end{aligned} \quad (2.17)$$

Per la seconda equazione di saturazione si ha infine:

$$\begin{aligned} \frac{\phi}{t_r} \frac{\partial s_g}{\partial \hat{t}} + \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot (f_g \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} U_r) - \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot \left[f_l f_g \lambda_{\text{tot}} k \frac{\hat{\nabla}(\hat{p}_c p_r)}{l_r} \right] + \\ + \frac{\hat{\nabla}}{l_r} \cdot \left[f_l f_g \lambda_{\text{tot}} (\rho_l - \rho_g) g k \frac{\hat{\nabla}(\hat{z} l_r)}{l_r} \right] = \frac{Q_g}{\rho_g} \end{aligned}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_g}{\partial \hat{t}} + \frac{t_r U_r}{\phi l_r} \hat{\nabla} \cdot (f_g \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}}) - \hat{\nabla} \cdot \left[f_l k_{rg} \frac{k t_r p_r}{\mu_g \phi l_r^2} \hat{\nabla} \hat{p}_c \right] + \\ + \hat{\nabla} \cdot \left[f_l k_{rg} \frac{(\rho_l - \rho_g) t_r l_r g k}{\phi \mu_g l_r^2} \hat{\nabla} \hat{z} \right] = \frac{t_r Q_g}{\phi \rho_g} \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_l}{\partial \hat{t}} + \hat{\nabla} \cdot (f_g \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}}) - \hat{\nabla} \cdot [C C_a \hat{\nabla} \hat{p}_c] + \\ + \hat{\nabla} \cdot [C G_r \hat{\nabla} \hat{z}] = \frac{Q_g l_r}{\rho_g U_r} = \hat{Q}_g \end{aligned} \quad (2.18)$$

La (2.16), la (2.17) e la (2.18) sono molto interessanti, perché in esse è evidente il contributo della pressione di fase, della pressione capillare, e della gravità al moto complessivo. Non solo: la presenza esplicita dei numeri di capillarità e di gravità rende possibile un'interpretazione fisica ricca: i numeri Ca e Gr misurano il peso relativo dei fenomeni dominanti nel sistema.¹³

Concludendo, la formulazione frazionata del moto in forma adimensionale diventa:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} \hat{Q}_{\alpha} \\ \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}} = A\text{Ca}\hat{\nabla}\hat{p}_l - k_{rg}\text{Ca}\hat{\nabla}\hat{p}_c - AB\text{Gr}\hat{\nabla}\hat{z} \\ \frac{\partial s_l}{\partial \hat{t}} + \hat{\nabla} \cdot (f_l \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}}) + \hat{\nabla} \cdot [C\text{Ca}\hat{\nabla}\hat{p}_c] + \\ \quad - \hat{\nabla} \cdot [C\text{Gr}\hat{\nabla}\hat{z}] = \frac{Q_l l_r}{\rho_l U_r} = \hat{Q}_l \\ \frac{\partial s_g}{\partial \hat{t}} + \hat{\nabla} \cdot (f_g \hat{\mathbf{U}}_{\text{tot}}) - \hat{\nabla} \cdot [C\text{Ca}\hat{\nabla}\hat{p}_c] + \\ \quad + \hat{\nabla} \cdot [C\text{Gr}\hat{\nabla}\hat{z}] = \frac{Q_g l_r}{\rho_g U_r} = \hat{Q}_g \end{array} \right. \quad (2.19)$$

che costituisce il sistema adimensionale che andavamo cercando (Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).

2.5 Interpretazione

La chiave per interpretare fisicamente il sistema (2.19) — anche ai fini della valutazione della capacità efficace di stoccaggio — è capire l'azione dei due numeri adimensionali Ca e Gr (Hilfer e Øren, 1996; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b; Manthey et al., 2008). In generale, infatti, possiamo dire che:

¹³Notiamo che i numeri A , B , C dipendono solo dalla saturazione e dalle proprietà dei fluidi, e non hanno legami diretti con le forze dominanti nel sistema (forze di pressione, forze viscosive, forze capillari, gravità).

1. All'aumentare del numero di gravità Gr diminuisce la capacità di stoccaggio della CO_2 . Questo perché da un lato l'aumento (relativo) della forza peso causa una più marcata segregazione gravitazionale del gas, dall'altro la diminuzione (relativa) delle forze viscosi porta a uno sviluppo meno "cilindrico" e più "svasato" del pennacchio di CO_2 (Helmig, 1997; Kopp, Class e Helmig, 2009a). In ogni caso diminuisce la parte di riserva che viene raggiunta dalla CO_2 , con conseguente diminuzione della capacità efficace di stoccaggio.¹⁴
2. All'aumentare del numero di capillarità Ca aumenta la capacità di stoccaggio della CO_2 . Questo perché l'aumento (relativo) delle forze capillari genera un fronte di drenaggio maggiormente diffuso, nel senso che le curve di saturazione in funzione della distanza dal punto di iniezione risultano più lisce (Kopp, Class e Helmig, 2009a). A parità di salto di pressione diminuisce il salto di saturazione attraverso il fronte drenante, e quindi diminuisce la saturazione del gas dietro di esso. Ciò significa che la CO_2 raggiungerà zone della riserva più distanti dall'iniezione, con conseguente aumento della capacità efficace di stoccaggio.

Il numero di gravità è il rapporto fra le forze gravitazionali e le forze viscosi:

$$Gr = \frac{(\rho_l - \rho_g)kg}{\mu_g U_r}$$

Le forze gravitazionali aumentano con l'aumentare della permeabilità intrinseca e della differenza di densità fra le fasi, mentre le forze viscosi aumentano con l'aumentare della velocità e della viscosità. Il numero di gravità perciò è sensibile sia alle proprietà del mezzo poroso (attraverso k), sia al campo di moto (attraverso U_r), sia alle condizioni di temperatura e pressione della riserva (attraverso μ_g e soprattutto attraverso $\rho_l - \rho_g$).

La dipendenza dalla temperatura e dalla pressione è forte e altamente non lineare: esse agiscono sul gruppo $\rho_l - \rho_g$ attraverso l'equazione di stato dei fluidi. In generale si osserva che Gr diminuisce all'aumentare della pressione e aumenta all'aumentare della temperatura, come d'altro canto ci aspettavamo (Bachu, 2003). L'effetto combinato è tale che — con i gradienti di temperatura e pressione tipici del sottosuolo — il numero di gravità

¹⁴Ovviamente a parità di capacità teorica.

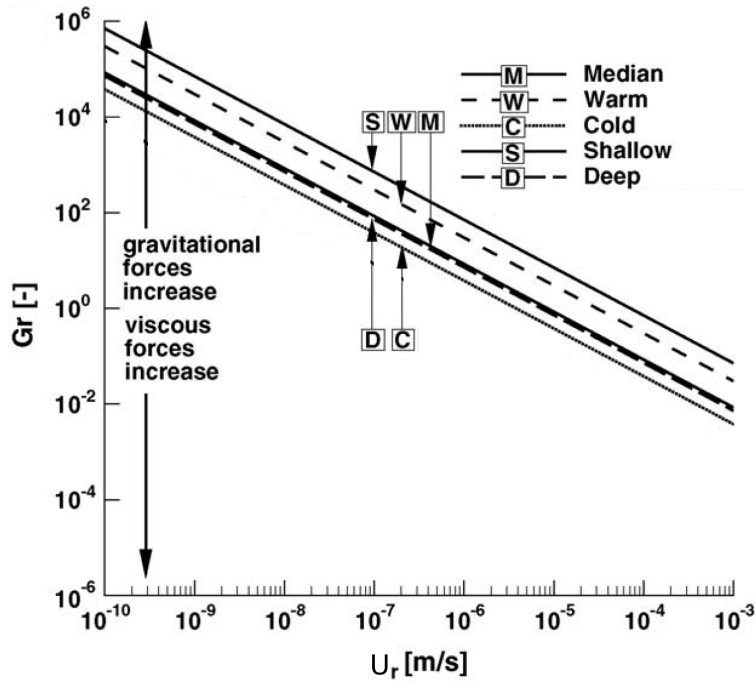


Figura 2.1: Numero di gravità in funzione della velocità caratteristica per alcune situazioni tipiche che si incontrano nel sottosuolo. Da Kopp, Class e Helmig (2009a, p. 269).

tendenzialmente diminuisce con la profondità (Kopp, Class e Helmig, 2009a; Mantney et al., 2008). Man mano che si scende, però, si riduce la sensibilità di Gr alle variazioni di temperatura e pressione, per via della progressiva diminuzione della comprimibilità del gas (Bachu, 2003).

Anche l'influenza della permeabilità intrinseca è notevole, in quanto k cambia di diversi ordini di grandezza a seconda del tipo di suolo (Bear, 1972; De Marsily, 1986). Al variare della permeabilità, però, tendenzialmente varia anche la velocità caratteristica del sistema: in generale al diminuire di k si osserva una diminuzione di U_r , e ciò mitiga di molto l'effetto della permeabilità su Gr .¹⁵

In Figura 2.1 diamo l'andamento del numero di gravità in funzione della velocità caratteristica per alcune situazioni tipiche che si incontrano nel sottosuolo: riserva con caratteristiche medie (M), riserva calda (W), riserva fredda (C), riserva superficiale (S), riserva profonda (D). Notiamo che nel

¹⁵Le grandezze caratteristiche l_r , U_r , p_r non sono indipendenti fra loro ma sono legate dalla fisica del sistema. Come già detto ritorneremo su questo fatto.

caso medio l'equilibrio fra forze gravitazionali e forze viscosi ($Gr=1$) si ha approssimativamente per $U_r = 10^{-5}$ m/s.¹⁶ Il numero è del tutto indicativo — visto la diversità delle situazioni che si incontrano nel sottosuolo — però dà un'idea dell'ordine di grandezza dei fenomeni in gioco.

Per quel che riguarda il numero di capillarità, esso è il rapporto fra le forze capillari e le forze viscosi:

$$Ca = \frac{p_r k}{\mu_g U_r l_r}$$

Le forze capillari aumentano con l'aumentare della permeabilità intrinseca e della pressione caratteristica, mentre le forze viscosi aumentano con l'aumentare della velocità e della viscosità.

Il numero di capillarità dipende molto dalle proprietà del mezzo poroso (attraverso k) e dal campo di moto (attraverso U_r e p_r), meno dalle condizioni di temperatura e pressione (che agiscono solo attraverso μ_g). Ne segue che Ca è meno sensibile di Gr alle variazioni di temperatura e profondità della riserva (Kopp, Class e Helmig, 2009a; Manthey et al., 2008).

L'influenza della permeabilità intrinseca è alta — così come accade per il numero di gravità — a causa della grande variabilità di k a seconda del tipo di suolo. Vale la stessa considerazione fatta per Gr : al diminuire di k solitamente si ha una U_r più bassa, che compensa in parte l'effetto su Ca della diminuzione della permeabilità.

Anche l'influenza della pressione caratteristica è forte. Sappiamo che è usata per adimensionalizzare le pressioni di fase e quelle capillari, e che perciò può esser scelta in vari modi:

1. Se si prende una pressione di fase, p_r potrà variare su un intervallo comparabile con la pressione idrostatica di equilibrio della riserva. Ciò significa un intervallo di variazione di circa un ordine di grandezza, considerando la differenza di pressione fra le riserve superficiali e quelle profonde.
2. Se si prende una pressione capillare, p_r potrà variare su tutto l'intervallo di pressione della curva di risalita capillare del suolo. Per i sistemi bifase di CO_2 e acqua salata vi sono in letteratura poche informazioni, ma sembra che la pressione capillare vari su un intervallo di circa

¹⁶Vedi Kopp, Class e Helmig (2009a) per la definizione delle differenti situazioni.

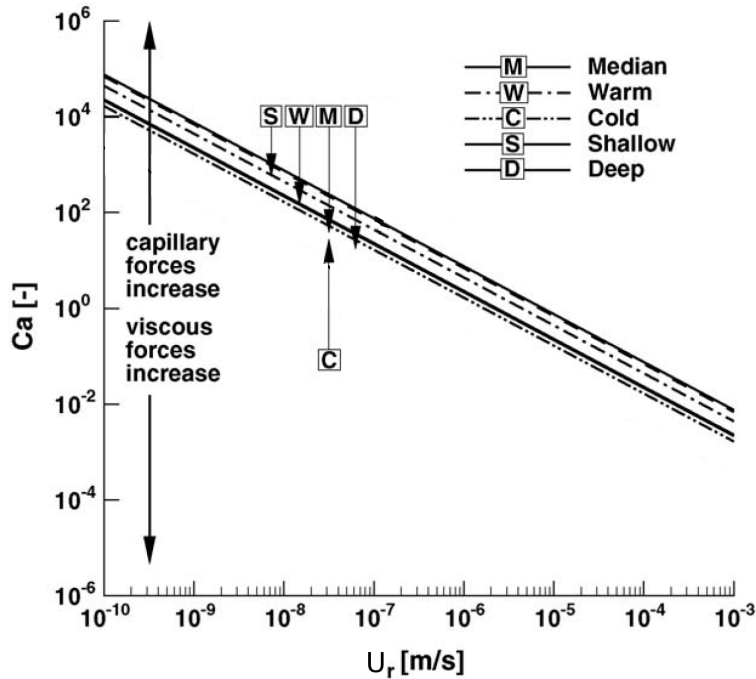


Figura 2.2: Numero di capillarità in funzione della velocità caratteristica per alcune situazioni tipiche che si incontrano nel sottosuolo. Da Kopp, Class e Helmig (2009a, p. 269).

quattro ordini di grandezza quando la saturazione efficace passa da 0 a 1 (Bennion e Bachu, 2006; Plug e Bruining, 2007). Ai fini dell'analisi dimensionale, però, è più realistico un intervallo di due ordini di grandezza, in quanto le saturazioni del liquido più basse (cui corrispondono le pressioni capillari maggiori) si hanno solo in una zona ristretta vicino al pozzo di iniezione.

In generale perciò le variazioni di pressione caratteristica non sono ampie come quelle di permeabilità, quindi avranno su Ca un effetto minore (Kopp, Class e Helmig, 2009a). Anche qui poi vi è un fenomeno di compensazione analogo a quello per la permeabilità: all'aumentare della p_r si ha di solito una U_r maggiore (perché la spinta termodinamica al moto cresce) che mitiga l'azione di p_r su Ca . Ancora una volta ciò è dovuto al fatto che le grandezze caratteristiche sono legate fra loro dalla fisica del sistema.

In Figura 2.2 diamo l'andamento del numero di capillarità in funzione della velocità caratteristica per alcune situazioni tipiche che si incontrano nel

sottosuolo (le stesse di Figura 2.1). Nel caso medio l'equilibrio fra forze capillari e forze viscosi ($Ca=1$) si ha approssimativamente per $U_r = 10^{-6}$ m/s. Si tratta di un valore solo indicativo, ma è significativamente più basso della velocità di equilibrio fra forze gravitazionali e forze viscosi che abbiamo visto in precedenza (circa 10^{-5} m/s). Anch'esso aiuta a capire l'ordine di grandezza dei fenomeni in gioco.

Ai fini del confinamento della CO_2 , la situazione più favorevole è quella di una riserva in cui le forze capillari dominano sulle forze viscosi, le quali a loro volta dominano sulle forze gravitazionali (Kopp, Class e Helmig, 2009a).

In questo scenario le forze gravitazionali sono relativamente deboli, per cui il flusso verticale di gas dovuto al galleggiamento sarà piccolo. Le forze viscosi idealmente sono alte, in modo da avere un pennacchio molto "cilindrico" che permetta alla CO_2 di raggiungere una zona più ampia di riserva (soprattutto nella parte inferiore). Infine le forze capillari prevalgono su quelle viscosi, generando quel fronte di drenaggio diffuso che favorisce lo stoccaggio lontano dal pozzo di iniezione.

Guardando ai grafici in Figura 2.1 e Figura 2.2, si tratta di individuare la velocità di compromesso che garantisca un elevato numero di capillarità mantenendo limitato il numero di gravità.

Concludiamo con il problema della non-indipendenza delle grandezze caratteristiche. Nell'analisi fatta sin qui abbiamo considerato le grandezze caratteristiche l_r , U_r , p_r , t_r dipendenti tra loro solo attraverso il vincolo sulla velocità di filtrazione:

$$U_r = \phi \frac{l_r}{t_r}$$

Di conseguenza tre grandezze caratteristiche su quattro erano del tutto indipendenti e potevano essere definite in modo arbitrario.

Dal punto di vista matematico ciò è lecito, perché il teorema di Buckingham — quindi la procedura dell'analisi dimensionale — è sempre applicabile, a prescindere da quali grandezze fanno da riferimento per l'adimensionalizzazione (Bonacina, Cavallini e Mattarolo, 1992).¹⁷

¹⁷Il teorema si basa sul concetto di dimensione di una grandezza fisica e non sulle definizioni specifiche che legano le grandezze fra loro. Ovviamente scelte differenti portano ad analisi più o meno significative (per questo serve esperienza e sensibilità nell'impostare un'analisi dimensionale), però la procedura può essere comunque portata avanti.

Dal punto di vista fisico invece è inconsistente, perché — comunque siano definite — il valore delle grandezze caratteristiche segue nel tempo l'evoluzione del sistema, quindi le grandezze sono legate fra loro dalla fisica del sistema stesso. Ne consegue che solo attraverso la simulazione numerica è possibile determinare il valore di Ca e Gr e valutarne l'evoluzione nel tempo (Kopp, Class e Helmig, 2009a; Manthey et al., 2008).

A riguardo citiamo in particolare Kopp, Class e Helmig (2009a), che forniscono i risultati di una serie di simulazioni test eseguite sulle situazioni tipiche delle Figure 2.1 e 2.2. Si osserva non solo che i numeri Ca e Gr variano nel tempo (come ci aspettavamo), ma anche che la variazione dipende — quantitativamente e qualitativamente — dalla specifica definizione delle grandezze caratteristiche. Cade allora l'idea della sostanziale equivalenza fra le possibili definizioni delle grandezze di riferimento per l'adimensionalizzazione, e si deve ammettere che definizioni diverse hanno un diverso contenuto di informazione.

Più nello specifico Kopp, Class e Helmig (2009a) concludono che l'utilizzo di grandezze caratteristiche definite alla scala del sistema ha meno contenuto di informazione rispetto all'utilizzo di grandezze caratteristiche definite alla scala del processo.¹⁸ Queste ultime però sono più difficili da impostare e da gestire, e richiedono una conoscenza più approfondita del problema.

¹⁸La “scala del sistema” è quella collegata al sistema nel suo complesso: l_r può essere la lunghezza del dominio, p_r il salto di pressione dalla zona indisturbata alla zona di iniezione. La “scala del processo” è quella collegata al processo di drenaggio: l_r può essere lo spessore del fronte di saturazione, p_r il salto di pressione capillare attraverso di esso.

Capitolo 3

Modello matematico per il flusso bifase gas-liquido

3.1 Generalità

Nella loro forma più semplice, i modelli per descrivere il comportamento della CO_2 iniettata nel sottosuolo sono modelli squisitamente meccanici: risolvono il problema del moto in campo bifase trascurando tutte le possibili interazioni non-meccaniche fra le due fasi (in primis gli scambi di massa, a seguire i fenomeni chimici). Lo scopo è catturare la struttura essenziale del processo di iniezione — un drenaggio in cui il gas iniettato scalza l'acqua di formazione inizialmente presente nella roccia — senza appesantire eccessivamente il modello.

Si tratta di modelli snelli ma molto semplificati, adatti a descrivere il processo di iniezione sulle scale dei tempi brevi (quando la fisica del sistema è dominata dal moto advettivo bifase), ma non sulle scale dei tempi medio-lunghe (quando la fisica del sistema è dominata da quei fenomeni diffusivi e chimici che vengono trascurati).¹ Noi faremo riferimento ai modelli di questo tipo, perché ai fini della valutazione preliminare della capacità di stoccaggio di un acquifero generico — è lo scopo del presente lavoro — le scale dei tempi di interesse sono sicuramente quelle brevi (la fase di iniezione e il periodo immediatamente successivo) e il sistema è dominato dal moto advettivo bifase sostenuto dai gradienti di pressione e dalla spinta gravitazionale.

¹Vedi paragrafi a pag. 41 e pag. 66.

3.2 Ipotesi semplificative e simbologia

Impostiamo dunque il modello meccanico per descrivere il comportamento fluidodinamico della CO_2 nel sottosuolo. Nel farlo adottiamo le seguenti ipotesi semplificative:

1. La temperatura è nota, uniforme, e costante. Tutte le trasformazioni saranno perciò isoterme, e le grandezze di stato saranno funzione solo della pressione (proprio perché la temperatura è fissata).
2. Siamo in regime di piccole deformazioni. Di conseguenza la dilatazione volumetrica potrà essere approssimata con la traccia del tensore di deformazione: $\delta = \text{Tr}(\varepsilon)$.
3. Il solido della matrice porosa è incomprimibile. Ciò significa che la dilatazione volumetrica della parte solida della matrice porosa sarà nulla: $\delta_s = 0$.

L'ipotesi isoterma è certamente riduttiva, però è giustificata dalla fisica del problema: nel sottosuolo la temperatura varia con la profondità secondo il gradiente geotermico (circa 3°C ogni 100 m) ed è praticamente costante nel tempo. Avendo gli acquiferi spessori relativamente piccoli (dell'ordine dei metri) le variazioni di temperatura sono trascurabili.

L'ipotesi delle piccole deformazioni non desta alcuna perplessità: tipicamente gli acquiferi si estendono per chilometri con spessori di vari metri, e presentano deformazioni dell'ordine dei millimetri.

Anche l'ipotesi del solido incomprimibile è del tutto accettabile: la comprimibilità del solido della matrice porosa è sempre molto inferiore (un ordine di grandezza o più) a quella dell'acqua allocata in essa.²

Riassumiamo in breve la simbologia. Per quel che riguarda i pedici usiamo P per “pori” della matrice porosa, S per “solido” della matrice porosa, l per fase liquida, g per fase gassosa, s per fase solida della matrice porosa, 0 per “condizioni iniziali”, e per “efficace”, R per “ridotto” (quindi T_R e p_R sono la temperatura e la pressione ridotte).

Per quel che riguarda i simboli a grandezza piena, V è il volume, δ la dilatazione volumetrica, ε il tensore di deformazione, ϵ la traccia del tensore di deformazione, ω la porosità euleriana, ϕ la porosità lagrangiana, s la

²Vedi ad es. De Marsily (1986, p. 108).

saturazione, ρ la densità, v il volume specifico, p la pressione, T la temperatura, \mathbf{U} la velocità di filtrazione, \mathbf{k} la permeabilità intrinseca del mezzo poroso, k_r la permeabilità relativa dei fluidi, μ la viscosità, λ la mobilità, g l'accelerazione gravitazionale, p_c la pressione capillare, \bar{m} la massa molare, β la comprimibilità a temperatura costante, Z il fattore di comprimibilità, c_M la comprimibilità edometrica della matrice porosa, σ la tensione totale secondo Terzaghi, $\bar{\sigma}$ la tensione efficace secondo Terzaghi, S_s il coefficiente di accumulo specifico, Q il termine sorgente, Ω il dominio, $\partial\Omega$ il bordo del dominio. Come sempre poi t è il tempo e (x, y, z) sono le coordinate spaziali.

3.3 Richiami sulla porosità

Con riferimento a un volume infinitesimo dV , distinguiamo fra:

1. porosità euleriana, definita come volume dei pori sul volume totale dell'elemento:

$$\omega = \frac{dV_P}{dV}$$

2. porosità lagrangiana, definita come volume dei pori sul volume totale dell'elemento in condizioni indeformate:

$$\phi = \frac{dV_P}{dV_0}$$

La porosità euleriana è una grandezza effettiva: misura il volume dei pori rispetto al volume totale del mezzo poroso. La porosità lagrangiana è invece una grandezza ingegneristica: misura il volume dei pori con riferimento al volume totale del mezzo poroso indeformato.

Nel caso di piccole deformazioni si può scrivere $\phi \approx \omega$, quindi è indifferente quale porosità si sceglie per scrivere i bilanci di massa. Nella pratica si preferisce la porosità lagrangiana, perché permette la definizione di un legame costitutivo semplice attraverso la comprimibilità edometrica c_M (vedi il paragrafo sui legami costitutivi).

Ricordando l'ipotesi delle piccole deformazioni, si ha:

$$\phi dV_0 = \omega dV$$

$$\frac{dV}{dV_0} \approx \epsilon + 1$$

$$\frac{dV_S}{dV_{S0}} \approx \epsilon_s + 1$$

da cui:

$$\phi_0 = \omega_0$$

$$\begin{aligned} \epsilon + 1 &\approx \frac{dV}{dV_0} = \frac{dV_P}{dV_0} + \frac{dV_S}{dV_0} = \frac{dV_P}{dV_0} + \frac{dV_S}{dV_{S0}}(1 - \phi_0) \approx \\ &\approx \phi + (\epsilon_s + 1)(1 - \phi_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon + 1 &\approx \frac{dV}{dV_0} = \frac{dV_P}{dV_0} + \frac{dV_S}{dV_0} = \frac{dV_P}{dV} \frac{dV}{dV_0} + \frac{dV_S}{dV_0} = \\ &= \frac{dV_P}{dV} \frac{dV}{dV_0} + \frac{dV_S}{dV_{S0}}(1 - \omega_0) \approx \\ &\approx \omega(\epsilon + 1) + (\epsilon_s + 1)(1 - \omega_0) \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \epsilon &= (1 - \phi_0)\epsilon_s + \phi - \phi_0 \\ \epsilon &= \frac{1 - \omega_0}{1 - \omega}\epsilon_s + \frac{\omega - \omega_0}{1 - \omega} \end{aligned}$$

che danno la deformazione del mezzo poroso in funzione della porosità (euleriana o lagrangiana a seconda dei casi) e della deformazione della sua parte solida.

Per quel che riguarda i differenziali, si ha:

$$\begin{aligned} d\epsilon &= \frac{\partial \epsilon}{\partial \epsilon_s} d\epsilon_s + \frac{\partial \epsilon}{\partial \phi} d\phi = (1 - \phi_0) d\epsilon_s + d\phi \\ d\epsilon &= \frac{\partial \epsilon}{\partial \epsilon_s} d\epsilon_s + \frac{\partial \epsilon}{\partial \omega} d\omega = \frac{1 - \omega_0}{1 - \omega} d\epsilon_s + \frac{1 - \omega_0}{(1 - \omega)^2} d\omega \end{aligned}$$

che sono il punto di partenza per definire le relazioni costitutive del mezzo poroso, come vedremo fra poco.

3.4 Equazioni del moto

Nella sostanza si esegue il bilancio di massa delle due fasi (liquida e gassosa) corredandolo con le opportune relazioni empiriche ed equazioni ausiliarie che chiudono il sistema.

Dal punto di vista della meccanica razionale si riformula il problema del moto mantenendo esplicitate le equazioni di continuità e sostituendo le equazioni del moto di Cauchy con la legge empirica di Darcy. Le equazioni costitutive e quelle ausiliarie completano lo schema. Nell'ingegneria del petrolio un appoggio di questo tipo è detto "modello *black oil* semplificato".³

Le equazioni di continuità nel mezzo poroso per le due fasi liquida e gassosa sono date da (Aziz e Settari, 1979; Bear, 1972; De Marsily, 1986):

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\phi s_l \rho_l) + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{U}_l) = Q_l \\ \frac{\partial}{\partial t}(\phi s_g \rho_g) + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g) = Q_g \end{cases} \quad (3.1)$$

dove Q è la portata di massa per unità di volume iniettata dall'esterno, positiva se in ingresso al dominio.

La legge empirica di Darcy fornisce la velocità di filtrazione in funzione del gradiente di pressione e della forza gravitazionale. In forma generalizzata si ha (Bear, 1972; De Marsily, 1986):

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_l &= -\frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \\ \mathbf{U}_g &= -\frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \end{aligned}$$

Poiché i gradienti di pressione e la forza gravitazionale sono la spinta al moto advettivo, la legge di Darcy sostituisce le equazioni indefinite di Cauchy: entrambe danno l'informazione sulle cause del moto, sebbene con due approcci completamente diversi (uno teorico, l'altro empirico). Ricordiamo che la legge di Darcy stabilisce un regime di moto laminare (vedi pag. 67),

³Il modello *black oil* standard scrive le equazioni di bilancio di massa per tre fasi (acquosa, oleosa, gassosa) e tre componenti (acqua, olio, gas), ipotizzando che l'acqua stia solo in fase acquosa, che l'olio stia solo in fase oleosa, che il gas stia sia in fase gassosa sia in fase oleosa seguendo la legge empirica di Henry. Nel caso in cui la fase oleosa manchi del tutto (come negli acquiferi salini) si ottiene la stessa struttura di modello che stiamo sviluppando. Vedi Aziz e Settari (1979) per i dettagli.

essendo la cadente piezometrica $\nabla p + \rho g \nabla z$ direttamente proporzionale alla velocità (e non al suo quadrato come si avrebbe in regime turbolento).

La permeabilità intrinseca è un tensore che dipende solo dalle caratteristiche della matrice porosa. Noi assumiamo che le tre direzioni coordinate x, y, z siano anche direzioni principali di anisotropia del mezzo, e quindi scriviamo:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{pmatrix}$$

con k_x, k_y, k_z noti e costanti.⁴

3.5 Legame costitutivo

Le equazioni di continuità e le equazioni indefinite di Cauchy (sostituite nel nostro caso dalla legge di Darcy) non sono sufficienti a risolvere il problema del moto: è necessario esplicitare il legame costitutivo, che lega deformazioni e tensioni specificando il comportamento dei materiali che compongono il sistema.

In via preliminare ricordiamo che la comprimibilità isoterma di un materiale è definita come:

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

da cui si ricava, per una trasformazione a T costante:

$$d\rho = \rho\beta dp \quad (3.2)$$

che è una possibile forma generale per il legame costitutivo, valida nel caso di trasformazioni isoterme. Va detto che la comprimibilità isoterma è una grandezza di stato, per cui la (3.2) può essere utilizzata solo avendo a disposizione un'espressione adatta per β .

⁴Il processo di formazione delle rocce sedimentarie, avvenendo per gravità (deposizione e cementazione di strati successivi), distingue la direzione verticale z dalle direzioni orizzontali. Ne segue che in origine, in prima approssimazione, gli strati sedimentari sono isotropi sul piano orizzontale e hanno l'asse verticale z come terza direzione principale (k_x e k_y sono uguali fra loro e diversi da k_z : l'ellissoide principale di anisotropia è rotondo sul piano orizzontale). Movimenti geologici successivi alla formazione, però, possono sia inclinare lo strato sedimentario (ruotando di un'ugual misura le direzioni principali di \mathbf{k}), sia modificare le sue proprietà lungo una direzione preferenziale (introducendo in \mathbf{k} nuova anisotropia).

Legame costitutivo per il liquido

La comprimibilità isoterma dei liquidi può essere considerata costante con ottima approssimazione. Il legame costitutivo perciò si scrive:

$$d\rho_l = \rho_l \beta_l dp_l$$

che in forma integrale diventa:

$$\rho_l = \rho_{l0} e^{\beta_l(p_l - p_{l0})}$$

Dal punto di vista quantitativo la comprimibilità dell'acqua di formazione è molto inferiore alla comprimibilità della CO₂ iniettata (Comerlati, 2001), quindi per semplicità considereremo il liquido come fluido incomprimibile ($\beta_l = 0$). Il legame costitutivo del liquido sarà perciò:

$$\rho_l = \rho_{l0} = \text{cost}$$

Per il calcolo di ρ_{l0} teniamo conto della pressione, della temperatura, e della salinità dell'acqua secondo le formule di Batzle e Wang (1992):

$$\begin{aligned} \rho_d &= 1000 + 10^{-3} \left(-80T - 3.3T^2 + 1.75 \times 10^{-3}T^3 + \right. \\ &\quad \left. + 489P - 2TP + 0.016T^2P + \right. \\ &\quad \left. - 1.3 \times 10^{-5}T^3P - 0.333P^2 - 0.002TP^2 \right) \\ \rho_l &= \rho_d + 10^3 X \left[0.668 + 0.44X + 3 \times 10^{-4}P + \right. \\ &\quad \left. - 2.4 \times 10^{-3}PX + 10^{-6}T(80 + 3T + \right. \\ &\quad \left. - 13P + 47PX) \right] \end{aligned}$$

dove T è la temperatura (in °C), P è la pressione (in MPa), X è la salinità dell'acqua (in 10⁶ ppmw, cioè frazione massica), ρ_d e ρ_l sono la densità dell'acqua dolce e dell'acqua salata rispettivamente (in kg/m³). L'idea è di fissare una temperatura, una pressione e una salinità di riferimento e con esse calcolare la densità ρ_{l0} che ci interessa (l'acqua salata).

Notiamo che il modello non tiene conto dell'anidride carbonica disciolta nell'acqua. Sperimentalmente si è visto che la presenza di CO₂ causa variazioni di densità dell'ordine dell'1%, mentre le variazioni di salinità hanno un

effetto maggiore, attorno al 3-4% (Batzle e Wang, 1992; Garcia e Pruess, 2001). Per questo motivo l'influenza della CO₂ disciolta viene quasi sempre trascurata (Comerlati, 2006).

Legame costitutivo per il gas

L'equazione di stato dei gas reali dice:

$$pV = nZR^*T$$

con R^* costante universale dei gas (8314 J/kmolK), V volume occupato dal gas, n numero di moli del gas, Z fattore di compressibilità. Introducendo la costante specifica del gas $R = R^*/\bar{m}$ si ha:

$$pv = ZRT$$

da cui:

$$\rho_g = \frac{p_g}{Z_g R_g T} \quad (3.3)$$

che è il legame costitutivo che andavamo cercando.

Il fattore di compressibilità è una grandezza di stato, e dipende fortemente dalla temperatura e dalla pressione. Ciò significa che la (3.3), analogamente alla (3.2), per essere utilizzata ha bisogno di un'espressione per il fattore Z . A tal fine sono state proposte numerose relazioni empiriche, fra cui una delle più usate nell'industria petrolifera è la formula di Chierici, basata sulla teoria degli stati corrispondenti (Chierici, 1996; Comerlati, 2001):

$$Z = A + \frac{1 - A}{e^B} + Cp_R^D$$

con:

$$A = 1.39\sqrt{T_R - 0.92} - 0.36T_R - 0.101$$

$$B = p_R(0.62 - 0.23T_R) + \left[\frac{0.066}{T_R - 0.86} - 0.037 \right] p_R^2 + \frac{0.32}{10^9(T_R - 1)} p_R^6$$

$$C = 0.132 - 0.32 \log_{10} T_R$$

$$\log_{10} D = 0.3106 - 0.49T_R + 0.1824T_R^2$$

Legame costitutivo per il mezzo poroso

Diciamo *comprimibilità edometrica* la comprimibilità monodimensionale del mezzo poroso:

$$c_M = -\frac{1}{V_0} \frac{dV}{d\bar{\sigma}}$$

con $\bar{\sigma}$ tensione efficace secondo Terzaghi.⁵ La comprimibilità edometrica viene misurata attraverso la cosiddetta *prova edometrica*, che consiste in una compressione a dilatazione laterale impedita.

Il coefficiente c_M è di fatto una grandezza ingegneristica, non effettiva, e ciò lo rende particolarmente adatto ad essere accoppiato alla porosità lagrangiana per ottenere un'equazione costitutiva semplice del mezzo poroso (vedi paragrafo 3.3):

$$\frac{dV}{V_0} = d\phi \Rightarrow c_M = -\frac{1}{V_0} \frac{dV}{d\bar{\sigma}} = \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dp} = \frac{d\phi}{dp} \quad (3.4)$$

dove si è ipotizzato una tensione totale costante:⁶

$$\sigma = \text{cost} \Rightarrow d\sigma = d\bar{\sigma} + dp = 0 \Rightarrow d\bar{\sigma} = -dp$$

La fase bagnante è la fase liquida, quindi i grani solidi della roccia sono sempre circondati da uno strato liquido e “sentono” la p_l e non la p_g . L'equazione (3.4) diventa perciò:

$$d\phi = c_M dp_l \quad (3.5)$$

che è il legame costitutivo per il mezzo poroso che andavamo cercando.

Va detto che a rigore sotto l'ipotesi $\sigma = \text{cost}$ non sarebbe possibile utilizzare i risultati della prova edometrica, essendo quest'ultima condotta a tensione totale variabile. L'errore che si commette è comunque trascurabile in prima approssimazione (De Marsily, 1986).

⁵La teoria di Terzaghi scompone la tensione totale σ di un mezzo poroso in due componenti:

$$\sigma = \bar{\sigma} + p$$

con p pressione trasmessa dal liquido alloggiato nel mezzo poroso e $\bar{\sigma}$ tensione trasmessa dallo scheletro solido del mezzo stesso. La teoria di Terzaghi — fondamento della moderna geotecnica — dice che le deformazioni dei mezzi porosi non sono proporzionali alla tensione totale σ ma solo alla sua componente $\bar{\sigma}$, che perciò è detta *tensione efficace*.

⁶L'ipotesi è accettabile in quanto la tensione totale è legata al carico verticale che agisce sopra la riserva, che possiamo sicuramente considerare costante.

In alternativa per scrivere il legame costitutivo del mezzo poroso è possibile utilizzare il coefficiente di accumulo specifico S_s , definito come peso aggiuntivo di fluido bagnante per unità di volume complessivo che la matrice porosa nella zona satura è in grado di accogliere per una variazione unitaria della pressione. Si ha:

$$\begin{aligned} S_s &= \frac{\partial}{\partial p_l} (\phi \rho_l g) = g \rho_l \frac{\partial \phi}{\partial p_l} + g \phi \frac{\partial \rho_l}{\partial p_l} \\ &= g \rho_l c_M \frac{\partial p_l}{\partial p_l} + g \phi \rho_l \beta_l \frac{\partial p_l}{\partial p_l} = \rho_l g (c_M + \phi \beta_l) \end{aligned}$$

da cui:

$$\begin{aligned} d\phi &= \frac{1}{\rho_l g} \left[d(\phi \rho_l g) - \phi g d\rho_l \right] \\ &= \frac{1}{\rho_l g} \left[\frac{\partial (\phi \rho_l g)}{\partial p_l} dp_l - g \phi \rho_l \beta_l dp_l \right] \\ &= \left(\frac{S_s}{\rho_l g} - \phi \beta_l \right) dp_l \end{aligned}$$

Nel caso generale di liquido comprimibile il coefficiente di accumulo specifico è poco adatto a descrivere le proprietà del mezzo poroso, perché dipende sia dal mezzo poroso che dallo stato del fluido in esso alloggiato (a differenza del coefficiente edometrico c_M). Nel caso di liquido incomprimibile le cose cambiano: la dipendenza dallo stato del fluido viene a cadere, e il coefficiente S_s diventa adatto a descrivere le proprietà del suolo (De Marsily, 1986).

In pratica viene estensivamente utilizzato negli acquiferi a bassa profondità, cioè a bassa pressione, dove appunto si può porre $\rho_l \approx \text{cost}$ con migliore approssimazione. Va detto che in questi casi il coefficiente S_s è preferibile rispetto agli altri parametri che caratterizzano il mezzo poroso (su tutti la compressibilità edometrica c_M):

1. è misurabile in modo semplice con una prova di pompaggio, a differenza di c_M che richiede una prova edometrica;
2. è rappresentativo dell'acquifero nel suo complesso, a differenza di c_M che è un valore locale (la prova di pompaggio è globale sull'acquifero, la prova edometrica caratterizza un singolo campione).

Noi faremo riferimento al coefficiente edometrico c_M , perciò come legame costitutivo useremo la (3.5). Il coefficiente c_M è un modulo elastico del

materiale, per cui nell'ipotesi di mezzo poroso elastico isotropo è funzione di due qualsiasi altri moduli elastici. Ad esempio si ha (Castelletto, 2010; Coussy, 2004):

$$c_M = \frac{1}{\lambda + 2G} = \frac{(1 - 2\nu)(1 + \nu)}{E(1 - \nu)} = \frac{3}{3K + 4G} \quad (3.6)$$

con λ costante di Lamé, G modulo di rigidità tangenziale, E modulo di Young, ν modulo di Poisson, K modulo di compressibilità (*bulk modulus* in inglese). Per la modellazione delle proprietà meccaniche del suolo e la stima dei moduli di Young e di Poisson degli acquiferi vedi Cappa e Rutqvist (2011); Rutqvist, Birkholzer e Tsang (2008); Rutqvist e Tsang (2002); Rutqvist, Vasco e Myer (2010); Rutqvist et al. (2007).

Curve di risalita capillare

Le curve di risalita capillare sono a tutti gli effetti un legame costitutivo, in quanto legano una grandezza squisitamente cinematica (la saturazione del liquido) con una grandezza dinamica (la pressione capillare). Potremo dire che si tratta del legame costitutivo “idrologico” del suolo, da non confondersi con il legame costitutivo “meccanico” visto nel paragrafo precedente.

I modelli più utilizzati per le curve di risalita capillare sono il modello di Brooks e Corey (1964) e il modello di Genuchten (1980). Fra i modelli più recenti (ma meno usati) citiamo quello di Assouline, Tessier e Bruand (1998).⁷

Il modello di Brooks e Corey scrive la curva di risalita capillare nella forma:

$$\begin{cases} S_e = \left(\frac{p_c}{\psi}\right)^{-\lambda} & \text{per } p_c > \psi \\ S_e = 1 & \text{per } p_c \leq \psi \end{cases}$$

con λ e ψ parametri specifici per il tipo di suolo da determinare sperimentalmente. S_e è la saturazione efficace del liquido, definita come:

$$S_e = \frac{s_l - s_{irr}}{s_{sat} - s_{irr}}$$

dove s_{irr} è la saturazione irriducibile del liquido e s_{sat} è la saturazione del liquido in condizioni sature (pari a 1 meno la saturazione irriducibile del gas).

⁷Vedi Assouline e Tartakovsky (2001) per maggiori dettagli.

Il parametro ψ è detto *entry pressure* del gas, perché per pressioni capillari inferiori ad esso il gas non riesce a entrare nel dominio e la saturazione del liquido rimane massima. A titolo d'esempio, i valori di ψ , λ , s_{irr} per i nove suoli investigati in Brooks e Corey (1964) sono: $\psi = 14-75$ cm, $\lambda = 1.8-7.3$, $s_{irr} = 0.085 - 0.577$.

Il modello di Genuchten scrive la curva di risalita capillare nella forma:

$$\begin{cases} S_e = \frac{1}{[1 + (\alpha p_c)^n]^m} & \text{per } p_c \geq 0 \\ S_e = 1 & \text{per } p_c < 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

con $m = 1 - \frac{1}{n}$ (Mualem, 1976) oppure $m = 1 - \frac{2}{n}$ (Burdine, 1953).⁸ Analogamente al modello di Brooks e Corey, α e n sono parametri specifici per il tipo di suolo da determinare sperimentalmente. Valori tipici per i suoli più comuni sono: $\alpha = 0.004 - 0.12$ cm⁻¹, $n = 1.17 - 7.62$, $s_{irr} = 0 - 0.4/\phi$ (Clifford e Webb, 2006; Genuchten, 1980). Va detto che spesso ψ e α sono forniti in termini di quota geodetica [m] e non di quota piezometrica [Pa], per cui vanno opportunamente convertiti. In prima approssimazione si può scrivere:

$$\begin{aligned} \psi_{[Pa]} &= \rho_l g \psi_{[m]} \\ \alpha_{[1/Pa]} &= \frac{\alpha_{[1/m]}}{\rho_l g} \end{aligned}$$

I parametri di Brooks e Corey e quelli di Genuchten possono esser messi in relazione fra loro usando diversi approcci. Uno dei più semplici è quello proposto da Morel-Seytoux et al. (1996), secondo cui:

$$\begin{cases} p = 3 + \frac{2}{\lambda} \\ m = \frac{2}{p-1} \\ n = \frac{1}{1-m} \\ \frac{1}{\psi\alpha} = \frac{2p(p-1)}{p+3} \left(\frac{55.6 + 7.4p + p^2}{147.8 + 8.1p + 0.092p^2} \right) \end{cases}$$

⁸L'ipotesi di Mualem di solito è preferita (vedi paragrafo sulle permeabilità relative).

L'idea di base è mantenere invariata la cosiddetta *forza capillare efficace*⁹ e il comportamento asintotico della saturazione efficace con la pressione capillare (Comerlati, 2006; Morel-Seytoux et al., 1996).

Permeabilità relative

Sono stati proposti vari metodi per ricavare le curve di permeabilità relativa a partire dalle curve di risalita capillare (Burdine, 1953; Fatt e Dykstra, 1951; Mualem, 1976). Evidentemente si ipotizza un legame diretto fra la permeabilità di un suolo e la sua caratteristica capillare, cosa che rende le curve di permeabilità relativa dei legami costitutivi in senso lato (Assouline e Tartakovsky, 2001; Mualem, 1986). I metodi più utilizzati sono il metodo di Burdine (1953) e soprattutto quello di Mualem (1976).

Brooks e Corey (1964) hanno applicato il metodo di Burdine alla loro curva di risalita capillare per ricavare le permeabilità relative sia del liquido che del gas (Clifford e Webb, 2006; Comerlati, 2006):

$$k_{rl} = S_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}}$$
$$k_{rg} = (1 - S_e)^2 \left(1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right)$$

In seguito Genuchten (1980) ha applicato sul modello di Brooks e Corey il metodo di Mualem, ottenendo una nuova formulazione per la permeabilità relativa del liquido:

$$k_{rl} = S_e^{\frac{5}{2} + \frac{2}{\lambda}}$$

Si tratta di un'espressione poco usata in quanto non è ancora stata comparata con i dati sperimentali. Non si è ricavato una relazione equivalente per il gas (Clifford e Webb, 2006).

Genuchten (1980) ha applicato direttamente il metodo di Mualem alla sua curva di risalita capillare per ricavare la permeabilità relativa del liquido (non ha tentato di ricavare la permeabilità relativa del gas). Ha ottenuto la

⁹La forza capillare efficace (in inglese *effective capillary drive*) è definita come:

$$H_c = \int_0^\infty k_{rl} dh_c$$

dove h_c è la suzione capillare in termini di quota geodetica [m].

formula seguente (Clifford e Webb, 2006; Comerlati, 2006):

$$\begin{cases} k_{rl} = \sqrt{S_e} \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \\ m = 1 - \frac{1}{n} \end{cases} \quad (3.8)$$

Applicando invece alle curve di Genuchten il metodo di Burdine si ottiene (Clifford e Webb, 2006):

$$\begin{cases} k_{rl} = S_e^2 \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right] \\ m = 1 - \frac{2}{n} \end{cases}$$

In entrambi i casi il coefficiente m deve essere compreso fra 0 e 1. Con questo vincolo i limiti per il parametro n diventano $n \geq 1$ secondo Mualem e $n \geq 2$ secondo Burdine. Perciò solitamente il metodo di Mualem viene preferito: i due metodi danno risultati simili, però quello di Mualem è applicabile con maggiore generalità grazie al più ampio intervallo ammesso per n (Clifford e Webb, 2006).

Per quel che riguarda la permeabilità relativa del gas, Parker e Lenhard (1987a,b) e indipendentemente Luckner, Genuchten e Nielsen (1989) hanno applicato il metodo di Mualem alle curve di Genuchten arrivando a due espressioni molto simili (Clifford e Webb, 2006). Più precisamente Parker e Lenhard (1987a,b) scrivono:

$$\begin{cases} k_{rg} = \sqrt{1 - S_e} \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \\ m = 1 - \frac{1}{n} \end{cases} \quad (3.9)$$

mentre Luckner, Genuchten e Nielsen (1989):

$$\begin{cases} k_{rg} = (1 - S_e)^{\frac{1}{3}} \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^{2m} \\ m = 1 - \frac{1}{n} \end{cases}$$

Le più usate sono sicuramente le prime. Noi per le proprietà idrologiche del

suolo faremo riferimento alle curve (3.7) e alle equazioni (3.8) e (3.9).

3.6 Relazioni empiriche

Scriviamo le relazioni (empiriche) per la viscosità del liquido e del gas. Va detto che nell'impostare il modello matematico molti considerano "relazioni empiriche" e non "legame costitutivo" anche le formule per la densità del gas, le curve di risalita capillare, e le curve di permeabilità relativa.

La viscosità del liquido decresce rapidamente all'aumentare della temperatura e cresce all'aumentare della salinità. In generale è poco sensibile alle variazioni di pressione. Per il calcolo si possono usare le formule seguenti (Kestin, Khalifa e Correia, 1981; Kestin, Sokolov e Wakeham, 1978):

$$\left\{ \begin{array}{l} \log_{10} \frac{\mu_d}{\mu_{20}} = \frac{20 - T}{T + 96} \left[1.2378 - 1.303 \times 10^{-3}(20 - T) + \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. + 3.06 \times 10^{-6}(20 - T)^2 + 2.55 \times 10^{-8}(20 - T)^3 \right] \\ \mu_A = 3.324 \times 10^{-2} C_s^2 + 3.624 \times 10^{-3} C_s^2 - 1.879 \times 10^{-4} C_s^2 \\ \mu_B = -3.96 \times 10^{-2} C_s^2 + 1.02 \times 10^{-2} C_s^2 - 7.02 \times 10^{-4} C_s^2 \\ \log_{10} \frac{\mu_l}{\mu_d} = \mu_A + \mu_B \log_{10} \frac{\mu_d}{\mu_{20}} \end{array} \right.$$

con T temperatura (in °C), μ_d viscosità dell'acqua dolce (in Pa s), μ_{20} viscosità dell'acqua dolce a 20 °C (1002×10^{-6} Pa s), C_s concentrazione salina (in mol/kg), μ_l viscosità dell'acqua salata di interesse (in Pa s).

La viscosità del gas dipende fortemente sia dalla pressione che dalla temperatura. Per il calcolo si trovano in letteratura diverse formule empiriche, di cui le più usate sono quelle di Lee, Gonzalez e Eakin (1966):

$$\left\{ \begin{array}{l} X = 3.5 + \frac{547.8}{T} + 0.01 \bar{m}_g \\ Y = 2.4 - 0.2X \\ Z = \frac{(12.61 + 0.027 \bar{m}_g) T^{1.5}}{116.11 + 10.56 \bar{m}_g + T} \\ \mu_g = 10^{-7} Z e^{X \left(\frac{\rho_g}{1000} \right)^Y} \end{array} \right.$$

con T temperatura (in K), \bar{m}_g massa molare del gas (in kg/kmol), ρ_g densità del gas (in kg/m³), μ_g viscosità del gas (in Pa s). Notiamo che, anche se

non compare esplicitamente nelle relazioni qui sopra, la dipendenza dalla pressione è forte attraverso la densità del gas ρ_g .

3.7 Equazioni ausiliarie

Per chiudere il sistema del moto sono necessarie due ulteriori equazioni:

$$s_l + s_g = 1$$

$$p_c = p_g - p_l$$

Hanno natura algebrica e legano fra loro le pressioni e le saturazioni di liquido e gas. Sono dette *equazioni ausiliarie* perché non introducono nuova informazione nel sistema ma esplicitano un contenuto di informazione già presente nelle definizioni di pressione capillare e di saturazione.

A questo punto il sistema del moto — se corredato delle opportune condizioni iniziali e al contorno — è risolvibile: basta sostituire nelle due equazioni del bilancio di massa tutte le varie relazioni costitutive, empiriche e ausiliarie che abbiamo individuato.

3.8 Scelta delle incognite

Essendo il nostro modello costituito da due equazioni principali (le equazioni del bilancio di massa), per esplicitare e risolvere il problema è necessario individuare due incognite convenienti.

Fatto fondamentale è che vogliamo mantenere la struttura di equazione della diffusione, in cui compare la divergenza del gradiente dell'incognita. Pressione e saturazione saranno perciò le “incognite convenienti” rispetto a cui esplicitare il modello: attraverso la legge di Darcy realizzano la struttura matematica desiderata. Vi sono di conseguenza quattro possibili formulazioni:

1. pressione-pressione (incognite p_l e p_g);
2. saturazione-saturazione (incognite s_l e s_g);
3. pressione-saturazione del liquido (incognite p_l e s_l);
4. pressione-saturazione del gas (incognite p_g e s_g).

La formulazione in saturazione-saturazione non è utilizzabile perché le due incognite s_l e s_g non sono indipendenti fra loro ($s_l + s_g = 1$): il sistema viene disaccoppiato e diventa irrisolvibile (si perde informazione). Le altre tre formulazioni sono invece equivalenti dal punto di vista analitico, ma non dal punto di vista numerico, per via di alcuni fatti che trattiamo qui sotto.

Il primo problema riguarda la chiusura del bilancio di massa, con riferimento particolare alla discretizzazione del termine temporale. Il bilancio di massa dell'elemento infinitesimo è dato da:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi s \rho) = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) + Q$$

dove il termine temporale è sempre scomposto nella forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi s \rho) = s \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} + \phi \frac{\partial (s \rho)}{\partial t} \quad (3.10)$$

perché sappiamo esplicitare in modo semplice $\frac{\partial \phi}{\partial t}$ grazie alla caratterizzazione del mezzo poroso (in effetti esplicitare $\frac{\partial \phi}{\partial t}$ è il modo più semplice per introdurre nel modello il legame costitutivo $d\phi = c_M dp_l$).

Discretizzando la (3.10) si ottiene:¹⁰

$$\begin{aligned} s \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} &= s \rho c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} = s \rho c_M \left(\frac{\Delta p_l}{\Delta t} + O(\Delta t) \right) \\ \phi \frac{\partial (s \rho)}{\partial t} &= \phi \left(\frac{\Delta (s \rho)}{\Delta t} + O(\Delta t) \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

che introducono due errori del primo ordine sulla derivata (e quindi sul bilancio di massa): uno sulla derivata della porosità (ma non possiamo evitare di separare $\frac{\partial \phi}{\partial t}$), e uno sulla derivata del gruppo $(s \rho)$. Avendo però il gruppo $(s \rho)$ significato di massa di fluido contenuta nei pori, l'errore del primo ordine è commesso direttamente sul bilancio di massa senza amplificazioni di alcun genere.

Tutto ciò a patto che p e s siano incognite (non importa se $p_l - s_l$ o $p_g - s_g$), in modo da poter discretizzare il gruppo $(s \rho)$ in modo diretto. Se infatti non

¹⁰In quest'esempio si approssima l'operatore derivata con l'operatore delta al primo ordine. Il ragionamento rimane valido qualsiasi approssimazione si scelga.

fosse così, per discretizzare $\frac{\partial(s\rho)}{\partial t}$ dovremmo scrivere:¹¹

$$\begin{aligned}\phi \frac{\partial(s\rho)}{\partial t} &= \phi\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \phi s \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ &= \phi\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \phi s \rho \beta \frac{\partial p}{\partial t} \\ &= \phi\rho \frac{\partial s}{\partial \text{aus}_1} \frac{\partial \text{aus}_1}{\partial t} + \phi s \rho \beta \frac{\partial p}{\partial \text{aus}_2} \frac{\partial \text{aus}_2}{\partial t} \\ &= \phi\rho \frac{\partial s}{\partial \text{aus}_1} \left(\frac{\Delta \text{aus}_1}{\Delta t} + O(\Delta t) \right) + \phi s \rho \beta \frac{\partial p}{\partial \text{aus}_2} \left(\frac{\Delta \text{aus}_2}{\Delta t} + O(\Delta t) \right)\end{aligned}$$

che introduce due errori del primo ordine non direttamente sul gruppo $(s\rho)$ ma sulle grandezze ausiliarie aus_1 e aus_2 . Ai fini della chiusura del bilancio di massa, la situazione è dunque molto più sfavorevole che in (3.11): gli errori vengono in qualche modo amplificati dalle derivate $\frac{\partial s}{\partial \text{aus}_1}$ e $\frac{\partial p}{\partial \text{aus}_2}$.

Il problema è particolarmente pesante quando fra le incognite manca una saturazione: nella pratica del calcolo si generano sbilanciamenti di massa notevoli. Si dicono “conservative” (sottinteso: della massa) quelle formulazioni che evitano di amplificare gli errori su $\frac{\partial(s\rho)}{\partial t}$, permettendo così una buona chiusura del bilancio.

Il secondo problema riguarda il comportamento degli elementi finiti nelle zone sature, cioè nella zona satura di liquido ($s_l = s_{sat}$) e nella zona satura di gas ($s_l = s_{irr}$).

Il fatto è che le righe del sistema agli elementi finiti corrispondenti ai nodi delle zone sature assumono la forma $0 = 0$ rispetto alle pressioni del fluido non saturante, per via della permeabilità relativa che va a zero:¹²

$$\begin{cases} k_{rl} = 0 & \text{per } s_l = s_{irr} \\ k_{rg} = 0 & \text{per } s_l = s_{sat} \end{cases}$$

La forma $0 = 0$ è indeterminata: rende impossibile ricavare p_g nella zona satura di liquido e p_l nella zona satura di gas (e con esse ovviamente tutte le altre proprietà del liquido e del gas).

¹¹Ricordiamo che:

$$\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \beta \rho \frac{\partial p}{\partial t}$$

¹²Si veda a riguardo il Capitolo 4, in particolare l'espressione del sistema risolvente.

Si tratta di una cosa che ci aspettavamo: lì dove non vi è liquido libero ma solo liquido adesivo non ha senso parlare di pressione del liquido in termini fluidodinamici, perché il liquido adesivo si comporta dal punto di vista fluidodinamico come parte della matrice solida (De Marsily, 1986). La stessa cosa vale per il gas, e le forme indeterminate $0 = 0$ riflettono matematicamente queste situazioni.

Il risultato è che nella zona satura di liquido non possiamo conoscere la pressione del gas, mentre nella zona satura di gas non possiamo conoscere la pressione del liquido. Di conseguenza se vogliamo studiare il campo fluido nella zona satura di liquido dobbiamo mantenere p_l come incognita, mentre se vogliamo studiare il campo fluido nella zona satura di gas dobbiamo mantenere come incognita p_g . Per scegliere quale pressione esplicitare è perciò fondamentale considerare la situazione fisica in analisi:

1. se si parte da un dominio saturo di liquido converrà esplicitare p_l e trattare con un qualche artificio le zone sature di gas che eventualmente si formano;
2. se si parte da un dominio saturo di gas converrà esplicitare p_g e trattare con un qualche artificio le zone sature di liquido che eventualmente si formano;
3. se si parte da una situazione intermedia bisogna valutare il da farsi con attenzione, considerando anche l'ipotesi di differenziare la formulazione per le zone sature di liquido e quelle sature di gas.

Noi dobbiamo modellare l'iniezione di CO_2 in acquifero, per cui partiamo da un dominio completamente saturo d'acqua. Ne segue che una delle incognite dovrà essere la pressione del liquido p_l , pena l'impossibilità di avviare la simulazione.

Riassumendo, la formulazione p_l - p_g permette di studiare in modo relativamente semplice (con artifici numerici facili da implementare) sia la zona satura di gas che la zona satura di liquido, però chiude con una certa difficoltà il bilancio di massa (per via dell'assenza di una saturazione fra le incognite). La formulazione p_l - s_l invece complica lo studio delle zone sature di gas, però è più conservativa. In aggiunta va detto che la formulazione p_l - p_g

facilita il passaggio da condizioni di Dirichlet a condizioni di Neumann per i nodi di filtrazione¹³ e l'implementazione delle curve di risalita capillare.¹⁴

Per questi motivi, seguendo Zanello (2011), scegliamo la formulazione in pressione-pressione. Inizialmente si è tentato di sviluppare il problema in pressione-saturazione, ma si sono avute grosse difficoltà di convergenza del codice, per cui si è deciso di abbandonare il progetto.

3.9 Esplicitazione delle incognite

Sostituendo nelle equazioni del bilancio di massa le varie equazioni costitutive, empiriche e ausiliarie si ottiene:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}(\phi s_l \rho_l) - \nabla \cdot \left[\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \right] = Q_l \\ \frac{\partial}{\partial t}(\phi s_g \rho_g) - \nabla \cdot \left[\rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \right] = Q_g \end{cases} \quad (3.12)$$

che è il sistema del moto nella sua forma base. Esplicitiamo ora le due incognite p_l e p_g cercando di ottenere una formulazione il più possibile conservativa.

Per quel che riguarda il bilancio del liquido ricordiamo l'ipotesi di fluido incomprimibile ($\rho_l = \text{cost}$). Si ha allora:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\phi s_l \rho_l) &= s_l \rho_l \frac{\partial \phi}{\partial t} + \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} \\ &= s_l \rho_l c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} + \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Per quel che riguarda il bilancio del gas, invece, ipotizziamo che le variazioni di massa dovute alla comprimibilità della matrice porosa siano trascurabili rispetto alle variazioni di massa dovute ai cambiamenti di densità e saturazione. In formule:

$$s_g \rho_g \frac{\partial \phi}{\partial t} \ll \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t} \quad (3.14)$$

¹³Noi non implementeremo tale tecnica, per cui rinviamo a Zanello (2011) per i dettagli.

¹⁴Nella formulazione p_l - p_g le curve di risalita capillare sono utilizzate come $s_l = s_l(p_c)$, mentre nella formulazione p_l - s_l sono utilizzate come $p_c = p_c(s_l)$. Poiché la s_l è vincolata fra s_{irr} e s_{sat} mentre la p_c può assumere qualsiasi valore, il senso di lettura delle curve di risalita capillare nella formulazione p_l - p_g rende più robusta la loro implementazione, non essendoci vincoli sulla variabile indipendente.

da cui:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t}(\phi s_g \rho_g) &= s_g \rho_g \frac{\partial \phi}{\partial t} + \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t} \\
 &= s_g \rho_g c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} + \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t} \\
 &\approx \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

L'ipotesi (3.14) è sicuramente semplificativa, ma è giustificata dalla fisica del sistema: nella zona satura di liquido $s_g = \text{cost} \ll 1$, per cui il termine $\frac{\partial p_l}{\partial t}$ viene fortemente smorzato e tutto il gruppo $\frac{\partial}{\partial t}(\phi s_g \rho_g)$ diventa trascurabile; nella zona insatura le variazioni di massa legate alle variazioni di volume dei pori ($s_g \rho_g c_M \frac{\partial p_l}{\partial t}$) sono trascurabili rispetto alle variazioni di massa dovute ai cambiamenti di saturazione e densità ($\phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t}$), essendo il coefficiente edometrico c_M generalmente piccolo (De Marsily, 1986; Zanello, 2011).

Sostituendo la (3.13) e la (3.15) nella (3.12) si ottiene il sistema del moto in forma conservativa che andavamo cercando:

$$\begin{cases}
 s_l \rho_l c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} + \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} (\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \right] = Q_l \\
 \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} (\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \right] = Q_g
 \end{cases} \tag{3.16}$$

Ovviamente perché sia risolvibile il sistema (3.16) va corredato delle opportune condizioni iniziali e al contorno. Scriviamo:

$$\begin{aligned}
 p_l(x, y, z, 0) &= p_{l0} && \text{su } \Omega \\
 p_g(x, y, z, 0) &= p_{g0} && \text{su } \Omega \\
 p_l(x, y, z, t) &= D_{pl} && \text{su } \partial\Omega_D \\
 p_g(x, y, z, t) &= D_{pg} && \text{su } \partial\Omega_D \\
 \rho_l \mathbf{U}_l \cdot \mathbf{n} &= N_l && \text{su } \partial\Omega_N \\
 \rho_g \mathbf{U}_g \cdot \mathbf{n} &= N_g && \text{su } \partial\Omega_N
 \end{aligned}$$

con il significato solito dei simboli (p_{l0} e p_{g0} condizioni iniziali, D_{pl} e D_{pg} condizioni di Dirichlet, N_l e N_g condizioni di Neumann, \mathbf{n} versore normale esterno al bordo del dominio, Ω dominio, $\partial\Omega_D$ e $\partial\Omega_N$ bordi di Dirichlet e di Neumann).

Capitolo 4

Modello numerico per il flusso bifase gas-liquido

4.1 Formulazione debole

Indicando con ξ le funzioni test e con $D(\Omega)$ lo spazio delle funzioni test definite su Ω , il problema (3.16) in forma debole diventa:¹

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} \xi + \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} \xi + \\ \quad - \int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} (\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \right] \xi = \int_{\Omega} Q_l \xi \\ \\ \int_{\Omega} \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t} \xi - \int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} (\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \right] \xi = \int_{\Omega} Q_g \xi \end{array} \right. \quad (4.1)$$

qualunque $\xi \in D(\Omega)$.

Da notare che si sono tralasciate le condizioni iniziali e le condizioni al contorno. Saranno imposte in parte sfruttando il teorema di Green (per le condizioni di Neumann), in parte direttamente sul sistema risolvente agli elementi finiti (per le condizioni di Dirichlet), in parte durante l'integrazione nel tempo del suddetto sistema risolvente (per le condizioni iniziali).

¹Si parla di *forma forte* di un problema quando la soluzione deve soddisfare il problema punto per punto (è la forma differenziale cui siamo abituati). Si parla invece di *forma debole* quando la soluzione deve soddisfare il problema nella sua azione contro uno spazio (arbitrario) di funzioni test. Per maggiori dettagli si veda un qualsiasi manuale di analisi funzionale o calcolo delle variazioni.

Applicando il teorema di Green ai termini spaziali si ottiene:²

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \right] \xi = \\
 &= \int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \xi \right] - \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 &= \oint_{\partial\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \xi \cdot \mathbf{n} - \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 &\approx \int_{\partial\Omega_N} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \xi \cdot \mathbf{n} - \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 &= - \int_{\partial\Omega_N} N_l \xi - \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 \\
 & \int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \right] \xi = \\
 &= \int_{\Omega} \nabla \cdot \left[\rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \xi \right] - \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 &= \oint_{\partial\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \xi \cdot \mathbf{n} - \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 &\approx \int_{\partial\Omega_N} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \xi \cdot \mathbf{n} - \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \cdot \nabla \xi \\
 &= - \int_{\partial\Omega_N} N_g \xi - \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \cdot \nabla \xi
 \end{aligned}$$

Per quel che riguarda i termini temporali, non è possibile svilupparli ulteriormente perché non sono ancora state scelte le funzioni test.

4.2 Metodo di Galerkin

Impostiamo il metodo di Galerkin in forma ristretta, cioè con funzioni base dipendenti solo dalle coordinate spaziali e non dal tempo. Il sistema ODE che ne risulta dovrà poi essere integrato nel tempo per ottenere la soluzione del problema.

²Trascuriamo gli integrali su $\partial\Omega_D$ in quanto, come detto, nella formulazione agli elementi finiti le condizioni di Dirichlet vengono imposte direttamente sul sistema risolvente. Esplicitare tali integrali sarebbe del tutto inutile: le righe del sistema risolvente con termine di Dirichlet non nullo vengono sempre sovrascritte.

Siano $\{\xi_1, \dots, \xi_n\}$ le funzioni base ristrette e siano:

$$p_l = p_l(x, y, z, t) = p_{lj}(t)\xi_j(x, y, z)$$

$$p_g = p_g(x, y, z, t) = p_{gj}(t)\xi_j(x, y, z)$$

le incognite p_l e p_g proiettate su $V_n = \text{span}\{\xi_1, \dots, \xi_n\}$.³ Sostanzialmente si esegue una separazione di variabili: la dipendenza dal tempo viene confinata nei coefficienti moltiplicativi, la dipendenza dallo spazio nelle funzioni base. Ovviamente anche le altre grandezze di interesse (densità, saturazione, ecc.) possono essere scomposte in modo analogo.

Considerando nella (4.1) come funzioni test le funzioni base una alla volta, è possibile scrivere n coppie di equazioni indipendenti. Esse costituiscono il sistema risolvibile secondo Galerkin ($i = 1 \dots n$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} \xi_i + \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} \xi_i + \\ \quad + \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k}(\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \cdot \nabla \xi_i = \int_{\Omega} Q_l \xi_i - \int_{\partial\Omega_N} N_l \xi_i \\ \\ \int_{\Omega} \phi \frac{\partial (s_g \rho_g)}{\partial t} \xi_i + \\ \quad + \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k}(\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \cdot \nabla \xi_i = \int_{\Omega} Q_g \xi_i - \int_{\partial\Omega_N} N_g \xi_i \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Ora le incognite del problema non sono più le due funzioni:

$$p_l = p_l(x, y, z, t)$$

$$p_g = p_g(x, y, z, t)$$

ma i $2n$ coefficienti moltiplicativi:

$$p_{lj} = p_{lj}(t)$$

$$p_{gj} = p_{gj}(t)$$

con $j = (1 \dots n)$. La soluzione insomma viene cercata in V_n e non nello spazio V delle soluzioni originarie p_l e p_g .

³Utilizziamo la notazione di sommatoria per indici ripetuti.

Avendo introdotto le funzioni base ξ_i , a differenza di prima è possibile sviluppare sia i termini spaziali che i termini temporali del sistema (4.2). Si ha infatti:

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \frac{\partial p_l}{\partial t} \xi_i &= \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \frac{\partial (p_{lj} \xi_j)}{\partial t} \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} \xi_j \xi_i \\
 &= \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \xi_j \xi_i \\
 &= \frac{d p_{lj}}{d t} \int_{\Omega} s_l \rho_l c_M \xi_j \xi_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial t} \xi_i &= \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \left(\frac{\partial p_g}{\partial t} - \frac{\partial p_l}{\partial t} \right) \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \left[\frac{\partial (p_{gj} \xi_j)}{\partial t} - \frac{\partial (p_{lj} \xi_j)}{\partial t} \right] \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \left(\frac{\partial p_{gj}}{\partial t} - \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} \right) \xi_j \xi_i \\
 &= \frac{\partial p_{gj}}{\partial t} \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i - \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i \\
 &= \frac{d p_{gj}}{d t} \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i - \frac{d p_{lj}}{d t} \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} (\nabla p_l + \rho_l g \nabla z) \cdot \nabla \xi_i &= \\
 &= \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla (p_{lj} \xi_j) \cdot \nabla \xi_i + \int_{\Omega} \rho_l^2 g \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} p_{lj} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i + \int_{\Omega} \rho_l^2 g \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \\
 &= p_{lj} \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i + \int_{\Omega} \rho_l^2 g \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \phi \frac{\partial(s_g \rho_g)}{\partial t} \xi_i &= \\
 &= \int_{\Omega} \phi \left(\rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_l}{\partial t} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_g}{\partial t} + s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \frac{\partial p_g}{\partial t} \right) \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} \phi \left[\rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial(p_{lj} \xi_j)}{\partial t} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial(p_{gj} \xi_j)}{\partial t} + s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \frac{\partial(p_{gj} \xi_j)}{\partial t} \right] \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} \phi \left(\rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_{gj}}{\partial t} + s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \frac{\partial p_{gj}}{\partial t} \right) \xi_j \xi_i \\
 &= \frac{dp_{lj}}{dt} \int_{\Omega} \phi \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i - \frac{dp_{gj}}{dt} \int_{\Omega} \phi \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i + \frac{dp_{gj}}{dt} \int_{\Omega} \phi s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \xi_j \xi_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} (\nabla p_g + \rho_g g \nabla z) \cdot \nabla \xi_i &= \\
 &= \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla(p_{gj} \xi_j) \cdot \nabla \xi_i + \int_{\Omega} \rho_g^2 g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \\
 &= \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} p_{gj} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i + \int_{\Omega} \rho_g^2 g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \\
 &= p_{gj} \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i + \int_{\Omega} \rho_g^2 g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i
 \end{aligned}$$

che esplicitano le incognite p_{lj} e p_{gj} e le portano fuori dal segno di integrale, trasformando il sistema alle derivate parziali (4.2) in un sistema alle derivate ordinarie nel tempo.

I coefficienti p_{lj} e s_{lj} e le loro derivate temporali possono essere portati fuori dai segni di gradiente e di integrale perché dipendono solo dal tempo (vedi pag. 111), e quindi sono costanti in Ω che è un dominio spaziale. Per lo stesso motivo le derivate parziali rispetto al tempo coincidono con le rispettive derivate totali:

$$\begin{aligned}
 \frac{dp_{lj}}{dt} &= \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} \frac{dt}{dt} + \frac{\partial p_{lj}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial p_{lj}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial p_{lj}}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial p_{lj}}{\partial t} \\
 \frac{dp_{gj}}{dt} &= \frac{\partial p_{gj}}{\partial t} \frac{dt}{dt} + \frac{\partial p_{gj}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial p_{gj}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial p_{gj}}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial p_{gj}}{\partial t}
 \end{aligned}$$

Notiamo che nello sviluppo dei vari termini si sono usati i legami costitutivi $s_l = s_l(p_c)$ e $\rho_g = \rho_g(p_g)$ attraverso le relazioni:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial s_l}{\partial t} &= \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_c}{\partial t} \\
 &= \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \left(\frac{\partial p_c}{\partial p_l} \frac{\partial p_l}{\partial t} + \frac{\partial p_c}{\partial p_g} \frac{\partial p_g}{\partial t} \right) \\
 &= \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \left(\frac{\partial p_g}{\partial t} - \frac{\partial p_l}{\partial t} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(s_g \rho_g)}{\partial t} &= \frac{\partial(s_g \rho_g)}{\partial p_l} \frac{\partial p_l}{\partial t} + \frac{\partial(s_g \rho_g)}{\partial p_g} \frac{\partial p_g}{\partial t} \\
 &= \rho_g \frac{\partial s_g}{\partial p_l} \frac{\partial p_l}{\partial t} + \left(\rho_g \frac{\partial s_g}{\partial p_g} + s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \right) \frac{\partial p_g}{\partial t} \\
 &= \rho_g \frac{\partial s_g}{\partial s_l} \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_c}{\partial p_l} \frac{\partial p_l}{\partial t} + \rho_g \frac{\partial s_g}{\partial s_l} \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_c}{\partial p_g} \frac{\partial p_g}{\partial t} + s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \frac{\partial p_g}{\partial t} \\
 &= \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_l}{\partial t} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \frac{\partial p_g}{\partial t} + s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} \frac{\partial p_g}{\partial t}
 \end{aligned}$$

Gli altri legami costitutivi ($\rho_l = \text{cost}$ e $d\phi = c_M dp_l$) erano già stati usati per ottenere il sistema (4.2).

Concludendo, il sistema risolvete secondo Galerkin diventa (sommatoria per indici ripetuti):

$$\left\{ \begin{aligned}
 &\frac{dp_{lj}}{dt} \int_{\Omega} \rho_l \left(s_l c_M - \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \right) \xi_j \xi_i + \frac{dp_{gj}}{dt} \int_{\Omega} \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i + \\
 &\quad + p_{lj} \int_{\Omega} \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i = \\
 &\quad = \int_{\Omega} Q_l \xi_i - \int_{\partial \Omega_N} N_l \xi_i - \int_{\Omega} \rho_l^2 g \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \\
 &\frac{dp_{lj}}{dt} \int_{\Omega} \phi \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i + \frac{dp_{gj}}{dt} \int_{\Omega} \phi \left(s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \right) \xi_j \xi_i + \\
 &\quad + p_{gj} \int_{\Omega} \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i = \\
 &\quad = \int_{\Omega} Q_g \xi_i - \int_{\partial \Omega_N} N_g \xi_i - \int_{\Omega} \rho_g^2 g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i
 \end{aligned} \right. \quad (4.3)$$

che è il sistema ODE che andavamo cercando.

4.3 Problema assialsimmetrico

Immaginiamo che il problema sia assialsimmetrico. Per descriverlo in modo semplice dobbiamo passare alle coordinate cilindriche e far decadere la variabile tangenziale θ .

Per quel che riguarda la trasformazione di coordinate da cartesiane (x, y, z) a cilindriche (r, θ, z) si ricorda che:

$$\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \\ z = z \end{cases}$$

da cui:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \cos \theta \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta}{r} \end{aligned}$$

e, indicando in circonfesso i versori delle dimensioni coordinate:

$$\begin{cases} \hat{r} = \hat{x} \cos \theta + \hat{y} \sin \theta \\ \hat{\theta} = -\hat{x} \sin \theta + \hat{y} \cos \theta \\ \hat{z} = \hat{z} \end{cases}$$

Dopo un certo numero di passaggi, per i quali si rimanda a un qualsiasi testo di analisi o di geometria differenziale, si ottiene:

$$\begin{aligned} \nabla f &= \frac{\partial f}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial f}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{z} = \frac{\partial f}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{z} \\ \nabla \cdot \mathbf{U} &= \frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_y}{\partial y} + \frac{\partial U_z}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rU_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{aligned}$$

$$\int_{\Omega} f \, dx \, dy \, dz = \int_{\Omega} r f \, dr \, d\theta \, dz$$

con f funzione scalare e \mathbf{U} campo vettoriale definiti su Ω . Sono le relazioni che ci servono per il cambio di coordinate del sistema di Galerkin.

Nel caso assialsimmetrico tutte le grandezze sono costanti lungo la direzione θ , per cui il problema diventa bidimensionale e le relazioni sopra si semplificano:

$$\begin{aligned} \nabla f &= \frac{\partial f}{\partial r} \hat{r} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{z} \\ \nabla \cdot \mathbf{U} &= \frac{1}{r} \frac{\partial(rU_r)}{\partial r} + \frac{\partial U_z}{\partial z} \end{aligned}$$

$$\int_{\Omega} f \, dx \, dy \, dz = \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\Omega_{\text{mer}}} r f \, dr \, dz = 2\pi \int_{\Omega_{\text{mer}}} r f \, dr \, dz$$

con Ω_{mer} proiezione di Ω su un qualsiasi piano meridiano.

Ma allora il sistema di Galerkin (4.3) per il problema assialsimmetrico in coordinate cilindriche assume la forma:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{dp_{lj}}{dt} \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \rho_l \left(s_l c_M - \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \right) \xi_j \xi_i + \frac{dp_{gj}}{dt} \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i + \\ & + p_{lj} \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i = \\ & = \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r Q_l \xi_i - \int_{\partial\Omega_{N\text{mer}}} 2\pi r N_l \xi_i + \\ & - \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \rho_l^2 g \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \\ & \frac{dp_{lj}}{dt} \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \phi \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j \xi_i + \frac{dp_{gj}}{dt} \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \phi \left(s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \right) \xi_j \xi_i + \\ & + p_{gj} \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla \xi_j \cdot \nabla \xi_i = \\ & = \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r Q_g \xi_i - \int_{\partial\Omega_{N\text{mer}}} 2\pi r N_g \xi_i + \\ & - \int_{\Omega_{\text{mer}}} 2\pi r \rho_g^2 g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i \end{aligned} \right. \quad (4.4)$$

dove $\partial\Omega_{N\text{mer}}$ è la proiezione del bordo di Neumann sul piano meridiano. Su tale problema assialsimmetrico svilupperemo la formulazione agli elementi finiti e implementeremo il codice di calcolo.

4.4 Elementi finiti

Si prendano funzioni base lineari a tratti su elementi triangolari nel piano meridiano. Sono i più semplici elementi finiti che permettono di derivare localmente le funzioni base, cosa necessaria perché applicando il teorema di Green abbiamo caricato le funzioni base di una derivata (vedi paragrafo 4.1).

Indichiamo con (t) un singolo triangolo, con (l) un suo lato e con $\xi_i^{(t)}$ la funzione:

$$\xi_i^{(t)}(x, y, z) = \begin{cases} \xi_i(x, y, z) & \text{in } (t) \\ 0 & \text{in } \Omega_{\text{mer}} \setminus (t) \end{cases}$$

cioè la funzione base ξ_i ristretta all'elemento finito (t) . Evidentemente si ha:

$$\xi_i = \sum_{(t)=1}^M \xi_i^{(t)} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i}} \xi_i^{(t)}$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_{\text{mer}}} f(x, y, z, t) \xi_i &= \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i}} \int_{(t)} f(x, y, z, t) \xi_i^{(t)} \\ \int_{\Omega_{\text{mer}}} f(x, y, z, t) \xi_i \xi_j &= \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} f(x, y, z, t) \xi_i^{(t)} \xi_j^{(t)} \\ \int_{\partial\Omega_{N_{\text{mer}}}} f(x, y, z, t) \xi_i &= \sum_{\substack{\text{lati con } i \\ \text{su } \partial\Omega_{N_{\text{mer}}}}} \int_{(l)} f(x, y, z, t) \xi_i^{(t)} \end{aligned}$$

dove M è il numero di elementi e f una funzione qualsiasi.⁴

⁴Per quel che riguarda le restrizioni di sommatoria:

- “Triangoli con i” indica di eseguire la sommatoria su tutti i triangoli che hanno il nodo i-esimo come vertice;
- “Triangoli con i e j” indica di eseguire la sommatoria su tutti i triangoli che hanno sia il nodo i-esimo che il nodo j-esimo come vertici;
- “Lati con i su $\partial\Omega_{N_{\text{mer}}}$ ” indica di eseguire la sommatoria su tutti i lati che stanno su $\partial\Omega_{N_{\text{mer}}}$ e che hanno il nodo i-esimo come estremo.

Dato un triangolo (t) di vertici (i, j, k), le funzioni base lineari a tratti su di esso sono date da:

$$\xi_i^{(t)} = \frac{\det \begin{pmatrix} r & z & 1 \\ r_j & z_j & 1 \\ r_k & z_k & 1 \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} r_i & z_i & 1 \\ r_j & z_j & 1 \\ r_k & z_k & 1 \end{pmatrix}} = a_i r + b_i z + c_i$$

$$\xi_j^{(t)} = \frac{\det \begin{pmatrix} r_i & z_i & 1 \\ r & z & 1 \\ r_k & z_k & 1 \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} r_i & z_i & 1 \\ r_j & z_j & 1 \\ r_k & z_k & 1 \end{pmatrix}} = a_j r + b_j z + c_j$$

$$\xi_k^{(t)} = \frac{\det \begin{pmatrix} r_i & z_i & 1 \\ r_j & z_j & 1 \\ r & z & 1 \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} r_i & z_i & 1 \\ r_j & z_j & 1 \\ r_k & z_k & 1 \end{pmatrix}} = a_k r + b_k z + c_k$$

per le quali valgono le seguenti importanti proprietà:

$$\int_{(t)} \xi_i^{m_i} \xi_j^{m_j} \xi_k^{m_k} = A_t \frac{m_i! m_j! m_k! 2!}{(m_i + m_j + m_k + 2)!}$$

$$\int_{(l)} \xi_i^{m_i} \xi_j^{m_j} = L_l \frac{m_i! m_j! 1!}{(m_i + m_j + 1)!}$$

$$2! A_t = \det \begin{pmatrix} r_i & z_i & 1 \\ r_j & z_j & 1 \\ r_k & z_k & 1 \end{pmatrix}$$

$$1! L_l^2 = \det^2 \begin{pmatrix} r_i & 1 \\ r_j & 1 \end{pmatrix} + \det^2 \begin{pmatrix} z_i & 1 \\ z_j & 1 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

con m_i, m_j, m_k numeri interi positivi, A_t area del triangolo (t) di vertici (i, j, k) , L_l lunghezza del lato (l) di estremi (i, j) .

Da notare che la (4.5) è una riscrittura del teorema di Pitagora in una forma facilmente generalizzabile: in uno spazio di dimensione n , il quadrato di un dominio su una giacitura di dimensione $n - 1$ è pari alla somma dei quadrati delle proiezioni del dominio sulle n giaciture di dimensione $n - 1$ individuate dai versori coordinati.

Possiamo a questo punto riscrivere il sistema (4.4) in formulazione agli elementi finiti. Si ottiene:

$$\begin{cases} \mathbb{A}_{lij} \frac{dp_{lj}}{dt} + \mathbb{B}_{lij} \frac{dp_{gj}}{dt} + \mathbb{C}_{lij} p_{lj} = \mathbb{D}_{li} \\ \mathbb{A}_{gij} \frac{dp_{lj}}{dt} + \mathbb{B}_{gij} \frac{dp_{gj}}{dt} + \mathbb{C}_{gij} p_{gj} = \mathbb{D}_{gi} \end{cases} \quad (4.6)$$

dove:

$$\mathbb{A}_{lij} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} 2\pi r \rho_l \left(s_{lCM} - \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \right) \xi_j^{(t)} \xi_i^{(t)}$$

$$\mathbb{B}_{lij} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} 2\pi r \rho_l \phi \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j^{(t)} \xi_i^{(t)}$$

$$\mathbb{C}_{lij} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} 2\pi r \rho_l \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla \xi_j^{(t)} \cdot \nabla \xi_i^{(t)}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{D}_{li} = & \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i}} \int_{(t)} 2\pi r Q_l \xi_i^{(t)} - \sum_{\substack{\text{lati con } i \\ \text{su } \partial\Omega_{Nmer}}} \int_{(l)} 2\pi r N_l \xi_i^{(t)} + \\ & - \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i}} \int_{(t)} 2\pi r \rho_l^2 g \frac{k_{rl}}{\mu_l} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i^{(t)} \end{aligned}$$

e dove:

$$\mathbb{A}_{gij} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} 2\pi r \phi \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \xi_j^{(t)} \xi_i^{(t)}$$

$$\mathbb{B}_{gij} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} 2\pi r \phi \left(s_g \frac{\partial \rho_g}{\partial p_g} - \rho_g \frac{\partial s_l}{\partial p_c} \right) \xi_j^{(t)} \xi_i^{(t)}$$

$$\mathbb{C}_{gij} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i \text{ e } j}} \int_{(t)} 2\pi r \rho_g \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla \xi_j^{(t)} \cdot \nabla \xi_i^{(t)}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{D}_{gi} = \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i}} \int_{(t)} 2\pi r Q_g \xi_i^{(t)} - \sum_{\substack{\text{lati con } i \\ \text{su } \partial\Omega_{N\text{mer}}}} \int_{(l)} 2\pi r N_g \xi_i^{(t)} + \\ - \sum_{\substack{\text{triangoli} \\ \text{con } i}} \int_{(t)} 2\pi r \rho_g^2 \frac{k_{rg}}{\mu_g} \mathbf{k} \nabla z \cdot \nabla \xi_i^{(t)} \end{aligned}$$

Per motivi di stabilità numerica spesso le matrici di massa \mathbb{A}_l , \mathbb{B}_l , \mathbb{A}_g , \mathbb{B}_g vengono “lumpate” (Zanello, 2011).⁵ Si parla allora di *mass lumping* sul sistema.

Nell’implementazione al calcolatore noi applicheremo sempre il *lumping* delle matrici di massa, perché porta alla costruzione di matrici risolventi meglio condizionate (Chen, Huan e Ma, 2006; Zanello, 2011).

4.5 Discretizzazione nel tempo

Applichiamo il metodo di Eulero implicito per integrare nel tempo il sistema (4.6). Esso consiste nell’approssimare l’operatore continuo $\frac{\partial}{\partial t}$ con l’operatore discreto $\frac{\nabla}{\nabla t}$, dove ∇ è l’operatore differenza in indietro.⁶

Utilizziamo un metodo di Eulero e non un metodo di integrazione più evoluto in quanto, essendo semplici, i metodi di Eulero possono essere im-

⁵Il *lumping* di una matrice consiste nel sostituire l’elemento diagonale con la somma dei termini della riga, e nel porre uguali a zero tutti gli elementi non diagonali.

⁶Per maggiori dettagli si rimanda a un qualsiasi manuale di metodi numerici, ad es. Gambolati (2002).

postati facilmente anche per problemi complessi. Utilizziamo il metodo di Eulero implicito (che usa le differenze in indietro) e non quello esplicito (che usa le differenze in avanti) perché quest'ultimo dà problemi di instabilità numerica e quindi deve essere evitato (Gambolati, 2002).

Si ottiene:

$$\begin{cases} \mathbb{A}_{lij}^{r+1} \frac{p_{lj}^{r+1} - p_{lj}^r}{\Delta t^r} + \mathbb{B}_{lij}^{r+1} \frac{p_{gj}^{r+1} - p_{gj}^r}{\Delta t^r} + \mathbb{C}_{lij}^{r+1} p_{lj}^{r+1} = \mathbb{D}_{li}^{r+1} \\ \mathbb{A}_{gij}^{r+1} \frac{p_{lj}^{r+1} - p_{lj}^r}{\Delta t^r} + \mathbb{B}_{gij}^{r+1} \frac{p_{gj}^{r+1} - p_{gj}^r}{\Delta t^r} + \mathbb{C}_{gij}^{r+1} p_{gj}^{r+1} = \mathbb{D}_{gi}^{r+1} \end{cases} \quad (4.7)$$

dove l'apice r indica il passo temporale. Le grandezze al tempo r sono note dal passo temporale precedente (dalle condizioni iniziali se $r = 0$), mentre quelle al tempo $r + 1$ sono ignote. Ovviamente Δ è l'operatore differenza in avanti, per cui $\Delta t^r = t^{r+1} - t^r$.

Da notare che le matrici \mathbb{A} , \mathbb{B} , \mathbb{C} , \mathbb{D} vanno calcolate al tempo $r + 1$, e quindi sono anch'esse incognite. Con un metodo di integrazione esplicito sarebbero state calcolate al tempo r e perciò sarebbero note.

4.6 Schema non lineare

Il sistema (4.7) è un sistema fortemente non lineare, per via della dipendenza dalle incognite delle matrici \mathbb{A} , \mathbb{B} , \mathbb{C} , \mathbb{D} .⁷ Per risolverlo utilizziamo il metodo di Picard, che essendo semplice da impostare è adatto ai problemi complessi come quello in analisi.

Sia $f(x) = 0$ il sistema non lineare da risolvere. Il metodo di Picard scrive:

$$\begin{cases} x^{s+1} = x^s + \delta^s \\ P(x^s) \delta^s = -f(x^s) \\ x^0 \text{ noto} \end{cases} \quad (4.8)$$

con $P(x)$ matrice arbitraria e s indice di iterazione.

La convergenza dello schema (4.8) non è garantita: dipende dalle caratteristiche del sistema f e dalla scelta di P e x^0 (Gambolati, 2002). Solitamente

⁷Come detto se si fosse usato un metodo esplicito le matrici \mathbb{A} , \mathbb{B} , \mathbb{C} , \mathbb{D} sarebbero state calcolate al tempo r , e il sistema sarebbe stato lineare nelle incognite p_{lj}^{r+1} e p_{gj}^{r+1} . D'altro canto però i metodi espliciti sono così instabili da essere inutilizzabili nella pratica ingegneristica.

x^0 è dato, per cui non vi è controllo su di esso; ne segue che l'unica possibilità di favorire la convergenza dello schema sta nella scelta di P .

Si dimostra che, se converge, lo schema di Picard ha in generale ordine di convergenza 1, e acquista ordine di convergenza 2 se si sceglie $P(x) = J(x)$, con $J(x)$ matrice jacobiana della f (Gambolati, 2002). Si tratta di un fatto molto conveniente, perciò si cercano sempre matrici P facili da calcolare e tali che $P(x) \approx J(x)$.

In quest'ottica si consideri il caso:

$$f(x) = A(x)x + b(x)$$

che è direttamente di nostro interesse perché ha la stessa forma del sistema non lineare (4.7). La matrice jacobiana della f si scrive:⁸

$$J(x) = A'x + A + b'$$

e può essere approssimata trascurando i termini dovuti ad A' e b' . Si ottiene:

$$P(x) = A(x) \approx J(x)$$

che è l'espressione di P che useremo per impostare lo schema di Picard.

Immaginiamo dunque di conoscere un'approssimazione s -esima delle grandezze incognite p_{lj}^{r+1} e p_{gj}^{r+1} . La nuova approssimazione $(s+1)$ -esima può esser scritta come:⁹

$$p_{lj}^{r+1,s+1} = p_{lj}^{r+1,s} + \delta_{lj}^{r+1,s} \quad (4.9a)$$

$$p_{gj}^{r+1,s+1} = p_{gj}^{r+1,s} + \delta_{gj}^{r+1,s} \quad (4.9b)$$

dove $\delta_{lj}^{r+1,s}$ e $\delta_{gj}^{r+1,s}$ sono evidentemente le variazioni delle incognite dall'approssimazione nota a quella successiva.

⁸ A' è un oggetto a tre indici, mentre $A'x$ e b' sono oggetti a due indici. Al solito poi x e b sono vettori (un indice), mentre A è una matrice (due indici). Con la convenzione di sommatoria per indici ripetuti si ha:

$$(A')_{ijk} = \frac{\partial A_{ij}}{\partial x_k}; \quad (A'x)_{ij} = (A')_{ijk}x_k; \quad (b')_{ij} = \frac{\partial b_i}{\partial x_j}$$

⁹ Apice r per il passo temporale, apice s per l'indice di approssimazione.

Calcolando le matrici \mathbb{A} , \mathbb{B} , \mathbb{C} , \mathbb{D} con il valore più aggiornato disponibile (cioè l'approssimazione al tempo $r + 1$ passo s), il sistema del moto (4.7) diventa:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{A}_{lij}^{r+1,s} \frac{p_{lj}^{r+1,s} + \delta_{lj}^{r+1,s} - p_{lj}^r}{\Delta t^r} + \\ \quad + \mathbb{B}_{lij}^{r+1,s} \frac{p_{gj}^{r+1,s} + \delta_{gj}^{r+1,s} - p_{gj}^r}{\Delta t^r} + \mathbb{C}_{lij}^{r+1,s} (p_{lj}^{r+1,s} + \delta_{lj}^{r+1,s}) = \mathbb{D}_{li}^{r+1,s} \\ \\ \mathbb{A}_{gij}^{r+1,s} \frac{p_{lj}^{r+1,s} + \delta_{lj}^{r+1,s} - p_{lj}^r}{\Delta t^r} + \\ \quad + \mathbb{B}_{gij}^{r+1,s} \frac{p_{gj}^{r+1,s} + \delta_{gj}^{r+1,s} - p_{gj}^r}{\Delta t^r} + \mathbb{C}_{gij}^{r+1,s} (p_{gj}^{r+1,s} + \delta_{gj}^{r+1,s}) = \mathbb{D}_{gi}^{r+1,s} \end{array} \right.$$

da cui, lasciando a primo membro le uniche grandezze incognite (le variazioni $\delta_{lj}^{r+1,s}$ e $\delta_{gj}^{r+1,s}$), si ricava:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\mathbb{A}_{lij}^{r+1,s}}{\Delta t^r} + \mathbb{C}_{lij}^{r+1,s} \right] \delta_{lj}^{r+1,s} + \left[\frac{\mathbb{B}_{lij}^{r+1,s}}{\Delta t^r} \right] \delta_{gj}^{r+1,s} = \\ \quad = \mathbb{D}_{li}^{r+1,s} - \mathbb{C}_{lij}^{r+1,s} p_{lj}^{r+1,s} + \\ \quad \quad + \mathbb{A}_{lij}^{r+1,s} \frac{p_{lj}^r - p_{lj}^{r+1,s}}{\Delta t^r} + \mathbb{B}_{lij}^{r+1,s} \frac{p_{gj}^r - p_{gj}^{r+1,s}}{\Delta t^r} \\ \\ \left[\frac{\mathbb{A}_{gij}^{r+1,s}}{\Delta t^r} \right] \delta_{lj}^{r+1,s} + \left[\frac{\mathbb{B}_{gij}^{r+1,s}}{\Delta t^r} + \mathbb{C}_{gij}^{r+1,s} \right] \delta_{gj}^{r+1,s} = \\ \quad = \mathbb{D}_{gi}^{r+1,s} - \mathbb{C}_{gij}^{r+1,s} p_{gj}^{r+1,s} + \\ \quad \quad + \mathbb{A}_{gij}^{r+1,s} \frac{p_{lj}^r - p_{lj}^{r+1,s}}{\Delta t^r} + \mathbb{B}_{gij}^{r+1,s} \frac{p_{gj}^r - p_{gj}^{r+1,s}}{\Delta t^r} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

Le (4.10) hanno una struttura del tutto analoga alla seconda delle (4.8). Assieme alle (4.9) costituiscono perciò l'implementazione del metodo di Picard per il problema (4.7). Lo schema si completa con le condizioni di avvio per le iterazioni:

$$\begin{aligned} p_{lj}^{r+1,0} &= p_{lj}^r \\ p_{gj}^{r+1,0} &= p_{gj}^r \end{aligned}$$

Da notare che il metodo di Picard scrive un sistema lineare — dato appunto dalle (4.10) — ad ogni iterazione non lineare. Per risolverlo si usano di solito dei metodi iterativi, che consentono la memorizzazione compatta delle matrici di sistema.

Per capire il problema ricordiamo che gli elementi finiti generano matrici risolventi molto sparse,¹⁰ per cui si preferisce memorizzare solo gli elementi non nulli di ogni riga (da qui il nome di *memorizzazione compatta* delle matrici).¹¹ Con una memorizzazione di questo tipo i metodi diretti non sono utilizzabili, perché man mano che procedono tendono a riempire la matrice di sistema. I metodi iterativi invece possono essere usati senza difficoltà, perché ad ogni iterazione richiedono solo dei prodotti matrice per vettore, che non alterano la sparsità della matrice memorizzata (Saad, 2003).

Si trovano in letteratura numerosi metodi iterativi per la soluzione di sistemi lineari.¹² Nel caso di matrici risolventi non simmetriche — si guardi la struttura delle (4.10) — i più utilizzati sono sicuramente il metodo GMRES (Saad e Schultz, 1986) e il metodo BiCGStab (Vorst, 1992).

Va detto che così com'è il sistema (4.10) è indeterminato: per renderlo risolvibile è necessario imporre almeno una condizione di Dirichlet e sostituire le righe $0 = 0$ generate dalle zone sature di liquido o di gas.¹³

Per quel che riguarda le condizioni di Dirichlet, esse vengono imposte sul sistema sovrascrivendo le righe corrispondenti ai nodi di Dirichlet con righe del tipo $p = C_D$, dove p è la pressione del liquido o del gas e C_D è la condizione di Dirichlet data. Per far ciò si pone uguale a 1 l'elemento diagonale della riga, si annullano tutti gli altri elementi e si pone uguale a C_D il termine noto.

Per quel che riguarda le zone sature di liquido o di gas, ricordiamo che generano righe indeterminate $0 = 0$ per la pressione del fluido non saturante. Tali righe dipendenti vanno sostituite con righe indipendenti per poter risolvere il sistema. Nel farlo qualunque formulazione è accettabile, perché

¹⁰Nella riga i -esima sono non nulli solo quegli elementi che corrispondono a nodi adiacenti al nodo i . La sparsità delle matrici così costruite supera facilmente il 99%.

¹¹Fra i vari metodi in letteratura uno dei più usati è il *Compressed Row Storage* (CRS). Vedi Gambolati (2002); Putti (2010) per maggiori dettagli.

¹²Vedi Gambolati (2002); Saad (2003) per approfondimenti.

¹³Vedi il paragrafo 4.1 per dei cenni all'imposizione delle condizioni iniziali e al contorno. Vedi invece il paragrafo 3.8 per le problematiche legate alle zone sature.

nelle zone sature la pressione del fluido non saturante è priva di significato fisico (vedi paragrafo 3.8).

La cosa più semplice è sostituire le righe indeterminate $0 = 0$ con righe del tipo $p = 0$, dove p è la pressione del liquido o del gas. Per far ciò si procede allo stesso modo delle condizioni di Dirichlet: si pone uguale a 1 l'elemento diagonale della riga, si annullano tutti gli altri elementi, e si pone uguale a 0 il termine noto.

4.7 Time stepping

Il valore del Δt influenza molto la convergenza dello schema non lineare (Paniconi e Putti, 1994; Zanello, 2011). Per questo motivo durante la simulazione viene modificato ad ogni passo temporale in modo euristico, secondo l'algoritmo proposto da Paniconi e Putti (1994).

L'algoritmo è detto *Heuristic Time Stepping* (HTS), e sostanzialmente modifica il Δt a seconda del numero di iterazioni non lineari al passo temporale precedente: aumenta il Δt se si è raggiunta convergenza in poche iterazioni, lo diminuisce se si è raggiunta convergenza in tante iterazioni, lo lascia invariato altrimenti. I concetti di “poche” e “tante” iterazioni sono definiti quantitativamente da opportune soglie (Zanello, 2011).

4.8 Controllo sul bilancio di massa

Fra i vari possibili controlli della soluzione ottenuta con il metodo agli elementi finiti, il più significativo è sicuramente quello sul bilancio di massa: è intuitivo e semplice da implementare, e soprattutto si basa direttamente su un principio fondamentale della meccanica.

Localmente — in forma euleriana — il bilancio di massa si scrive con le equazioni di continuità (3.1). Esse costituiscono l'intelaiatura del nostro modello di flusso, perciò è da lì che bisogna partire per impostare il controllo sulla soluzione. Affinché sia significativo, però, il controllo deve svilupparsi dalle (3.1) secondo una linea differente rispetto alla formulazione debole (4.1), da cui viene ricavata la soluzione.

Il bilancio di massa globale partendo dalla (3.1) si scrive:¹⁴

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s_l \rho_l) + \int_{\Omega} \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{U}_l) = \int_{\Omega} Q_l \\ \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s_g \rho_g) + \int_{\Omega} \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{U}_g) = \int_{\Omega} Q_g \end{cases}$$

da cui:

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s_l \rho_l) + \oint_{\partial\Omega} \rho_l \mathbf{U}_l = \int_{\Omega} Q_l \\ \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s_g \rho_g) + \oint_{\partial\Omega} \rho_g \mathbf{U}_g = \int_{\Omega} Q_g \end{cases}$$

e quindi, esplicitando i flussi di liquido e di gas sui bordi di Neumann e di Dirichlet:¹⁵

$$\begin{cases} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s_l \rho_l) + \int_{\partial\Omega_N} N_l + \int_{\partial\Omega_D} D_l = \int_{\Omega} Q_l \\ \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s_g \rho_g) + \int_{\partial\Omega_N} N_g + \int_{\partial\Omega_D} D_g = \int_{\Omega} Q_g \end{cases} \quad (4.11)$$

che è il bilancio di massa in forma estensiva cui siamo abituati. Riconosciamo la variazione di massa nel tempo all'interno del dominio (termini $\partial(\phi s \rho)/\partial t$), il trasporto di massa attraverso la frontiera (termini D e N), l'iniezione di massa dall'esterno (termini Q).

La (4.11) è molto adatta a fare da equazione di controllo per la soluzione debole generata dalla (4.1): ha un significato fisico diretto e intuitivo, e discende dal modello di flusso secondo una logica alternativa rispetto alla formulazione debole.

Quest'ultimo fatto rende significativo il controllo: la (4.1) è sempre soddisfatta dalla soluzione debole a meno della tolleranza usata nello schema numerico di risoluzione; la (4.11) invece è soddisfatta dalla soluzione debole solo nel caso ideale di soluzione perfetta, perché ha un contenuto di informazione differente dalla (4.1). Ne consegue che l'errore di chiusura della (4.11)

¹⁴Essendo la (3.1) un bilancio di massa locale (intensivo per unità di volume), per ottenere il bilancio di massa globale basta integrare su tutto il dominio.

¹⁵Ricordiamo che Q è la portata specifica (per unità di volume) iniettata nel dominio, mentre D e N sono le portate specifiche (per unità di superficie) in uscita dai bordi di Dirichlet e Neumann rispettivamente. Attenzione alle convenzioni di segno: Q è positiva se in ingresso, negativa se in uscita; D e N invece sono positive se in uscita, negative se in ingresso.

costituisce una misura dell'errore complessivo di risoluzione del problema originario (3.1), che è proprio ciò che vogliamo.

Scriviamo dunque l'errore di chiusura del bilancio di massa. Approssimando al primo ordine l'operatore continuo $\partial/\partial t$ con l'operatore discreto $\Delta/\Delta t$ si ottiene:

$$\begin{cases} \Delta \left(\int_{\Omega} \phi s_l \rho_l \right) = \left[\int_{\Omega} Q_l - \int_{\partial\Omega_N} N_l - \int_{\partial\Omega_D} D_l \right] \Delta t \\ \Delta \left(\int_{\Omega} \phi s_g \rho_g \right) = \left[\int_{\Omega} Q_g - \int_{\partial\Omega_N} N_g - \int_{\partial\Omega_D} D_g \right] \Delta t \end{cases} \quad (4.12)$$

che, per semplificare la notazione, riscriviamo come¹⁶:

$$\begin{cases} \Delta M_l = (\Phi_{Ql} - \Phi_{Nl} - \Phi_{Dl}) \Delta t = \Phi_l \Delta t \\ \Delta M_g = (\Phi_{Qg} - \Phi_{Ng} - \Phi_{Dg}) \Delta t = \Phi_g \Delta t \end{cases} \quad (4.13)$$

Tralasciando i segni degli scostamenti (di scarso interesse ai fini della valutazione del bilancio), gli errori di chiusura assoluti sono:

$$\begin{cases} \varepsilon_{ass,l} = |\Delta M_l - \Phi_l \Delta t| \\ \varepsilon_{ass,g} = |\Delta M_g - \Phi_g \Delta t| \end{cases}$$

mentre gli errori di chiusura relativi sono:

$$\begin{cases} \varepsilon_{rel,l} = \frac{|\Delta M_l - \Phi_l \Delta t|}{\max\{|\Delta M_l|, |\Phi_l \Delta t|\}} \\ \varepsilon_{rel,g} = \frac{|\Delta M_g - \Phi_g \Delta t|}{\max\{|\Delta M_g|, |\Phi_g \Delta t|\}} \end{cases}$$

Essendo la soluzione debole una soluzione approssimata, ed essendo i termini ΔM e Φ valutati in base ad essa, gli errori di chiusura ε_{ass} e ε_{rel}

¹⁶Il significato dei simboli è molto intuitivo:

- $\Delta M = \Delta \int_{\Omega} \phi s \rho$ è la variazione (nell'intervallo di tempo Δt) della massa contenuta nel dominio;
- $\Phi_Q = \int_{\Omega} Q$ è il flusso di massa iniettato nel dominio (positivo se in ingresso);
- $\Phi_N = \int_{\partial\Omega_N} N$ e $\Phi_D = \int_{\partial\Omega_D} D$ sono i flussi di massa attraverso le frontiere di Neumann e di Dirichlet (positivi se in uscita);
- $\Phi = \Phi_Q - \Phi_N - \Phi_D$ è il flusso di massa complessivo in ingresso al dominio.

non saranno mai nulli. Nella pratica la soluzione numerica è considerata buona se gli errori relativi ε_{rel} sono inferiori al 5% (Zanello, 2011).

Calcolo dei termini del bilancio di massa

Concludiamo con alcune indicazioni operative sul calcolo dei vari termini del bilancio di massa (4.12).

Iniziamo dai termini di iniezione. Il problema fornisce come dato di partenza le quantità $\int_{\Omega} Q \xi_i$ per i vari nodi di iniezione. Per il calcolo dei termini Φ_{Ql} e Φ_{Qg} si dimostra che (Bressan, 2011a; Zanello, 2011):

$$\begin{aligned}\Phi_{Ql} &= \int_{\Omega} Q_l = \sum_i \int_{\Omega} Q_l \xi_i = \sum_i \int_{\Omega_{mer}} 2\pi r Q_l \xi_i \\ \Phi_{Qg} &= \int_{\Omega} Q_g = \sum_i \int_{\Omega} Q_g \xi_i = \sum_i \int_{\Omega_{mer}} 2\pi r Q_g \xi_i\end{aligned}$$

Continuiamo con i termini di Neumann. Valgono le stesse considerazioni fatte per i termini di iniezione: il problema fornisce in ingresso le quantità $\int_{\partial\Omega_N} N \xi_i$, per cui per il calcolo dei termini Φ_{Nl} e Φ_{Ng} si ha:

$$\begin{aligned}\Phi_{Nl} &= \int_{\partial\Omega_N} N_l = \sum_i \int_{\partial\Omega_N} N_l \xi_i = \sum_i \int_{\partial\Omega_{Nmer}} 2\pi r N_l \xi_i \\ \Phi_{Ng} &= \int_{\partial\Omega_N} N_g = \sum_i \int_{\partial\Omega_N} N_g \xi_i = \sum_i \int_{\partial\Omega_{Nmer}} 2\pi r N_g \xi_i\end{aligned}$$

Ora i termini di Dirichlet. Il problema non fornisce in alcun modo le le quantità $\int_{\partial\Omega_D} D \xi_i$, che perciò dovranno essere ricavate a partire dalla soluzione del problema stesso. Si tratta evidentemente di una stima a posteriori, ma non può che essere così: i flussi sui nodi di Dirichlet non sono imposti ma dipendono dal campo di moto, quindi sono a tutti gli effetti un risultato della simulazione.

Ma come si possono stimare le $\int_{\partial\Omega_D} D \xi_i$? Sia $Ax = b$ il sistema di Galerkin¹⁷ prima dell'imposizione delle condizioni di Dirichlet, mentre sia

¹⁷Il sistema $Ax = b$ è costruito con le incognite p_{lj} e p_{gj} alternate fra loro e con le equazioni di liquido e gas alternate fra loro.

$A_D x = b_D$ il sistema di Galerkin dopo l'imposizione delle condizioni di Dirichlet. Sia infine \bar{x} la soluzione del sistema.

Sappiamo che l'imposizione delle condizioni di Dirichlet sul sistema di Galerkin permette di trascurare gli integrali di Dirichlet nella formulazione debole (vedi paragrafo 4.1). Ciò significa che il sistema $A_D x = b_D$ equivale alla (4.2) e si chiuderà con la soluzione \bar{x} a meno della tolleranza per lo schema non lineare. Il sistema $Ax = b$, invece, equivale alla (4.1) — cioè alla (4.2) con in più i termini di Dirichlet — e non si chiuderà con la soluzione \bar{x} : rimarrà uno sbilanciamento pari proprio agli integrali di Dirichlet che vogliamo calcolare.

La procedura per la stima delle $\int_{\partial\Omega_D} D\xi_i$ è perciò: (1) memorizzare gli array A e b prima di imporre le condizioni di Dirichlet; (2) imporre le condizioni di Dirichlet e risolvere il sistema $A_D x = b_D$ per ottenere la soluzione \bar{x} ; (3) calcolare lo sbilanciamento $S = b - A\bar{x}$; (4) assegnare le entrate di S alle $\int_{\partial\Omega_D} D\xi_i$. La stima sarà esatta a meno della tolleranza per lo schema non lineare.

Una volta stimate le quantità $\int_{\partial\Omega_D} D\xi_i$ si procede come per i termini di iniezione e di Neumann:

$$\begin{aligned}\Phi_{Dl} &= \int_{\partial\Omega_D} D_l = \sum_i \int_{\partial\Omega_D} D_l \xi_i = \sum_i \int_{\partial\Omega_{Dmer}} 2\pi r D_l \xi_i \\ \Phi_{Dg} &= \int_{\partial\Omega_D} D_g = \sum_i \int_{\partial\Omega_D} D_g \xi_i = \sum_i \int_{\partial\Omega_{Dmer}} 2\pi r D_g \xi_i\end{aligned}$$

Infine le variazioni di massa nel dominio. Evidentemente per ottenere i termini $\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s \rho)$ è necessario sia discretizzare la derivata nel tempo che integrare numericamente nello spazio. Volendo però impostare le equazioni di bilancio in termini di masse e non di portate, come risulta dalla (4.12), dobbiamo prima integrare nello spazio (in modo da ottenere la massa di liquido e gas presente nel dominio ad ogni passo temporale) e poi discretizzare nel tempo. In sintesi:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\phi s \rho) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \phi s \rho = \frac{\partial M}{\partial t} \approx \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{M^{r+1} - M^r}{\Delta t^r}$$

con:

$$M = \int_{\Omega} \phi s \rho = \int_{\Omega_{mer}} 2\pi r \phi s \rho$$

Da notare che, avendo a disposizione la soluzione del sistema di Galerkin, conosciamo sia le grandezze al tempo r che quelle al tempo $r + 1$, quindi le espressioni sopra sono facilmente calcolabili.

Capitolo 5

Casi di studio e risultati

5.1 Introduzione

Sulla base dei modelli matematico e numerico descritti nei capitoli precedenti, si è implementato un codice di calcolo per la simulazione del comportamento della CO₂ iniettata in acquifero. Il codice è scritto in FORTRAN e costituisce un'evoluzione del programma sviluppato da Zanello (2011) per la simulazione della zona di Vadose negli acquiferi non confinati. Tutte le librerie usate al suo interno sono librerie libere (ad es. le BLAS e le LAPACK), o librerie sviluppate al DMSA dell'Università di Padova (ad es. la libreria *krysol* per la soluzione di sistemi lineari in notazione compatta).

Utilizzeremo questo codice di calcolo per simulare alcuni casi di studio significativi, scelti in modo da rappresentare le condizioni tipiche degli acquiferi nel sottosuolo. Lo scopo è valutare in prima approssimazione la quantità di gas immagazzinabile in un sito, e al contempo trarre delle indicazioni generali sul processo di immagazzinamento.

Va detto che, essendo assialsimmetrico, il nostro modello è adatto solo alle situazioni di iniezione più semplici, in cui la tridimensionalità del moto è poco sviluppata (acquiferi omogenei non inclinati con un unico pozzo centrale). Si tratta di una limitazione notevole, che impedisce di studiare con modelli di questo tipo i singoli siti di stoccaggio per fare previsioni di dettaglio sulla capacità di immagazzinamento.¹ D'altro canto i modelli sem-

¹I siti reali di stoccaggio hanno sempre una geologia e una stratigrafia complesse (si pensi ad esempio alle eterogeneità nella sedimentazione e alla presenza di faglie e fratture), che generano un campo di moto fortemente tridimensionale. Si veda a riguardo Bissell et

plificati come il nostro sono i modelli d'elezione per l'analisi di sensibilità della capacità di stoccaggio di un sito generico, e quindi per lo studio generale della fisica del processo (NETL, 2007; Ehlig-Economides e Economides, 2010; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).

5.2 Definizione dei casi di studio

In letteratura non sono disponibili database strutturati ad ampio spettro con le proprietà idrologiche degli acquiferi salini (Kopp, Class e Helmig, 2009a). Per definire i casi di studio in modo razionale — che siano rappresentativi della variabilità che si incontra nei siti di iniezione reali — è però necessario conoscere le statistiche delle proprietà più rilevanti ai fini dello stoccaggio (profondità dell'acquifero, temperatura, porosità, permeabilità, salinità dell'acqua, ecc.). Tali informazioni dovranno essere ricavate in modo indiretto.

Una delle fonti più utilizzate è il cosiddetto *US National Petroleum Council Public Database* (NPCPUBDB). Il database è stato sviluppato a partire dal 1984 per la valutazione delle potenzialità di EOR negli Stati Uniti d'America. Oggi è parte del più ampio *Total Oil Recovery Information System* (TORIS), che elenca e caratterizza oltre 2540 riserve di olio statunitensi (NPC, 1984; Kopp, Class e Helmig, 2009a; *TORIS Data Preparation Guidelines* 1995).² Purtroppo TORIS non è completamente accessibile per l'analisi, però la parte pubblica comprende circa metà delle riserve totali del database (Kopp, Class e Helmig, 2009a).

Per utilizzare il database NPC, l'ipotesi fondamentale è che la distribuzione statistica delle proprietà idrologiche degli acquiferi salini sia sostanzialmente la stessa delle proprietà delle riserve di olio. Si tratta indubbiamente di un'assunzione pesante, sostenuta solo dal fatto che le riserve di olio e gli acquiferi salini si trovano entrambi in strutture sedimentarie; l'idea è considerare le proprietà statistiche dei giacimenti e degli acquiferi come proprietà dei bacini sedimentari che li ospitano.

In Tabella 5.1 diamo il 5° percentile, la mediana, e il 95° percentile dei principali parametri di interesse nel database NPC. A causa di mancanze

al. (2011); Cappa e Rutqvist (2011); Deflandre et al. (2011); Durucan et al. (2011); Ehlig-Economides e Economides (2010); Iding e Ringrose (2010); Morris et al. (2011); Rutqvist, Vasco e Myer (2010); Rutqvist et al. (2007); Smith et al. (2011).

²Si stima che TORIS classifichi circa il 65% dell'OOIP statunitense.

Tabella 5.1: Caratterizzazione statistica dei principali parametri idrologici nel database NPC. L'angolo di inclinazione si intende rispetto all'orizzontale. Da Kopp, Class e Helmig (2009a, p. 265).

Parametro	Numero di dati	5° percentile	Mediana	95° percentile
Permeabilità intrinseca [mD]	1275	2.29	123	1950
Gradiente geotermico [°C/m]	1250	0.018	0.030	0.062
Porosità [%]	1222	9	20	34
Profondità [m]	1273	386	1524	3495
Salinità [10^6 ppmw]	924	0.001	0.048	0.185
Inclinazione [°]	441	0.5	4.0	25

ed errori nei record (ad es. porosità negative), solo una parte dei dati registrati è usata nell'analisi. Riportiamo per ogni parametro il numero di dati considerati per la determinazione dei tre percentili (5°, 50°, 95°).

Kopp, Class e Helmig (2009a) hanno eseguito il test di Kolmogorov-Smirnov sui dati a disposizione, per individuare un'eventuale distribuzione normale o log-normale sottostante. L'ipotesi nulla — che i dati in analisi seguissero una distribuzione normale o log-normale — è stata rifiutata per tutti i parametri e per tutti i livelli di confidenza considerati. Ciò significa che con sul dataset NPC non è possibile fare inferenza statistica appoggiandosi alle distribuzioni di probabilità standard.

Rinviamo a Kopp, Class e Helmig (2009a) per maggiori dettagli statistici (come la media, il valore massimo, il valore minimo) sui parametri in analisi. Qui consideriamo solo il 5°, il 50° e il 95° percentile perché sono statistiche robuste che individuano l'intervallo di variabilità delle grandezze sottostanti, che è quanto ci serve per impostare l'analisi di sensibilità. Va detto che per molti parametri (ad es. la permeabilità, la porosità, e il gradiente geotermico) i valori di massimo e minimo nel dataset NPC sono inverosimili (Kopp, Class e Helmig, 2009a). L'utilizzo di statistiche robuste come il 5° e il 95° percentile è perciò fondamentale per individuare correttamente gli intervalli di variabilità.

A questo punto possiamo definire i casi di studio che andavamo cercando, rappresentativi della variabilità dei siti reali.

La “riserva media” — che è il caso base — usa i valori mediani in Tabella 5.1 per permeabilità, gradiente geotermico, porosità, profondità, salinità. Fissa invece pari a zero l’angolo di inclinazione sull’orizzontale (per semplicità, avendo noi a disposizione un modello assialsimmetrico).³

La “riserva calda” e la “riserva fredda” usano gli stessi valori della riserva media, eccetto che per il gradiente geotermico (dove impiegano rispettivamente il 95° e il 5° percentile in Tabella 5.1). Ciò significa che queste riserve sono alla stessa profondità della riserva media, ma hanno temperature differenti per via del diverso gradiente geotermico.

La “riserva superficiale” e la “riserva profonda” usano gli stessi valori della riserva media, eccetto che per la profondità (dove impiegano rispettivamente il 5° e il 95° percentile in Tabella 5.1). Ciò significa che queste riserve stanno a profondità differenti e hanno anche differenti temperature in accordo con il gradiente termico medio (0.03 °C/m). Notiamo che il caso superficiale ha una profondità di soli 386 m, cui corrispondono condizioni fortemente sub-critiche per la CO₂ (Comerlati, 2001, 2006). Essendo queste condizioni inadatte allo stoccaggio del gas per via degli alti volumi specifici (IPCC, 2006), un caso così superficiale è irrealistico per l’iniezione di CO₂ su larga scala. In effetti nei risultati si vedrà che la riserva superficiale si discosta nettamente dalle altre.

La “riserva ad alta permeabilità” e la “riserva a bassa permeabilità” usano gli stessi valori della riserva media, eccetto che per la permeabilità intrinseca dove impiegano i valori di 246 mD e 62 mD rispettivamente. Non si sono usati il 95° e il 5° percentile in Tabella 5.1 perché si tratta di valori eccessivi per gli acquiferi salini candidati all’iniezione delle CO₂ (Kopp, Class e Helmig, 2009a). Per ottenere risultati realistici si è perciò deciso di far variare la permeabilità su un intervallo più ristretto.

In Tabella 5.2 riassumiamo i 7 casi di studio, con in evidenza i valori dei parametri che variano da un caso all’altro (gradiente geotermico, profondità, permeabilità). In Tabella 5.3 diamo invece i valori di alcune grandezze di interesse che dipendono direttamente dai parametri di cui sopra, e che

³Manterremo nulla l’inclinazione sull’orizzontale in tutti i casi di studio.

Tabella 5.2: Prospetto dei 7 casi di studio, con in evidenza i valori dei parametri che variano da un caso all'altro.

Caso	Gradiente geotermico [°C/m]	Profondità [m]	Permeabilità intrinseca [mD]
Riserva media	0.030	1524	123
Riserva calda	0.062	1524	123
Riserva fredda	0.018	1524	123
Riserva superficiale	0.030	386	123
Riserva profonda	0.030	3495	123
Riserva alta perm.	0.030	1524	246
Riserva bassa perm.	0.030	1524	62

Tabella 5.3: Valori di alcune grandezze di interesse che caratterizzano i singoli casi di studio. La “pressione idrostatica” è la pressione di riferimento per il calcolo della densità dell’acqua; durante le simulazioni non viene considerata (la pressione del liquido è variabile).

Caso	Temperatura [°C]	Pressione idrostatica [bar]	Densità acqua [kg/m ³]	Viscosità acqua [Pa s]
Riserva media	62	155	1023	4.86×10^{-4}
Riserva calda	113	155	993	2.71×10^{-4}
Riserva fredda	43	155	1030	6.57×10^{-4}
Riserva superficiale	28	44	1030	8.83×10^{-4}
Riserva profonda	121	349	994	2.50×10^{-4}
Riserva alta perm.	62	155	1023	4.86×10^{-4}
Riserva bassa perm.	62	155	1023	4.86×10^{-4}

quindi caratterizzano i singoli casi: temperatura, pressione idrostatica di riferimento, densità e viscosità dell'acqua.

Ricordiamo che nel nostro modello la densità dell'acqua è costante per ipotesi, mentre la viscosità dell'acqua è costante perché dipende solo dalla temperatura e dalla salinità (vedi paragrafo 3.6), che sono entrambe costanti. Va detto poi che la pressione idrostatica di riferimento è usata solamente per il calcolo preliminare della densità dell'acqua: durante la simulazione la pressione del liquido varia, per cui la pressione idrostatica di riferimento perde di significato e viene dimenticata.

Concludiamo con una rassegna dei principali parametri del modello che sono mantenuti costanti per tutte le simulazioni.

Il coefficiente edometrico del suolo è calcolato secondo la (3.6) a partire dai moduli di Young e di Poisson del mezzo poroso. Si è scelto $E = 5$ GPa e $\nu = 0.25$ perché valori tipici per gli acquiferi sedimentari (Cappa e Rutqvist, 2011; Rutqvist e Tsang, 2002; Rutqvist et al., 2007; Zhou et al., 2008).⁴ Da essi si ottiene $c_M = 1.67 \times 10^{-10}$ 1/Pa.

Le curve di risalita capillare sono costruite secondo il modello di Genuchten cercando di individuare valori di α e n che siano tipici degli acquiferi sedimentari.⁵ Si è scelto di partire dai parametri $\lambda = 2$ e $\psi = 10000$ Pa del modello di Brooks e Corey (Kopp, Class e Helmig, 2009a,b), e di convertirli nei corrispondenti parametri di Genuchten usando l'approccio di Morel-Seytoux et al. (1996).⁶ Si ottiene $n = 3$, $m = 0.67$, $\alpha = 0.52$ m⁻¹.

Le curve di permeabilità relativa sono ottenute con il metodo di Mualem applicato al modello di Genuchten, secondo le equazioni (3.8) e (3.9).

La saturazione irriducibile S_{irr} è posta pari a 0.3 (Kopp, Class e Helmig, 2009a), mentre la saturazione massima S_{sat} è posta pari a 1. Se l'iniezione di CO₂ in acquifero fosse un processo di imbibizione bisognerebbe tener conto della saturazione irriducibile del gas, e quindi imporre una $S_{sat} < 1$ (ad esempio $S_{sat} = 0.95$).⁷ Poiché però l'iniezione di CO₂ è un processo di drenaggio e si parte da un mezzo poroso completamente saturo d'acqua,

⁴Le proprietà meccaniche degli acquiferi variano su un ampio intervallo a seconda del tipo di roccia, per cui è difficile individuare un singolo valore che sia rappresentativo per tutti i suoli (De Marsily, 1986).

⁵Le proprietà idrologiche dei suoli variano su intervalli ancora più ampi delle proprietà meccaniche (De Marsily, 1986), perciò è estremamente difficile individuare singoli valori rappresentativi.

⁶Vedi paragrafo 3.5 per i dettagli.

⁷Confronta Kopp, Class e Helmig (2009a,b).

costruiamo le curve di risalita capillare e di permeabilità relativa imponendo idealmente una $S_{sat} = 1$, che viene modificata in $S_{sat} = 0.99999$ per evitare problemi numerici legati alla generazione di righe $0 = 0$ per il gas.⁸

5.3 Griglie e tempi di simulazione

Il codice di calcolo segue il modello assialsimmetrico in coordinate cilindriche sviluppato nei capitoli precedenti, per cui in ingresso richiede la proiezione del dominio su un qualsiasi piano meridiano.

Consideriamo un acquifero orizzontale spesso 100 m delimitato superiormente e inferiormente da strati rocciosi perfettamente impermeabili. Immaginiamo uno *spill-point* virtuale a 1 km dall'asse di simmetria, che modella il fatto che le riserve adatte al confinamento della CO₂ sono sempre limitate nello spazio (Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).⁹ L'acquifero si estende oltre lo *spill-point* per una distanza sufficiente a ipotizzare indisturbata la sua parte più estrema; tutto il gas che supera lo *spill-point* virtuale è perso.

Il dominio sarà allora una striscia rettangolare di 100 m di spessore collocata alla giusta profondità (differente per i vari casi di studio) e dotata delle seguenti condizioni al contorno:

1. Condizioni di Neumann *no-flux* (cioè condizioni di Neumann nulle) sia per il liquido che per il gas sui bordi inferiore e superiore. Modellano le due tenute perfettamente impermeabili sopra e sotto l'acquifero.
2. Condizioni di Neumann *no-flux* per il liquido sull'asse di simmetria. Sono necessarie per dare assialsimmetria al sistema, quindi sono giustificate dalla geometria del problema.
3. Condizioni di Dirichlet per il gas sull'asse di simmetria. Modellano l'iniezione del gas, che fisicamente è ottenuta fornendo carico piezometrico alla CO₂ nel pozzo di iniezione (mediante un compressore). Si ricorda che durante l'iniezione la pressione della CO₂ deve essere mantenuta al di sotto dei tre limiti di cui al paragrafo 1.4. Nella pratica

⁸Nel calcolo della massa di gas immagazzinata nel dominio bisogna tener conto di tale modifica, perché il sistema è impostato in modo tale che la quantità iniziale di gas non è nulla, essendo appunto $S_{sat} = 0.99999 < 1$.

⁹Le riserve adatte al confinamento sono limitate dalla presenza di zone fratturate o fagliate nella tenuta oppure dagli *spill-point* reali degli anticlinali.

si è visto che sovrappressioni del 15-20% rispetto alla pressione indisturbata dell'acquifero permettono un'iniezione regolare (De Silva e Ranjith, 2012; Ehlig-Economides e Economides, 2010). Nell'impostare le simulazioni si è cercato di non superare tale indicazione.

4. Condizioni di Dirichlet idrostatiche per il liquido sul bordo laterale. Modellano l'idea di fluido indisturbato all'estremo dell'acquifero. Perché siano fisicamente giustificate bisogna di volta in volta tarare l'estensione radiale del dominio a seconda della velocità del fronte di CO₂ e della durata della simulazione. Lo scopo è che il pennacchio di CO₂ rimanga sempre distante dal bordo laterale: solo così si può considerare indisturbata la parte estrema dell'acquifero.¹⁰ Per i 7 casi di studio si sono adottate estensioni radiali dai 3 ai 6 km.
5. Condizioni di Neumann *no-flux* per il gas sul bordo laterale. Poiché il bordo laterale è a distanza sufficiente da non venire disturbato dalla presenza del gas — di fatto non vi sarà mai CO₂ sul bordo esterno per tutta la durata della simulazione — si può imporre sia una condizione di Neumann *no-flux* che una condizione di Dirichlet idrostatica ($p_g = p_l$ significa $p_c = 0$ e quindi assenza di gas). Si è scelto la condizione di Neumann perché porta a una convergenza più veloce.

Come condizioni iniziali si è imposto condizioni idrostatiche per la pressione del liquido, e condizioni $p_g = p_l$ per la pressione del gas. Abbiamo visto che $p_g = p_l$ significa $p_c = 0$, cioè dominio saturo d'acqua.

Le griglie di calcolo sono state generate con il programma *Triangle* di Jonathan Richard Shewchuk. Si tratta di un triangolatore 2D liberamente disponibile che genera griglie di qualità con un ottimo livello di controllo (Shewchuk, 1996, 2002). Per maggiori informazioni si rimanda al sito <http://www.cs.cmu.edu/~quake/triangle.html>.

In Figura 5.1 diamo un esempio di griglia di discretizzazione del dominio (è la griglia per la riserva media). Si noti la progressiva rarefazione della mesh man mano che ci si allontana dalla zona di iniezione (asse di simmetria sul bordo sinistro).

¹⁰Alcuni autori, ad es. Ehlig-Economides e Economides (2010), contestano questa impostazione: affermano che, essendo i siti reali sempre limitati nello spazio, si ha sempre una pressurizzazione al bordo a seguito dell'iniezione di gas al centro. L'unica situazione

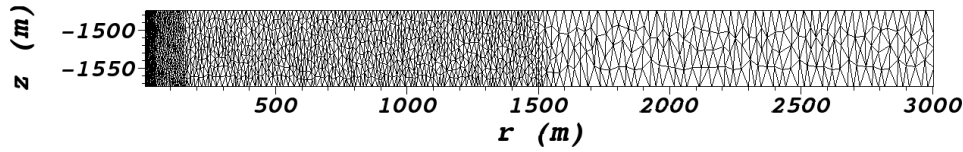


Figura 5.1: Esempio di griglia di discretizzazione (riserva media). Gli assi r e z non sono in scala fra loro: z è stirato per favorire la visualizzazione.

L'iniezione della CO_2 avviene sull'asse di simmetria lungo tutto lo spessore dell'acquifero. La pressione di iniezione è regolata in modo che la portata di CO_2 sia di circa 1 Mton/anno, quantità comparabile con la produzione di un tipico gruppo a vapore di un impianto a carbone (Belli e Chizzolini, 2008; Bressan, 2011b; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).

La sovrappressione di iniezione sui nodi di Dirichlet parte da zero, arriva a regime con una rampa lineare in circa un giorno, poi rimane costante fino al termine della simulazione. Poiché nella fase di regime la pressione di iniezione è mantenuta costante, la portata di CO_2 varierà nel tempo in accordo con le condizioni del sistema (in particolare coi gradienti di pressione e la permeabilità relativa della zona vicina al pozzo). Si è scelto allora il valore di pressione a regime che inietta circa 10 Mton in 10 anni.

Per quel che riguarda i tempi di simulazione, vengono simulati i primi 10 anni di iniezione. La scelta non è casuale: sappiamo che la fase di iniezione è quella di maggior interesse dal punto di vista industriale, e per acquiferi così piccoli come quello modellato (spill-point virtuale a 1 km dal pozzo centrale) dieci anni sono un tempo di attività industrialmente verosimile (Ehlig-Economides e Economides, 2010; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b). Va detto che alcuni autori preferiscono considerare tempi più lunghi (almeno 20 anni), ritenendoli più in linea con le esigenze industriali (Korbøl e Kaddour, 1995).

Se al termine dei 10 anni il fronte della CO_2 non ha raggiunto lo spill-point virtuale, allora si continua la simulazione fino al suo raggiungimento. È quanto accade con i casi di studio più favorevoli all'immagazzinamento della CO_2 : la riserva fredda, la riserva profonda, la riserva a bassa permeabilità.

fisica che giustifica le condizioni di Dirichlet sul bordo laterale sarebbe quella di acquifero aperto all'atmosfera, che però non è di interesse ai fini dello stoccaggio.

5.4 Risultati delle simulazioni

Di seguito presentiamo i risultati delle simulazioni dei sette casi di studio. Poiché la forma numerica estesa è molto difficile da leggere e interpretare, diamo i risultati solo in forma molto aggregata, mediante tabelle riassuntive e grafici. Più precisamente per ogni caso di studio forniamo:

1. Una tabella con alcune informazioni generali sulla simulazione. Riassume brevemente i principali parametri fisici e numerici del modello (fra cui l'estensione del dominio, la pressione di iniezione, il tempo per raggiungere lo spill-point virtuale, il numero di nodi della griglia), e i principali parametri numerici della simulazione (fra cui il numero di passi temporali, il numero di *back-stepping*, il passo temporale medio, il numero di fallimenti del solutore lineare). Si dà anche il tempo di cpu totale e il tempo di cpu per il solo solutore lineare.¹¹
2. Il campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Visualizza in modo semplice e immediato la situazione finale del pennacchio di CO₂, e quindi permette di intuire il comportamento precedente della CO₂ iniettata.¹² Per favorire la visualizzazione i due assi r e z non sono in scala (z è stirato rispetto a r).
3. I grafici con l'andamento nel tempo dei numeri adimensionali più significativi (Ca, Gr, Eo), calcolati sia basandosi sul sistema che basandosi sul processo (vedi oltre per i dettagli).

¹¹Come ci aspettavamo la maggior parte del tempo di calcolo è dedicato alla risoluzione dei sistemi lineari. È tipico dei problemi con elevato numero di nodi integrati in modo implicito.

¹²Notiamo che tutti i campi di saturazione presentano lungo r una leggera oscillazione. È un comportamento non giustificato dal punto di vista fisico, perché le equazioni del moto utilizzate hanno natura puramente diffusiva e non ondulatoria. Si tratta perciò di un effetto numerico, probabilmente dovuto ad anomalie di chiusura dei bilanci di massa nei primi secondi di simulazione: per instabilità numerica tali anomalie si propagano nei tempi successivi generando l'oscillazione visibile nei grafici.

Essendo le oscillazioni di piccola entità, però, è opinione dell'autore che i risultati generali delle simulazioni rimangano validi, soprattutto per gli scopi del presente lavoro, che mira a valutare la capacità di stoccaggio dell'acquifero nel suo complesso e non lo sviluppo dettagliato del campo di moto. Si osservi a riguardo che le oscillazioni in questione sono ben visibili nel campo di saturazione, mentre vengono via via smorzate man mano che si presentano i risultati in forma più aggregata, fino a essere del tutto assenti nel grafico della massa efficace (che è il parametro di maggior interesse per la valutazione della capacità di stoccaggio di un acquifero).

4. Il grafico Ca-Gr basato sul sistema e il grafico Ca-Gr basato sul processo (vedi oltre per i dettagli). Individuano con un colpo d'occhio lo sviluppo nel tempo dei due numeri di capillarità e di gravità, il che aiuta a interpretare fisicamente l'evoluzione del sistema nel suo complesso.
5. I grafici con i coefficienti di stoccaggio C_{geom} , C_{intr} , C_{eff} , C_{rho} , calcolati sia sul sistema che sul processo (vedi oltre per i dettagli). Essi permettono una stima rapida della capacità di stoccaggio dell'acquifero a partire dalle sue caratteristiche geometriche e idrologiche.
6. I grafici con la capacità massima di riferimento (calcolata una volta sul sistema e una volta sul processo) e la capacità efficace dell'acquifero (vedi oltre per i dettagli).
7. Un grafico di confronto fra la massa di CO_2 iniettata e la massa efficace di CO_2 immagazzinata nell'acquifero.¹³ Il grafico dà anche l'efficienza e l'efficacia dello stoccaggio.

A questo punto una considerazione importante. Per le grandezze caratteristiche, i numeri adimensionali e i coefficienti di stoccaggio distinguiamo fra “calcolo basato sul sistema” e “calcolo basato sul processo”. Nel primo caso si prende come riferimento il sistema nel suo complesso (da cui il nome di calcolo basato sul sistema), mentre nel secondo caso si prende come riferimento la parte di sistema interessata dal processo di drenaggio (da cui il nome di calcolo basato sul processo).

La scelta delle grandezze caratteristiche rimane arbitraria,¹⁴ però la distinzione fra calcolo di sistema e calcolo di processo permette di definirle in modo più coerente, mantenendo omogenea l'ottica dell'analisi.

¹³Prima del raggiungimento dello spill-point questo confronto costituisce una sorta di controllo sul bilancio di massa: la massa iniettata e la massa immagazzinata dovrebbero coincidere. Dopo il raggiungimento dello spill-point non è più così, perché parte della massa iniettata va oltre lo spill-point e viene persa.

¹⁴Ad es. la pressione caratteristica basata sul sistema può essere il salto di pressione del gas fra la zona di iniezione e la zona indisturbata all'estremo dell'acquifero, oppure il salto di pressione capillare sempre fra le stesse due zone (si noti che si considera l'acquifero in tutta la sua estensione). Analogamente la pressione caratteristica basata sul processo può essere il salto di pressione del gas o di pressione capillare attraverso il fronte di saturazione, oppure la media della pressione del gas dietro di esso (si noti che si considera solo la zona interessata dal drenaggio).

Dalla teoria dell'analisi dimensionale sappiamo che (vedi paragrafo 2.4):

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= \frac{p_r k}{\mu_g U_r L_r} \\ \text{Gr} &= \frac{(\rho_l - \rho_g) k g}{\mu_g U_r} \\ \text{Eo} &= \frac{(\rho_l - \rho_g) g L_r}{p_r} \end{aligned}$$

dove ρ_l è la densità del liquido (costante per ipotesi), ρ_g e μ_g sono la densità e la viscosità di riferimento del gas (da definire con ottica di sistema o di processo), L_r è la lunghezza caratteristica, p_r la pressione caratteristica, U_r la velocità caratteristica (da definire anch'esse con ottica di sistema o di processo). Ovviamente a seconda dell'ottica delle grandezze caratteristiche si avranno i numeri adimensionali Ca, Gr, Eo basati sul sistema o basati sul processo.

Per quel che riguarda le grandezze di sistema, definiamo la lunghezza caratteristica come la distanza radiale allo spill-point:

$$L_{r,sys} = r_{\text{spill-point}}$$

Definiamo la densità e la viscosità di riferimento come la densità e la viscosità medie fino allo spill-point. Il calcolo è fatto come media dei valori ai nodi pesata sul volume afferente ad ogni nodo:¹⁵

$$\begin{aligned} \rho_{g,sys} &= \frac{1}{V_{sys}} \sum_{\substack{\text{nodi fino} \\ \text{allo spill-p.}}} \rho_{gi} V_i \\ \mu_{g,sys} &= \frac{1}{V_{sys}} \sum_{\substack{\text{nodi fino} \\ \text{allo spill-p.}}} \mu_{gi} V_i \end{aligned}$$

Definiamo la pressione caratteristica come salto di pressione del gas fra la zona di iniezione e lo spill-point. È calcolata come differenza fra la p_g massima

¹⁵Il significato dei simboli è intuitivo. V_{sys} in particolare è il volume totale dell'acquifero entro lo spill-point. A meno degli errori di discretizzazione si ha $V_{sys} = h\pi r_{\text{spill-point}}^2$, con h spessore dell'acquifero.

e la p_g minima entro lo spill-point:

$$p_{r,sys} = p_{g,max} - p_{g,min} \quad \text{per } r < r_{\text{spill-point}}$$

Definiamo infine la velocità caratteristica mediante la (2.14):

$$U_{r,sys} = \phi \frac{L_{r,sys}}{t_{r,sys}}$$

dove il tempo caratteristico è inteso come tempo necessario al fronte di saturazione per raggiungere lo spill-point. Diciamo che il fronte di saturazione ha raggiunto lo spill-point quando la saturazione del gas di un nodo oltre lo spill-point supera una certa soglia (fissata a 0.6).

Per quel che riguarda le grandezze di processo, definiamo la lunghezza caratteristica come distanza radiale del punto più avanzato del fronte di saturazione. Individuiamo il fronte di saturazione come il luogo dei punti con saturazione del gas oltre una certa soglia (fissata a 0.1):¹⁶

$$L_{r,proc} = r_{max} \quad \text{con } s_g > 0.1$$

Definiamo la densità e la viscosità di riferimento come la densità e la viscosità medie dietro al fronte di saturazione. Il calcolo è fatto come media dei valori ai nodi pesata sul volume afferente ad ogni nodo:¹⁷

$$\rho_{g,proc} = \frac{1}{V_{proc}} \sum_{\substack{\text{nodi dietro} \\ \text{al fronte}}} \rho_{gi} V_i$$

$$\mu_{g,proc} = \frac{1}{V_{proc}} \sum_{\substack{\text{nodi dietro} \\ \text{al fronte}}} \mu_{gi} V_i$$

Definiamo la pressione caratteristica come salto di pressione del gas attraverso il fronte di saturazione. È calcolata come differenza fra la p_g massima e la p_g minima fra il fronte e la zona di iniezione:

$$p_{r,sys} = p_{g,max} - p_{g,min} \quad \text{per } s_g > 0.1$$

¹⁶Evidentemente la lunghezza caratteristica basata sul processo, a differenza di quella basata sul sistema, varia nel tempo. Le due lunghezze saranno uguali solo al raggiungimento dello spill-point (cioè al tempo $t_{r,sys}$).

¹⁷ V_{proc} è ovviamente il volume totale dietro al fronte di saturazione.

Definiamo infine la velocità caratteristica come velocità media del gas dietro al fronte di saturazione. Anche in questo caso il calcolo è fatto come media pesata sul volume:

$$U_{r,proc} = \frac{1}{V_{proc}} \sum_{\substack{\text{nodi dietro} \\ \text{al fronte}}} U_i V_i$$

dove U_i è il modulo della velocità del gas sul nodo i -esimo ($U_i = ||\mathbf{U}_i||$). Partendo dalla velocità caratteristica, il calcolo del tempo caratteristico attraverso la (2.14) è immediato:

$$t_{r,proc} = \phi \frac{L_{r,proc}}{U_{r,proc}}$$

I coefficienti di stoccaggio C_{geom} , C_{intr} , C_{eff} , C_{rho} riassumono le proprietà geometriche e idrologiche dell'acquifero per una stima rapida della capacità efficace di stoccaggio:¹⁸

1. C_{geom} è il coefficiente geometrico. Tiene conto del fatto che la CO_2 non riesce a raggiungere tutta la roccia ospite (principalmente a causa della segregazione per gravità). In ottica di sistema è definito come rapporto fra il volume dei pori raggiunti dal fronte di saturazione e il volume teorico dei pori fino allo spill-point:

$$\begin{cases} C_{geom,sys} = \frac{V_{pori,fronte}}{V_{pori,spill-point}} \\ V_{pori,spill-point} = \phi h \pi L_{r,sys}^2 \end{cases}$$

In ottica di processo è invece definito come rapporto fra il volume dei pori raggiunti dal fronte e il volume teorico dei pori fino a $L_{r,proc}$:

$$\begin{cases} C_{geom,proc} = \frac{V_{pori,fronte}}{V_{pori,Lproc}} \\ V_{pori,Lproc} = \phi h \pi L_{r,proc}^2 \end{cases}$$

2. C_{intr} è il coefficiente intrinseco. Tiene conto del fatto che la CO_2 non è in grado di scalzare tutta l'acqua dai pori che raggiunge: ne rimane sempre una certa quantità in accordo con la curva di risalita capillare. In entrambe le ottiche (di sistema e di processo) C_{intr} è definito come

¹⁸Vedi anche il paragrafo 1.4.

rapporto fra il volume dei pori effettivamente occupato dal gas e il volume dei pori raggiunti dal fronte di saturazione:

$$C_{\text{intr}} = \frac{V_{\text{gas,fronte}}}{V_{\text{pori,fronte}}}$$

3. C_{eff} è il coefficiente efficace di stoccaggio, definito come prodotto di C_{geom} e C_{intr} . Permette il passaggio dal volume teorico dell'acquifero al volume efficace di stoccaggio:

$$V_{\text{eff}} = C_{\text{eff}} V_{\text{teor}} = \phi C_{\text{eff}} V_{\text{tot}}$$

Ovviamente il volume totale è definito in modo diverso a seconda che si usi l'ottica di sistema (volume complessivo — pori e roccia — fino allo spill-point) o l'ottica di processo (volume complessivo fino a $L_{r,proc}$). In formule:

$$V_{\text{tot,sys}} = h\pi L_{r,sys}^2$$

$$V_{\text{tot,proc}} = h\pi L_{r,proc}^2$$

Il volume efficace di stoccaggio è invece lo stesso sia con l'ottica di sistema che con l'ottica di processo: si tratta del volume effettivamente occupato dal gas.

4. C_{rho} è il coefficiente di densità. Tiene conto del fatto che la densità del gas non è uniforme nella zona occupata dalla CO_2 (per via dello stesso gradiente di pressione che sostiene il processo di drenaggio). C_{rho} è definito come rapporto fra la massa di CO_2 effettivamente immagazzinata nell'acquifero (detta *massa efficace*) e la massa di CO_2 che starebbe nello stesso volume — il volume efficace — se tutto il gas fosse alla densità massima:

$$C_{\text{rho}} = \frac{M_{\text{eff}}}{\rho_{g,max} V_{\text{eff}}}$$

La densità massima del gas è al pozzo di iniezione (perché lì c'è la massima pressione), e quindi è la stessa sia in ottica di sistema che in ottica di processo. Ne segue che anche C_{rho} è lo stesso nelle due ottiche.

I coefficienti C_{geom} , C_{intr} , C_{eff} , C_{rho} e la massa efficace M_{eff} costituiscono il risultato principale del nostro lavoro, e nel prossimo paragrafo — dopo la presentazione dei risultati di tutti i casi di studio — cercheremo di interpretarli in base alla fisica del problema.

Da notare che la densità massima $\rho_{g,\text{max}}$ e il coefficiente di densità C_{rho} permettono il passaggio dal dominio dei volumi al dominio delle masse, che è quello di maggior interesse ai fini della valutazione della capacità di stoccaggio. Più precisamente si ha:

$$\begin{aligned} M_{\text{eff}} &= C_{\text{rho}}\rho_{g,\text{max}}V_{\text{eff}} \\ &= C_{\text{rho}}\rho_{g,\text{max}}C_{\text{eff}}V_{\text{teor}} \\ &= C_{\text{rho}}\rho_{g,\text{max}}C_{\text{eff}}\phi V_{\text{tot}} \\ &= C_{\text{rho}}C_{\text{eff}}M_{\text{max}} \end{aligned}$$

dove M_{max} è la massa teorica di CO₂ immagazzinabile nell'acquifero, diversa a seconda dell'ottica utilizzata per il calcolo (di sistema o di processo):

$$\begin{aligned} M_{\text{max},\text{sys}} &= \rho_{g,\text{max}}\phi V_{\text{tot},\text{sys}} \\ M_{\text{max},\text{proc}} &= \rho_{g,\text{max}}\phi V_{\text{tot},\text{proc}} \end{aligned}$$

È possibile usare la massa teorica immagazzinabile $M_{\text{max},\text{sys}}$ per ridefinire entrambi i concetti di *efficienza* ed *efficacia* dello stoccaggio in modo razionale nel dominio delle masse.¹⁹ L'efficienza η diventa il rapporto fra massa efficace e massa teorica immagazzinabile, mentre l'efficacia ε rimane il rapporto fra massa efficace e massa iniettata:²⁰

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{M_{\text{eff}}}{M_{\text{max},\text{sys}}} \\ \varepsilon &= \frac{M_{\text{eff}}}{M_{\text{iniettata}}} \end{aligned}$$

Va detto che, a conoscenza dell'autore, l'introduzione del coefficiente C_{rho} e della massa teorica di riferimento M_{max} — con tutte le conseguenze sulle definizioni di η ed ε — sono contributi originali del presente lavoro.

¹⁹Nell'approccio tradizionale l'efficienza è definita nel dominio dei volumi, l'efficacia nel dominio delle masse (cfr. paragrafo 1.2).

²⁰Nei grafici riportiamo l'efficienza e l'efficacia calcolate in questo modo.

Tabella 5.4: **Riserva media** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	3000
Pressione di riferimento [bar]	155
Pressione di iniezione [bar]	169
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	1.73×10^8
Tempo finale di simulazione [s]	3.00×10^8
Numero nodi griglia	1655
Numeri triangoli griglia	2929
Numero passi temporali	5268
Numero di back-stepping	2
Numero fallimenti solutore lineare	98
Numero iterazioni non lineari	23396
Numero di iterazioni lineari	2089053
Media iterazioni nl per passo temporale	4.44
Media iterazioni lin per iterazione nl	89.29
Media iterazioni lin per passo temporale	396.56
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	1×10^6
Passo temporale medio [s]	5.70×10^4
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1062
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	996

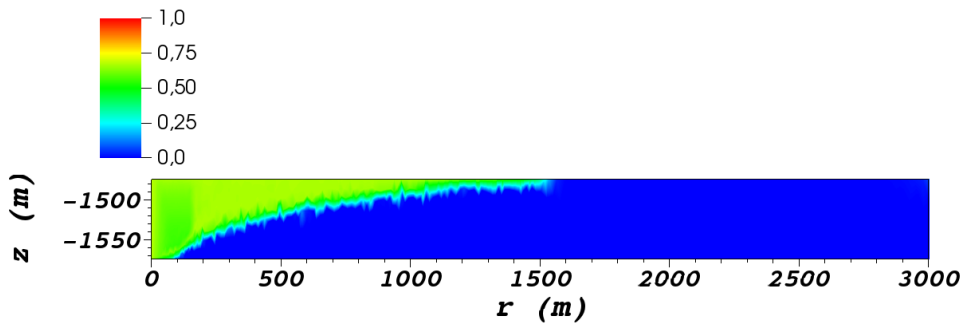


Figura 5.2: **Riserva media** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

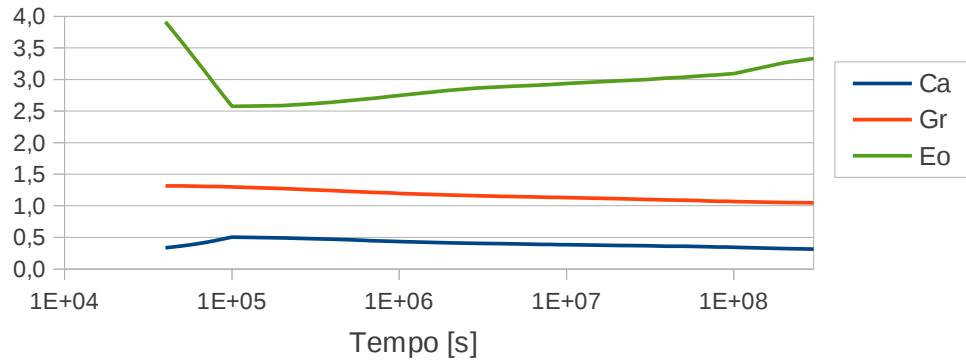


Figura 5.3: **Riserva media** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

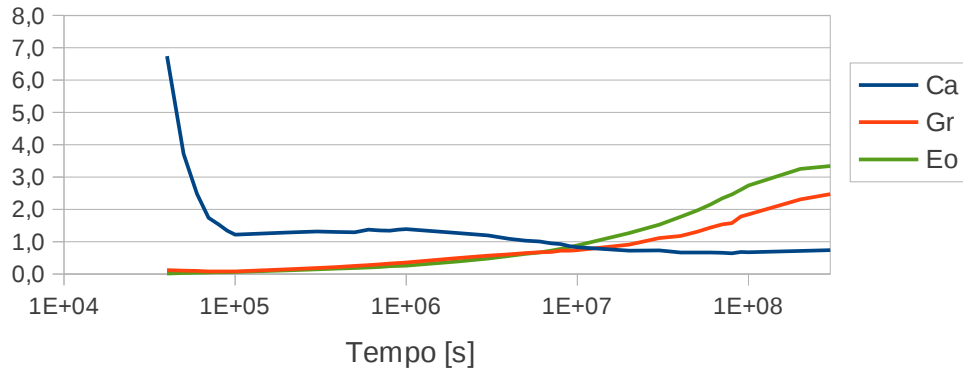


Figura 5.4: **Riserva media** - Analisi dimensionale basata sul processo.

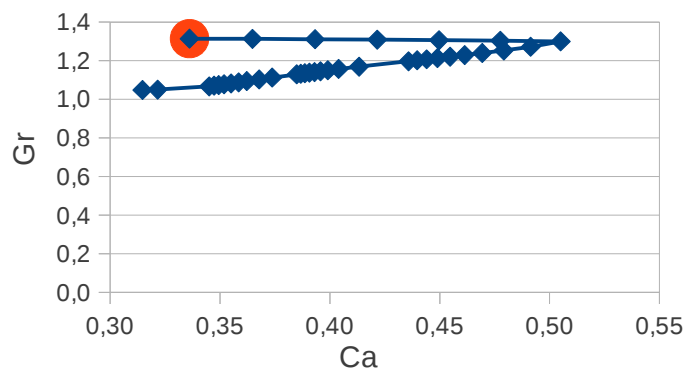


Figura 5.5: **Riserva media** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

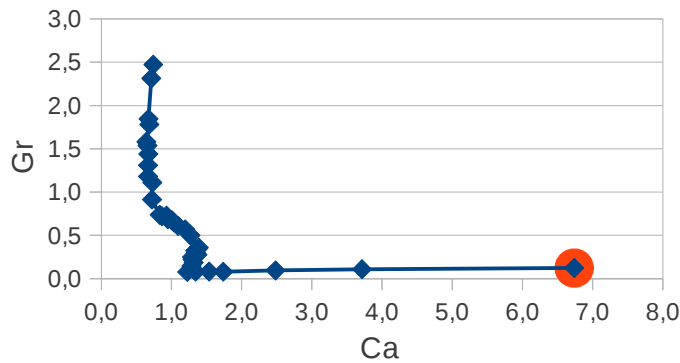


Figura 5.6: **Riserva media** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

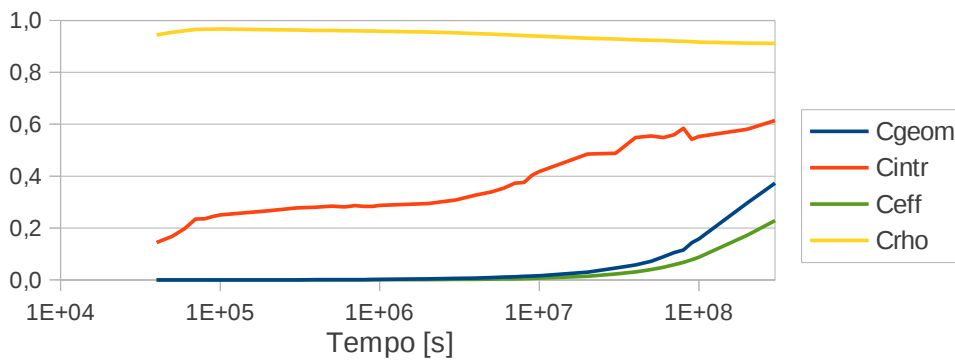


Figura 5.7: **Riserva media** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

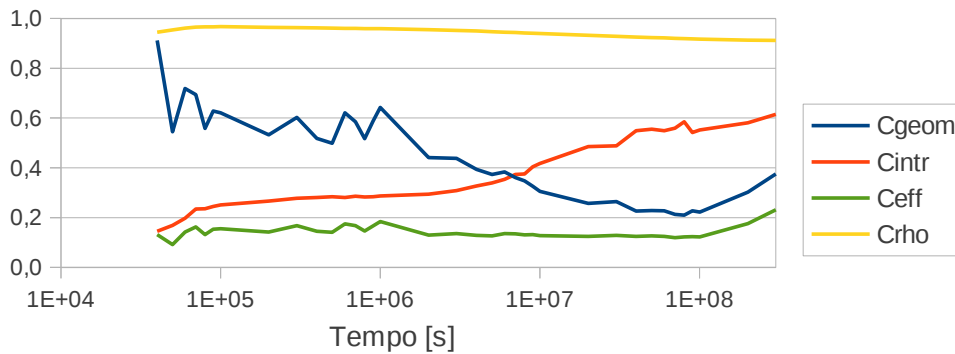


Figura 5.8: **Riserva media** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

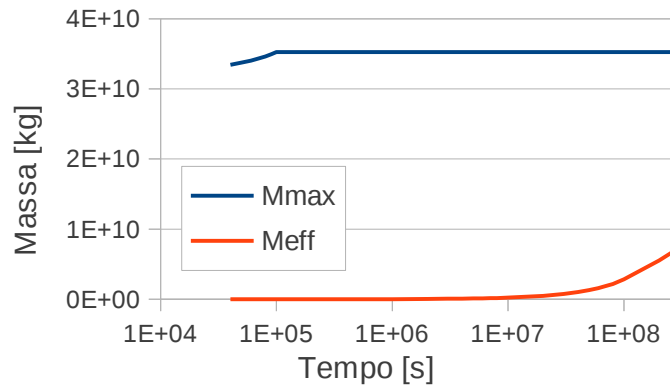


Figura 5.9: **Riserva media** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

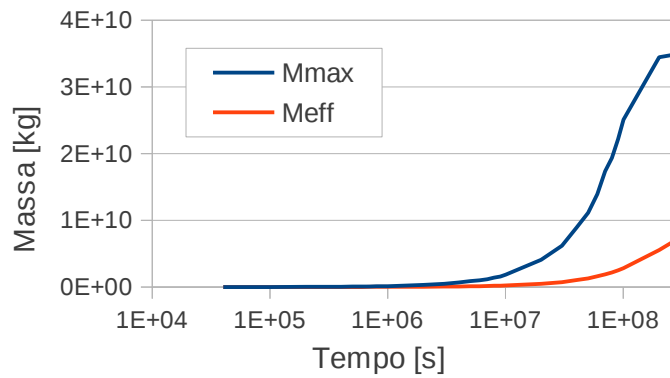


Figura 5.10: **Riserva media** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

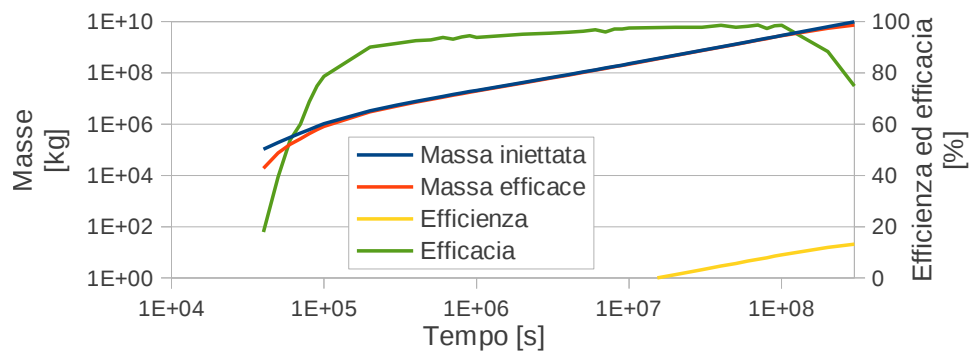


Figura 5.11: **Riserva media** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

Tabella 5.5: **Riserva calda** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	4000
Pressione di riferimento [bar]	155
Pressione di iniezione [bar]	160
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	7.66×10^7
Tempo finale di simulazione [s]	3.00×10^8
Numero nodi griglia	1818
Numeri triangoli griglia	3192
Numero passi temporali	5220
Numero di back-stepping	3
Numero fallimenti solutore lineare	81
Numero iterazioni non lineari	22856
Numero di iterazioni lineari	2357222
Media iterazioni nl per passo temporale	4.38
Media iterazioni lin per iterazione nl	103.13
Media iterazioni lin per passo temporale	451.58
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	1×10^6
Passo temporale medio [s]	5.75×10^4
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1374
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	1302

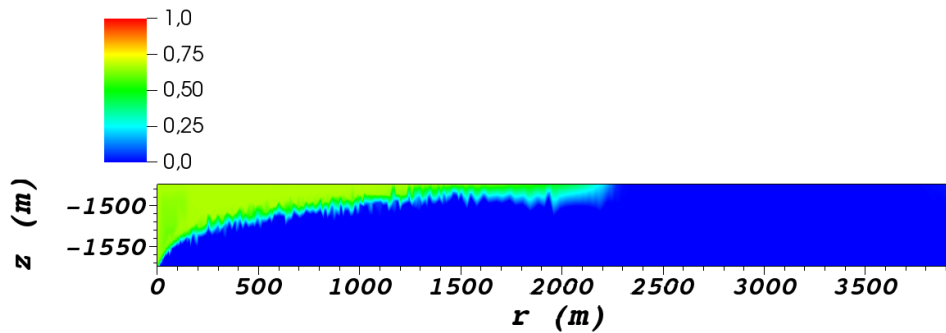


Figura 5.12: **Riserva calda** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

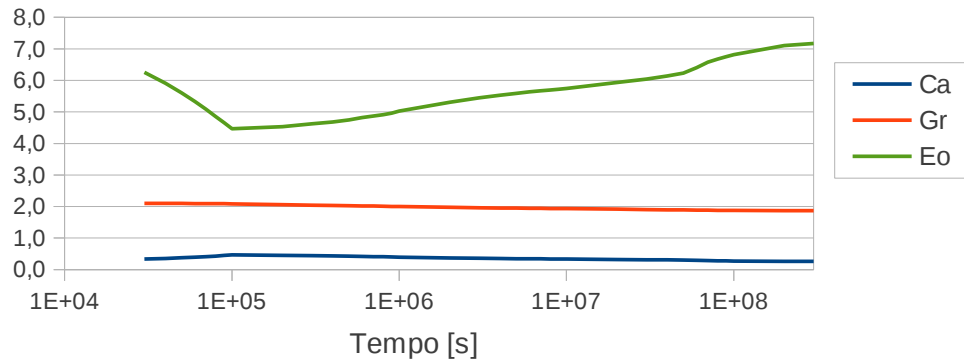


Figura 5.13: **Riserva calda** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

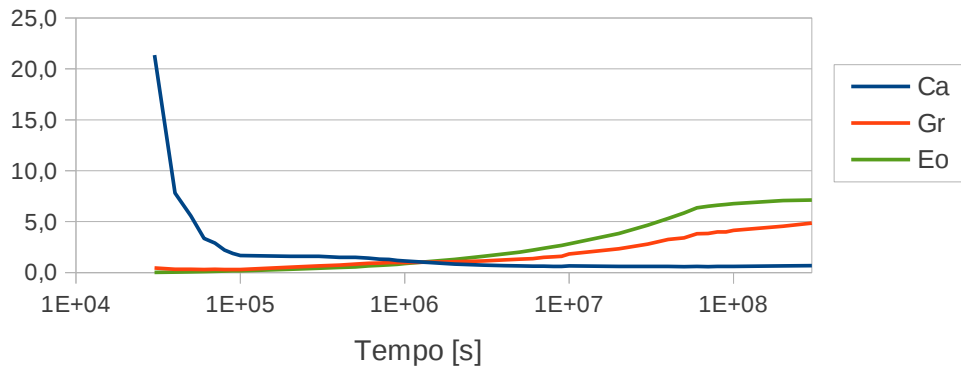


Figura 5.14: **Riserva calda** - Analisi dimensionale basata sul processo.

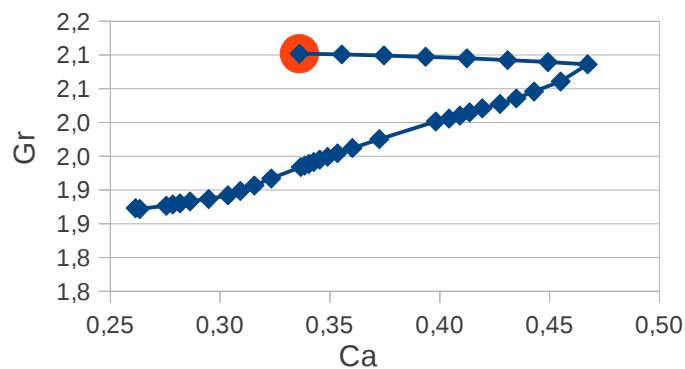


Figura 5.15: **Riserva calda** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

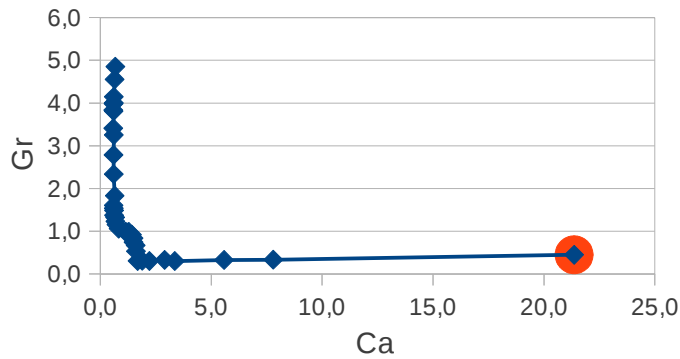


Figura 5.16: **Riserva calda** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

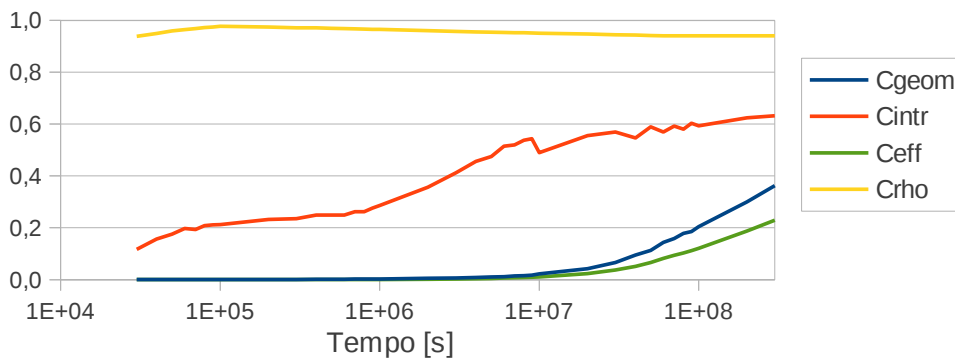


Figura 5.17: **Riserva calda** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

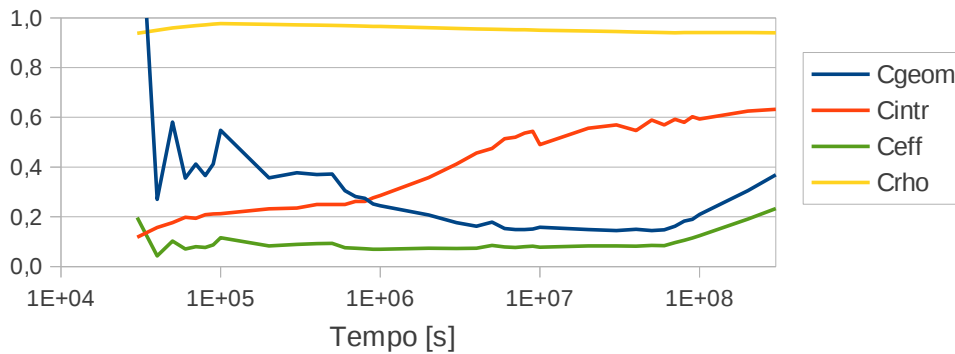


Figura 5.18: **Riserva calda** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

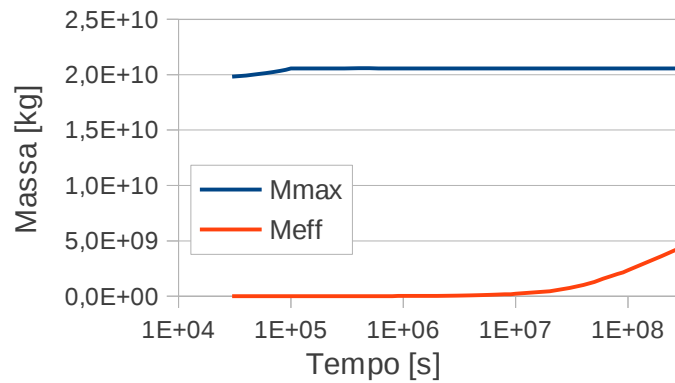


Figura 5.19: **Riserva calda** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

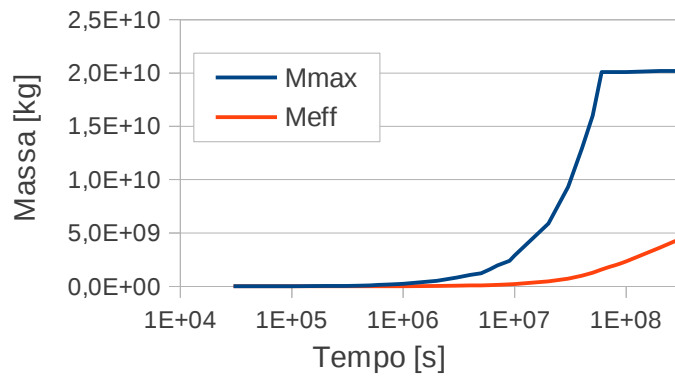


Figura 5.20: **Riserva calda** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

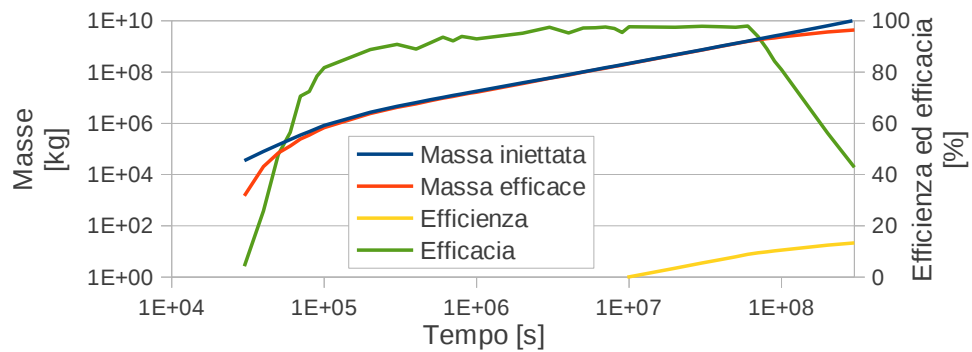


Figura 5.21: **Riserva calda** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

Tabella 5.6: **Riserva fredda** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	3000
Pressione di riferimento [bar]	155
Pressione di iniezione [bar]	191
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	4.21×10^8
Tempo finale di simulazione [s]	1.00×10^9
Numero nodi griglia	1655
Numeri triangoli griglia	2929
Numero passi temporali	6175
Numero di back-stepping	2
Numero fallimenti solutore lineare	168
Numero iterazioni non lineari	28908
Numero di iterazioni lineari	2831027
Media iterazioni nl per passo temporale	4.68
Media iterazioni lin per iterazione nl	97.93
Media iterazioni lin per passo temporale	458.47
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	1×10^6
Passo temporale medio [s]	1.62×10^5
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1486
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	1403

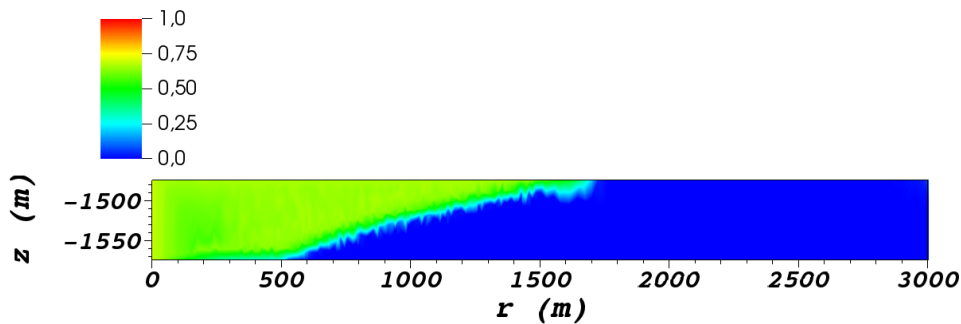


Figura 5.22: **Riserva fredda** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

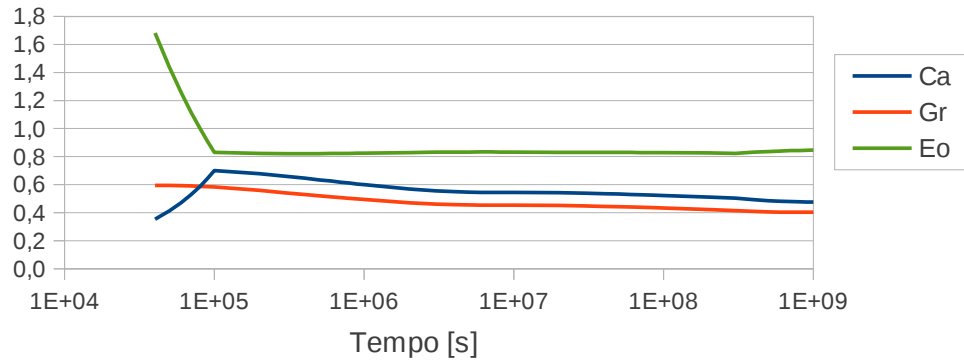


Figura 5.23: **Riserva fredda** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

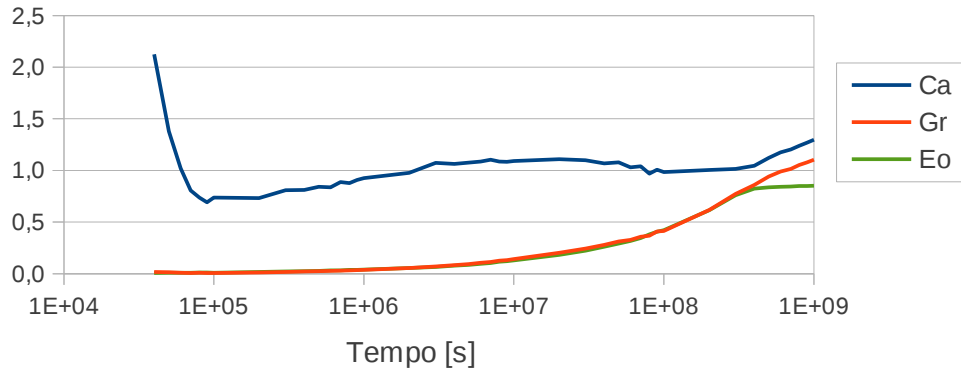


Figura 5.24: **Riserva fredda** - Analisi dimensionale basata sul processo.

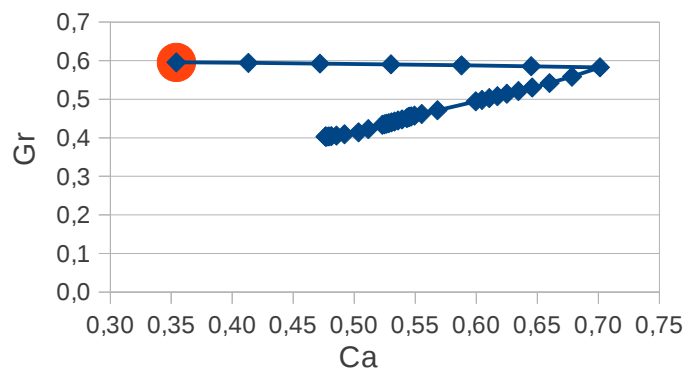


Figura 5.25: **Riserva fredda** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

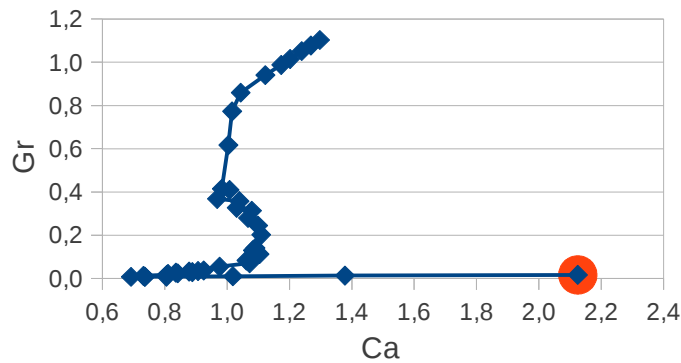


Figura 5.26: **Riserva fredda** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

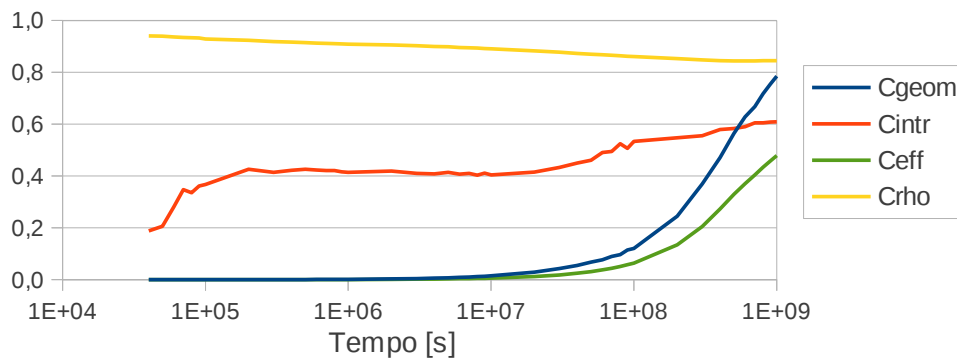


Figura 5.27: **Riserva fredda** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

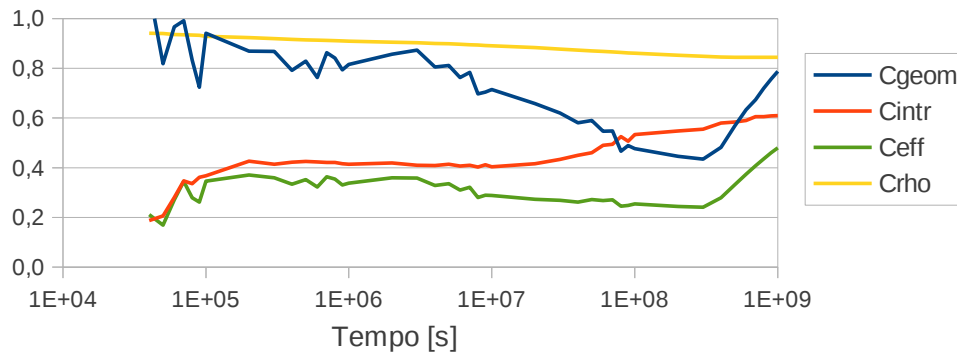


Figura 5.28: **Riserva fredda** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

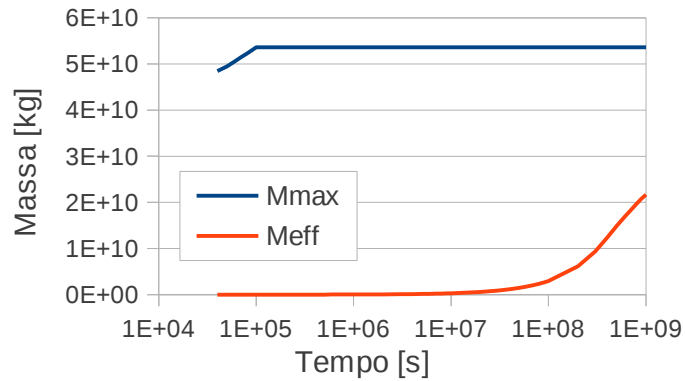


Figura 5.29: **Riserva fredda** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

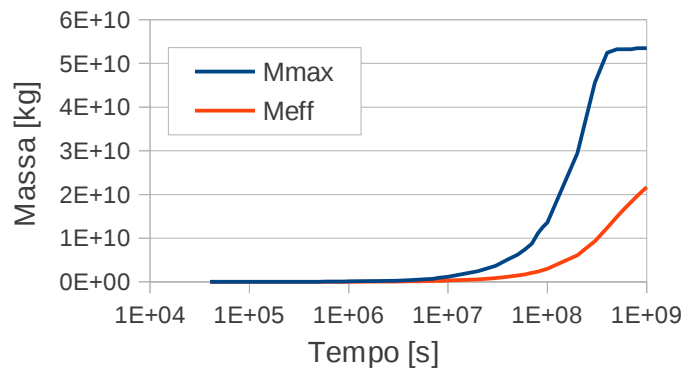


Figura 5.30: **Riserva fredda** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

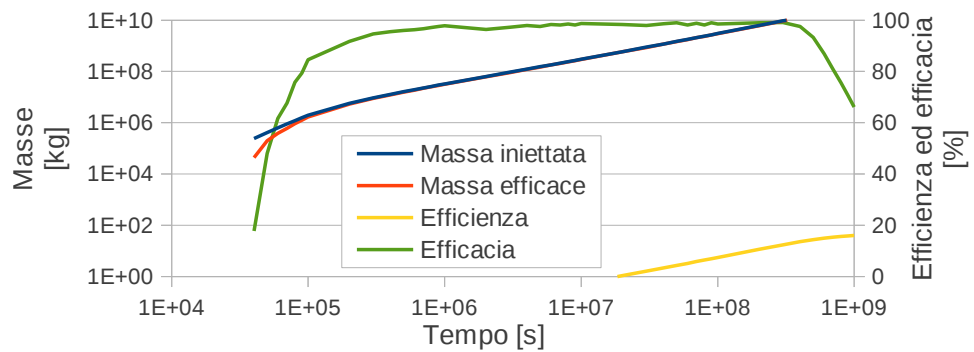


Figura 5.31: **Riserva fredda** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

Tabella 5.7: **Riserva superficiale** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	6000
Pressione di riferimento [bar]	43
Pressione di iniezione [bar]	71
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	6.69×10^7
Tempo finale di simulazione [s]	3.00×10^8
Numero nodi griglia	2119
Numeri triangoli griglia	3681
Numero passi temporali	6163
Numero di back-stepping	20
Numero fallimenti solutore lineare	0
Numero iterazioni non lineari	31782
Numero di iterazioni lineari	1917958
Media iterazioni nl per passo temporale	5.16
Media iterazioni lin per iterazione nl	60.35
Media iterazioni lin per passo temporale	311.21
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	6.71×10^5
Passo temporale medio [s]	4.89×10^4
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1323
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	1217

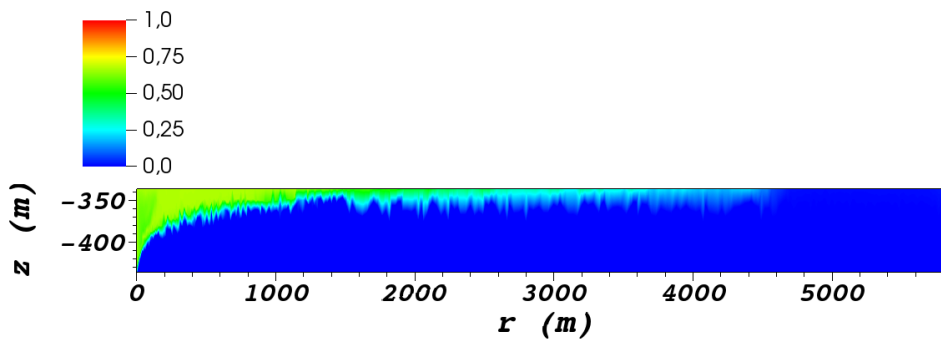


Figura 5.32: **Riserva superficiale** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

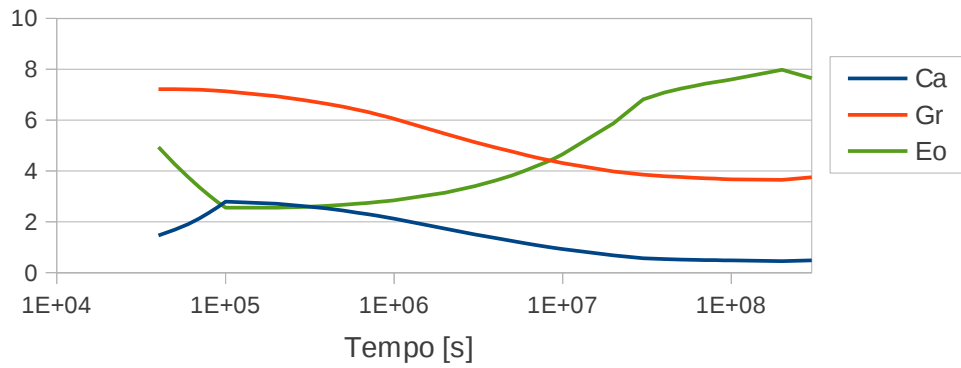


Figura 5.33: **Riserva superficiale** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

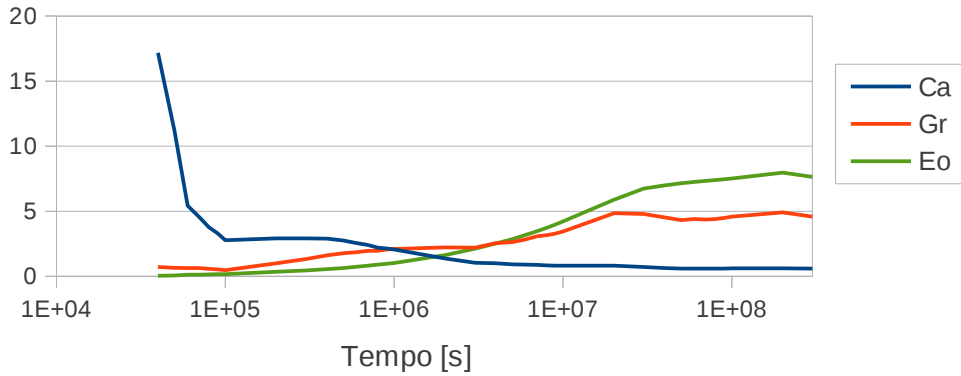


Figura 5.34: **Riserva superficiale** - Analisi dimensionale basata sul processo.

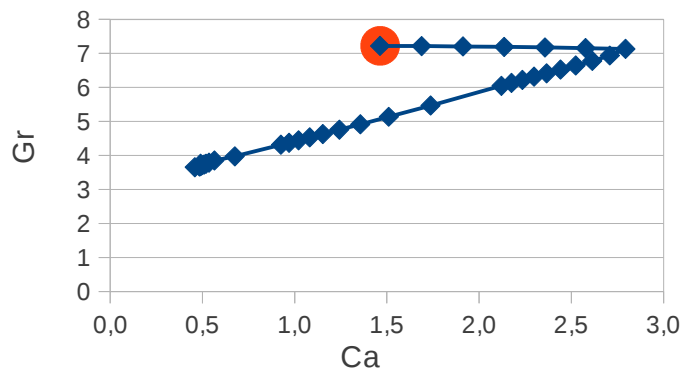


Figura 5.35: **Riserva superficiale** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

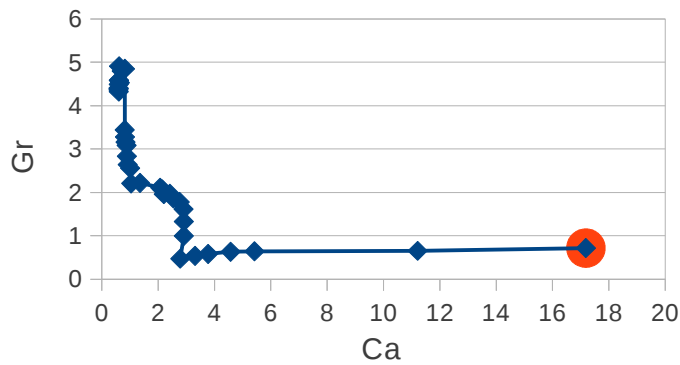


Figura 5.36: **Riserva superficiale** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

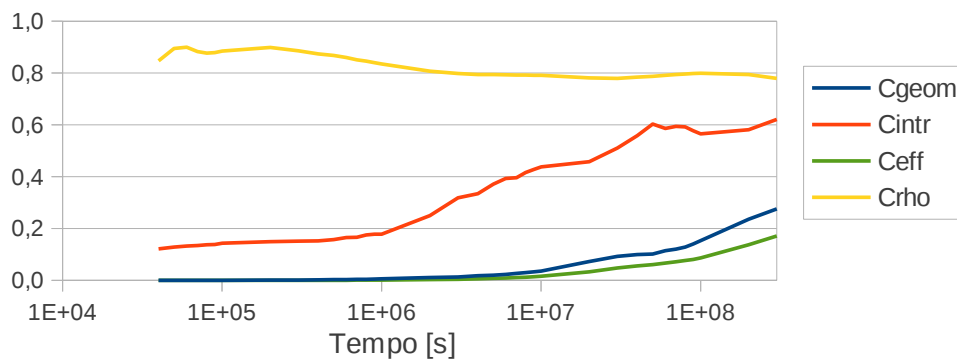


Figura 5.37: **Riserva superficiale** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

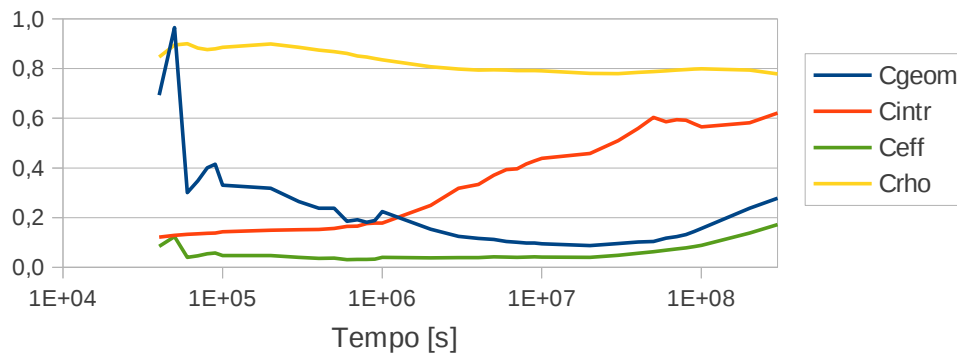


Figura 5.38: **Riserva superficiale** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

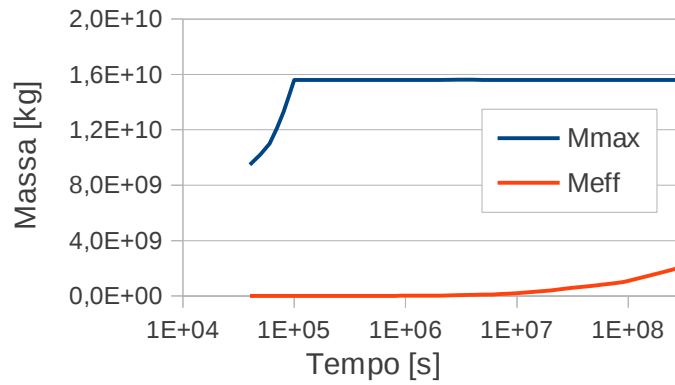


Figura 5.39: **Riserva superficiale** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

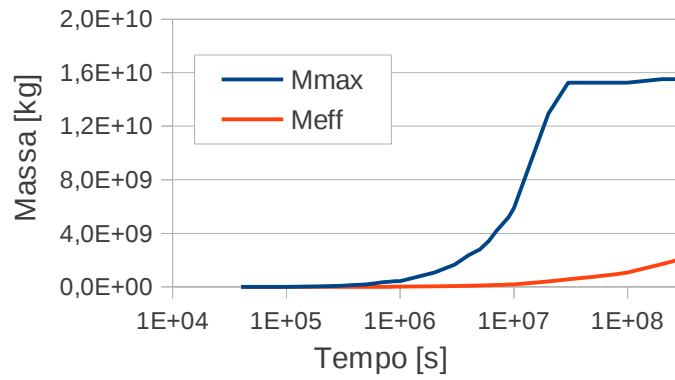


Figura 5.40: **Riserva superficiale** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

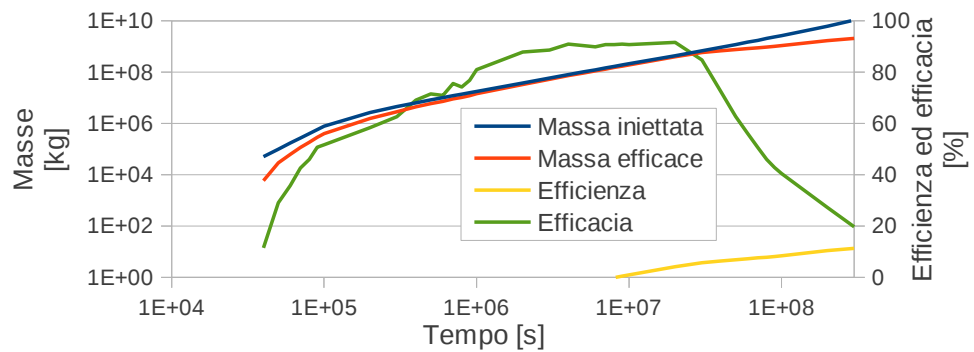


Figura 5.41: **Riserva superficiale** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

Tabella 5.8: **Riserva profonda** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	3000
Pressione di riferimento [bar]	348
Pressione di iniezione [bar]	359
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	3.35×10^8
Tempo finale di simulazione [s]	1×10^9
Numero nodi griglia	1648
Numeri triangoli griglia	2913
Numero passi temporali	5880
Numero di back-stepping	1
Numero fallimenti solutore lineare	927
Numero iterazioni non lineari	24151
Numero di iterazioni lineari	3291101
Media iterazioni nl per passo temporale	4.11
Media iterazioni lin per iterazione nl	136.27
Media iterazioni lin per passo temporale	559.71
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	1×10^6
Passo temporale medio [s]	1.70×10^5
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1672
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	1602

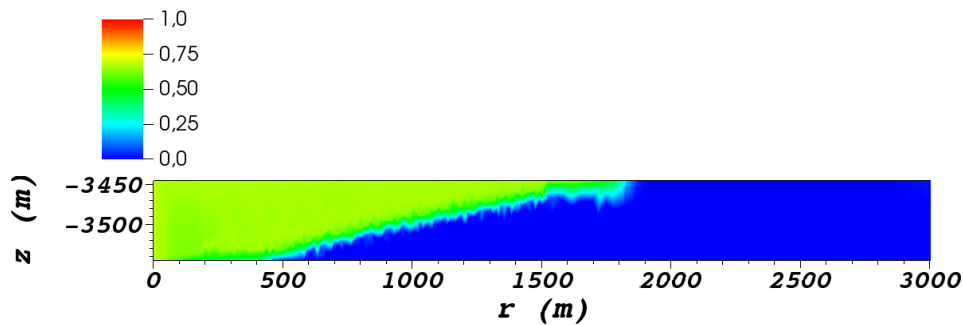


Figura 5.42: **Riserva profonda** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

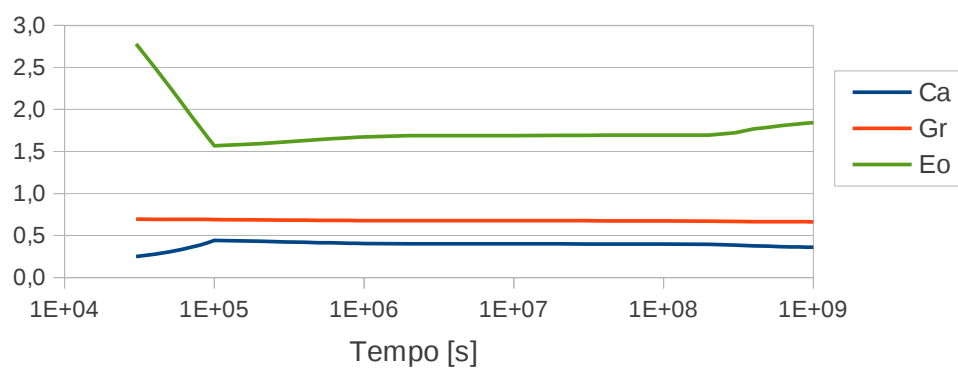


Figura 5.43: **Riserva profonda** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

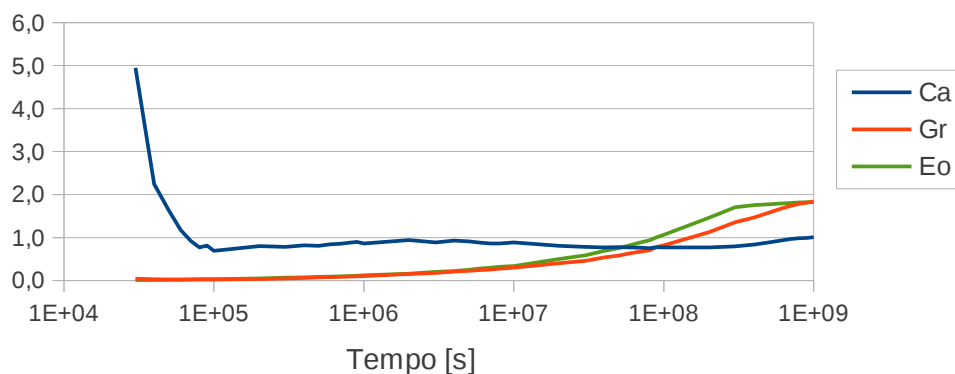


Figura 5.44: **Riserva profonda** - Analisi dimensionale basata sul processo.

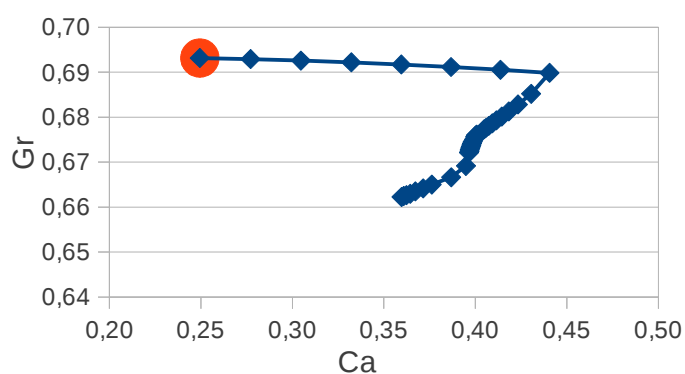


Figura 5.45: **Riserva profonda** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

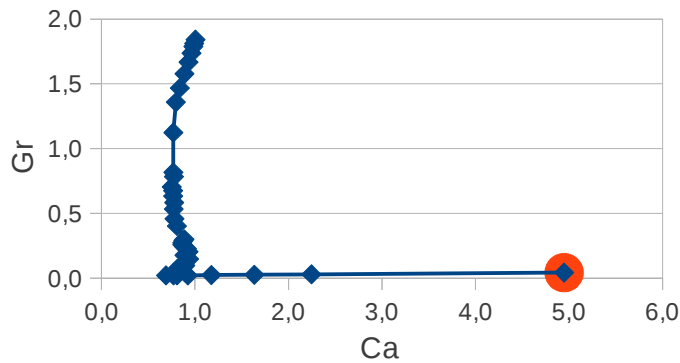


Figura 5.46: **Riserva profonda** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

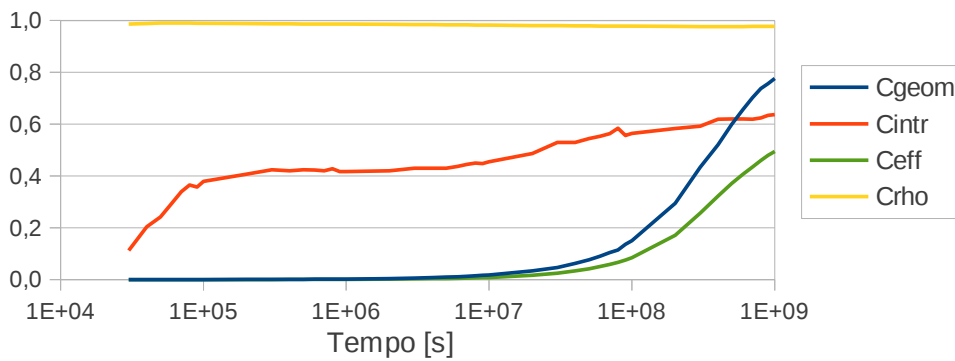


Figura 5.47: **Riserva profonda** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

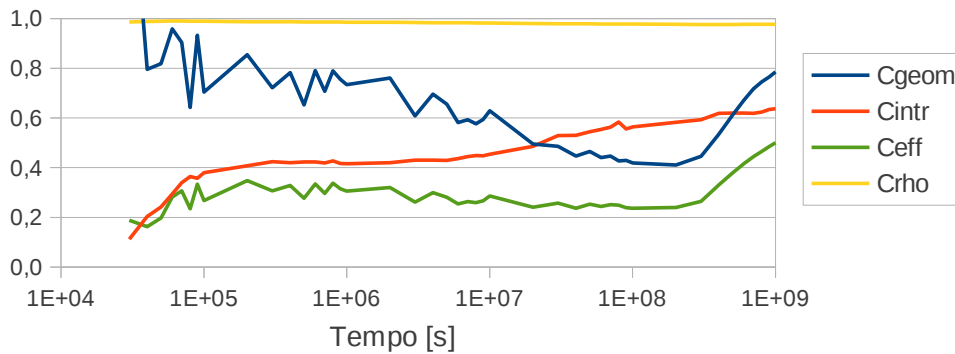


Figura 5.48: **Riserva profonda** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

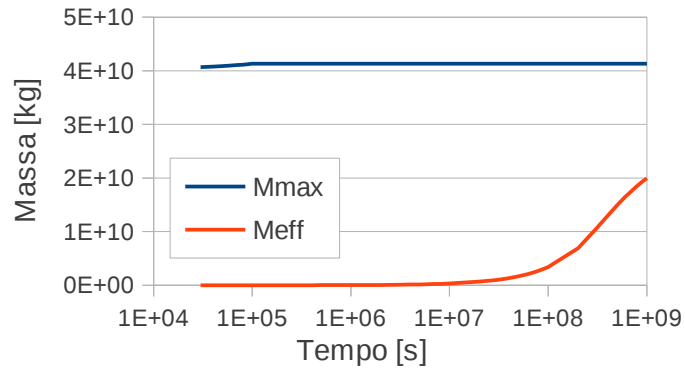


Figura 5.49: **Riserva profonda** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

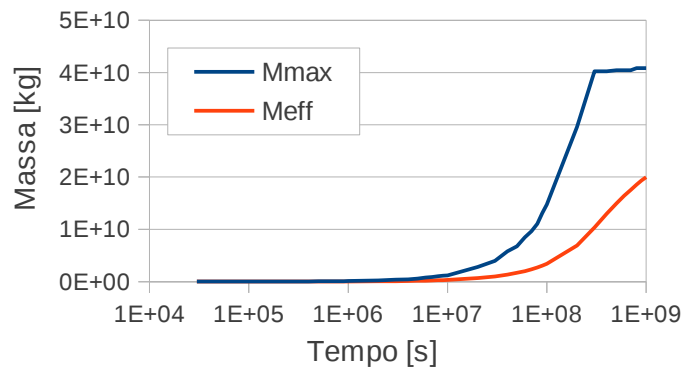


Figura 5.50: **Riserva profonda** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

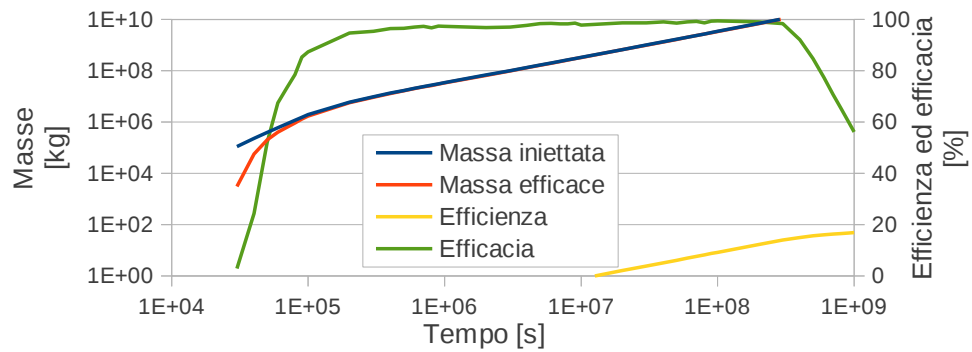


Figura 5.51: **Riserva profonda** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

Tabella 5.9: **Riserva ad alta permeabilità** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	6000
Pressione di riferimento [bar]	155
Pressione di iniezione [bar]	163
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	1.37×10^8
Tempo finale di simulazione [s]	3.00×10^8
Numero nodi griglia	2217
Numeri triangoli griglia	3867
Numero passi temporali	5131
Numero di back-stepping	0
Numero fallimenti solutore lineare	665
Numero iterazioni non lineari	21621
Numero di iterazioni lineari	2462221
Media iterazioni nl per passo temporale	4.21
Media iterazioni lin per iterazione nl	113.88
Media iterazioni lin per passo temporale	479.87
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	1×10^6
Passo temporale medio [s]	5.85×10^4
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1574
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	1501

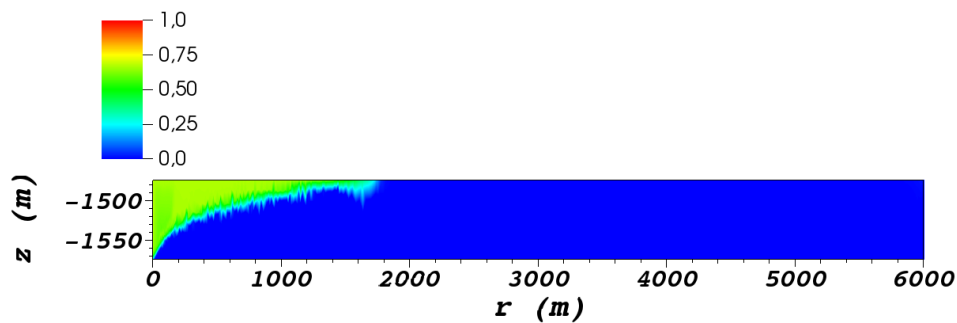


Figura 5.52: **Riserva ad alta permeabilità** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

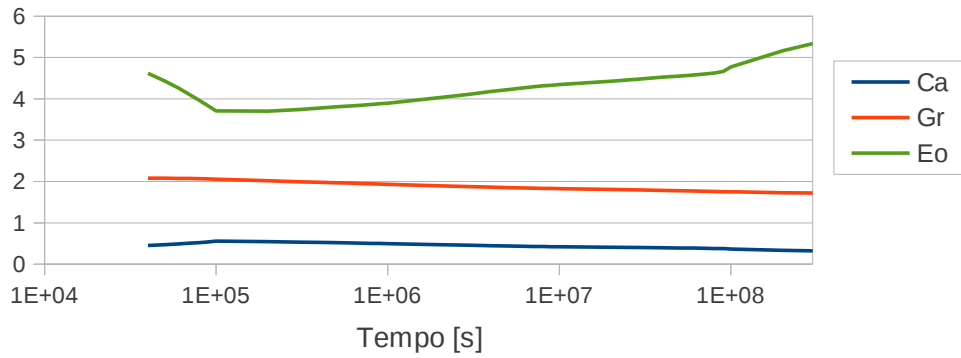


Figura 5.53: **Riserva ad alta permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

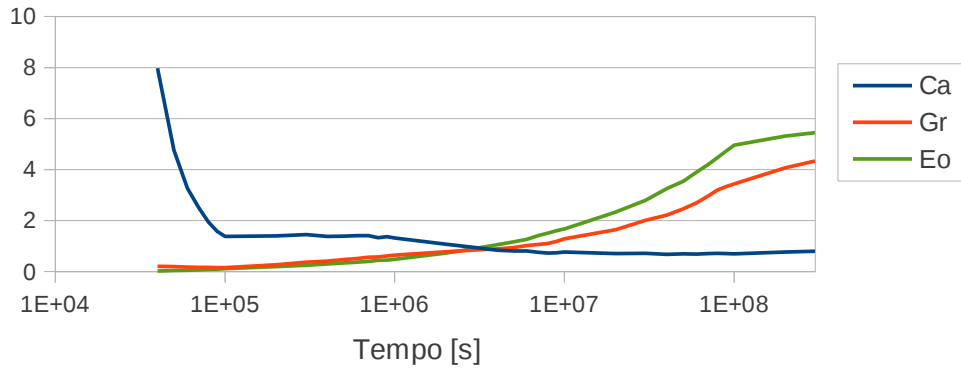


Figura 5.54: **Riserva ad alta permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul processo.

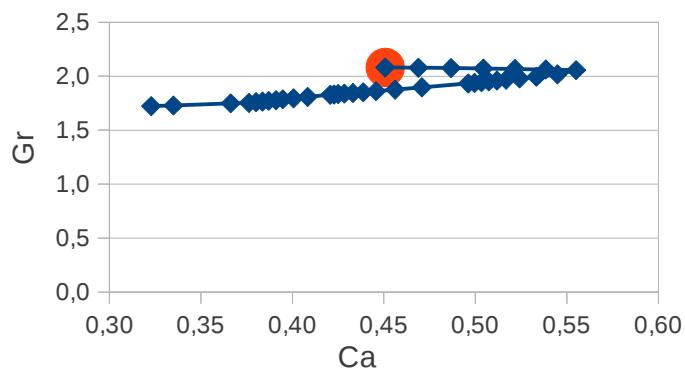


Figura 5.55: **Riserva ad alta permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

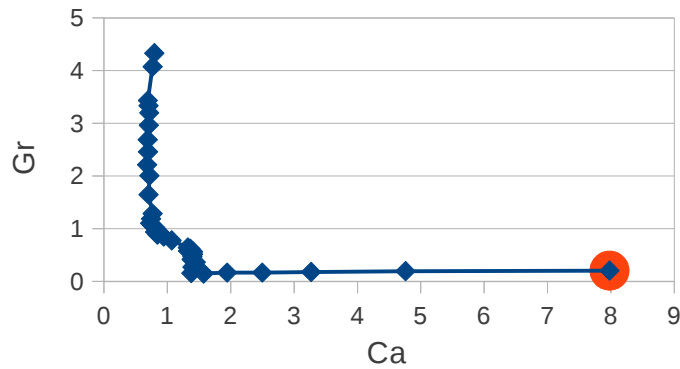


Figura 5.56: **Riserva ad alta permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

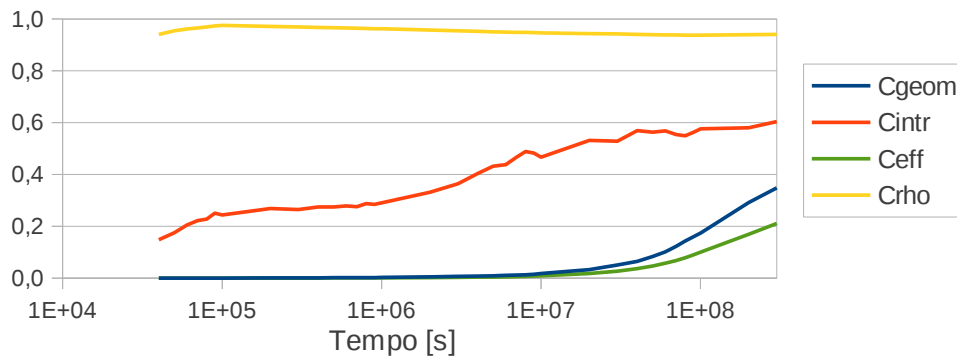


Figura 5.57: **Riserva ad alta permeabilità** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

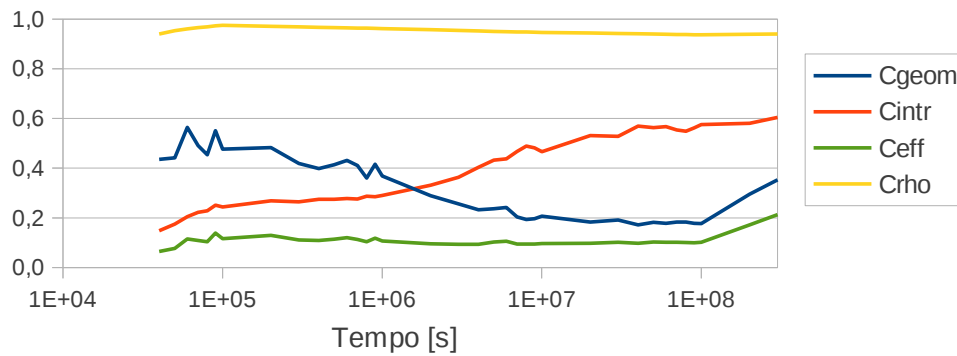


Figura 5.58: **Riserva ad alta permeabilità** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

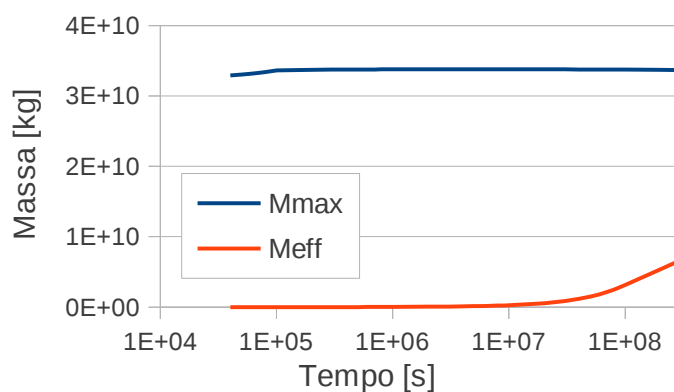


Figura 5.59: **Riserva ad alta permeabilità** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

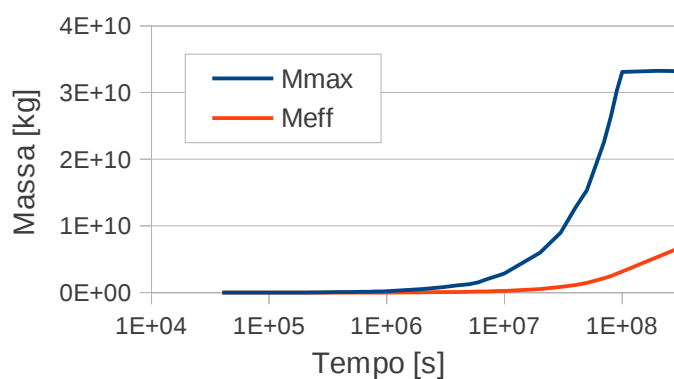


Figura 5.60: **Riserva ad alta permeabilità** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

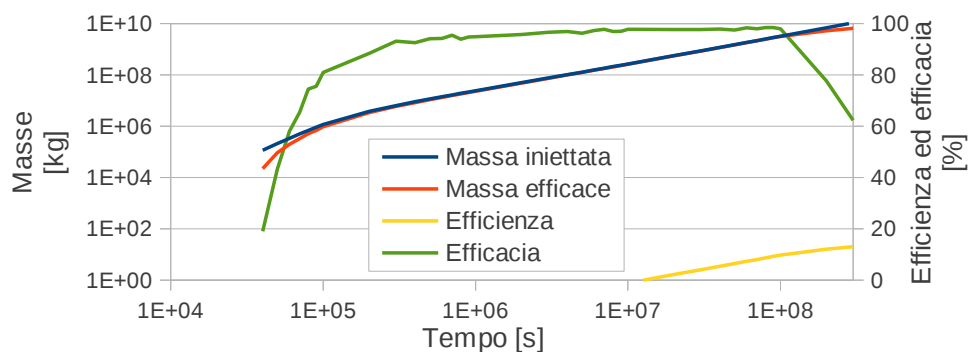


Figura 5.61: **Riserva ad alta permeabilità** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

Tabella 5.10: **Riserva a bassa permeabilità** - Informazioni generali sulla simulazione. Le abbreviazioni *lin* e *nl* stanno per “lineare” e “non lineare”, il *tempo di cpu* è la durata cronometrata del calcolo.

Estensione radiale dominio [m]	3000
Pressione di riferimento [bar]	155
Pressione di iniezione [bar]	186
Tempo per lo <i>spill-point</i> [s]	2.20×10^8
Tempo finale di simulazione [s]	1.00×10^9
Numero nodi griglia	1655
Numeri triangoli griglia	2929
Numero passi temporali	6266
Numero di back-stepping	7
Numero fallimenti solutore lineare	96
Numero iterazioni non lineari	30190
Numero di iterazioni lineari	2690176
Media iterazioni nl per passo temporale	4.82
Media iterazioni lin per iterazione nl	89.11
Media iterazioni lin per passo temporale	429.33
Passo temporale minimo [s]	1×10^{-3}
Passo temporale massimo [s]	1×10^6
Passo temporale medio [s]	1.60×10^5
Tempo di cpu per la simulazione [s]	1377
Tempo di cpu per il solutore lineare [s]	1295

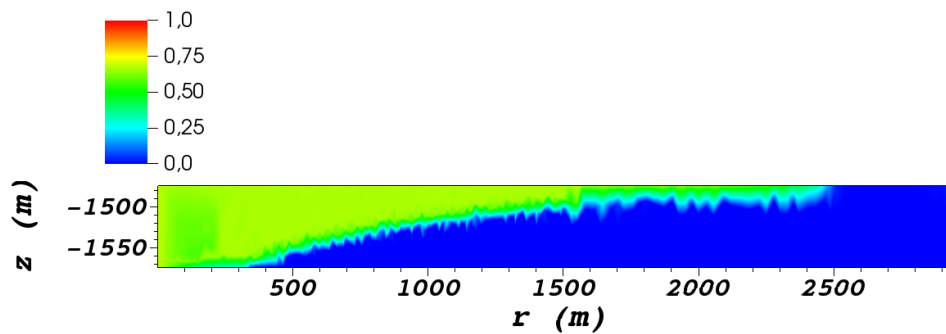


Figura 5.62: **Riserva a bassa permeabilità** - Campo di saturazione del gas al termine della simulazione. Gli assi *r* e *z* non sono in scala fra loro: *z* è stirato per favorire la visualizzazione.

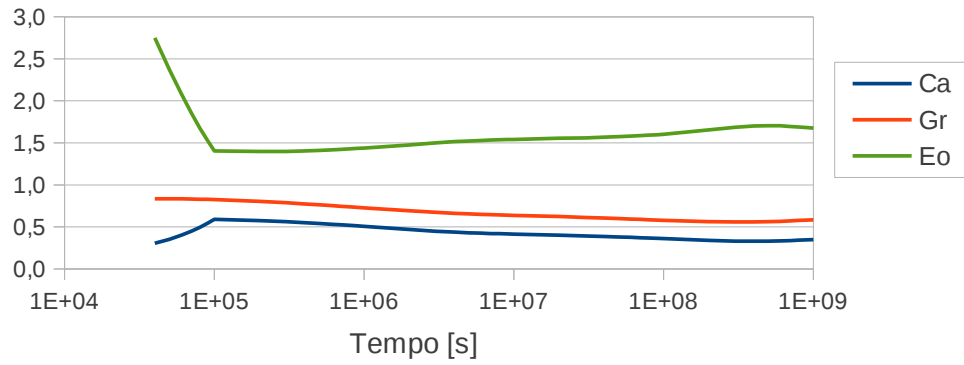


Figura 5.63: **Riserva a bassa permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul sistema.

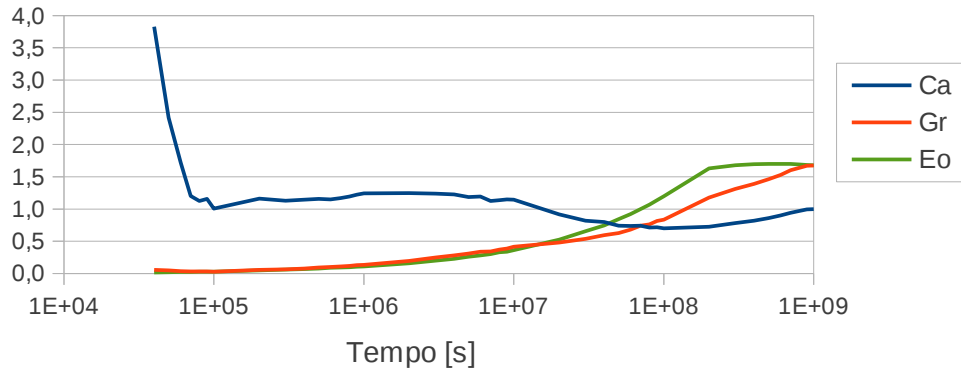


Figura 5.64: **Riserva a bassa permeabilità** - Analisi dimensionale basata sul processo.

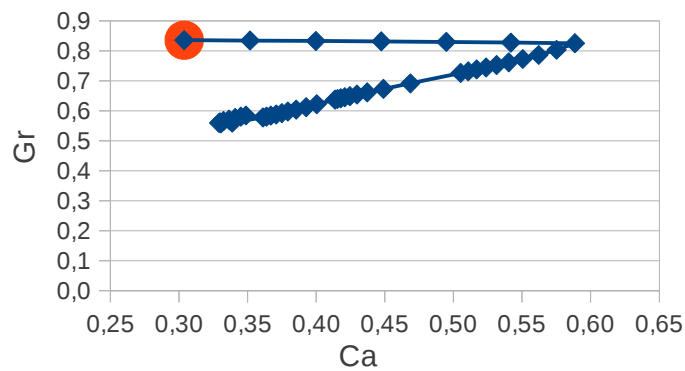


Figura 5.65: **Riserva a bassa permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul sistema, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

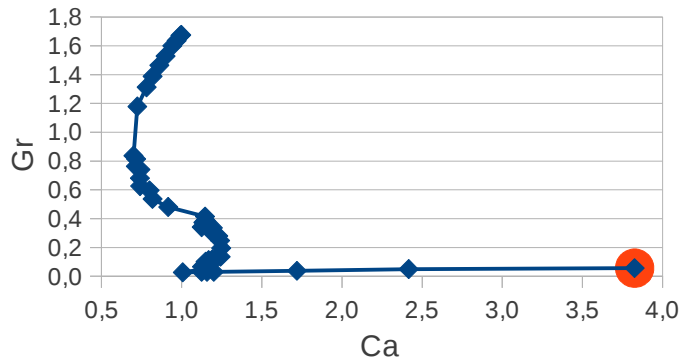


Figura 5.66: **Riserva a bassa permeabilità** - Grafico (Ca, Gr) basato sul processo, ottenuto segnando i numeri Ca e Gr ai tempi noti in uscita dalla simulazione. Il pallino rosso indica il tempo zero.

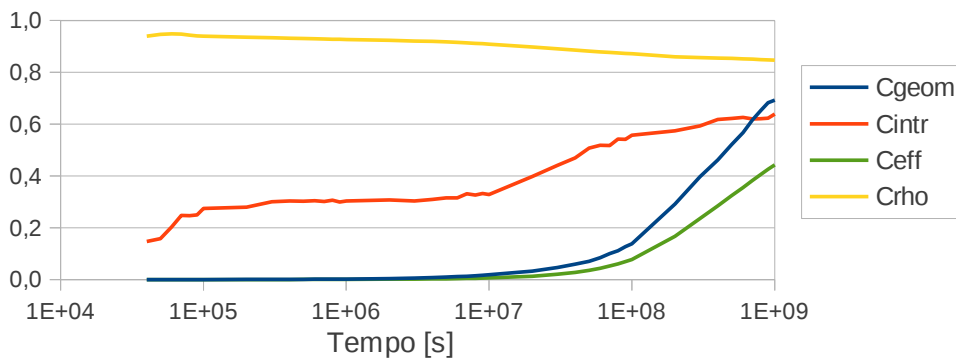


Figura 5.67: **Riserva a bassa permeabilità** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul sistema.

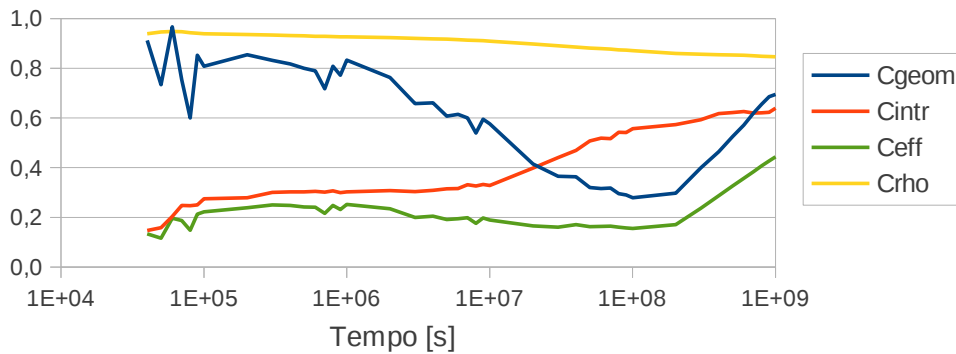


Figura 5.68: **Riserva a bassa permeabilità** - Coefficienti di stoccaggio calcolati sul processo.

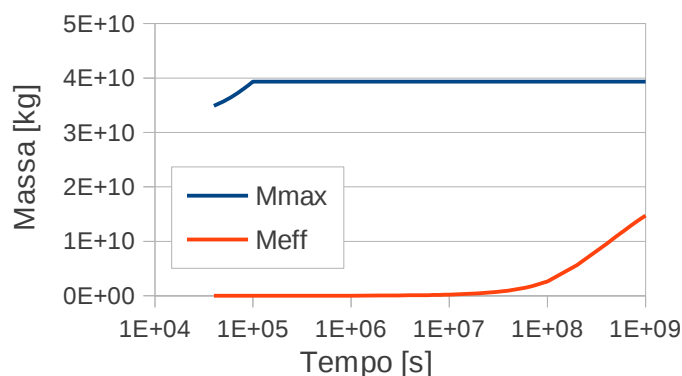


Figura 5.69: **Riserva a bassa permeabilità** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul sistema).

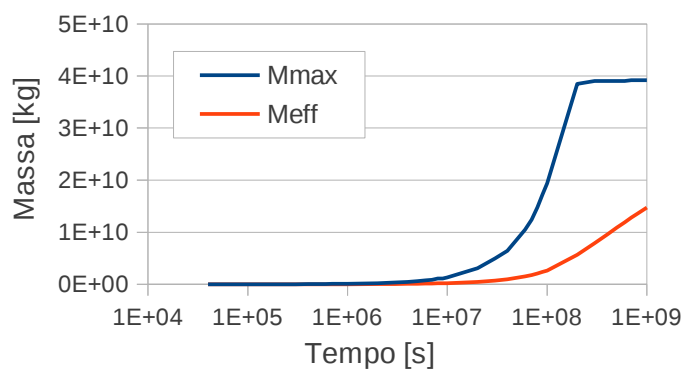


Figura 5.70: **Riserva a bassa permeabilità** - Capacità di stoccaggio dell'acquifero (con capacità di riferimento M_{max} calcolata sul processo).

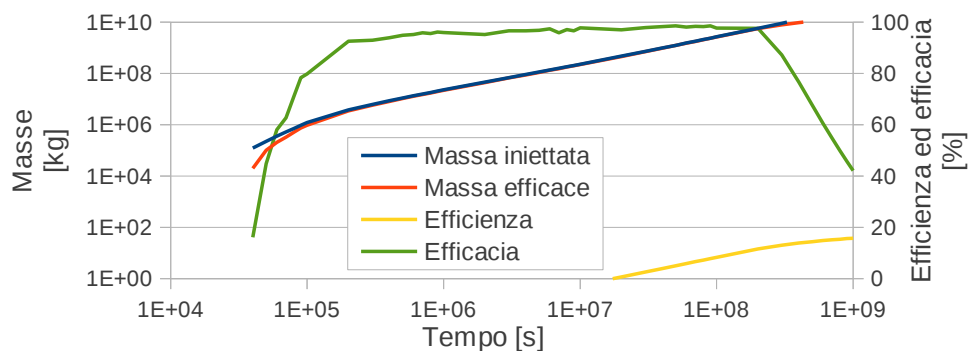


Figura 5.71: **Riserva a bassa permeabilità** - Massa efficace immagazzinata, efficienza ed efficacia di stoccaggio.

5.5 Confronto e interpretazione dei risultati

Dopo aver presentato i risultati delle simulazioni cerchiamo di confrontarli fra loro e di interpretarli, con lo scopo ovviamente di trarre delle indicazioni generali sul processo di confinamento della CO₂.

Numeri di capillarità e di gravità

Le curve (Ca, Gr) sono ottenute segnando i numeri di capillarità e di gravità ai tempi noti in uscita dalla simulazione, per cui sintetizzano in termini adimensionali l'evoluzione nel tempo dei singoli sistemi. Di conseguenza una loro corretta interpretazione permette una certa comprensione della fisica del sistema.

Nelle Figure 5.72 e 5.73 riportiamo le curve (Ca, Gr) di sistema e di processo per tutti i casi di studio. Le curve sono tracciate fino al raggiungimento dello spill-point,²¹ e i triangoli rossi indicano l'inizio della simulazione. Si individuano chiaramente due tratti per ogni curva:

1. il primo (orizzontale in entrambi i grafici) corrisponde alla fase di transitorio, in cui la pressione di iniezione sui nodi di Dirichlet passa da zero al valore di regime;
2. il secondo (obliquo nel grafico di sistema, verticale in quello di processo) corrisponde alla fase di regime, in cui la pressione di iniezione rimane costante e pari al suo valore nominale.

Poiché la fase di transitorio è molto limitata nel tempo (circa 1 giorno nelle nostre simulazioni) può essere del tutto trascurata nella valutazione complessiva del processo di stoccaggio. Concentrandosi sulla fase di regime si può dire che:

1. Il numero di capillarità diminuisce nel tempo se calcolato sul sistema, mentre rimane circa costante (rispetto alle variazioni nella fase di transitorio) se calcolato sul processo. Ciò è dovuto alla definizione delle grandezze caratteristiche di sistema e di processo: p_r è decrescente sul sistema e crescente sul processo, μ_g è crescente sul sistema e decrescente sul processo, L_r è costante sul sistema e fortemente crescente

²¹Confronta con le curve (Ca, Gr) nel paragrafo precedente, tracciate complete fino al termine della simulazione.

sul processo, U_r è costante sul sistema e decrescente sul processo, k è costante. Ne segue che il numero di capillarità:

$$\text{Ca} = \frac{p_r k}{\mu_g U_r L_r}$$

diminuisce sotto l'influenza di p_r e μ_g se calcolato sul sistema, mentre rimane circa costante se calcolato sul processo perché la forte variazione di L_r bilancia le variazioni di p_r , μ_g , U_r .²²

In apparenza a regime il numero di capillarità di processo si attesta per tutti i casi circa sullo stesso valore. Si tratta però solo di un problema di visualizzazione, dovuto al fatto che durante il transitorio il numero Ca era molto diminuito. Per sincerarsene si confrontino i valori: fra un caso e l'altro il Ca di processo varia anche di 2 volte.

2. Il numero di gravità diminuisce nel tempo se calcolato sul sistema, mentre aumenta se calcolato sul processo. Ancora una volta ciò è dovuto alla definizione delle grandezze caratteristiche: $(\rho_l - \rho_g)$ è decrescente sul sistema e crescente sul processo, μ_g è crescente sul sistema e decrescente sul processo, U_r è costante sul sistema e decrescente sul processo, k è costante. Ne segue che il numero di gravità:

$$\text{Gr} = \frac{(\rho_l - \rho_g) k g}{\mu_g U_r}$$

diminuisce sotto l'influenza di μ_g e ρ_g se calcolato sul sistema, mentre aumenta sotto l'influenza di μ_g , ρ_g , U_r se calcolato sul processo (ricordiamo che ρ_l è costante per ipotesi).

²²In generale si può scrivere U con due approcci (il primo globale basato sulla definizione di portata massica, il secondo locale basato sulla legge di Darcy):

$$U \propto \frac{\dot{m}}{A\rho}; \quad U \propto \frac{k}{\mu} \Delta p$$

A regime il termine geometrico A tende a far diminuire U e quindi a far aumentare Ca, mentre i termini piezometrici Δp , ρ , μ tendono a far aumentare U e a far diminuire Ca (stiamo parlando di calcoli basati sul processo). L'effetto complessivo è avere un numero di capillarità circa costante (ricordiamo che \dot{m} è idealmente costante a regime).

L'area A , attraverso la velocità U , agisce sul numero di capillarità allo stesso modo della lunghezza caratteristica L_r (entrambi tengono conto della geometria del sistema). La velocità U però diminuisce più lentamente di quanto aumenti L_r : in U il termine geometrico è smorzato dai termini piezometrici, mentre in L_r il termine geometrico è puro.

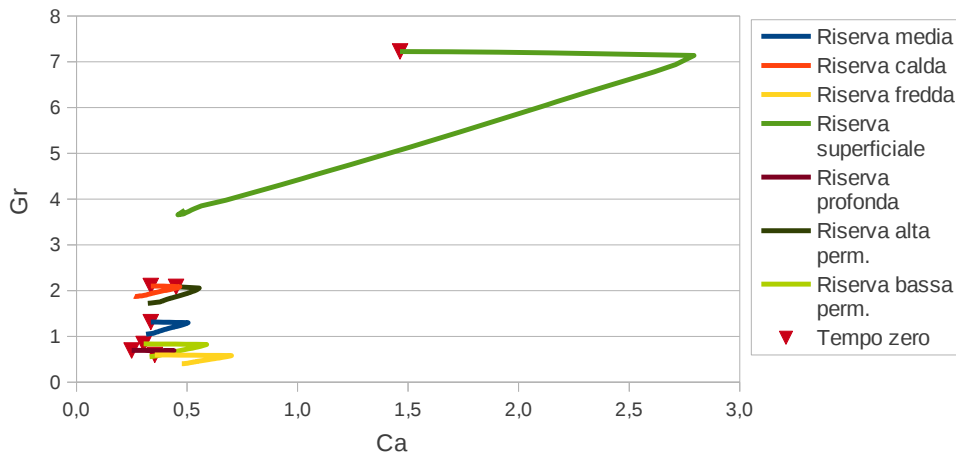


Figura 5.72: Curve (Ca, Gr) basate sul sistema per i sette casi di studio. Le curve sono tracciate fino al raggiungimento dello spill-point, il triangolo rosso indica il tempo zero.

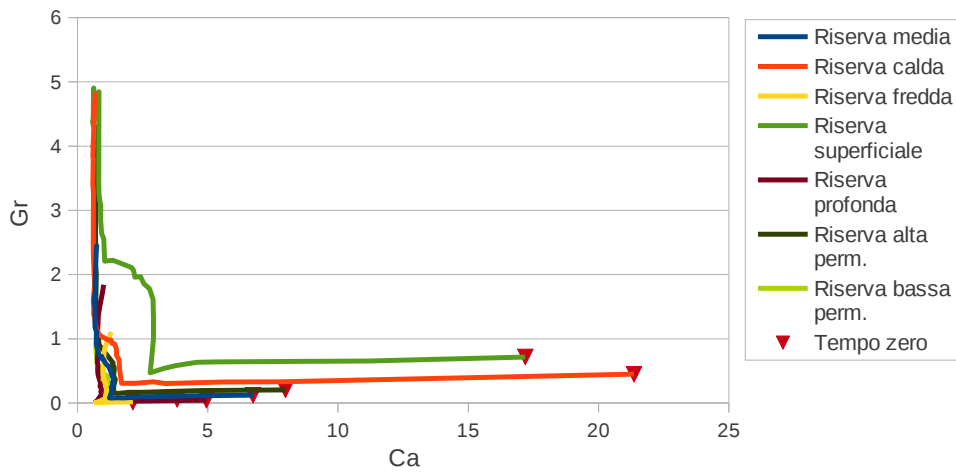


Figura 5.73: Curve (Ca, Gr) basate sul processo per i sette casi di studio. Le curve sono tracciate fino al raggiungimento dello spill-point, il triangolo rosso indica il tempo zero.

Il fatto che il numero di capillarità di processo rimanga circa costante a regime è di grandissimo interesse: indica che le grandezze caratteristiche sottostanti si compensano fra loro (secondo i meccanismi visti sopra) e quindi che individuano un invariante di sistema. Ciò significa che le grandezze calcolate sul processo — capaci di individuare un invariante di sistema — colgono meglio la fisica del problema e caratterizzano in modo più pieno i casi di studio.²³ Per questo motivo nel seguito faremo sempre riferimento ad esse.

Il numero di gravità non ha alcun meccanismo compensativo analogo a quello del numero di capillarità, per cui a regime Gr cresce nel tempo.²⁴ Si può ipotizzare addirittura l'esistenza di un meccanismo di retroazione positiva, per cui un Gr alto — sintomo di una forte spinta archimedeica dovuta alla differenza di densità fra liquido e gas — favorisce la segregazione per gravità della CO_2 , che si sposta verso l'alto in zone a minore pressione e quindi con una maggiore $(\rho_l - \rho_g)$ all'equilibrio, che aumenta ulteriormente il Gr e accelera il processo.

Ma allora come interpretare i numeri Ca e Gr ? Vale quanto detto nei paragrafi 2.4 e 2.5: i numeri di capillarità e di gravità misurano il peso relativo delle forze dominanti nel sistema (forze viscosive, forze capillari, forze gravitazionali).

Dalle equazioni adimensionali del moto in formulazione frazionata (2.19) sappiamo che il problema fluidodinamico viene completamente definito dai numeri Ca e Gr e dai parametri A , B e C , unitamente alla permeabilità relativa del gas e alle funzioni di flusso frazionato. Ne segue che i numeri di capillarità e di gravità danno una caratterizzazione solo parziale del problema idrologico.²⁵ Bisogna capire se tale caratterizzazione parziale è significativa ai fini della stima della capacità di confinamento, come i ragionamenti teorici del paragrafo 2.5 lasciano supporre.

Lasciamo in sospenso la questione, per riprenderla durante la valutazione della capacità di stoccaggio dei sette casi di studio.

²³Probabilmente tale capacità è legata alla scala su cui le grandezze caratteristiche sono definite: nel caso delle grandezze di processo è variabile nel tempo e “segue” l'evoluzione del processo di interesse (cfr. Kopp, Class e Helmig, 2009a, p. 274).

²⁴Abbiamo detto di far riferimento alle grandezze di processo.

²⁵Mancano del tutto gli aspetti legati alla mobilità di liquido e gas, cioè all'interazione dei due fluidi fra loro e col mezzo poroso.

Tabella 5.11: Grandezze di interesse per l'inquadrimento idrologico, cinematico, dinamico dei casi di studio. Le grandezze sono calcolate sul processo e date al tempo di raggiungimento dello spill-point; le riserve sono ordinate per numero di gravità crescente.

	Ca	Gr	Tempo per lo spill-point [s]	Densità massima [kg/m ³]
Riserva fredda	1.06	0.88	4.21×10^8	8.54×10^2
Riserva a bassa perm.	0.74	1.21	2.20×10^8	6.26×10^2
Riserva profonda	0.81	1.40	3.35×10^8	6.58×10^2
Riserva media	0.70	2.18	1.73×10^8	5.61×10^2
Riserva ad alta perm.	0.72	3.67	1.37×10^8	5.37×10^2
Riserva calda	0.60	3.94	7.66×10^7	3.27×10^2
Riserva superficiale	0.60	4.37	6.69×10^7	2.48×10^2

Capacità di stoccaggio

Nelle Tabelle 5.11, 5.12, 5.13 forniamo una serie di grandezze di interesse per il confronto dei casi di studio. Più precisamente:

1. In Tabella 5.11 diamo i numeri di capillarità e di gravità, il tempo impiegato dal fronte di saturazione per raggiungere lo spill-point, la densità massima della CO₂ (per il calcolo della massa di riferimento M_{\max}). Inquadrano il caso di studio dal punto di vista sia idrologico, che cinematico, che dinamico.
2. In Tabella 5.12 diamo i coefficienti di stoccaggio geometrico (C_{geom}), intrinseco (C_{intr}), efficace (C_{eff}), di densità (C_{rho}). Sono i coefficienti che permettono il passaggio dal volume e massa di riferimento al volume e massa efficaci di stoccaggio.
3. In Tabella 5.13 diamo la massa efficace, l'efficienza, l'efficacia di stoccaggio. Si tratta delle grandezze che meglio sintetizzano il comportamento della riserva ai fini del confinamento della CO₂.

Tutte le grandezze riportate nelle tabelle sono calcolate sul processo e date al tempo di raggiungimento dello spill-point. Si tratta della scelta più naturale: da un lato le grandezze di processo colgono meglio la fisica del

Tabella 5.12: Coefficienti di stoccaggio per i vari casi di studio. I coefficienti sono calcolati sul processo e dati al tempo di raggiungimento dello spill-point; le riserve sono ordinate per numero di gravità crescente.

	C_{geom}	C_{intr}	C_{eff}	C_{rho}
Riserva fredda	0.50	0.58	0.29	0.85
Riserva a bassa perm.	0.32	0.58	0.18	0.86
Riserva profonda	0.48	0.60	0.29	0.98
Riserva media	0.28	0.57	0.16	0.91
Riserva ad alta perm.	0.22	0.58	0.13	0.94
Riserva calda	0.18	0.58	0.10	0.94
Riserva superficiale	0.12	0.59	0.07	0.79

Tabella 5.13: Massa efficace, efficienza, efficacia di stoccaggio per i vari casi di studio. Le grandezze sono calcolate sul processo e date al tempo di raggiungimento dello spill-point; le riserve sono ordinate per numero di gravità crescente.

	Massa efficace [kg]	Efficienza [%]	Efficacia [%]
Riserva fredda	1.29×10^{10}	24	97
Riserva a bassa perm.	6.10×10^9	16	95
Riserva profonda	1.13×10^{10}	27	96
Riserva media	4.78×10^9	14	90
Riserva ad alta perm.	3.96×10^9	12	87
Riserva calda	1.93×10^9	9	91
Riserva superficiale	8.71×10^8	6	52

problema rispetto alle grandezze di sistema,²⁶ dall'altro il tempo di raggiungimento dello spill-point è il momento di massimo sviluppo — e quindi il più rappresentativo — della fase di regime “libera”, non influenzata dall'azione dello spill-point stesso.²⁷

Le riserve sono ordinate in tutte le tabelle per numero di gravità crescente. La scelta in questo caso è stata fatta a posteriori: dal confronto dei risultati — come si vedrà fra poco — il numero di gravità sembra avere la maggior influenza sulla capacità di stoccaggio dell'acquifero, per cui è il parametro più adatto per ordinare i casi di studio.

A questo punto facciamo una serie di considerazioni sui dati nelle tabelle, per individuare le correlazioni fra le varie grandezze e favorire la loro interpretazione fisica (compreso quella dei numeri Ca e Gr, come promesso in precedenza). Iniziamo trascurando le variazioni di permeabilità, cioè la seconda e la quinta riga di ogni tabella:

1. Al crescere di Gr si ha sia una diminuzione del tempo per lo spill-point (che indicheremo con t_{spill}) sia una diminuzione della densità massima della CO₂ (che indicheremo con $\rho_{g,max}$). Entrambe queste cose si spiegano facilmente con l'interpretazione di Gr data nel paragrafo 2.5: all'aumentare di Gr aumenta la spinta archimedeica e la segregazione per gravità; il gas perciò migra nella parte alta dell'acquifero occupando più spazio e raggiungendo prima lo spill-point (la parte alta è zona a pressione minore).

Il meccanismo è evidente se si confrontano i pennacchi di CO₂ al termine della simulazione (vedi paragrafo 5.4): per le riserve ad alto numero di gravità (la riserva calda e quella superficiale) la forma del pennacchio è molto svasata.

2. La diminuzione di t_{spill} induce una diminuzione della massa iniettata M_{iniett} (la portata iniettata a regime è circa la stessa per tutti i casi di studio), mentre la diminuzione di $\rho_{g,max}$ induce una diminuzione della massa di riferimento M_{max} (il volume teorico allo spill-point è lo stesso per tutti i casi di studio).

²⁶Vedi il paragrafo corrente 5.5 nella parte dedicata ai numeri di capillarità e di gravità.

²⁷In effetti dopo lo spill-point si ha un chiaro cambiamento nel comportamento del sistema, come facilmente osservabile nei grafici del paragrafo 5.4.

3. L'azione di Gr sulla forma del pennacchio di CO₂ si riflette direttamente sul coefficiente geometrico C_{geom} : al crescere di Gr si ha una forte diminuzione di C_{geom} , proprio come ci aspettavamo.

4. Il coefficiente intrinseco C_{intr} rimane circa costante al variare di Gr. È questo un fatto notevole, come se la saturazione del gas dietro al fronte di drenaggio dipendesse poco dalla forma del fronte stesso (definita appunto da Gr).

Essendo C_{intr} circa costante, il coefficiente efficace C_{eff} varia seguendo il coefficiente geometrico C_{geom} : diminuisce all'aumentare del numero di gravità, in linea con l'interpretazione di Gr data nel paragrafo 2.5.

5. Il coefficiente C_{rho} appare del tutto incorrelato al numero di gravità: ha con Gr un andamento altalenante. Probabilmente ciò è dovuto al fatto che $\rho_{g,\text{max}}$ cambia il riferimento M_{max} in modo fortemente non lineare e soprattutto poco consistente dal punto di vista fisico.

Per capire si consideri che il riferimento $M_{\text{max}} = \rho_{g,\text{max}} V_{\text{teor}}$ è derivato in modo puramente matematico come prodotto di una costante (il volume teorico) per un massimo. Non vi è a supporto alcuna idea fisica forte che ne giustifichi l'espressione.

Di conseguenza il coefficiente C_{rho} introdotto nel presente lavoro ha sì il vantaggio di uniformare la notazione in modo razionale, ma nel confronto di situazioni differenti bisogna tener conto dell'arbitrarietà fisica del riferimento.

6. La massa efficace M_{eff} — il parametro principe per la valutazione della capacità di stoccaggio — diminuisce all'aumentare del numero di gravità, ancora una volta in linea con l'interpretazione data in 2.5.

7. Cosa piuttosto sorprendente, sia l'efficienza che l'efficacia dello stoccaggio appaiono poco correlate con il numero di gravità Gr, nonostante il fatto che entrambe siano derivate a partire da M_{eff} .

Evidentemente il problema sta nei due riferimenti M_{max} e M_{iniett} utilizzati nel calcolo. Per quel che riguarda M_{max} vale quanto detto qui sopra parlando di C_{rho} : la sua definizione è fisicamente debole, e ciò genera risultati poco consistenti quando si confrontano situazioni diverse fra loro.

Per quel che riguarda M_{iniett} , invece, si ricorda che sono state usate

due soglie di saturazione differenti per la determinazione di t_{spill} e la definizione del fronte di drenaggio (vedi paragrafo 5.4). Si è scelto così per favorire la robustezza del codice, ma ciò causa una discrepanza al momento t_{spill} fra massa calcolata dietro al fronte e massa calcolata entro lo spill-point (che teoricamente in t_{spill} dovrebbero coincidere). Ne segue che quando il fronte di saturazione si avvicina allo spill-point l'efficienza di stoccaggio in uscita dalle simulazioni va considerata solo indicativa, per via dell'incoerenza con cui viene calcolata.²⁸

8. Il numero di capillarità sembra legato al numero di gravità da una relazione inversa: al crescere di Gr diminuisce Ca. In realtà nulla giustifica tale affermazione: sia lo sviluppo delle equazioni del moto in formulazione frazionata che la teoria dell'analisi dimensionale ci dicono che Gr e Ca sono indipendenti fra loro. Si tratta perciò di una semplice coincidenza dovuta probabilmente alla bassa variabilità dei casi di studio considerati (le proprietà del suolo ad esempio sono mantenute costanti).²⁹

Proseguiamo considerando anche le variazioni di permeabilità, cioè la seconda e la quinta riga delle tre tabelle 5.11 – 5.13:

1. Il numero di gravità Gr rimane il parametro più significativo per descrivere il comportamento del sistema, e in generale le correlazioni individuate trascurando le variazioni di permeabilità rimangono valide: al crescere di Gr diminuiscono t_{spill} , $\rho_{g,max}$, C_{geom} , C_{eff} , M_{eff} .
2. Gli andamenti dei vari parametri con Gr sono però meno definiti che nei casi a permeabilità costante. Di fatto le riserve ad alta e a bassa permeabilità — e in particolare queste ultime — non si inseriscono perfettamente nello schema, anche se rimane valida l'idea che a bassi numeri di gravità corrispondano buone capacità di stoccaggio.
3. Non vi è più il legame apparente fra numero di gravità e numero di capillarità che c'era nei casi a permeabilità costante. È il comportamento che ci aspettavamo sulla base della formulazione frazionata e

²⁸Il problema è particolarmente evidente là dove vi è un fronte diffuso, come nei casi di studio con pennacchio di CO₂ molto svasato (ad esempio la riserva superficiale).

²⁹In effetti già tenendo conto delle variazioni di permeabilità le cose cambiano, come si vedrà fra poco.

della teoria dell'analisi dimensionale: entrambe vogliono i numeri Ca e Gr indipendenti fra loro (vedi il punto dedicato nell'elenco precedente).

4. Ai fini della capacità di stoccaggio — si compari la capacità efficace M_{eff} con i numeri di capillarità e gravità — alti valori di Ca compensano valori di Gr sfavorevoli (si confronti la riserva ad alta permeabilità con le riserve calda e media), mentre bassi valori di Ca compensano valori di Gr favorevoli (si confronti la riserva a bassa permeabilità con le riserve profonda e fredda). Ciò è perfettamente in linea con l'interpretazione di Ca data nel paragrafo 2.5.
5. Il numero di capillarità varia poco al variare di k , e tra l'altro in modo complesso, non monotono. L'ordine a Ca crescente è infatti:

Riserva media → Riserva ad alta perm. → Riserva a bassa perm.

6. Vi è una certa influenza della permeabilità sull'efficienza e sull'efficacia di stoccaggio: al crescere di k diminuiscono η e ε .³⁰

Per quel che riguarda l'efficienza, l'influenza di k è dovuta ai coefficienti C_{geom} e C_{rho} , non al coefficiente C_{intr} (che rimane circa costante).³¹

Per quel che riguarda l'efficacia, l'influenza di k è dovuta al tempo di raggiungimento dello spill-point t_{spill} .³²

L'azione della permeabilità si può perciò interpretare come azione sulla forma del pennacchio di CO₂: k ha un forte effetto su Gr (che definisce la forma del pennacchio) e uno scarso effetto su Ca, inoltre sappiamo che pennacchi svasati portano a t_{spill} bassi e che la forma del pennacchio non influenza C_{intr} . In questo modo si spiega anche il fatto — sicuramente controintuitivo — che la situazione più favorevole ai fini dello stoccaggio è quella a bassa permeabilità.

³⁰Si confrontino in Tabella 5.13 la riserva media, quella ad alta permeabilità, quella a bassa permeabilità.

³¹All'aumentare di k il coefficiente C_{geom} diminuisce mentre il coefficiente C_{rho} aumenta. Poiché però C_{geom} diminuisce più velocemente di quanto C_{rho} aumenti, l'effetto complessivo è una riduzione di C_{eff} e quindi una riduzione dell'efficienza di stoccaggio.

³²Il tempo t_{spill} diminuisce all'aumentare di k , e un t_{spill} basso significa poca iniezione di massa prima del raggiungimento dello spill-point (ricordiamo che a regime la portata è circa la stessa per tutti i casi).

Possiamo ora riprendere la questione — lasciata in sospenso — circa la capacità dei numeri Ca e Gr di caratterizzare il problema idrologico ai fini della stima della capacità di confinamento:

1. Il numero di gravità, in linea con l'interpretazione del paragrafo 2.5, permette di ordinare le riserve secondo la loro capacità efficace, anche se lo schema che ne risulta — capacità decrescente per numeri di gravità crescenti — è solo indicativo quando si prendono in considerazione parametri come le proprietà idrologiche del suolo. Si tratta comunque del parametro chiave per la caratterizzazione del problema.
2. Il numero di capillarità agisce sul sistema in modo difficilmente individuabile. In prima analisi sembra compensare l'influenza del numero di gravità in accordo con i meccanismi descritti nel paragrafo 2.5, però non si riesce a determinare un andamento chiaro che lo correli con la capacità di stoccaggio.³³ Si tratta perciò di un parametro significativo per caratterizzare il sistema, ma non in grado di giustificare da solo la variabilità residua lasciata da Gr.

Ne segue che l'interpretazione fisica dei numeri Ca e Gr data nel paragrafo 2.5 è in qualche modo confermata dai risultati numerici, ma sorgono dubbi circa la capacità dei due numeri adimensionali di descrivere compiutamente la fisica del problema (anche solo per la valutazione della capacità di stoccaggio): lasciano una variabilità residua troppo alta.³⁴

Concludiamo guardando più nel dettaglio la capacità di stoccaggio dei singoli acquiferi. In Tabella 5.14 sono date l'efficienza volumetrica e la massa efficace normalizzata dei singoli casi di studio. L'efficienza volumetrica è l'efficienza di stoccaggio nel dominio dei volumi,³⁵ mentre la massa efficace normalizzata è la massa efficace rapportata alla massa efficace della riserva media (che fa da riferimento per la normalizzazione):

$$\eta_{\text{vol}} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_{\text{tot}}} = \phi C_{\text{eff}}$$

$$M_{\text{eff,norm}} = \frac{M_{\text{eff}}}{M_{\text{eff,ris.media}}}$$

³³Si pensi ad esempio all'andamento di Ca al variare di k discusso poco fa.

³⁴L'argomento potrebbe essere oggetto di future indagini.

³⁵La calcoliamo rispetto al volume totale e non a quello teorico per uniformarci ad altri lavori presenti in letteratura, in particolare NETL (2010); Kopp, Class e Helmig (2009b).

Tabella 5.14: Efficienza volumetrica e massa efficace normalizzata per i vari casi di studio. Le grandezze sono calcolate sul processo e date al tempo di raggiungimento dello spill-point; le riserve sono ordinate per numero di gravità crescente.

	Efficienza volumetrica [%]	Massa efficace normalizzata
Riserva fredda	5.8	2.70
Riserva a bassa perm.	3.7	1.27
Riserva profonda	5.7	2.36
Riserva media	3.2	1.00
Riserva ad alta perm.	2.5	0.83
Riserva calda	2.0	0.40
Riserva superficiale	1.4	0.18

Le efficienze volumetriche si attestano fra l'1.4 e il 5.8% per tutti i casi di studio, definiti — lo ricordiamo — con un'analisi di sensibilità sui principali parametri che caratterizzano i siti di stoccaggio, considerando il 5° e il 95° percentile dei valori nel database TORIS (vedi paragrafo 5.2).

I valori di efficienza ottenuti sono leggermente superiori a quelli proposti da Kopp, Class e Helmig (2009b, p. 285), mentre sono perfettamente in linea con le stime di NETL (2010, p. 147). Kopp, Class e Helmig (2009b), infatti, danno efficienze volumetriche fra l'1.1 e il 3.6%, ottenute anch'esse con un'analisi di sensibilità fra il 5° e il 95° percentile dei valori in TORIS.³⁶ NETL (2010) propone invece efficienze fra lo 0.5 e il 5.5%, ottenute con un'analisi di tipo Monte Carlo sull'intervallo di confidenza 10 – 90% delle distribuzioni (ipotetiche) dei dati di ingresso.

La corrispondenza fra i nostri risultati e quelli di NETL (2010) è estremamente interessante, perché sono ottenuti con due procedimenti completamente differenti: analisi di sensibilità nel nostro caso, simulazioni Monte Carlo nel caso NETL. Le efficienze e le masse in Tabella 5.14 costituiscono il risultato finale — e dunque l'essenza — di tutto il lavoro di tesi.

Una considerazione: poiché non si è fatta un'analisi Monte Carlo a partire dalle distribuzioni (ipotetiche) dei parametri di interesse, non è possibile

³⁶La discrepanza con le nostre stime — presente nonostante il fatto che l'impostazione logica dei due lavori sia del tutto simile — è da attribuire ad alcune scelte di dettaglio e soprattutto al differente modello matematico implementato.

dare un significato statistico rigoroso ai risultati ottenuti. Da un punto di vista intuitivo, però, le osservazioni fatte rimangono valide, perché partendo da un certo intervallo di confidenza sui dati (nel nostro caso 5 – 95%) si arriva a risultati che ragionevolmente — ma non matematicamente — si distribuiscono sullo stesso intervallo (NETL, 2010, p. 148).

Va detto che alcuni autori contestano l'impostazione numerica utilizzata nei lavori citati fin qui (compreso il nostro). In particolare Ehlig-Economides e Economides (2010) dicono che l'imposizione di pressioni indisturbate ai margini dell'acquifero è del tutto inadeguata a modellare la fisica di un sito di stoccaggio: per poter imporre senza forzature una pressione costante agli estremi del dominio l'acquifero dovrebbe a un certo punto affiorare in superficie, cosa che lo renderebbe del tutto inadatto a fare da sito di stoccaggio per la CO₂.³⁷

La conseguenza è che la capacità di stoccaggio degli acquiferi viene grandemente sovrastimata dai modelli numerici. Per questo Ehlig-Economides e Economides (2010) propongono un approccio alternativo di tipo analitico, che tiene conto della massima pressione raggiungibile ai margini dell'acquifero e nella zona di iniezione, arrivando a efficienze volumetriche pari a circa l'1% del volume dei pori (Ehlig-Economides e Economides, 2010, p. 127).³⁸ Si tratta di efficienze volumetriche da 5 a 20 volte inferiori rispetto alla maggior parte delle stime in letteratura (NETL, 2010; De Silva e Ranjith, 2012; Kopp, Class e Helmig, 2009a,b).

Per finire un piccolo appunto: da un lato le basse permeabilità sono favorevoli allo stoccaggio, perché generano una forma conveniente del pennacchio di CO₂;³⁹ dall'altro al diminuire della permeabilità diminuisce rapidamente l'iniettività dell'acquifero, per cui mantenere l'iniezione diventa tecnicamente difficile. Dal punto di vista ingegneristico serve quindi un compromesso: bisogna individuare siti di stoccaggio che abbiano una permeabilità intrinseca k media, abbastanza bassa da garantire una buona efficienza di confi-

³⁷I siti di stoccaggio reali sono sempre limitati, per cui la pressione agli estremi cresce in modo complesso in accordo con le caratteristiche meccaniche e fluidodinamiche della tenuta.

³⁸Efficienza dell'1% del volume dei pori, non del volume totale del mezzo poroso come in Tabella 5.14.

³⁹In Tabella 5.14 troviamo un'ulteriore conferma di questo fatto.

namento, e abbastanza alta da permettere l'iniezione della portata di CO₂ richiesta senza eccessive sovrappressioni.⁴⁰

⁴⁰Ricordiamo che la massima pressione di iniezione è limitata dall'*entry-pressure* della tenuta, dalla tensione di frattura della tenuta, dalla tensione di attivazione delle faglie.

Acronimi

IPCC *Intergovernmental Panel on Climate Change*

WMO *World Meteorological Organization*

UNEP *United Nations Environment Programme*

AR4 *Assessment Report 4: Climate Change 2007*

AGWT *Anthropogenic Global Warming Theory*

NIPCC *Nongovernmental International Panel on Climate Change*

ONU *Organizzazione delle Nazioni Unite*

UNFCCC *United Nations Framework Convention on Climate Change*

COP *Conference of the Parties*

COP1 *First Conference of the Parties*

COP3 *Third Conference of the Parties*

JI *Joint Implementation*

CDM *Clean Development Mechanism*

ET *Emissions Trading*

CCS *Carbon Capture and Storage*

IEA *International Energy Agency*

NETL *National Energy Technology Laboratory*

EOR *Enhanced Oil Recovery*

Acronimi

CCGS *Carbon Capture and Geologic Storage*

CSLF *Carbon Sequestration Leadership Forum*

TDS *Total Dissolved Solids*

TIC *Total Inorganic Carbon*

ECBM *Enhanced Coal Bed Methane Recovery*

IGIP *Initial Gas In Place*

POR *Primary Oil Recovery*

SOR *Secondary Oil Recovery*

OGIP *Original Gas In Place*

OOIP *Original Oil In Place*

REV *Representative Elementary Volume*

ODE *Ordinary Differential Equation*

CRS *Compressed Row Storage*

GMRES *Generalised Minimal Residual*

BiCGStab *BiConjugate Gradient Stabilized*

HTS *Heuristic Time Stepping*

FORTTRAN *Formula Translator*

BLAS *Basic Linear Algebra Subprograms*

LAPACK *Linear Algebra Package*

DMSA *Dip. di Metodi e Modelli Matematici per le Scienze Applicate*

NPC *National Petroleum Council*

NPCPUBDB *US National Petroleum Council Public Database*

TORIS *Total Oil Recovery Information System*

Bibliografia

- CSLF (2005). *A taskforce for review and development of standards with regards to storage capacity measurements*. CSLF. (Cit. alle pp. 9, 20–23, 56, 58).
- IEA (2008). *CO₂ Capture and Storage: a key carbon abatement option*. A cura di N. Hirst et al. OECD/IEA. (Cit. alle pp. 6, 8, 64).
- IPCC (2006). *Carbon Dioxide Capture and Storage*. A cura di B. Metz et al. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge (UK) e New York (NY, USA): Cambridge University Press. (Cit. alle pp. 6, 8–15, 17, 18, 20, 21, 25, 26, 29, 30, 34, 35, 37–45, 47, 49, 51–53, 62–65, 134).
- (2007a). *Climate Change 2007 - Synthesis report*. A cura di R. Pachauri e A. Reisinger. Contribution of Working Group I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva (CH): IPCC. (Cit. a p. 2).
- (2007b). *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis*. A cura di S. Solomon et al. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge (UK) e New York (NY, USA): Cambridge University Press. (Cit. alle pp. 2, 4).
- NETL (2007). *Carbon Sequestration Atlas of the United States and Canada*. US Department of Energy. (Cit. alle pp. 56, 132).
- (2010). *Carbon Sequestration Atlas of the United States and Canada*. US Department of Energy. (Cit. alle pp. 20, 51, 53–56, 58, 59, 61–63, 65, 185–187).
- NPC (1984). *US National Petroleum Council Public Database*. (Cit. a p. 132).

- Allen, D.E. et al. (2005). “Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: significance of elevated pressures and salinities”. In: *Fuel Processing Technology* 86.14-15, pp. 1569–1580. (Cit. a p. 33).
- Assouline, S. e D.M. Tartakovsky (2001). “Unsaturated hydraulic conductivity function based on a soil fragmentation process”. In: *Water Resources Research* 37.5, pp. 1309–1312. DOI: 10.1029/2000WR900332. (Cit. alle pp. 98, 100).
- Assouline, S., D. Tessier e A. Bruand (1998). “A conceptual model of the soil water retention curve”. In: *Water Resources Research* 34, pp. 223–231. (Cit. a p. 98).
- Aziz, K. e A. Settari (1979). *Petroleum Reservoir Simulation*. New York: Elsevier. (Cit. alle pp. 67, 69, 92).
- Bachu, S. (2003). “Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change”. In: *Environmental Geology* 44.3, pp. 277–289. (Cit. alle pp. 69, 82, 83).
- Bachu, S. e J.J. Adams (2003). “Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution”. In: *Energy Conversion and Management* 44.20, pp. 3151–3175. DOI: 10.1016/S0196-8904(03)00101-8. (Cit. alle pp. 30–32, 34, 61).
- Bachu, S., W.D. Gunter e E.H. Perkins (1994). “Aquifer disposal of CO₂: Hydrodynamic and mineral trapping”. In: *Energy Conversion and Management* 35.4, pp. 269–279. (Cit. a p. 30).
- Bachu, S. e J.C. Shaw (2003). “Evaluation of the CO₂ sequestration capacity in Alberta’s oil and gas reservoirs at depletion and the effect of underlying aquifers”. In: *Journal of Canadian Petroleum Technology* 42.9, pp. 51–61. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00086-2. (Cit. a p. 13).
- Bachu, S. et al. (2007). “CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps”. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1.4, pp. 430–443. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00086-2. (Cit. alle pp. 8, 9, 17–23, 25, 26, 29, 37, 39–41, 43–47, 49–51, 53, 54, 56, 58–61, 64).
- Batzle, M. e Z. Wang (1992). “Seismic properties of pore fluids”. In: *Geophysics* 57.11, pp. 1396–1408. DOI: 10.1190/1.1443207. (Cit. alle pp. 94, 95).
- Bear, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier Publishing Company. (Cit. alle pp. 67–69, 83, 92).

- Belli, C. e P. Chizzolini (2008). *Conversione dell'energia*. Università degli Studi di Pavia - Dispense del corso di Conversione dell'Energia. (Cit. a p. 139).
- Bennion, B. e S. Bachu (2006). *The impact of interfacial tension and pore size distribution/capillary pressure character on CO₂ relative permeability at reservoir conditions in CO₂-brine systems*. Rapp. tecn. Society of Petroleum Engineers SPE 99325. (Cit. a p. 85).
- Bergen, F. van et al. (2001). "CO₂-sequestration in the Netherlands: inventory of the potential for the combination of subsurface carbon dioxide disposal with enhanced coalbed methane production". In: *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. A cura di D.J. Williams et al. (Cit. alle pp. 46, 47).
- Biagi, S., C. Geloni e G. Gianelli (2007). "Greenhouse and acid gases sequestration: geochemical modelling and related problems". In: *Geologia tecnica & ambientale XV.1-2*, pp. 29–37. (Cit. alle pp. 34, 35, 37, 38, 61).
- Bissell, R.C. et al. (2011). "A full field simulation of the in Salah gas production and CO₂ storage project using a coupled geo-mechanical and thermal fluid flow simulator". In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 3290–3297. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.249. (Cit. a p. 131).
- Bonacina, G., A. Cavallini e L. Mattarolo (1992). *Trasmissione del calore*. Padova: CLEUP. (Cit. alle pp. 67, 77, 86).
- Bradshaw, J. et al. (2007). "CO₂ storage capacity estimation: Issues and development of standards". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1.1, pp. 62–68. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00027-8. (Cit. alle pp. 9, 19, 21–23, 37, 51).
- Brennan, S.T. e R.C. Burruss (2003). *Specific Sequestration Volumes: a useful tool for CO₂ storage capacity assessment*. Rapp. tecn. USGS Open-File Report 03-452. (Cit. a p. 13).
- Bressan, R. (2011a). *Bilancio di massa*. Rapp. tecn. Università degli Studi di Padova - Dipartimento di Metodi e Modelli Matematici per le Scienze Applicate. (Cit. a p. 128).
- (2011b). *Esercizi del corso di Impianti Energetici*. Università degli Studi di Padova - Dispense del corso di Impianti Energetici. (Cit. a p. 139).
- Brooks, R.H. e A.T. Corey (1964). *Hydraulic properties of porous media*. Rapp. tecn. Colorado State University hydrology paper no. 3. (Cit. alle pp. 48, 98–100, 136).

- Buckley, S.E. e M.C. Leverett (1942). “Mechanism of fluid displacement in sands”. In: *Transactions of the AIME* 146, pp. 107–116. (Cit. alle pp. 57, 67, 76).
- Burdine, N.T. (1953). “Relative permeability calculation from pore size distribution data”. In: *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 198, pp. 71–78. (Cit. alle pp. 99, 100).
- Cappa, F. e J Rutqvist (2011). “Modeling of coupled deformation and permeability evolution during fault reactivation induced by deep underground injection of CO₂”. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5.2, pp. 336–346. DOI: 10.1016/j.ijggc.2010.08.005. (Cit. alle pp. 27, 48, 98, 132, 136).
- Castelletto, N. (2010). “Thermoporoeleastic modelling of deep aquifer injection and pumping by mixed finite elements and finite volumes”. Tesi di dott. Università degli Studi di Padova - Dipartimento di Metodi e Modelli Matematici per le Scienze Applicate. (Cit. a p. 98).
- Cavallini, A. e L. Mattarolo (1992). *Termodinamica applicata*. Padova: CLEUP. (Cit. alle pp. 67, 77).
- Cavanagh, A. e P. Ringrose (2011). “Simulation of CO₂ distribution at the In Salah storage site using high-resolution field-scale models”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 3730–3737. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.306. (Cit. alle pp. 28, 54).
- Chen, Z. e R.E. Ewing (1997). “Comparison of various formulations of three-phase flow in porous media”. In: *Journal of Computational Physics* 132, pp. 362–373. (Cit. a p. 68).
- Chen, Z., G. Huan e Y. Ma (2006). *Computational methods for multiphase flows in porous media*. SIAM. (Cit. a p. 120).
- Chierici, G.L. (1996). *Principi di Ingegneria dei Giacimenti Petroliferi*. Milano: AGIP. (Cit. a p. 95).
- Chiodini, G. et al. (2001). “CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy”. In: *Journal of Geophysical Research* 106.B8, pp. 16213–16221. (Cit. a p. 13).
- Clifford, K.H. e S.W. Webb, cur. (2006). *Gas Transport in Porous Media*. Springer. (Cit. alle pp. 99–101).
- Comerlati, A. (2001). “Studio preliminare del processo di confinamento della CO₂ in acquiferi profondi di un bacino sedimentario”. Tesi di laurea mag.

- Università degli Studi di Padova - Facoltà di Ingegneria. (Cit. alle pp. 94, 95, 134).
- (2006). “Layering effect on vertical gravity segregation of CO₂ and simulation of migration to the ground surface”. Tesi di dott. Università degli Studi di Padova - Scuola di dottorato in Scienze dell’Ingegneria Civile e Ambientale. (Cit. alle pp. 95, 100, 101, 134).
- Coussy, O. (2004). *Poromechanics*. John Wiley & Sons. (Cit. a p. 98).
- Cui, X., R.M. Bustin e L. Chikatamarla (2007). “Adsorption-induced coal swelling and stress: Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams”. In: *Journal of Geophysical research* 112, B10202. DOI: 10.1029/2004JB003482. (Cit. alle pp. 40, 45).
- De Gennes, P.G., F. Brochard-Wyart e D. Quere (2004). *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. New York (NY, USA): Springer. (Cit. a p. 28).
- De Marsily, G. (1986). *Quantitative hydrogeology*. San Diego (CA): Academic Press. (Cit. alle pp. 14, 16–18, 26, 27, 67, 68, 83, 89, 92, 96, 97, 106, 108, 136).
- De Silva, P.N.K. e P.G. Ranjith (2012). “A study of methodologies for CO₂ storage capacity estimation of saline aquifers”. In: *Fuel* 93.0, pp. 13–27. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.07.004. (Cit. alle pp. 13, 14, 20, 25, 26, 29, 30, 33, 34, 37, 41, 51, 54–56, 58, 59, 61, 138, 187).
- Deflandre, J.P. et al. (2011). “In Salah CO₂ injection modeling: a preliminary approach to predict short term reservoir behavior”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 3574–3581. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.286. (Cit. a p. 132).
- Dodds, K., M. Waston e I. Wright (2011). “Evaluation of risk assessment methodologies using the In Salah CO₂ storage project as a case history”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 4162–4169. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.361. (Cit. a p. 14).
- Dodds, W.S., L.F. Sturzman e B.J. Sollami (1956). “Carbon dioxide solubility in water”. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 1, pp. 92–95. (Cit. a p. 30).
- Doughty, C. e K. Pruess (2005). “Modeling supercritical carbon dioxide injection in heterogeneous porous media”. In: *Vadose Zone Journal* 3.3, pp. 837–847. (Cit. alle pp. 51, 54, 56, 57).

- Doughty, C. et al. (2001). "Capacity investigation of brine-bearing sands of the Frio-Formation for geological sequestration of CO₂". In: *Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration*. U.S. Department of Energy. (Cit. alle pp. 54, 56, 57).
- Durucan, S. et al. (2011). "In Salah CO₂ storage JIP: Carbon dioxide plume extension around KB-502 well - New insights into reservoir behaviour at the In Salah storage site". In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 3379–3385. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.260. (Cit. alle pp. 54, 132).
- Dusseault, M.B., S. Bachu e L. Rothenburg (2004). "Sequestration of CO₂ in salt caverns". In: *Journal of Canadian Petroleum Technology* 43.11, pp. 49–55. (Cit. a p. 63).
- Eccles, J.K. et al. (2009). "Physical and economic potential of geological CO₂ storage in saline aquifers". In: *Environmental Science and Technology* 43.6, pp. 1962–1969. (Cit. a p. 59).
- Ehlig-Economides, C. e M.J. Economides (2010). "Sequestering carbon dioxide in a closed underground volume". In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 70.1-2, pp. 123–130. DOI: 10.1016/j.petro1.2009.11.002. (Cit. alle pp. 19, 20, 29, 38, 43, 47, 48, 51, 54, 56, 59, 61, 132, 138, 139, 187).
- Enick, R.M. e S.M. Klara (1990). "CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions". In: *Chemical Engineering Communications* 90, pp. 23–33. (Cit. alle pp. 30, 31, 33).
- Fatt, I. e H. Dykstra (1951). "Relative permeability studies". In: *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 192, pp. 249–255. (Cit. a p. 100).
- Finkenrath, M. (2011). *Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation*. OECD/IEA. (Cit. a p. 6).
- Frailey, S.M. (2009). "Methods for estimating CO₂ storage in saline reservoirs". In: *Energy Procedia* 1.1, pp. 2769–2776. (Cit. a p. 55).
- Frailey, S.M. et al. (2006). "Reservoir simulation and GIS modeling as tools for defining geological sequestration capacity: an optimal approach toward more specific assessments, Illinois basin, USA". In: *Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. A cura di J. Gale et al. (Cit. a p. 45).
- Gambolati, G. (2002). *Lezioni di metodi numerici per ingegneria e scienze applicate*. Cortina. (Cit. alle pp. 120–122, 124).

- Garcia, J. e K. Pruess (2001). *Density of aqueous solutions of CO₂*. Rapp. tecn. Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL-49023. (Cit. a p. 95).
- Garrett, J. e B. Beck, cur. (2011). *Carbon Capture and Storage: Legal and regulatory review*. OECD/IEA. (Cit. a p. 6).
- Gasda, S.E., S. Bachu e M.A. Celia (2004). “The potential for CO₂ leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins”. In: *Environmental Geology* 46.6-7, pp. 707–720. (Cit. a p. 15).
- Gasem, K.A.M., R.L. Robinson e S.R. Reeves (2002). *Adsorption of pure methane, nitrogen and carbon dioxide and their mixtures on San Juan Basin coal*. Rapp. tecn. U.S. Department of Energy (contract no: DE-FC26-OONT40924). (Cit. a p. 40).
- Genuchten, M.T. van (1980). “A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils”. In: *Soil Science Society of America Journal* 44, pp. 892–898. (Cit. alle pp. 98–101, 136).
- Ghetti, A. (1995). *Idraulica*. Padova: Libreria Cortina. (Cit. a p. 27).
- Granieri, D. et al. (2003). “Continuous monitoring of CO₂ soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): Influence of environmental and volcanic parameters”. In: *Earth and Planetary Science Letters* 212.1-2, pp. 167–179. (Cit. a p. 13).
- Gunter, W.D., S. Bachu e S. Benson (2004). “The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide”. In: *Special Publications of the Geological Society of London* 233.1, pp. 129–145. (Cit. alle pp. 37, 61).
- Gunter, W.D., E.H. Perkins e I. Hutcheon (2000). “Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes”. In: *Applied Geochemistry* 15.8, pp. 1085–1095. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00111-0. (Cit. alle pp. 37, 38).
- Gunter, W.D., E.H. Perkins e T.J. McCann (1993). “Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity”. In: *Energy Conversion and Management* 34, pp. 941–948. (Cit. a p. 37).
- Gunter, W.D., B. Wiwchar e E.H. Perkins (1997). “Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling”. In: *Mineralogy and Petrology* 59, pp. 121–140. (Cit. alle pp. 34, 35, 37, 61).

- Gunter, W.D. et al. (1996). “Technical and economic feasibility of CO₂ disposal in aquifers within the Alberta Sedimentary Basin, Canada.” In: *Energy Conversion and Management* 37, pp. 1135–1142. (Cit. a p. 37).
- Helmig, R. (1997). *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface*. Springer. (Cit. a p. 82).
- Hilfer, R. e P.E. Øren (1996). “Dimensional analysis of pore scale and field scale immiscible displacement”. In: *Transport in Porous Media* 22, pp. 53–72. (Cit. alle pp. 74, 81).
- Iding, M. e P. Ringrose (2010). “Evaluating the impact of fractures on the performance of the In Salah CO₂ storage site”. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.2, pp. 242–248. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.10.016. (Cit. alle pp. 27, 132).
- Idso, C. e F. Singer (2009). *Climate Change Reconsidered*. A cura di J. Bast e D. Bast. Report of the Nongovernmental International Panel on Climate Change (NIPCC). The Heartland Institute. (Cit. a p. 2).
- Janna, C. (2008). “Modellazione numerica del comportamento meccanico delle faglie regionali per il confinamento geologico della CO₂ antropica”. Tesi di dott. Università degli Studi di Padova - Scuola di dottorato in Scienze dell’Ingegneria Civile e Ambientale. (Cit. alle pp. 27, 29).
- Jones, D.G. et al. (2011). “In Salah gas CO₂ storage JIP: Surface gas and biological monitoring”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 3566–3573. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.285. (Cit. alle pp. 16, 21).
- Juanes, R. et al. (2006). “Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage”. In: *Water Resources Research* 42.12, W12418. DOI: 10.1029/2005WR004806. (Cit. alle pp. 28–30, 61).
- Katzung, G., P. Krull e F. Kühn (1996). “Die Havarie der UGS-Sonde Lauchstädt 5 im Jahre 1988 - Auswirkungen und geologische Bedingungen”. In: *Zeitschrift für Angewandte Geologie* 42, pp. 19–26. (Cit. a p. 63).
- Kerr, T. et al., cur. (2007). *Legal aspects of storing CO₂*. OECD/IEA. (Cit. a p. 6).
- Kestin, J., H.E. Khalifa e R.J. Correia (1981). “Tables of the Dynamic and Kinematic Viscosity of Aqueous NaCl Solutions in the temperature range 20-150 °C and the pressure range 0.1-35 MPa”. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 10.1, pp. 71–87. (Cit. a p. 102).

- Kestin, J., M. Sokolov e W.A. Wakeham (1978). "Viscosity of Liquid Water in the range -8°C to 150°C ". In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 7.3, pp. 941–948. (Cit. a p. 102).
- Kleppe, J. (2011). *Buckley-Leverett analysis*. Rapp. tecn. Norwegian University of Science e Technology TPG4150. (Cit. a p. 67).
- Koide, H. et al. (1997). "Hydrate formation in sediments in the sub-seabed disposal of CO_2 ". In: *Energy* 22.2/3, pp. 279–283. (Cit. alle pp. 40, 41).
- Kongsjorden, H., O. Kårstad e t.A. Torp (1998). "Saline aquifer storage of carbon dioxide in the Sleipner project". In: *Waste Management* 17.5-6, pp. 303–308. DOI: 10.1016/S0956-053X(97)10037-X. (Cit. a p. 53).
- Kopp, A., H. Class e R. Helmig (2009a). "Investigations on CO_2 storage capacity in saline aquifers - Part 1: Dimensional analysis of flow processes and reservoir characteristics". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3.3, pp. 263–276. DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.10.002. (Cit. alle pp. 13, 14, 20, 29, 34, 37, 43, 56, 58, 66, 67, 73, 74, 76, 81–87, 132–134, 136, 137, 139, 178, 187).
- (2009b). "Investigations on CO_2 storage capacity in saline aquifers - Part 2: Estimation of storage capacity coefficients". In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3.3, pp. 277–287. DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.10.001. (Cit. alle pp. 14, 20, 29, 34, 37, 43, 54, 56–58, 60, 67, 74, 81, 132, 136, 137, 139, 185–187).
- Korbøl, R. e A. Kaddour (1995). "Sleipner vest CO_2 disposal - Injection of removed CO_2 into the Utsira formation". In: *Energy Conversion and Management* 36.6-9, pp. 509–512. DOI: 10.1016/0196-8904(95)00055-I. (Cit. alle pp. 53, 139).
- Kumar, A. et al. (2005). "Reservoir simulation of CO_2 storage in deep saline aquifers". In: *Society of Petroleum Engineers Journal* 10.3, pp. 336–348. (Cit. alle pp. 29, 61).
- Larsen, J.W. (2003). "The effects of dissolved CO_2 on coal structure and properties". In: *International Journal of Coal Geology* 57, pp. 63–70. (Cit. alle pp. 40, 44, 45).
- Lasaga, A.C. (1984). "Chemical kinetics of water-rock interactions". In: *Journal of Geophysical Research* 89, pp. 4009–4025. (Cit. alle pp. 34, 37).

- Lasaga, A.C. et al. (1994). “Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles”. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, pp. 2361–2386. (Cit. a p. 37).
- Lee, A.L., M.H. Gonzalez e B.E. Eakin (1966). “The Viscosity of Natural Gases”. In: *Journal of Petroleum Technology* 18.8, pp. 997–1000. DOI: 10.2118/1340-PA. (Cit. a p. 102).
- Lenormand, R., C. Zarcone e A. Sarr (1983). “Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 135, pp. 123–132. (Cit. a p. 28).
- Luckner, L., M.T. van Genuchten e D.R. Nielsen (1989). “A consistent set of parametric models for the two-phase flow of immiscible fluids in the subsurface”. In: *Water Resources Research* 25.10, pp. 2187–2193. (Cit. a p. 101).
- Manthey, S. et al. (2008). “Dimensional analysis of two-phase flow including a rate-dependent capillary pressure-saturation relationship”. In: *Advances in Water Resources* 31.9, pp. 1137–1150. DOI: 10.1016/j.advwatres.2008.01.021. (Cit. alle pp. 74, 81, 83, 84, 87).
- Marshall, J. (2001). *Inviscid incompressible flow*. New York (NY): John Wiley & Sons. (Cit. a p. 27).
- Mathieson, A. et al. (2010). “CO₂ sequestration monitoring and verification technologies applied at Krechba, Algeria”. In: *The Leading Edge* 29.2, pp. 216–222. DOI: 10.1190/1.3304827. (Cit. alle pp. 16, 53).
- Maugeri, L. (2008). *Con tutta l'energia possibile*. Sperling & Kupfer. (Cit. alle pp. 21, 22).
- McGrail, B.P., S.P. Reidel e H.T. Schaef (2003). “Use and features of basalt formations for geologic sequestration”. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. A cura di J. Gale e Y. Kaya. (Cit. a p. 62).
- McNab, W.W. e S.A. Carroll (2011). “Wellbore integrity at the Krechba Carbon Storage Site, In Salah, Algeria: 2. Reactive transport modeling of geochemical interactions near the Cement-Formation interface”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 5195–5202. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.497. (Cit. a p. 15).
- Morel-Seytoux, H.J. et al. (1996). “Parameter Equivalence for the Brooks-Corey and Van Genuchten Soil Characteristics: Preserving the Effective

- Capillary Drive”. In: *Water Resources Research* 32, pp. 1251–1258. DOI: 10.1029/96WR00069. (Cit. alle pp. 99, 100, 136).
- Morris, J.P. et al. (2011). “In salah CO₂ storage JIP: hydromechanical simulations of surface uplift due to CO₂ injection at In Salah”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 3269–3275. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.246. (Cit. alle pp. 27, 54, 132).
- Mualem, Y. (1976). “A new model of predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media”. In: *Water Resources Research* 12, pp. 513–522. (Cit. alle pp. 99, 100).
- (1986). “Hydraulic conductivity of unsaturated soils, predictions and formulas”. In: *Methods of soil analysis*. Vol. 9. Agronomy Monographs. American Society of Agronomy. Cap. 31, pp. 799–823. (Cit. a p. 100).
- Oldenburg, C.M. e A.J.A. Unger (2004). “Coupled subsurface-surface layer gas transport for geologic carbon sequestration seepage simulation”. In: *Vadose Zone Journal* 3, pp. 848–857. (Cit. a p. 16).
- Oldenburg, C.M. et al. (2011). “Leakage risk assessment of the In Salah CO₂ storage project: applying the certification framework in a dynamic context”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 4154–4161. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.360. (Cit. alle pp. 14, 21).
- Paniconi, C. e M. Putti (1994). “A comparison of Picard and Newton iteration in the numerical solution of multidimensional variably saturated flow problems”. In: *Water Resources Research* 30.12, pp. 3357–3374. (Cit. a p. 125).
- Parker, J.C. e R.J. Lenhard (1987a). “A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow. 1. Saturation-pressure relations”. In: *Water Resources Research* 23.12, pp. 2187–2196. (Cit. a p. 101).
- (1987b). “A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow. 2. Permeability-saturation relations”. In: *Water Resources Research* 23.12, pp. 2197–2205. (Cit. a p. 101).
- Pearce, J.M. et al. (1996). “Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide”. In: *Energy Conversion and Management* 37, pp. 1123–1128. (Cit. a p. 37).
- Perkins, E. et al. (2004). “Long term predictions of CO₂ storage by mineral and solubility trapping in the Weyburn Midale Reservoir”. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. A cura di M. Wilson et al. (Cit. a p. 61).

- Piessens, K. e M. Dusaer (2004). “Feasibility of CO₂ sequestration in abandoned coal mines in Belgium”. In: *Geologica Belgica* 7.3-4, pp. 165–180. (Cit. a p. 63).
- Pingping, S., L. Xinwei e L. Qiuji (2009). “Methodology for estimation of CO₂ storage capacity in reservoirs”. In: *Petroleum Exploration and Development* 36.2, pp. 216–220. (Cit. a p. 54).
- Plug, W.J. e J. Bruining (2007). “Capillary pressure for the sand-CO₂-water system under various pressure conditions. Application to CO₂ sequestration”. In: *Advances in Water Resources* 30.11, pp. 2339–2353. (Cit. a p. 85).
- Preston, C. et al. (2005). “IEA GHG Weyburn CO₂ monitoring and storage project”. In: *Fuel Processing Technology* 86.14-15, pp. 1547–1568. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.01.019. (Cit. a p. 53).
- Prutton, C.F. e R.L. Savage (1945). “The solubility of carbon dioxide in calcium chloride-water solutions at 75, 100, and 120 °C and high pressure”. In: *Journal of the American Chemical Society* 67, pp. 1550–1557. (Cit. a p. 31).
- Putti, M. (2010). *Implementazione del metodo del Gradiente Coniugato Modificato (GCM) per la soluzione di sistemi lineari sparsi, simmetrici e definiti positivi*. Rapp. tecn. Università degli Studi di Padova - Dipartimento di Metodi e Modelli Matematici per le Scienze Applicate. (Cit. a p. 124).
- Reeves, S.R. e L. Schoeling (2001). “Geological sequestration of CO₂ in coal seams: reservoir mechanisms, field performance, and economics”. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. A cura di D.J. Williams et al. (Cit. a p. 45).
- Rutqvist, J., J.T. Birkholzer e C.F. Tsang (2008). “Coupled reservoir-geomechanical analysis of the potential for tensile and shear failure associated with CO₂ injection in multilayered reservoir-caprock systems”. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 45.2, pp. 132–143. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2007.04.006. (Cit. alle pp. 27, 48, 98).
- Rutqvist, J. e C.F. Tsang (2002). “A study of caprock hydromechanical changes associated with CO₂-injection into a brine formation”. In: *Environmental Geology* 42.2, pp. 296–305. DOI: 10.1007/s00254-001-0499-2. (Cit. alle pp. 15, 27, 48, 98, 136).

- Rutqvist, J., D.W. Vasco e L. Myer (2010). “Coupled reservoir-geomechanical analysis of CO₂ injection and ground deformations at In Salah, Algeria”. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.2, pp. 225–230. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.10.017. (Cit. alle pp. 54, 98, 132).
- Rutqvist, J. et al. (2006). *Estimating maximum sustainable injection pressure during geological sequestration of CO₂ using coupled fluid flow and geomechanical fault-slip analysis*. Rapp. tecn. LBNL paper 61786. (Cit. a p. 27).
- (2007). “Estimating maximum sustainable injection pressure during geological sequestration of CO₂ using coupled fluid flow and geomechanical fault-slip analysis”. In: *Energy Conversion and Management* 48.6, pp. 1798–1807. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.01.021. (Cit. alle pp. 98, 132, 136).
- Saad, Y. (2003). *Iterative methods for sparse linear systems*. SIAM. (Cit. a p. 124).
- Saad, Y. e M. Schultz (1986). “GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems”. In: *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 7.3, pp. 856–869. DOI: 10.1137/0907058. (Cit. a p. 124).
- Scafetta, N. (2010a). *Climate change and its causes: a discussion about some key issues*. Science & Public Policy Institute (SPPI). (Cit. alle pp. 2, 4).
- (2010b). “I cambi climatici e le loro cause: una discussione su alcuni punti chiave”. In: *La chimica e l'industria* 1, pp. 70–75. (Cit. a p. 2).
- Shewchuk, J.R. (1996). “Triangle: Engineering a 2D Quality Mesh Generator and Delaunay Triangulator”. In: *Applied Computational Geometry: Towards Geometric Engineering*. A cura di C.L. Ming e D. Manocha. Springer-Verlag, pp. 203–222. (Cit. a p. 138).
- (2002). “Delaunay Refinement Algorithms for Triangular Mesh Generation”. In: *Computational Geometry: Theory and Applications* 22.1-3, pp. 21–74. (Cit. a p. 138).
- Shi, J.Q. e S. Durucan (2005). “A numerical simulation study of the Allison Unit CO₂-ECBM pilot: the effect of matrix shrinkage and swelling on ECBM production and CO₂ injectivity”. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. A cura di E.S. Rubin, D.W. Keith e C.F. Gilboy. (Cit. alle pp. 40, 45).

- Smith, J. et al. (2011). “Assessment of fracture connectivity and potential for CO₂ migration through the reservoir and lower caprock at the In Salah storage site”. In: *Energy Procedia* 4.0, pp. 5299–5305. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.510. (Cit. alle pp. 27, 132).
- Srivastava, R.D. et al. (2009). *Monitoring, Verification, and Accounting of CO₂ Stored in Deep Geologic Formations*. NETL. (Cit. alle pp. 16, 21).
- Stevens, S.H. et al. (2003). “Production operations at natural CO₂ fields: Technologies for geologic sequestration”. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6)*. (Cit. a p. 10).
- Stewart, P.B. e P. Munjal (1970). “Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5 to 25 °C and 10 to 45 atmospheric pressure”. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 15, pp. 67–71. (Cit. a p. 31).
- Streit, J.E. e R.R. Hillis (2004). “Estimating fault stability and sustainable fluid pressures for underground storage of CO₂ in porous rock”. In: *Energy* 29.9-10, pp. 1445–1456. DOI: 10.1016/j.energy.2004.03.078. (Cit. alle pp. 15, 27, 48).
- Suekane, T. et al. (2008). “Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping”. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2.1, pp. 58–64. (Cit. a p. 33).
- TORIS Data Preparation Guidelines* (1995). US Department of Energy. (Cit. a p. 132).
- Vorst, H. van der (1992). “Bi-CGSTAB: A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems”. In: *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* 13.2, pp. 631–644. DOI: 10.1137/0913035. (Cit. a p. 124).
- Watson, M.N., C.J. Boreham e P.R. Tingate (2004). “Carbon dioxide and carbonate elements in the Otway Basin: Implications for geological storage of carbon dioxide”. In: *The APPEA Journal* 44.1, pp. 703–720. (Cit. a p. 10).
- White, C.M. et al. (2005). “Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery – a review”. In: *Energy Fuels* 19.3, pp. 659–724. (Cit. a p. 46).
- Wright, I.W. et al. (2010). “In Salah CO₂ Storage JIP: Site Selection, Management, Field Development Plan and Monitoring Overview”. 10th In-

- ternational Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. (Cit. a p. 53).
- Xu, T., J.A. Apps e K. Pruess (2003). “Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations”. In: *Journal of Geophysical Research* 108.B2, pp. 2071–2083. DOI: 10.1029/2002JB001979. (Cit. alle pp. 37, 38, 61).
- (2004). “Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers”. In: *Applied Geochemistry* 19.6, pp. 917–936. ISSN: 0883-2927. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2003.11.003. (Cit. alle pp. 31, 34–38).
- Xu, T. et al. (2007). “Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation”. In: *Chemical Geology* 242.3-4, pp. 319–346. ISSN: 0009-2541. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.03.022. (Cit. alle pp. 37, 38).
- Yang, F. et al. (2010). “Characteristics of CO₂ sequestration in saline aquifers”. In: *Petroleum Science* 7.1, pp. 83–92. (Cit. a p. 59).
- Zanello, F. (2011). “Contributions to modeling of Venice coastal peatlands and wetlands”. Tesi di dott. Università degli Studi di Padova - Scuola di dottorato in Scienze dell’Ingegneria Civile e Ambientale. (Cit. alle pp. 69, 107, 108, 120, 125, 128, 131).
- Zawisza, A. e B. Malesinki (1981). “Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 2–5 MPa and at temperature up to 473 K”. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 26, pp. 388–391. (Cit. a p. 30).
- Zhang, C.J., M. Smith e B.J. McCoy (1993). “Kinetics of Supercritical Fluid Extraction of Coal: Physical and Chemical Processes”. In: *Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications*. A cura di E. Kiran e J.F. Brennecke. Washington (DC, USA): American Chemical Society. (Cit. a p. 45).
- Zhang, W. et al. (2009). “Long-term variations of CO₂ trapped in different mechanisms in deep saline formations: a case study of the Songliao Basin, China.” In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3.2, pp. 161–180. (Cit. alle pp. 42, 43).
- Zhou, Q. et al. (2008). “A method for quick assessment of CO₂ storage capacity in closed and semi-closed saline formations”. In: *International*

Bibliografia

Journal of Greenhouse Gas Control 2.4, pp. 626–639. (Cit. alle pp. 55, 136).

Zuber, D.M., J.L. Saulsberry e D.P Sparks (1993). “Developing and managing the reservoir”. In: *A Guide to Coalbed Methane Reservoir Engineering*. A cura di J.L. Saulsberry, P.S. Shafer e R.A. Schraufnagel. Chicago (IL, USA): Gas Research Institute. (Cit. a p. 44).