

Regione Toscana  
Accordo di Programma Quadro Ricerca e trasferimento tecnologico per il sistema produttivo  
III Accordo integrativo



## Rapporto sulla definizione dei modelli matematici e della loro stabilità (Prodotto P3.1)

*Pacco di lavoro:* WP.3 - Definizione dei modelli matematici  
Task 3.1 - Definizione del modello fisico-matematico  
Task 3.3 - Definizione stabilità del modello

*A cura di:* DIPMAT - Dipartimento di Matematica "U. Dini" - Università di Firenze

*Data compilazione:* Giugno 2009 (Mese 9)

## Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Dimensionamento e condizioni al contorno</b>	<b>3</b>
2.1	Le dimensioni del dominio e la sua struttura in sottodomini . . . . .	3
2.2	Le condizioni al bordo . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Modello multi-componente e multi-fase: approccio composizionale classico</b>	<b>4</b>
3.1	Bilanci di massa ed energia in forma differenziale . . . . .	5
3.2	L'accoppiamento con la termodinamica e il problema per l'equilibrio di fase . . .	7
3.3	Quadro riassuntivo del problema in forma composizionale . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Soluzione dell'equilibrio termodinamico – modello 1</b>	<b>8</b>
4.1	Stabilità dell'equilibrio di fase . . . . .	9
4.2	Ipotesi di implementazione del sistema . . . . .	10
<b>5</b>	<b>Modello multi-componente e multi-fase: l'approccio sequenziale</b>	<b>11</b>
5.1	Il metodo IMPES (IMplicit in Pressure, EXplicit in Saturation) . . . . .	14
<b>6</b>	<b>Soluzione dell'equilibrio termodinamico – modello 2</b>	<b>14</b>
6.1	La soluzione dell'equilibrio di fase . . . . .	15
6.2	Ipotesi di procedura di calcolo del flash . . . . .	16
6.3	Analisi di stabilità . . . . .	17
<b>7</b>	<b>Mezzo poroso fratturato: generalità ed equazioni base</b>	<b>17</b>
<b>8</b>	<b>Alcune criticità e possibili miglioramenti del software Tough2</b>	<b>19</b>
8.1	Discretizzazione temporale . . . . .	19
8.2	Risoluzione del sistema non lineare . . . . .	20
8.3	Precondizionatori . . . . .	21
8.4	Altri metodi . . . . .	21
8.5	Questioni legate alla termodinamica . . . . .	21
8.5.1	Quale energia libera . . . . .	21
8.5.2	L'analisi di stabilità . . . . .	22
8.5.3	La scelta della EOS . . . . .	22
8.6	Le condizioni al bordo . . . . .	23
<b>9</b>	<b>Osservazioni sui dati ad oggi disponibili relativamente all'implementazione del modello</b>	<b>23</b>

## 1 Introduzione

Il presente rapporto riassume il lavoro di analisi effettuato da DIPMAT sui modelli fisico-matematici utilizzati per descrivere i fenomeni geotermici.

Una prima definizione del problema è stata data nel Prodotto P1.1, dove sono state introdotte le nozioni fondamentali e le principali caratteristiche dei modelli trovati in letteratura. In questo documento riprendiamo tali nozioni e le affrontiamo in modo più approfondito, fornendo anche la descrizione di diversi approcci possibili volti alla futura discretizzazione numerica del modello. Tale attività sarà infatti di supporto ai partner che si occuperanno della risoluzione numerica del problema, previa una scelta motivata fra i differenti approcci che ivi vengono riportati.

## 2 Dimensionamento e condizioni al contorno

### 2.1 Le dimensioni del dominio e la sua struttura in sottodomini

Il modello dovrà essere implementato sui due bacini in esame (Larderello e Amiata), i quali possono essere rappresentati in prima approssimazione come dei parallelepipedi, suddivisi al loro interno in sotto-domini ciascuno dei quali rappresenta una zona con particolari valori di porosità e permeabilità.

Le dimensioni geometriche sono le seguenti:

- *Larderello*. Area:  $(50Km) \times (60Km)$ . Profondità:  $10Km$
- *Amiata*. Area:  $(40Km) \times (50Km)$ . Profondità:  $10Km$

Per quanto riguarda la definizione dei sotto-domini, occorre basarsi sulla disponibilità dei dati. Nella fase attuale di progetto sono reperibili solamente da 5 ad 8 valori diversi di permeabilità e porosità, sia per Larderello-Travale che Amiata (si veda Paragrafo 9). Pertanto il dominio verrà suddiviso in sotto-volumi ad ognuno dei quali saranno assegnati tali valori. Una identificazione più precisa in merito sarà data a valle della definizione definitiva dei due modelli concettuali (cfr. anche il Rapporto P2.1 redatto da DST).

In ogni caso, come premessa della definizione del modello è necessario scegliere fra due possibili approcci:

1. Quello di modello continuo-equivalente, cioè assumendo in ogni sottodominio:
  - (a) Porosità costante
  - (b) Permeabilità assoluta isotropa e costante, cioè il tensore di permeabilità non sarà altro che

$$\mathbf{K} = K \mathbf{Id},$$

con  $K$  costante e  $\mathbf{Id}$  la matrice identità.

2. Quello del modello a doppia porosità e doppia permeabilità.

Nel seguito faremo sempre riferimento al primo approccio, che ovviamente è anche il più semplice da trattare. Tuttavia nel Paragrafo 7 descriveremo il metodo per la generalizzazione di quanto espresso nel caso più semplice.

## 2.2 Le condizioni al bordo

Di seguito riportiamo la lista delle condizioni al bordo che sono state selezionate in base ai modelli concettuali dei due bacini e alla disponibilità dei dati.

### Condizioni alla base del bacino:

Condizione di **flusso di massa nullo**.

Condizione di **temperatura assegnata**: in realtà ciò significa che si fissa una **temperatura esterna costante** e poi si impone che il gradiente di temperatura sia uguale alla differenza fra temperatura esterna e interna (calcolata)

### Condizioni al top del bacino:

La scelta di queste condizioni è subordinata alla scelta del dominio del bacino.

Infatti, se si sceglierà di comprendere nella simulazione anche la falda freatica superficiale (oppure addirittura tutto il sottosuolo arrivando a definire il top del dominio immediatamente sottostante alla superficie terrestre): condizione di **pressione atmosferica** e **temperatura assegnata** (da intendersi come sopra).

Una scelta alternativa può essere una condizione di **flusso nullo per massa** e temperatura assegnata (corrispondente ad un strato superiore che rappresenta l'interfaccia fra il bacino ed una zona sovrastante a bassa permeabilità).

In generale, si prevede un mix delle due.

### Condizioni laterali:

A causa dell'estrema incertezza sulla condizione realmente presente, per il modello occorre definire il "confine" del bacino sufficiente lontano dal bacino stesso.

Le condizioni da imporre più realistiche e convenienti sembrano essere le seguenti.

- Temperatura **assegnata** (vedi sopra)
- Pressione **idrostatica**.

## 3 Modello multi-componente e multi-fase: approccio composizionale classico

Consideriamo il fluido geotermico come fluido multicomponente e multifase.

### Notazioni:

$\phi$	porosità del mezzo
$i = 1, \dots, N$	indice della componente
$\alpha = l, g$	indice della fase
$X_i^\alpha$	frazione di massa.
$\rho^\alpha$	densità della fase $\alpha$
$\rho_i^\alpha = \rho^\alpha X_i^\alpha$	densità della componente $i$ in fase $\alpha$
$S^\alpha$	saturazione della fase $\alpha$
$\rho_i^\alpha S^\alpha \phi$	densità della componente $i$ in fase $\alpha$ <b>nel mezzo poroso</b>
$P^l$	pressione parziale della fase $l$
$P^g$	pressione parziale della fase $g$

Il sistema è costituito principalmente da acqua e vapore, con una presenza **non trascurabile** di altri gas (principalmente  $CO_2$ ), i cosiddetti NCGs (*Non-Condensable Gases*).

Questi gas possono parzialmente disciogliersi nella fase liquida.

### Ipotesi fisiche

1. Il sistema è costituito da una matrice porosa (=roccia,  $r$ ) nella quale vive la seguente miscela:

- Fase liquida ( $l$ );
- Fase gassosa ( $g$ ).

Pertanto avremo:

$$1 = \sum_{i=1}^N X_i^\alpha, \text{ per } \alpha = l, g. \quad (3.1)$$

2. Il mezzo poroso è saturato, cioè non vi è “aria secca”. Ciò si traduce in

$$S^l + S^g = 1. \quad (3.2)$$

3. Si ipotizza che **localmente** vi sia un **equilibrio termodinamico** fra le due fasi.
4. Il flusso è dovuto solo a convezione, cioè si **trascurano fenomeni diffusivi** (ipotesi ragionevole)

### 3.1 Bilanci di massa ed energia in forma differenziale

Per ogni componente  $i$  in fase  $\alpha$  scriviamo:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha X_i^\alpha S^\alpha \phi) + \nabla \cdot (\rho^\alpha X_i^\alpha S^\alpha \phi \mathbf{v}_i^\alpha) = \frac{M_i^\alpha}{M_{tot}} \frac{1}{V_{ext}} \Psi^{ext} + (\rho^\alpha X_i^\alpha S^\alpha \phi) \Gamma^\alpha, \quad (3.3)$$

Dove:

- $\mathbf{v}_i^\alpha$  è la velocità della componente  $i$  nella fase  $\alpha$ .
- $\Psi^{ext}$  è la massa **totale** di fluido estratta/iniettata nell'unità di tempo.
- $V_{ext}$  è il volume totale della zona di estrazione/iniezione
- $\Gamma^\alpha$  è il termine di sorgente/pozzo dovuto al cambio di fase

Adesso, fissata la componente  $i$ , sommiamo sulle fasi  $\alpha = l, g$  le rispettive (3.3):

$$\sum_{\alpha=l,g} (\rho^\alpha X_i^\alpha S^\alpha \phi) \Gamma^\alpha = 0,$$

e introducendo la **parent density**,

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{\alpha=l,g} \rho^\alpha X_i^\alpha S^\alpha, \quad (3.4)$$

otteniamo

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i^{(0)} \phi) + \nabla \cdot \left( \sum_{\alpha=l,g} \rho^\alpha X_i^\alpha S^\alpha \phi \mathbf{v}_i^\alpha \right) = \frac{\rho_i^{(0)}}{\sum_j \rho_j^{(0)}} \frac{1}{V_{ext}} \Psi^{ext}. \quad (3.5)$$

**Assunzioni fondamentali:**

1. Si assume che nel fluido geotermico siano definite **solo due** pressioni:

- $P^l$ , pressione della fase  $l$  del fluido geotermico.
- $P^g$ , pressione della fase  $g$  del fluido geotermico.

2. Le due pressioni sono legate dalla *pressione capillare*:

$$P_c = P_c(S^l) = P^g - P^l \quad (3.6)$$

3. Si assume che la portata specifica della fase  $\alpha$  del fluido sia data dalla legge di Darcy:

$$\mathbf{q}^\alpha = \phi S^\alpha \mathbf{v}^\alpha = -\mathbf{K} \frac{k_{r\alpha}}{\mu^\alpha} (\nabla P^\alpha + \rho^\alpha \mathbf{g}), \quad (3.7)$$

essendo  $\mathbf{K}$ , il tensore di permeabilità assoluta del mezzo,  $k_{rel\alpha}$  permeabilità relativa della fase  $\alpha$  e  $\mu^\alpha$  la viscosità della fase  $\alpha$ .

4. **Importante:** si assume che:

$$\mathbf{v}_i^\alpha = \mathbf{v}^\alpha, \text{ per ogni } i = 1, \dots, N$$

cioè nella fase  $\alpha$  tutte le componenti si muovono con la stessa velocità!

5. Infine, si assume un **legame costitutivo** fra  $P^\alpha$  e  $S^\alpha$ .

Quindi, l'**equazione di bilancio di massa per la componente  $i$**  è:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i^{(0)} \phi) - \nabla \cdot \left[ \sum_{\alpha=l,g} \rho^\alpha X_i^\alpha \mathbf{K} \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\nabla P^\alpha + \rho^\alpha \mathbf{g}) \right] = \frac{\rho_i^{(0)}}{\sum_j \rho_j^{(0)}} \frac{1}{V_{ext}} \Psi^{ext}. \quad (3.8)$$

Sempre utilizzando una notazione compatta, scriviamo il bilancio di energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ (1 - \phi) \rho_r c_r T + \phi \sum_{\alpha} \rho^\alpha S^\alpha u^\alpha \right] + \sum_{\alpha} \nabla \cdot (h^\alpha \mathbf{q}^\alpha) = \\ + \nabla \cdot [\lambda_{mix} \nabla T], \end{aligned} \quad (3.9)$$

dove:

$$\lambda_{mix} = (1 - \phi) \lambda_r + \phi \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} S^\alpha \quad (3.10)$$

$$h^\alpha = \sum_i X_i^\alpha h_i^\alpha \quad (3.11)$$

$$(3.12)$$

essendo  $u$  l'energia interna per unità di massa e  $h$  l'entalpia.

Riassumendo, il problema in esame ha le seguenti incognite:  $T, P^\alpha, \rho_i^{(0)}, \rho^\alpha, S^\alpha, X_i^\alpha$ , con  $\alpha = l, g$  e  $i = 1, \dots, N$ . Quindi abbiamo  $(3N + 7)$  incognite.

Al momento abbiamo invece solo le  $N$ -equazioni di bilancio di massa (3.8) e il bilancio di energia (3.9), quindi  $(N + 1)$  equazioni.

Tuttavia, nel computo delle incognite occorre considerare anche i due vincoli sulle frazioni di massa (3.1) e quello sulle saturazioni (3.2), oltre alla relazione di capillarità (3.6). Inoltre, anche la definizione della parent density (3.4) ci dà una relazione fra le densità e le saturazioni, pertanto il numero delle incognite da determinare scende a  $(2N + 2)$ .

Abbiamo detto che disponiamo di  $(N + 1)$  equazioni; le equazioni mancanti sono quelle date dal problema per l'equilibrio di fase, come descriveremo nel prossimo paragrafo.

### 3.2 L'accoppiamento con la termodinamica e il problema per l'equilibrio di fase

Abbiamo già notato che per risolvere le equazioni di bilancio per le componenti e per l'energia, occorre conoscere la composizione di ogni fase, cioè occorre risolvere le equazioni per l'equilibrio di fase.

Innanzitutto dobbiamo specificare il modo in cui l'acqua in fase liquida dipende dalla temperatura e dalla pressione.

Generalmente questo viene fatto assumendo un'equazione di stato valida sia per il liquido che per il gas. Esempi di equazioni di questo tipo, cubiche nel volume o nella temperatura, si trovano comunemente in letteratura (vd. *e.g.*, [19, 15, 2, 5, 6, 11, 22]) in modo che la densità della fase possa essere espressa formalmente come una funzione della pressione, della temperatura e della miscela di componenti che costituisce la fase stessa, cioè

$$\rho^\alpha = \rho(x_i^\alpha, P, T) \quad (3.13)$$

Introducendo il *compressibility factor*,

$$Z^\alpha = \frac{P^\alpha v^\alpha}{RT}, \quad (3.14)$$

dove abbiamo definito il volume molare  $v^\alpha$ , essenzialmente come il reciproco della densità  $\rho^\alpha$ , la (3.13) viene comunemente espressa come

$$\mathcal{F}(Z^g) = 0, \quad (3.15)$$

dove  $\mathcal{F}$  è una precisa funzione (generalmente una cubica).

Una volta definita l'equazione di stato, seguendo il formalismo di Hemoltz, si definiscono i *potenziali chimici*

$$\mu_i = \frac{\partial}{\partial \rho_i} F(\rho_i, T),$$

dove  $F$  è l'energia libera di Helmholtz, e si introduce l'*equazione di Gibbs-Duhem*:

$$-P^\alpha = F - \sum_i \rho_i^\alpha \mu_i^\alpha.$$

Per definizione di equilibrio di fase, il problema (nel caso gas-liquido) consiste nella risoluzione delle equazioni algebriche:

$$\mu_i^l = \mu_i^g, \quad (3.16)$$

che ovviamente deve valere per ogni componente  $i = 1, \dots, N$ .

### 3.3 Quadro riassuntivo del problema in forma composizionale

Cerchiamo di riassumere tutto quanto detto sin qui nel seguente schema, dove riportiamo l'insieme delle incognite del problema e il set di equazioni differenziali ed algebriche che deve essere utilizzato per la sua risoluzione. Ribadiamo che in tale contesto ci limitiamo a sole due fasi (liquido e gas), cioè  $\alpha = l, g$ .

Variabile	# incognite
$P^\alpha$	2
$\rho^\alpha$	2
$S^\alpha$	2
$X_i^\alpha$	$2 \times N$
$\rho_i^{(0)}$	N
$T$	1
Totale:	$3N + 7$

Equazione	Nome	# equazioni
(3.8)	Bilanci di massa per ogni componente	$N$
(3.9)	Bilancio di energia	1
$S^l + S^g = 1$	Vincolo su saturazioni	1
$\sum_i X_i^\alpha = 1$	Vincolo su frazioni di massa	2
$\rho_i^{(0)} = \rho_i^l S^l + \rho_i^g S^g$	Definizione di parent density	$N$
$P_c(S^l) = P^g - P^l$	Pressione capillare	1
$P^g = \mathcal{E}(T, V^g, X_i^g)$	EOS	1
$\rho_w^l = \rho_{ws}/B_w(T, P^l)$	Equazione costitutiva	1
$\mu_i^l(P^l, \rho^l, x_i^l) = \mu_i^g(P^g, \rho^g, x_i^g)$	Equilibri di fase	$N$
Totale:		$3N + 7$

## 4 Soluzione dell'equilibrio termodinamico – modello 1

Come abbiamo detto, la maniera più naturale e diretta di accoppiare l'equilibrio termodinamico al modello di bilancio di massa ed energia che abbiamo formulato, consiste nella soluzione diretta delle equazioni di equilibrio di fase in formalismo di Helmholtz. Attraverso l'energia libera di Helmholtz,  $F(N_i, V, T)$ , l'equilibrio (flash) termodinamico è risolto a volume e temperatura costante. In altre parole, i parametri forniti al sistema consistono nella composizione della miscela  $N_i$ , nel volume totale del sistema  $V$  e nella temperatura  $T$ . La pressione risulta pertanto una grandezza derivata dalla soluzione dell'equilibrio di fase.

L'equilibrio termodinamico può essere risolto a partire dalla definizione di una grandezza intensiva  $f$ , definita come  $f = F/V$ . La nuova densità di energia libera così definita, risulta essere non più funzione del volume e del numero di molecole nella specie  $i$ -esima, ma della densità di particelle nella specie, *i.e.*,  $f = f(\rho_i, T)$ . La densità delle specie e la temperatura sono proprio le variabili governate dal sistema di equazioni (3.8,3.9). Le pressioni e le densità totali delle fasi, come vedremo, risultano quindi grandezze derivate da queste variabili principali.

La soluzione dell'equilibrio termodinamico passa attraverso la definizione dei potenziali chimici della  $i$ -esima specie

$$\mu_i = \frac{\partial f}{\partial \rho_i} \quad (4.1)$$

In generale, la funzione energia libera può essere suddivisa in due parti. La parte  $f_{id}$  consiste essenzialmente nel contributo all'energia libera di una miscela ideale. La parte restante,  $\tilde{f}$  è generalmente denominata energia libera di eccesso. In altre parole,  $f = f_{id} + \tilde{f}$ . Ovviamente, la forma funzionale della parte in eccesso, che formalmente contiene tutti termini di interazione tra molecole, dipende dalla scelta dell'equazione di stato da utilizzare (cfr. [19, 6, 5, 11, 9, 15] ecc.) Applicando la definizione di miscela ideale, risulta pertanto che l'energia libera per unità



di volume può essere scritta come

$$\beta f = \sum_i \rho_i (\ln \rho_i - 1) + \beta \tilde{f} \quad (4.2)$$

dove abbiamo definito  $\beta = 1/\kappa_B T$ . Applicando la precedente alla definizione dei potenziali chimici, otteniamo quindi che il potenziale chimico della specie  $i$ -esima può essere scritto come

$$\beta \mu_i = \ln \rho_i + \beta \tilde{\mu}_i \quad (4.3)$$

dove, ovviamente,  $\tilde{\mu}_i = \partial \tilde{f} / \partial \rho_i$ , è il potenziale chimico di eccesso.

A partire dall'energia libera di Helmholtz, si può inoltre derivare la pressione attraverso la ben nota equazione di Gibbs-Duhem

$$P = \sum_i \rho_i \mu_i - f \quad (4.4)$$

Sostituendo nella precedente, le Eq (4.2,4.3), si ottiene

$$\beta P = \rho - \beta \tilde{f} + \sum_i \rho_i \beta \tilde{\mu}_i \quad (4.5)$$

dove la densità totale  $\rho$  è data da  $\rho = \sum_i \rho_i$

Per definizione di equilibrio termodinamico, due fasi coesistono in equilibrio quando i potenziali chimici di tutte le specie e le pressioni sono uguali nelle fasi. Riferendoci al caso dell'equilibrio liquido-gas, il sistema di equazioni da risolvere è pertanto il seguente

$$\mu_i^l = \mu_i^g \quad (4.6)$$

$$P^l = P^g \quad (4.7)$$

Al sistema di equazioni precedente dobbiamo accoppiare la conservazione del numero totale di particelle o lever rule, che, in questo caso si scrive attraverso le densità e le frazioni di volume (o saturazioni), come

$$S^g \rho_i^g + S^l \rho_i^l = \rho_i^{(0)} \quad (4.8)$$

oltre, ovviamente, alla conservazione del volume, *i.e.*

$$S^g + S^l = 1 \quad (4.9)$$

Nell'ipotesi che si abbiano quindi  $m$  componenti nella nostra miscela, il sistema di  $2m + 2$  equazioni algebriche (4.6-4.9) deve essere risolto nelle  $2m + 2$  variabili  $\rho_i^g, \rho_i^l, S^g, S^l$ .

Le densità totali delle fasi, come detto, sono date dalla somma delle densità delle singole specie, *ie*,  $\rho^\alpha = \sum_i \rho_i^\alpha$ . La pressione di equilibrio, una volta risolto il sistema di equazioni (4.6-4.9), può essere dato semplicemente dalla Eq. (4.5) (essenzialmente l'equazione di stato) per una delle due fasi in equilibrio.

#### 4.1 Stabilità dell'equilibrio di fase

Come è noto, la soluzione del sistema di equazioni (4.6-4.9) corrisponde, geometricamente, alla definizione di un piano tangente all'energia libera comune alle due fasi in equilibrio [12]. In realtà, la soluzione delle equazioni, corrisponde solo ad una condizione necessaria all'effettivo riconoscimento dell'equilibrio di fase. Occorre infatti verificare che la soluzione dell'equilibrio di

fase ottenuto abbia i requisiti di stabilità locale e globale, ovvero, che le due fasi corrispondano ad altrettanti minimi della funzione

$$\theta(\rho_i, T) = f - \sum_i \rho_i \mu_i \quad (4.10)$$

e cioè che ciascuna fase sia localmente stabile, e che l'equilibrio nel suo complesso risulti globalmente stabile. La condizione di stabilità globale corrisponde al verificare che tutte le possibili soluzioni dell'equilibrio di fase che si possano verificare, comportino un'energia del sistema maggiore di quella che abbiamo selezionato. Questo corrisponde a verificare che la funzione  $\theta$  sia ovunque positiva (cfr. [12, 21]).

## 4.2 Ipotesi di implementazione del sistema

La situazione descritta in precedenza, imporrebbe, in linea di principio, che la soluzione dell'equilibrio di fase, dato un set di parent densities  $\rho_i^{(0)}$  e un valore della temperatura  $T$ , proceda in due step.

1. Ph. Equilibrium solution: Si risolve il sistema di equilibrio di fase, (4.6-4.9) per il numero di fasi trovate in precedenza, supponiamo una, ad esempio, solo gas. In questo caso, il sistema ha una soluzione banale, corrispondente a  $\rho_i^g = \rho_i^{(0)}$ ,  $S^g = 1$  e  $S^l = 0$ .
2. Stability analysis. Si valuta la stabilità locale della fase attraverso la verifica delle condizioni di minimo della TPD (calcolo della matrice Hessiana e Jacobiana). Si valuta se la TPD è ovunque positiva nel dominio di definizione. Se entrambe le condizioni sono rispettate, l'equilibrio è stabile. Se, viceversa, una delle due non è verificata, si segue la linea di instabilità rilevata fino alla individuazione di un altro minimo (nuova fase?). Il nuovo minimo viene preso come dato iniziale per il calcolo dell'equilibrio bi-fase (go back to point 1).

In pratica, questo sistema, anche utilizzando metodi rapidi di minimizzazione della TPD, ad esempio attraverso un montecarlo, potrebbe non essere pratico da implementare in un outer-loop che richiede la soluzione dell'equilibrio di fase in ogni cella ad ogni passo temporale. Se, infatti, con un dato iniziale ragionevolmente vicino alla soluzione effettiva, il sistema di equazioni (4.6-4.9) converge rapidamente con metodi numerici standard (tipo Powell [16]), soprattutto in casi come il nostro in cui il sistema è troncabile [20, 21], la ricerca di minimi della TPD potrebbe richiedere un costo computazionale troppo elevato (cfr. [14]). Per questo motivo, si potrebbe procedere attraverso una semplificazione del sistema, favorita dal fatto che siamo interessati essenzialmente solo all'equilibrio liquido-gas (l-g) e non ad altri possibili equilibri multifase (l-l-g) ecc. Un altro punto a nostro vantaggio, potrebbe essere dato dal fatto che il sistema è generalmente dominato dall'acqua, che si trova presente nella miscela di base in percentuali vicine al 90-95% in frazione molare. In questa ipotesi, è ragionevole pensare che la comparsa di una nuova fase possa essere fortemente guidata dall'acqua. Con questa assunzione, da verificare a posteriori, si potrebbe pertanto procedere come segue

1. Ph. Equilibrium solution. Supponiamo di essere in presenza di una sola fase, ad esempio gas. La soluzione, in questo caso, come abbiamo detto, è banale. Calcoliamo pertanto la pressione risultante dalla nostra soluzione (parent), dall'equazione di stato (4.5).
2. Check pressure. Se la pressione calcolata è compresa tra  $P_{Max}(T)$  e  $P_{min}(T)$ , dove  $P_{Max}$  è la pressione di vapore saturo della componente più volatile della miscela e  $P_{min}$  è la

pressione di vapore saturo della componente più pesante (sarà sicuramente l'acqua nel nostro caso), esiste la possibilità che due fasi siano in equilibrio. Altrimenti, il sistema si trova in condizioni monofase (liquido se  $P > P_{Max}$ , gas se  $P < P_{min}$ ) e la soluzione che abbiamo trovato è stabile.

3. Biphase equilibrium. Nel caso in cui  $P_{min} < P < P_{Max}$ , occorre risolvere il sistema di equazioni dell'equilibrio bifase (4.6-4.9). L'inizializzazione potrebbe essere fatta tenendo conto del fatto che la componente dominante del sistema è l'acqua che tende a stare principalmente nella fase liquida. Viceversa, le componenti gassose potrebbero essere ripartite in ugual misura nelle due fasi, o in misura maggiore nella fase gas, rispetto alla fase liquida. La nuova fase potrebbe essere inizializzata inoltre con una frazione di volume piccola, ma non trascurabile ( $\sim 0.1$ ).

**Nota:** occorre conoscere più o meno l'andamento della densità delle fasi per inizializzare correttamente l'equazione (4.8).

4. Check stability. Se la soluzione dell'equilibrio bifase converge, con i nuovi valori di  $\rho_i^l, \rho_i^g, S^l, S^g$ , calcoliamo il valore  $P^l$  o  $P^g$  della pressione attraverso l'equazione di stato (se l'equilibrio è soddisfatto (4.7), i valori sono identici per le due fasi). Calcoliamo anche  $P^{(0)}$  il valore della pressione utilizzando anche la parent come fase potenzialmente stabile. A questo punto occorre discriminare i due casi
  - La shadow phase è liquida, ovvero veniamo da una condizione di gas monofase e compare una fase liquida. In questo caso, la nuova fase è stabile (ovvero l'equilibrio bifase è stabile) se  $P^l > P^{(0)}$ .
  - La shadow phase è gassosa, ovvero veniamo da una condizione di liquido monofase e compare una fase gassosa. In questo caso, la nuova fase è stabile (ovvero l'equilibrio bifase è stabile) se  $P^g < P^{(0)}$ .
5. Se le condizioni esposte sopra sono verificate, OK, equilibrio bifase stabile. Viceversa, la nuova fase (shadow) esiste ed è potenzialmente in equilibrio con la parent, ma l'equilibrio è ancora metastabile. La coesistenza potrebbe diventare stabile al prossimo passo temporale. Ritorna soluzione banale come soluzione stabile e procedi.

## 5 Modello multi-componente e multi-fase: l'approccio sequenziale

Un'analisi più approfondita dell'equazione di bilancio di massa suggerisce degli approcci alternativi a quello composizionale classico, descritto nel Paragrafo 3. Infatti, nel bilancio di massa compare il gradiente di pressione: poichè la pressione, tramite le EOS, viene impostata come una funzione della densità (oltre che della temperatura), ogni qual volta si debba calcolare il gradiente di pressione  $\nabla P$  in realtà dobbiamo calcolare

$$\left\{ \frac{\partial P}{\partial \rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right) \right\}_j, \quad (j = 1, 2, 3).$$

Ora, analizzando le comuni forme analitiche delle EOS, si nota che la quantità  $\frac{\partial P}{\partial \rho}$  assume valori molto grandi per valori alti densità (in altre parole la curva  $P - v$ , a parità di temperatura, è fortemente decrescente per piccoli volumi). Ciò, da un punto di vista numerico, introduce nell'equazione di bilancio dei valori estremamente grandi rispetto agli altri fattori dell'equazione, con

la forte probabilità di rendere il problema molto *stiff* e dunque difficile da risolvere. Da qui nasce l'esigenza di calcolare separatamente i valori della pressione a partire da un'apposita equazione e disaccoppiando così il calcolo di  $P$  dall'equazione di bilancio. Inoltre, il punto chiave di questo approccio è quello di considerare la EOS come equazione costitutiva che esprime la densità (o meglio il volume molare) in funzione della pressione: ciò permette di lavorare con  $\frac{\partial \rho}{\partial P}$  piuttosto che con  $\frac{\partial P}{\partial \rho}$ , eliminando così le problematiche sopra esposte.

Vediamo questo metodo più in dettaglio. Prima di tutto, riscriviamo l'equazione di bilancio (3.8) in termini delle frazioni molari e della densità molare anziché delle frazioni di massa e della densità di massa, rispettivamente. A tal fine, introduciamo le seguenti notazioni: la *frazione molare*,

$$x_i^\alpha = \frac{\# \text{ moli di } i \text{ in fase } \alpha}{\# \text{ moli della fase } \alpha}$$

cosicché la frazione molare relativa alla componente  $i$  sarà

$$x_i^{(0)} = \sum_{\alpha} \phi^\alpha x_i^\alpha.$$

dove la frazione molare della fase  $\phi^\alpha$  è definita come  $N^\alpha/N$ .

La *densità molare* della fase  $\alpha$ ,

$$n^\alpha = \frac{\# \text{ moli in fase } \alpha}{\text{Pore volume}}$$

la *densità molare* della componente  $i$ ,

$$n_i^{(0)} = x_i^{(0)} \rho^{(0)}$$

essendo  $\rho^{(0)}$  la *densità molare totale*, cioè  $(\# \text{ moli})/(\text{Pore Volume})$ .

Infine, il *volume molare* della fase  $\alpha$ ,

$$v^\alpha = \frac{\text{Volume della fase } \alpha}{\# \text{ moli in fase } \alpha}.$$

Con queste notazioni il bilancio di massa scritto per il numero di moli della componente  $i$  si può esprimere come

$$\frac{\partial}{\partial t} (x_i^{(0)} \rho^{(0)} \phi) - \nabla \cdot \left[ \sum_{\alpha=l,g} n^\alpha x_i^\alpha \mathbf{K} \frac{k_{r\alpha}}{\mu_\alpha} (\nabla P^\alpha + \rho^\alpha \mathbf{g}) \right] = \frac{x_i^{(0)} \rho^{(0)}}{\sum_j x_j^{(0)}} \frac{1}{V_{ext}} \Psi^{ext}. \quad (5.1)$$

Nel seguito, per semplicità di esposizione, introduciamo le seguenti semplificazioni (l'estensione al caso generale avverrà in modo del tutto naturale):

- Supponiamo di essere nel caso isoterma, o meglio di assumere che la temperatura sia una funzione assegnata,

$$T = T(\mathbf{x}).$$

- Trascuriamo gli effetti di capillarità, assumendo quindi:

$$P^l = P^g.$$

- Consideriamo un fluido bi-componente ( $N = 2$ ), ad esempio indicando con  $i = w$  l' $H_2O$  e con  $G$  la  $CO_2$  (o altro NCG).

Precisato questo, scriviamo le saturazioni come funzioni date delle altre variabili,

$$S^\alpha = v^\alpha n^\alpha \quad (5.2)$$

dove, in particolare, per la fase  $\alpha = g$  il volume molare sarà dato tramite la EOS – si veda la definizione (3.14),

$$v^g = \frac{RTZ^g}{P}. \quad (5.3)$$

Lo stesso, attraverso l'equazione di stato, potrà essere fatto per la fase liquida

$$v^l = \frac{RTZ^l}{P}. \quad (5.4)$$

Adesso, introduciamo la funzione di saturazione globale<sup>1</sup>,

$$S = S^l + S^g.$$

A causa del vincolo più volte richiamato sui valori delle saturazioni, si ha  $S \equiv 1$ . Pertanto, supponiamo di seguire l'evoluzione del problema nell'intervallo di tempo  $(t, t + \delta t)$ . Possiamo espandere la  $S$  al primo ordine rispetto al tempo, ottenendo

$$1 = S(t + \delta t) = S(t) + \frac{\partial S}{\partial t} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2).$$

e dunque

$$\frac{\partial S}{\partial t} \approx \frac{1 - S(t)}{\delta t}. \quad (5.5)$$

Adesso, utilizzando le (5.2)-(5.4) possiamo scrivere

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_i^{(0)}} \frac{\partial n_i^{(0)}}{\partial t}$$

e dunque la (5.5) si riscrive come

$$\frac{\partial S}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial S}{\partial n_i^{(0)}} \frac{\partial n_i^{(0)}}{\partial t} = \frac{1 - S(t)}{\delta t}. \quad (5.6)$$

In particolare, se nella (5.6) sostituiamo ai termini  $\frac{\partial n_i^{(0)}}{\partial t}$  la quantità data dalle equazioni di bilancio (5.1), ovvero  $x_i^{(0)} \rho^{(0)}$ , dove compare il  $\nabla P$ , otteniamo una PDE per  $P$  che si può dimostrare essere di tipo parabolico.

---

<sup>1</sup>In realtà, per quanto riguarda le considerazioni che qui di seguito faremo circa la saturazione  $S$ , l'approccio sequenziale corretto è quello basato sui "volumi di fase", cioè le frazioni di volume di una fase rispetto al *pore volume*. Per maggiori dettagli su questo punto rimandiamo a [24], dove l'analisi matematica dell'approccio sequenziale è riportata in modo dettagliato ed esaustivo.

### 5.1 Il metodo IMPES (IMplicit in Pressure, EXplicit in Saturation)

Una possibile strategia risolutiva compatibile con l'approccio sequenziale è il metodo *IMPES*.

L'algoritmo risolutivo consiste nel seguente schema:

1. Al tempo  $t$  conosciamo  $P(t)$ ,  $n_i^{(0)}(t)$  e le  $x_i^\alpha(t)$
2. Utilizziamo la (5.6) come PDE per calcolare la pressione al tempo successivo,  $P(t + \delta t)$ , inserendo come coefficienti i termini noti al tempo  $t$ .
3. Con il valore aggiornato  $P(t + \delta t)$  si calcolano i flussi  $\mathbf{q}^\alpha$ . Considerando questi ultimi nelle equazioni di bilancio (5.1), queste diventano delle PDE del primo ordine *iperboliche* nell'incognita  $n_i^{(0)}(t + \delta t)$ . Quindi risolvendole si aggiorna il valore delle densità molari della componente,  $n_i^{(0)}(t + \delta t)$ .
4. Con  $n_i^{(0)}(t + \delta t)$  e  $P(t + \delta t)$  si risolve il problema dell'equilibrio di fase per ricavare  $x_i^{(0)}(t + \delta t)$
5. Con questi nuovi valori si aggiorna  $S(t + \delta t)$  e si riparte dal punto 1.

E' evidente che tale procedura si basa su un'assunzione di tipo puramente numerico e non-fisico, ovvero si postula che  $|S(t + \delta t) - S(t)|$  non si annulli mai a tempi successivi (cosa che invece è fisicamente vera). In altri termini, si assume

$$|1 - S| > 0.$$

Questo permette di costruire un'apposita equazione per la pressione che fisicamente non esisterebbe, in quanto  $\partial_t S \equiv 0$ . Tuttavia, la consistenza fisica viene fatta a valle dell'algoritmo (dopo ogni passo dello schema sopra riportato) introducendo il controllo

$$|1 - S| \leq \text{toll}.$$

quale criterio per garantire la convergenza dell'iterazione ad ogni passo temporale.

## 6 Soluzione dell'equilibrio termodinamico – modello 2

La nuova formulazione del modello matematico, oltre ad assumere una forma sostanzialmente diversa dal punto di vista della struttura matematica del sistema di equazioni, permette anche di assumere un nuovo punto di vista sul problema dell'equilibrio di fase liquido-gas. Nella nuova formulazione, infatti, le variabili principali del sistema non sono più le densità della parent  $\rho_i^{(0)}$  e la temperatura  $T$ , governate rispettivamente dalle equazioni di bilancio di massa (3.8) e dall'equazione di bilancio dell'energia (3.9). Le nuove variabili principali del sistema sono ora infatti le frazioni molari della parent  $x_i^{(0)}$ , la pressione  $P$  e la temperatura  $T$ , governate rispettivamente dalle equazioni (5.1, 5.6, 3.9). In questo caso, il formalismo da utilizzare per la soluzione dell'equilibrio di fase non è più il formalismo di Helmholtz, ma occorre ricorrere all'energia libera di Gibbs, in quanto essa è funzione di queste variabili  $G = G(N_i, P, T)$ , dove  $G$  è una quantità estensiva e le  $N_i$  rappresentano il numero di molecole della componente  $i$ -esima. Il problema della soluzione dell'equilibrio di fase, in questo caso, procede pertanto nella maniera seguente.

Prima di tutto si definisce una nuova grandezza intensiva,  $g$ , definita come  $G/N$ , cioè l'energia libera di Gibbs per molecola. Come nel caso precedente, questa nuova grandezza può essere divisa

in due parti. La parte ideale si ottiene attraverso una trasformazione di Legendre della parte ideale dell'energia libera di Helmholtz, cioè

$$\beta g_{id} = \frac{\beta G_{id}}{N} = \frac{1}{N} (\beta F_{id} + \beta PV) \quad (6.1)$$

dove  $\beta$  è, al solito,  $1/\kappa_B T$ . Sostituendo nella precedente  $N/V = \beta P$ , si ottiene

$$\beta g_{id} = \sum_i x_i \ln x_i + \ln \beta P \quad (6.2)$$

dove, al solito,  $x_i = N_i/N$ . A questo punto, l'energia libera di Gibbs per molecola totale risulta essere

$$g = g_{id} + \tilde{g} \quad (6.3)$$

dove la parte in eccesso  $\tilde{g}$  è ancora ottenuta mediante una trasformazione di Legendre della parte in eccesso dell'energia libera di Helmholtz.

### 6.1 La soluzione dell'equilibrio di fase

Per definizione di equilibrio termodinamico, abbiamo detto, due fasi sono in equilibrio quando vale l'uguaglianza dei potenziali chimici. In questo caso, il potenziale chimico è definito attraverso l'energia libera di Gibbs per molecola  $g$ , come

$$\mu_i = \frac{\partial g}{\partial x_i} \quad (6.4)$$

Sfruttando la suddivisione dell'energia libera in parte ideale e in eccesso, la precedente può essere semplicemente riscritta come

$$\beta \mu_i = \ln x_i + \beta \tilde{\mu}_i \quad (6.5)$$

dove ovviamente  $\beta \tilde{\mu}_i = \partial \beta \tilde{g} / \partial x_i$ . Per definizione di equilibrio quindi, se due fasi, liquido e gas coesistono, deve valere l'uguaglianza dei potenziali chimici di tutte le specie, che, in questo caso, può essere riscritta come

$$\ln K_i + \beta (\tilde{\mu}_i^g - \tilde{\mu}_i^l) = 0 \quad (6.6)$$

dove abbiamo definito i coefficienti di equilibrio  $K_i = x_i^g / x_i^l$ .

Ovviamente, l'equazione precedente (6.6) dovrà essere accoppiata alla usuale conservazione totale del numero di particelle, ovvero, definita  $\phi^\alpha = N^\alpha / N$  la frazione molare di particelle nella fase  $\alpha$ , deve valere la seguente equazione

$$(1 - \phi^g) x_i^l + \phi^g x_i^g = x_i^{(0)} \quad (6.7)$$

Inoltre, per definizione, dovrà risultare

$$\sum_i x_i^g = \sum_i x_i^l = 1 \quad (6.8)$$

Dalla conservazione del numero di particelle (6.7), utilizzando la definizione dei coefficienti di equilibrio  $K_i$ , otteniamo

$$x_i^l = \frac{x_i^{(0)}}{\phi^g (K_i - 1) + 1} \quad (6.9)$$

e, ovviamente

$$x_i^g = \frac{K_i x_i^{(0)}}{\phi^g (K_i - 1) + 1} \quad (6.10)$$

Dall'equazione (6.8) abbiamo inoltre che

$$\sum_i (x_i^g - x_i^l) = 0 \quad (6.11)$$

Sostituendo nella precedente le Eqq. (6.9,6.10), otteniamo l'equazione di Rachford-Rice (R-R) [18]

$$\sum_i \frac{x_i^{(0)} (K_i - 1)}{1 + \phi^g (K_i - 1)} = 0 \quad (6.12)$$

Dato un set di coefficienti di equilibrio  $K_i$ , l'equazione precedente permette di calcolare  $\phi^g$ . Ovviamente, il set di coefficienti di equilibrio deve soddisfare l'uguaglianza dei potenziali chimici (6.6). Le due equazioni (6.6,6.12) vanno pertanto risolte contemporaneamente o, al più, iterativamente. Il problema apparirebbe pertanto del tutto equivalente a quello esposto precedentemente nel formalismo di Helmholtz, tuttavia, in questo caso la funzione R-R risulta essere una funzione monotona in  $\phi^g$ . Un qualunque metodo di soluzione numerica (Newton, o bisection o modifiche di esso [13] dovrebbe convergere rapidamente). L'equazione di Rachford-Rice può essere quindi formalmente considerata come una funzione che esprime  $\phi^g$  in funzione dei coefficienti di equilibrio.

## 6.2 Ipotesi di procedura di calcolo del flash

A partire dalle considerazioni precedenti, l'ipotesi di procedura di calcolo del flash isoterma e isobaro, potrebbe essere la seguente

1. Check pressure. Nel caso in cui la pressione stia nel range tra la pressione di vapore saturo minima tra quelle delle componenti presenti nella miscela e quella massima, c'è la possibilità di coesistenza di due fasi.
2. Nel caso precedente, inizializza (6.6) con un set di  $K_i$ , ad esempio derivante da una approssimazione, tipo Henry's law.
3. Solve R-R, ed ottieni un valore per  $\phi^g$ . Utilizza (6.9,6.10) per calcolare un set di valori per  $x_i^l$  e  $x_i^g$ .
4. Adjust  $K_i$ . Utilizza i valori di  $x_i^l$  e  $x_i^g$  in (6.6). Se è soddisfatta (a meno di tolleranza), stop, altrimenti, varia il set di  $K_i$  e torna al punto 2

Una volta che l'equazione dei potenziali chimici è soddisfatta, occorre valutare la densità delle due fasi  $\rho^g$  e  $\rho^l$  e la densità della parent  $\rho^{(0)}$  che compaiono nelle equazioni di bilancio. Le densità delle due fasi possono essere calcolate invertendo l'equazione di stato a partire dalla composizione della miscela nella fase e la temperatura, in altre parole, risulta

$$\rho^g = \rho(x_i^g, P, T) \quad (6.13)$$

$$\rho^l = \rho(x_i^l, P, T) \quad (6.14)$$



Per quanto riguarda la parent density  $\rho^{(0)}$ , possiamo invece sfruttare il fatto che, definito come nel caso descritto in precedenza, la frazione di volume (saturazione) del gas  $S^g$ , a volume costante deve comunque valere la lever rule, *i.e.*,

$$S^g \rho^g + (1 - S^g) \rho^l = \rho^{(0)} \quad (6.15)$$

Per definizione, abbiamo inoltre la seguente equazione

$$\frac{\phi^g}{\rho^g} = \frac{S^g}{\rho^{(0)}} \quad (6.16)$$

Le due equazioni precedenti costituiscono un sistema di equazioni lineari algebriche in  $S^g$  a  $\rho^{(0)}$ , che può essere semplicemente risolto per ottenere

$$\rho^{(0)} = \frac{\rho^l}{\phi^g \left( \frac{\rho^l}{\rho^g} - 1 \right) + 1} \quad (6.17)$$

Mentre la saturazione è semplicemente

$$S^g = \phi^g \frac{\rho^{(0)}}{\rho^g} \quad (6.18)$$

### 6.3 Analisi di stabilità

Anche in questo caso, la soluzione dell'equilibrio di fase rappresenta solo una condizione necessaria all'effettivo verificarsi di un determinato *phase split*. Local e global stability devono pertanto essere verificate anche in questo caso.

Come prima, il ragionamento più corretto da fare sarebbe quello di minimizzare con qualche metodo la funzione TPD (Tangent plane distance) che può essere definita in modo equivalente anche per l'energia libera di Gibbs. Rimarrebbe, tuttavia, il costo computazionale elevato della minimizzazione della TPD.

Come nel caso precedente, la scelta di specializzarsi all'equilibrio L-G e trascurare altre possibili forme di equilibrio multifase ci permette tuttavia di fare alcune considerazioni. Come in precedenza, l'equilibrio di fase risulta localmente stabile se entrambe le fasi sono collocate in altrettanti minimi della TPD. Questa condizione può essere facilmente verificata valutando la matrice Jacobiana ed Hessiana della TPD nelle due fasi. Per quanto riguarda la stabilità globale, ancora una volta occorrerebbe verificare che non ci sono zone del dominio in cui la TPD è negativa. Per evitare questo controllo, si può probabilmente assicurare comunque la stabilità del sistema, verificando che l'energia libera di Gibbs della nuova fase risulta inferiore a quella della parent.

La verifica della stabilità locale e globale inoltre potrebbe essere fatta solo una volta, per cella, ad esempio, la prima volta che una nuova fase viene trovata e si innesca l'equilibrio bifase. A quel punto, utilizzando la soluzione trovata al passo temporale precedente come dato iniziale per la soluzione dell'equilibrio al passo successivo dovrebbe assicurare di rimanere sul ramo stabile (a meno di biforcazioni che però sembrano poco probabili in sistemi relativamente semplici come quelli in esame, fatti al più di tre o quattro componenti) della soluzione.

## 7 Mezzo poroso fratturato: generalità ed equazioni base

Come già specificato nell'introduzione, un aspetto essenziale per la risoluzione del problema risiede nel tipo di approccio che si sceglie per schematizzare la struttura fisica del bacino. Fin

qui abbiamo supposto di trattare il bacino come un mezzo poroso continuo equivalente, cioè definendo nel bacino (o in uno dei suoi sottodomini) una porosità e una permeabilità efficaci che omogeneizzano la struttura eterogenea del mezzo.

In realtà, sappiamo che i serbatoi geotermici sono strutturalmente zone a bassa permeabilità nelle quali sono presenti zone fratturate. Malgrado la frazione di volume delle fratture (rispetto al volume totale del serbatoio) sia spesso relativamente bassa, la maggior parte del fluido geotermico si muove attraverso le fratture, mentre la matrice porosa non-fratturata agisce come serbatoio di ricarica interna per il fluido. Infatti, a dispetto di quanto accade nelle fratture, il fluido che si trova nella matrice porosa è praticamente immobile (a causa della bassa permeabilità): il deflusso dalla matrice alla frattura avviene a causa del gradiente di pressione che si crea localmente fra queste due regioni.

Il mezzo fratturato così descritto è un caso particolare di mezzo poroso a doppia porosità (e doppia permeabilità). Per la descrizione fisico-matematica di tali materiali anziché definire un'unica pressione della fase in un punto del mezzo se ne definiscono due per ogni fase: (a) la pressione nella frattura (o zona fratturata); (b) la pressione nei pori della matrice. Ne segue che tutti i bilanci di massa (relativi ad ogni componente) devono essere formulati su entrambi i domini: quello della matrice porosa e quello della zona fratturata.

Per essere più precisi, consideriamo il caso semplice ad un sola componente ( $H_2O$ ) nella sola fase liquida (quindi a *densità costante*). Definiamo, secondo quanto detto in precedenza i due domini:

- $\Omega_f$ , la parte fratturata del mezzo,
- $\Omega_m$ , la matrice porosa del mezzo,

ed indichiamo

- con  $\phi_f$ , la frazione di volume del mezzo occupata da fratture (una sorta di “densità” di fratturazione del mezzo);
- con  $\phi_m$ , la porosità della matrice porosa.

Il bilancio di massa (3.3) scritto per un'unica fase nei due domini è quindi

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^l \phi_f) + \nabla \cdot (\rho^l \mathbf{q}) = \frac{\phi_f}{V_{ext}} \Psi^{ext} + Q_{fm}, \quad \text{in } \Omega_f, \quad (7.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^l \phi_m) = -Q_{fm}, \quad \text{in } \Omega_m, \quad (7.2)$$

dove

- $\mathbf{q}$  è l'usuale velocità di Darcy già introdotta in precedenza,
- $Q_{fm}$  è il termine di scambio fra zona fratturata e matrice ( $[Q_{fm}] = [ML^{-3}T^{-1}]$ ),

e dove abbiamo supposto che:

- il campo di velocità del fluido nella matrice porosa sia trascurabile, cosicché nel bilancio di massa in  $\Omega_m$  non è presente il termine convettivo;
- il termine di sorgente/pozzo esterno  $\Psi^{ext}$  sia attivo solo sulla parte fratturata del mezzo.

Una particolare importanza assume la definizione del termine di scambio  $Q_{fm}$ , che sarà proporzionale alla differenza di pressione che si riscontra localmente fra la matrice e la frattura. Pertanto, seguendo la letteratura (cfr. [8], ad esempio), definiamo

$$Q_{fm} = \alpha \frac{k_m}{\mu} \frac{P_m - P_f}{l^2}, \quad (7.3)$$

dove  $k_m$  è la permeabilità (supposta isotropa) della matrice porosa e  $l$  è la grandezza caretistica della matrice.

Nel caso in cui la densità non sia costante, la forma del termine  $Q_{fm}$  deve essere modificata. Infatti, consideriamo ad esempio il caso semplice di un mono-componente nella fase gassosa (ad esempio vapore) in condizioni isoterme. Allora, sappiamo che dovremo selezionare un'equazione di stato

$$\rho = \rho(P)$$

e che di conseguenza la legge di Darcy si riscrive come

$$\rho \mathbf{q} = -\frac{k}{\mu} (\nabla P + \rho \mathbf{g}) = -\frac{k}{\mu} \rho_0 (\nabla \mathcal{F}(P))$$

essendo  $\rho_0$  la densità alla pressione di riferimento  $P_0$  e  $\mathcal{F}(P)$  una determinata funzione che dipende dalla scelta dell'equazione di stato. Ad esempio, se consideriamo il caso semplice di un gas perfetto, avremo

$$\rho = cP \Rightarrow \mathcal{F}(P) = \frac{P^2}{2P_0}.$$

In generale, in base a queste considerazioni, la (7.3) si riscrive come

$$Q_{fm} = \alpha \frac{k_m}{\mu} \frac{\mathcal{F}(P_m) - \mathcal{F}(P_f)}{l^2}. \quad (7.4)$$

Quindi, per concludere, osserviamo che nel caso di un approccio a doppia porosità e permeabilità, le equazioni di bilancio per ogni singola componente (3.8) devono tradursi in un sistema simile al (7.1)-(7.2), previa la definizione appropriata del termine  $Q_{fm}$ , come nell'esempio sopra riportato.

## 8 Alcune criticità e possibili miglioramenti del software Tough2

### 8.1 Discretizzazione temporale

Il software Tough2 risolve le equazioni di bilancio del modello tramite le integrated finite differences (IFD). La discretizzazione in tempo delle equazioni avviene tramite lo schema Eulero implicito che è uno schema incondizionatamente stabile del primo ordine. Potrebbe essere utile usare il metodo di Crank-Nicolson o dei trapezi che è anch'esso incondizionatamente stabile ma del secondo ordine (quindi più accurato).

Alternativamente le equazioni usate da Tough2 sono del tipo:

$$C(\psi) \frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{q} = 0$$

dove  $\psi$  rappresenta la pressione,  $C(s)$  una funzione che dipende dalle derivate della saturazione del mezzo e  $\vec{q}$  il flusso di massa. Una formulazione alternativa dello schema numerico potrebbe essere quella di discretizzare prima in spazio riconducendosi ad un sistema del tipo:

$$\mathbf{C} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{F}(\Psi)$$

con  $\mathbf{C}$  una matrice diagonale; questo è un sistema di equazioni algebrico differenziali (DAE – differential algebraic equations). Infatti nelle regioni in cui si raggiunge la saturazione i corrispondenti elementi di  $\mathbf{C}$  si annullano quindi i contributi delle derivate temporali in quelle regioni viene a mancare. Per questo genere di problemi si ricorre a dei solutori ampiamente testati ed appositamente studiati, come il solutore DASPK ([www.netlib.org](http://www.netlib.org)), si vedano ad esempio [23] [3]. Questi solutori garantiscono fino al quinto ordine di accuratezza.

## 8.2 Risoluzione del sistema non lineare

Dopo aver discretizzato le equazioni si passa alla risoluzione del sistema non-lineare raggiunto, ovvero

$$\mathbf{G}(\mathbf{X}) = 0.$$

Tough2 utilizza il metodo di Newton-Raphson ovvero si definisce una successione di approssimanti, che converge alla soluzione del problema, nel seguente modo:

- data  $\mathbf{X}_n$
- risolvi

$$\mathbf{J}(\mathbf{X}_n)\delta\mathbf{X} = -\mathbf{G}(\mathbf{X}_n)$$

- aggiorna  $\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_n + \delta\mathbf{X}$

dove  $\mathbf{J}$  è il jacobiano della funzione  $\mathbf{G}$ . Il sistema linearizzato viene risolto per mezzo di metodi iterativi come ad esempio il metodo del gradiente coniugato preconditionato (PCG), il GMRES o altri. Questa tecnica è detta metodo di Newton inesatto in quanto ad ogni passo dell'iterazione (esterna) del metodo di Newton si compie una iterazione (interna) dovuta al metodo iterativo per il sistema linearizzato. Ora la teoria di questi metodi è ampiamente sviluppata (si veda ad esempio [10] e la bibliografia citata). Formalmente questo metodo definisce la successione delle approssimate soddisfacente alla:

$$\|\mathbf{J}(\mathbf{X}_n)\delta\mathbf{X} + \mathbf{G}(\mathbf{X}_n)\| \leq \eta_c \|\mathbf{G}(\mathbf{X}_n)\|$$

dove  $0 < \eta_c < 1$  è detto termine forzante. In particolare vi sono scelte del termine forzante che garantiscono un'elevata velocità di convergenza. Stante la lettura del manuale di *Tough2*, il termine forzante è imposto costante ed uguale a  $10^{-5}$ , ma se lo scegliamo con la proprietà che  $\eta_c \rightarrow 0^+$  otteniamo una velocità di convergenza prossima a quella del metodo di Newton classico (che ha ordine due).

Una criticità del metodo di Newton è la forte dipendenza dalla condizione iniziale per la sua convergenza, nel senso che partendo da una condizione iniziale lontana dalla soluzione il metodo può convergere lentamente o non convergere affatto: si potrebbero a questo proposito implementare delle tecniche di globalizzazione per far sì che anche partendo da “lontano” si arrivi comunque in tempi di calcolo ragionevoli ad una buona approssimazione della soluzione. Anche senza utilizzare tecniche molto sofisticate un metodo alternativo per procurarsi una “buona” condizione iniziale per il metodo di Newton potrebbe essere quello di effettuare qualche iterazione col metodo di Picard (che converge nella stragrande maggioranza dei casi ma molto lentamente) per poi passare al metodo di Newton vero e proprio.

Un altro problema deriva dalla costruzione del jacobiano. *Tough2* costruisce la matrice  $\mathbf{J}$  tramite differenze finite, ma questa tecnica può portare a problemi numerici in quanto è un algoritmo che propaga gli errori. In realtà risolvendo il sistema linearizzato di Newton con metodi iterativi di tipo Krilov (famiglia di metodi iterativi molto usata cui appartengono PCG e

GMRES), non serve conoscere tutto il jacobiano esplicitamente, ma la sua azione su un singolo vettore (cioè la sua derivata direzionale ovvero il prodotto matrice vettore). E' risaputo che questa tecnica è più stabile nella propagazione degli errori (si veda di nuovo [10]).

### 8.3 Precondizionatori

Come ogni software di simulazione, Tough2 si riconduce in ultima analisi alla risoluzione di sistemi lineari. Questi possono essere malcondizionati o in generale si può avere il caso di sistemi per cui metodi iterativi come PCG o GMRES possono essere lenti. Per ovviare a queste limitazioni si ricorre all'uso di precondizionatori; in sintesi si moltiplica il sistema per una matrice (detta di precondizionamento) per ottenerne uno nuovo che sia più semplice da risolvere o per accelerare il metodo iterativo. Per procurarsi un buon precondizionatore Tough2 utilizza la tecnica usuale della fattorizzazione LU incompleta (iLU). Un'altra più recente tecnica è quella della decomposizione di dominio: moralmente si suddivide il dominio di integrazione in più sottodomini e si risolvono diversi sottoproblemi; in pratica questa tecnica permette di definire degli ottimi precondizionatori che accelerano notevolmente l'esecuzione degli algoritmi. In un'ottica di calcolo parallelo, si ottengono degli algoritmi che scalano molto bene, in pratica all'aumentare dei punti griglia del problema un aumento dei nodi di calcolo rende costante il costo computazionale complessivo (si veda ad esempio [17]).

### 8.4 Altri metodi

Un'altra classe di metodi che negli ultimi anni sta prendendo piede nella comunità scientifica per problemi di flussi sotterranei sono i metodi ad elementi finiti misti (si veda ad esempio [4] [7]). Questi metodi hanno la particolarità di considerare come incognite sia la pressione  $p$  che il flusso  $\vec{q}$ , in modo tale che non si ha bisogno successivamente di differenziazione numerica (che facilita la propagazione di errori) per ricavare i campi di velocità. Fissata la griglia, i metodi misti definiscono un campo di velocità con le proprietà:

- $\vec{q}$  è continuo su ciascun elemento,
- $\vec{q} \cdot \vec{n}$  è continuo sulle interfacce interne degli elementi ( $\vec{n}$  è la normale all'interfaccia).

Le due proprietà sopra garantiscono che il metodo sia conservativo (una proprietà importante quando si risolvono numericamente equazioni di bilancio).

### 8.5 Questioni legate alla termodinamica

#### 8.5.1 Quale energia libera

Dalla letteratura collegata a TOUGH2 e dal manuale stesso, si riescono a ricavare solo poche informazioni relative all'effettivo sistema adottato da TOUGH2 per accoppiare il problema di bilancio di massa ed energia alla soluzione dell'equilibrio termodinamico. È noto che TOUGH2 contiene un certo numero di equazioni di stato, in gran parte derivate dall'equazione viriale (cfr. [6, 5]). Ciò nonostante, non è chiaro come effettivamente il problema termodinamico è accoppiato al problema di bilancio principale. Nella letteratura collegata a TOUGH2 non si fa cenno né al formalismo (Helmoltz o Gibbs) utilizzato, né al metodo utilizzato per la soluzione delle equazioni di equilibrio di fase. Da alcune pubblicazioni [1] sembra di evincere che il problema dell'equilibrio di fase non è mai risolto completamente (calcolo completo del flash), ma che la composizione delle fasi è in qualche modo ottenuta mediante approssimazioni tipo legge di Henry. Sarebbe tuttavia utile chiarirsi le idee su questo punto. Nella letteratura non si fa mai peraltro

menzione della parent density  $\rho_i^{(0)}$  né delle frazioni molari della parent  $x_i^{(0)}$ . Non è pertanto chiaro se le fugacità sono ottenute dall'energia libera di Gibbs o di Helmholtz. Seppure questa appaia, a prima vista, una tecnicità, nella sostanza la differenza è molto importante. Se nel primo caso infatti, ci deve essere un'equazione che governa l'equazione del gas (anche ammesso che giochi un ruolo non trascurabile la pressione capillare), questa equazione non è mai presentata nel manuale di Tough2. D'altra parte, non è possibile utilizzare il formalismo di Gibbs nel caso non si conosca a priori la pressione. Viceversa, se l'equilibrio termodinamico è risolto in formalismo di Helmholtz, la pressione deve risultare una grandezza derivata. Questo, in realtà, appare escluso nel caso di TOUGH2, in quanto la letteratura fa normalmente riferimento al calcolo di equilibrio di fase isobaro ed isoterma (formalismo di Gibbs quindi).

### 8.5.2 L'analisi di stabilità

Un altro aspetto importante legato all'equilibrio termodinamico è quello della comparsa (o scomparsa di fasi) via via che la simulazione procede. Come abbiamo detto, questo problema è strettamente collegato alla analisi della stabilità locale e globale dell'equilibrio termodinamico, di cui, tuttavia, non si fa menzione da nessuna parte nella letteratura termodinamica collegata a TOUGH2. Sebbene il simulatore sia generalmente interessato solo ad equilibrio bifase gas-liquido, non è infatti chiaro come il codice riesca a discriminare le eventuali soluzioni multiple dell'equilibrio di fase. Se, dal nostro punto di vista, questo potrebbe rappresentare un limite forse marginale, in quanto avremo a disposizione dati per miscele piuttosto povere, includendo al massimo quattro o cinque componenti, questo aspetto non è decisamente marginale nel caso di miscele complesse. TOUGH2 non impone limiti alla composizione della miscela di partenza, né alla ricarica, né alla possibilità che alcune specie possano reagire tra di loro (TOUGHREACT include questa possibilità). Questo implica che il comportamento di fase che TOUGH2 è in grado di gestire potrebbe essere enormemente più ricco di quello a cui siamo interessati nel nostro caso. Per esempio, una semplice miscela di  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (cfr. [12]) comporta una separazione in tre fasi. Il comportamento di fase, come è noto, diventa potenzialmente più ricco via via che la miscela si fa più complessa.

L'aspetto precedentemente citato, cioè la stabilità dell'equilibrio di fase, è inoltre fortemente connesso alla capacità del codice di discriminare i casi in cui è presente una sola fase, in un dato istante, in una data cella, a momenti in cui invece si innesca una coesistenza. A priori, la pressione di vapore saturo non può essere nota per tutte le miscele che potrebbero verificarsi in ogni cella ad ogni istante, a meno di un costo di memoria ingestibile (tanto più ampio, quanto più uno è libero di impostare la miscela del reservoir). Alla comparsa di una nuova fase inoltre, occorre un dato iniziale ragionevolmente vicino a quello reale per risolvere le equazioni di equilibrio di fase che, essendo fortemente non lineari, tendono spesso a non convergere, specialmente se, come nel caso di miscele geotermiche, il comportamento di fase è fortemente guidato da una delle componenti della miscela.

### 8.5.3 La scelta della EOS

Per quanto riguarda l'equazione di stato infine, una parte della letteratura collegata a TOUGH2 sembra propendere per equazioni derivate dall'equazione viriale. La motivazione per questa scelta appare sostanzialmente pratica, in quanto questo tipo di equazioni può essere espressa in forma cubica non nel volume (come le equazioni di Van der Waals e derivate), ma nella temperatura. Questo permette una più agevole inversione dell'equazione, per il calcolo dei volumi molari (o delle densità) a partire dalla conoscenza del valore della pressione e della temperatura (altro motivo per cui ci si aspetta che TOUGH2 ragioni nel formalismo di Gibbs, seppure non si

trovi traccia dell'equazione della pressione citata, ad esempio, nel caso IMPES). Questo tipo di equazioni tuttavia, sembrano funzionare piuttosto male nelle vicinanze del punto critico. Una prima analisi delle condizioni termodinamiche dei bacini di interesse, a partire da un codice di soluzione dell'equilibrio termodinamico bifase scritto da noi, ci lascia intendere che nel caso del bacino dell'Amiata, le condizioni di pressione e temperatura sono relativamente vicine al punto critico. Tutto ciò suggerirebbe l'utilizzo di equazioni di stato più raffinate, tipo SRK o PR, magari con coefficienti modificati, per tenere in conto della salinità della miscela. L'equazione PR sembra effettivamente utilizzata, almeno per il calcolo dell'equilibrio di fase, nel modulo EWASG, mentre non è utilizzata per la valutazione della densità della miscela in fase liquida.

## 8.6 Le condizioni al bordo

Come abbiamo detto, risulta estremamente difficile definire le corrette condizioni da fornire ai bordi del bacino. Tuttavia, data la forma del sistema di equazioni, alcune condizioni al bordo devono comunque essere fornite al sistema. La maggior parte delle condizioni da imporre sono relative al flusso (di calore o di massa) o miste, che però inevitabilmente accoppiano la soluzione del problema alla condizione da dare al bordo.

Un altro aspetto importante, è ancora legato alla termodinamica del sistema, questa volta però, vista dal bordo del dominio. Come abbiamo detto infatti, al bordo esterno si potrebbero dare delle condizioni di temperatura fissata (o flusso di calore) e pressione idrostatica. In realtà, poiché, come abbiamo detto, le equazioni di bilancio governano le densità della parent e non la pressione, occorre trasformarle. Pertanto, sebbene si possa ovviamente assumere che al bordo sia presente solo la fase liquida, si ripresenta il problema della miscela. In altre parole, la condizione di miscela del reservoir è influenzata dal prelievo, come è ovvio che sia, ma anche dalla ricarica.

## 9 Osservazioni sui dati ad oggi disponibili relativamente all'implementazione del modello

L'attività di raccolta ed analisi dati era prevista nel WP.2 di progetto ed è stata riassunta nel report Prodotto P2.1, redatto a cura del partner DST.

In questo documento, quindi, ci limitiamo a riassumere la situazione di disponibilità e qualità dei dati (quest'ultima intesa in senso lato e non geostatistico/razionale) per quel che concerne strettamente l'input del modello.

In particolare, tenendo presente la lista di dati input richiesti dal modello e già presentata quale uscita nel Prodotto P1.1, possiamo affermare di avere disponibilità certa di:

- Delimitazione e caratterizzazione geometrica del dominio (quale uscita del modello concettuale definito da DST).
- Composizione del fluido geotermico nei due bacini in esame (Larderello-Travale e Amiata), con conseguente derivazione dei parametri fisici correlati (e.g. conducibilità termiche, viscosità, ecc.)

Estrema incertezza e carenza di dati risiede invece nella caratterizzazione strutturale del sotto-suolo, con particolare riferimento ai valori di porosità e permeabilità.

In sostanza, gli unici valori indicativi di questi parametri sono quelli presenti nelle due relazioni consegnateci da Enel SpA, nelle quali viene descritta la simulazione numerica (tramite il software *Tough2*) dei bacini di Larderello e Amiata. In queste relazioni i due bacini geotermici vengono suddivisi in sotto-domini (come descritto nel Paragrafo 2.1) per ciascuno dei quali vengono date

alcune informazioni, che riassumiamo nella Tabella 1.

I nomi dei sotto-domini si riferiscono ad una suddivisione che rispecchia il modello concettuale e che riassumiamo (in forma schematica) nella Figura 1.

Altri dati essenziali, sempre relativamente al modello fisico-matematico, sono quelli di temperatura e pressione in funzione della profondità, così come i dati di estrazione (flusso di massa estratta). Anche in tal caso, ci riferiamo ai dati forniti da Enel SpA a questa fase di progetto. In particolare, Enel ha fornito alcuni dati riferiti a quelli che ora e nel seguito chiameremo “*pozzi tipo*” e i cui nomi riportiamo nella seguente lista:

- *Larderello-Travale*

- Val di Cornia
- Monteverdi
- Larderello
- Travale Horst
- Travale

- *Amiata*

- Bagnore
- Piancastagnaio

Rispetto a tale impostazione, riportiamo nella Tabella 2 i dati di pozzo ad oggi disponibili, sempre riferiti ai “pozzi tipo” sopra definiti.



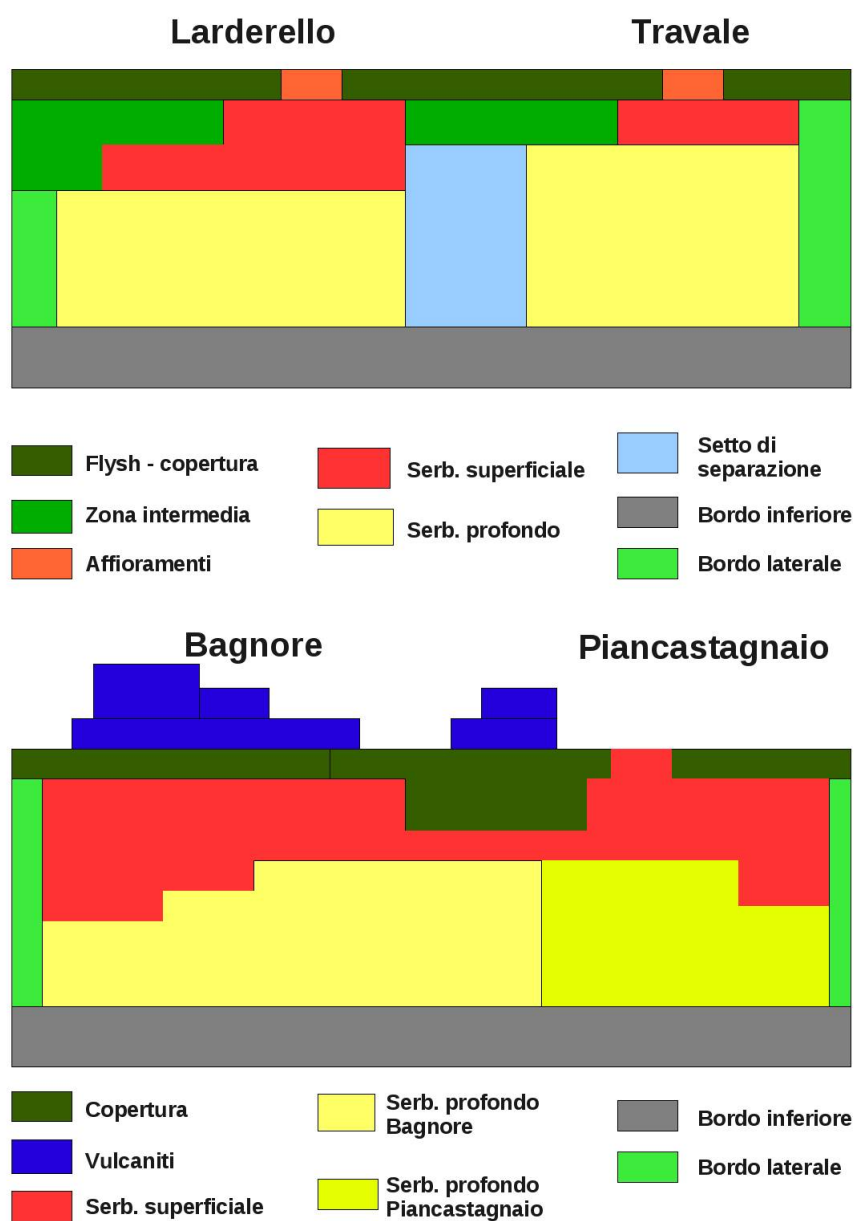


Figura 1: *Schema 2D della suddivisione in sottodomini dei bacini geotermici.*

	Porosità	Permeabilità (in $m^2$ )
<b>LARDERELLO</b>		
Flysh	?	1e-21
Zona Intermedia	?	3e-20
Serbatoio Superficiale	0.04	8e-14
Serbatoio profondo	0.02	3e-14
Affioramenti	?	1e-13
Setto di separazione	0.02	1e-14
Bordo laterale	?	1.5e-18
Bordo inferiore	0	0
<b>AMIATA</b>		
Vulcaniti	0.05	6e-13
Copertura	0	0
Serbatoio Superficiale	0.02	1e-13
Bagnore profondo	0.013	4e-16
Piancastagnaio profondo	0.013	2e-16
Bordo laterale	?	1.5e-18
Bordo inferiore	?	0

Tabella 1: *Tabella che riassume i dati di porosità e permeabilità reperiti dalle relazioni di Enel SpA. I punti interrogativi (?) indicano la non reperibilità del dato attraverso alla lettura delle relazioni.*

## Riferimenti bibliografici

- [1] A. Battistelli, C. Calore, and K. Pruess. The simulator TOUGH2/EWASG for modelling geothermal reservoirs with brines and non-condensable gas. *Geothermics*, 26(4):437–464, 1997.
- [2] Manson Benedict, George B. Webb, and Louis C. Rubin. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures ii. mixtures of methane, ethane, propane, and n-butane. *The Journal of Chemical Physics*, 10(12):747–758, 1942.
- [3] K. E. Brenan, S. L. Campbell, and L. R. Petzold. *Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations*, volume 15 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA, 1996.
- [4] Franco Brezzi and Michel Fortin. *Mixed and hybrid finite element methods*, volume 15 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [5] ZH Duan, N. Moller, and JH Weare. An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: Mixtures from 50 to 1000? and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:2619–2631, 1992.
- [6] ZH Duan, N. Moller, and JH Weare. An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: pure systems from 0 to 1000 and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:2605–2617, 1992.

Area Larderello	Pressione	Temperatura	Estrazione
Val di Cornia	X	X	$X^{(3)}$
Monteverdi	X	X	$X^{(3)}$
Larderello	X	X	$X^{(3)}$
Travale Horst	X	X	$X^{(3)}$
Travale	X	X	$X^{(3)}$
<b>Area Amiata</b>			
Bagnore	$X^{(1)}$	X	$X^{(2)}$
Piancastagnaio	$X^{(1)}$	X	$X^{(2)}$

*Note:*

- (1): il dato di pressione è unico per le due aree.  
(2): il dato è cumulativo dei due campi, espresso in tonnellate estratte per ogni anno, dal 1958 al 2007, con alcune lacune.  
(3): il dato consiste in un unico valore (medio), cumulativo per tutte le 5 aree.

Tabella 2: *Quadro riassuntivo dei dati di pozzo e relative note*

- [7] Chavent G. and Roberts J.E. A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite elements and standard finite difference approximations for the determination of velocities in waterflow problems. *Adv. Wat. Res.*, 14:329–348, 1991.
- [8] Barenblatt G.I., Entov V.M., and Ryzhik V.M. *Theory of Fluid Flows Through Natural Rocks*, volume 3 of *Theory and Applications of Transport in Porous Media*. Kluwer Academy Publishers, 1990.
- [9] R.A. Heidemann. Three-phase equilibria using equations of state. *AIChE Journal*, 20(5):847–855, 1974.
- [10] C. T. Kelley. *Iterative methods for linear and nonlinear equations*, volume 16 of *Frontiers in Applied Mathematics*. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA, 1995. With separately available software.
- [11] B.I. Lee and M.G. Kesler. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 21(3):510–527, 1975.
- [12] M.L. Michelsen. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9(1):1–19, 1982.
- [13] ML Michelsen. The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid Phase Equilibria*, 9:21–40, 1982.
- [14] D. Müller and W. Marquardt. Dynamic multiple-phase flash simulation: Global stability analysis versus quick phase determination. *Computers and Chemical Engineering*, 21:817–822, 1997.
- [15] D.Y. Peng and D.B. Robinson. A New Two-Constant Equation of State. *Ind Eng Chem.. Fundam.*, 15(1):59, 1976.

- 
- [16] M. J. D. Powell. *A hybrid method for nonlinear equations*, chapter 6, pages 87–114. Gordon and Breach Science Publishers, London, 1970.
- [17] Alfio Quarteroni and Alberto Valli. *Domain decomposition methods for partial differential equations*. Numerical Mathematics and Scientific Computation. The Clarendon Press Oxford University Press, New York, 1999. Oxford Science Publications.
- [18] HH Rachford and JD Rice. Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium. *J. Petrol. Tech*, 4(10):10–19, 1952.
- [19] G Soave. *Chem. Eng. Sci.*, 27:1197–1203, 1972.
- [20] P. Sollich, P. B. Warren, and M. E. Cates. Moment free energies for polydisperse systems. *Adv. Chem. Phys.*, 116:265–336, 2001.
- [21] P Sollich, P B Warren, and M E Cates. Moment free energies for polydisperse systems. *Adv. Chem. Phys.*, 116:265–336, 2001.
- [22] NF Spycher and MH Reed. Fugacity coefficients of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures applicable to calculations of hydrothermal boiling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:739–749, 1988.
- [23] C. T. Miller Tocci M.D., Kelley C.T. Accurate and economical solution of the pressure head form of richards’ equation by the method of lines. *Adv. Wat. Res.*, 1997.
- [24] J.A. Trangenstein and J.B. Bell. Mathematical Structure of the Black Oil Model for Petroleum Reservoir Simulation. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, 49:749–783, 1989.