

STOCCAGGIO DI CO₂ NEL SOTTOSUOLO: DETERMINAZIONE DELLA PRESSIONE CAPILLARE DI SOGLIA COL METODO RESIDUO

Vincenzo Sergio Vespo

Politecnico di Torino, dipartimento di ingegneria strutturale, edile e geotecnica (DISEG)

vincenzosergio.vespo@polito.it

Guido Musso

Politecnico di Torino, dipartimento di ingegneria strutturale, edile e geotecnica (DISEG)

guido.musso@polito.it

Sommario

Lo stoccaggio di CO₂ nel sottosuolo è una delle strategie impiegabili per ridurre le emissioni di CO₂ in atmosfera e, in tale contesto, è necessario studiare le possibili vie di fuga della CO₂ dalla roccia serbatoio. Una di queste è rappresentata dall'instaurarsi di un flusso convettivo attraverso la roccia di copertura, qualora venga superata la pressione capillare di soglia di tale materiale. Data la bassissima permeabilità delle rocce di copertura, la determinazione della pressione di soglia avviene spesso attraverso metodi indiretti. Tra questi, il metodo residuo consiste nel forzare l'ingresso della CO₂ ad un estremo di un campione saturo d'acqua mediante l'imposizione di una sovrappressione superiore alla pressione di soglia e, chiusi i drenaggi, nel misurare la differenza di pressione tra CO₂ e acqua che si ha all'equilibrio. Nella seguente nota si illustra uno studio numerico realizzato per supportare l'interpretazione dei risultati sperimentali ottenibili con il metodo residuo, evidenziando il ruolo che hanno la distribuzione delle dimensioni dei pori e la permeabilità relativa sulla stima della pressione capillare di soglia.

1. Introduzione

Catturare la CO₂ per stoccarla permanentemente è una delle azioni indispensabili per ridurre la concentrazione in atmosfera e contenere l'aumento della temperatura media come stabilito dall'Unione Europea nell'ambito delle azioni contro i cambiamenti climatici. L'Unione Europea si è posta l'obiettivo di giungere a un impatto climatico zero entro il 2050 e pertanto si è prefissata di ridurre entro il 2030 le emissioni nette di gas a effetto serra di almeno il 55% rispetto ai livelli del 1990. Insieme al giusto mix di rinnovabili, al risparmio energetico attraverso l'aumento di efficienza e alla protezione e conservazione delle foreste, le tecnologie CCS (Carbon Capture and Storage) e CCU (Carbon Capture and Utilization) fanno parte dell'attuale strategia di decarbonizzazione del nostro continente.. La CCS, inoltre, rappresenta l'unica opzione immediatamente disponibile per ridurre le emissioni dei settori come cementifici, acciaierie, stabilimenti chimici, cartiere per i quali una considerevole parte delle emissioni di anidride carbonica è legata al processo industriale e quindi non può essere evitata ricorrendo all'elettificazione o alle rinnovabili.

L'immagazzinamento di CO₂ avviene generalmente in riserve di idrocarburi esausti, acquiferi salini e giacimenti di carbone profondi (superiori a 800 m) caratterizzati da ampi volumi di stoccaggio, da valori di porosità e permeabilità sufficientemente elevati e dalla presenza di strati di copertura che permettono l'intrappolamento stratigrafico della CO₂. Tali rocce di copertura sono infatti caratterizzate da bassa porosità e conducibilità idraulica e da alti valori di pressione capillare d'ingresso.

Nel contesto dello stoccaggio di CO₂ in formazioni geologiche profonde risulta fondamentale studiare tutte le possibili cause che possano determinare una via di fuga dell'anidride carbonica dalla roccia serbatoio. Tra queste possibilità vi è quella dell'instaurarsi di un flusso convettivo di CO₂ nella roccia di copertura qualora venga superata la pressione capillare di soglia (p^*_c) del materiale.

Le prove sperimentali che permettono di determinare la pressione capillare di soglia di un mezzo poroso, tenendo conto delle condizioni tensionali e di temperatura del sito, vengono realizzate generalmente in celle triassiali o edometriche ad alta pressione e alta temperatura aventi linee di pressione distinte per il fluido bagnante e non bagnante. Il metodo standard consiste nell'incrementale progressivamente la pressione del fluido non bagnante, applicata all'ingresso del campione saturo di acqua, finché in uscita non si registra una fuoriuscita del medesimo fluido. Un flusso di fluido non bagnante si stabilisce quando la sovrappressione imposta è superiore alla pressione capillare di soglia del mezzo poroso. Applicando una sequenza di incrementi di pressione modesti e aspettando che il sistema giunga a condizioni stazionarie per ciascuno di essi, si ottiene una valutazione accurata di p^*_c . Tuttavia, a causa della bassa permeabilità delle rocce di copertura, questo metodo richiede molto tempo. Per tale ragione, negli ultimi 20 anni, sono stati proposti diversi metodi diretti alternativi (Wu et al., 2020) per una determinazione più rapida della pressione capillare di soglia, tra cui il metodo residuo.

Nella presente nota vengono mostrati alcuni risultati di uno studio numerico realizzato con il codice FEM Comsol Multiphysics®, con lo scopo di supportare l'interpretazione dei risultati sperimentali realizzati col metodo residuo e di studiare l'effetto che hanno la distribuzione delle dimensioni dei pori e la permeabilità relativa sulla determinazione della pressione capillare di soglia.

2. Metodo residuo

Il metodo residuo è stato proposto da Amann-Hildenbrand et al. (2002) e si basa su un flusso transitorio di fluido non bagnante attraverso il campione inizialmente saturo di acqua utilizzando dei serbatoi in pressione all'ingresso e all'uscita del provino, contenenti rispettivamente il fluido non bagnante e quello bagnante. All'inizio, la differenza di pressione tra i due volumi è posta maggiore del valore atteso di pressione capillare di soglia del materiale e pertanto si verifica un flusso di fluido non bagnante dal serbatoio ad alta pressione (all'ingresso del provino) verso quello a bassa pressione (all'uscita). Contestualmente all'ingresso del fluido non bagnante nel campione si instaura un processo di drenaggio. Il metodo può essere eseguito utilizzando due diverse procedure ma in entrambi i casi la linea di drenaggio a valle del serbatoio in uscita è chiusa e la pressione del serbatoio in uscita viene misurata nel tempo. Ciò che differisce è la condizione posta all'ingresso del provino che può essere di pressione del fluido non bagnante mantenuta costante (procedura A) o di serbatoio riempito di fluido non bagnante in pressione con linea di drenaggio chiusa (procedura B, basata sul metodo di decadimento dell'impulso (Brace et al., 1968)). La risalita della pressione dell'acqua causa a sua volta un processo di imbibizione che interrompe il flusso del fluido non bagnante attraverso il campione. La differenza di pressione tra il serbatoio in ingresso e quello in uscita ottenuta in condizioni stazionarie viene chiamata pressione capillare residua e gli autori del metodo la pongono pari alla pressione capillare di soglia del mezzo poroso. Successivamente, Amann-Hildenbrand et al. (2012) affermano che la pressione capillare residua è la pressione per la quale, a seguito dell'imbibizione del fluido bagnante, il fluido non bagnante non è più una fase continua all'interno del mezzo poroso (snap-off pressure) e pertanto risulta essere una stima cautelativa della pressione capillare di soglia del materiale.

3. Modello numerico

Il metodo residuo è stato simulato numericamente con il codice FEM Comsol Multiphysics® impiegando un sistema accoppiato di equazioni differenziali costituito dal bilancio di massa dell'acqua (1) e dal bilancio di massa del fluido non bagnante (2):

$$\phi \rho_w \frac{\partial S_w}{\partial (p_{nw} - p_w)} \frac{\partial (p_{nw} - p_w)}{\partial t} + \phi S_w \beta_w \rho_w \frac{\partial p_w}{\partial t} + \nabla \cdot \left[- \frac{k_{int} k_{r,w} \rho_w}{\mu_w} \nabla (p_w + \rho_w g z) \right] = 0 \quad (1)$$

$$\phi \rho_{nw} \frac{\partial S_{nw}}{\partial (p_{nw} - p_w)} \frac{\partial (p_{nw} - p_w)}{\partial t} + \phi S_{nw} \beta_{nw} \rho_{nw} \frac{\partial p_{nw}}{\partial t} + \nabla \cdot \left[-\frac{k_{int} k_{r,nw} \rho_{nw}}{\mu_{nw}} \nabla (p_{nw} + \rho_{nw} g z) \right] = 0 \quad (2)$$

dove S_w e S_{nw} sono il grado di saturazione del fluido bagnante e non bagnante; $k_{r,w}$ e $k_{r,nw}$ sono la permeabilità relativa del fluido bagnante e non bagnante; ρ_w e ρ_{nw} sono la densità del fluido bagnante e non bagnante; p_w e p_{nw} sono la pressione del fluido bagnante e non bagnante; ϕ è la porosità del mezzo poroso; β_w e β_{nw} sono la compressibilità del fluido bagnante e non bagnante; μ_w e μ_{nw} sono la viscosità dinamica del fluido bagnante e non bagnante; k_{int} è la permeabilità intrinseca del mezzo poroso.

Lo studio numerico è stato realizzato con lo scopo di supportare l'interpretazione dei risultati sperimentali realizzati col metodo residuo e di studiare l'effetto che hanno la distribuzione delle dimensioni dei pori e la permeabilità relativa sulla determinazione della pressione capillare di soglia. Per tali ragioni sono state effettuate delle analisi di sensitività considerando 3 diverse curve di pressione capillare e le relazioni di permeabilità relativa proposte da van Genuchten (1980) (3) e Brooks & Corey (1966) (4):

$$\begin{aligned} \hat{S}_w &= \begin{cases} \left[\frac{1}{1 + (\alpha p_c)^n} \right]^m & \text{for } p_c \geq 0 \\ 1 & \text{for } p_c < 0 \end{cases} \\ k_{r,w} &= (\hat{S}_w)^{0.5} \left\{ 1 - \left[1 - (\hat{S}_w)^{\frac{1}{m}} \right]^m \right\}^2 \\ k_{r,nw} &= (1 - \hat{S}_w)^{0.5} \left[1 - (\hat{S}_w)^{\frac{1}{m}} \right]^{2m} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_w &= \begin{cases} \left(\frac{p_b}{p_c} \right)^\lambda & \text{for } p_c \geq p_b \\ 1 & \text{for } p_c < p_b \end{cases} \\ k_{r,w} &= (\hat{S}_w)^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \\ k_{r,nw} &= (1 - \hat{S}_w)^2 \left[1 - (\hat{S}_w)^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

dove α , n , m , λ e p_b sono parametri caratteristici del mezzo; p_c è la pressione capillare ($p_c = p_{nw} - p_w$); \hat{S}_w è il grado di saturazione efficace [$\hat{S}_w = (S_w - S_{wr}) / (1 - S_{wr})$]; S_{wr} è il grado di saturazione residuo.

Le analisi numeriche sono state condotte simulando un provino avente un'altezza di 40 mm e un diametro di 20 mm. Sono stati considerati una temperatura pari a 35 °C, per simulare correttamente lo stato supercritico della CO₂, una tensione d'interfaccia scCO₂-acqua pari a 25 mN/m e un angolo di contatto di avanzamento di 30°. Le curve di main wetting sono state ottenute considerando un angolo di contatto di recessione pari a 50° mentre le curve di scanning sono state definite mediante l'equazione (5):

$$\frac{dS_w}{dp_c} = -k_s \quad (5)$$

dove $k_s = 4 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$.

Le proprietà del mezzo poroso e dei fluidi sono sintetizzati in Tabella 1. Le curve di pressione capillare usate nelle analisi di sensitività sono mostrate in Figura 1 e i parametri (van Genuchten (1980) e Brooks & Corey (1966)) sono riepilogati in Tabella 2. Tali curve sono state scelte in quanto permettono di studiare l'effetto che ha la distribuzione della dimensione dei pori nella determinazione della pressione capillare residua e in quanto la pressione capillare di soglia, ricavata con il metodo della tangente (Rashid et al., 2015), risulta per tutte pari a 6.7 MPa (p_c^*).

Tabella 1. Proprietà del mezzo poroso, del fluido bagnante e non bagnante

| $k_{int} (m^2)$ | $\phi (-)$ | $\beta_w (Pa^{-1})$ | $\mu_{nw} (Pa \cdot s)$ | $\rho_{nw} (kg/m^3)$ | $\beta_{nw} (Pa^{-1})$ |
|----------------------|------------|----------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|
| $1.5 \cdot 10^{-20}$ | 0.18 | $4.5 \cdot 10^{-10}$ | $7.421 \cdot 10^{-5}$ | 813 | $5 \cdot 10^{-9}$ |

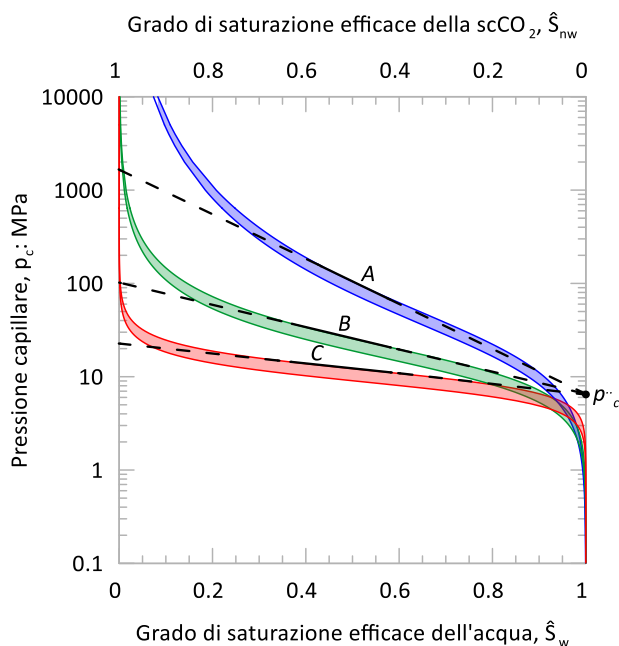


Figura 1. Curve di pressione capillare utilizzate nelle simulazioni

Tabella 2. Parametri curve di pressione capillare (van Genuchten (1980) e Brooks & Corey (1966))

| | $\alpha (MPa^{-1})$ | n | m | λ | $p_b (MPa)$ |
|---------|---------------------|------|------|-----------|-------------|
| Curva A | 0.015 | 1.40 | 0.29 | 0.27 | 21 |
| Curva B | 0.020 | 2.00 | 0.50 | 0.65 | 21 |
| Curva C | 0.027 | 3.75 | 0.73 | 1.25 | 21 |

Le condizioni al contorno imposte sul modello monodimensionale riproducono quelle sperimentali, pertanto a valle del serbatoio in uscita è stata posta una condizione di flusso nullo mentre all'ingresso del provino è stato considerato un serbatoio, riempito di $scCO_2$ a una pressione pari a 33 MPa. Si è simulata una condizione di prova per la quale tale pressione è stata imposta all'ingresso del campione incrementando in 30 secondi l'iniziale pressione della $scCO_2$ (14.99 MPa), successivamente la linea di drenaggio a monte è stata chiusa (procedura B). Le condizioni iniziali dell'acqua e del serbatoio in uscita sono di pressione pari a 15 MPa. Il volume dei due serbatoi è pari a 1 cm^3 .

4. Risultati simulazioni numeriche

In Figura 2 si riporta il percorso idraulico registrato all'ingresso, all'uscita e in mezzzeria del provino considerando la curva di pressione capillare C e le formulazioni di permeabilità relative di Brooks & Corey (1966). Per il medesimo caso, in Figura 3, vengono mostrati i profili del grado di saturazione efficace lungo il provino negli istanti più salienti della prova: provino saturo ($t = 0 \text{ h}$); fine della fase di desaturazione ($t = 3 \text{ h}$); tempo finale di simulazione ($t = 504 \text{ h}$).

Dalla Figure 2 si osserva che a fine simulazione (21 giorni) non si sia completamente giunti a condizioni stazionarie, dato che la pressione capillare non risulta costante all'intero del provino, e questo implica tempi di prova non così ridotti come invece annunciati dagli autori del metodo. Si evidenzia anche che il volume soggetto a desaturazione sia principalmente quello in prossimità dell'ingresso (circa il 10% del provino) mentre la restante parte rimanga pressoché satura di acqua. Come previsto dagli

autori, dalle Figure 2 e 3, si evince che quando la pressione del serbatoio in uscita è sufficientemente alta, si avvia un processo di imbibizione che interrompe il flusso del fluido non bagnante attraverso il campione.

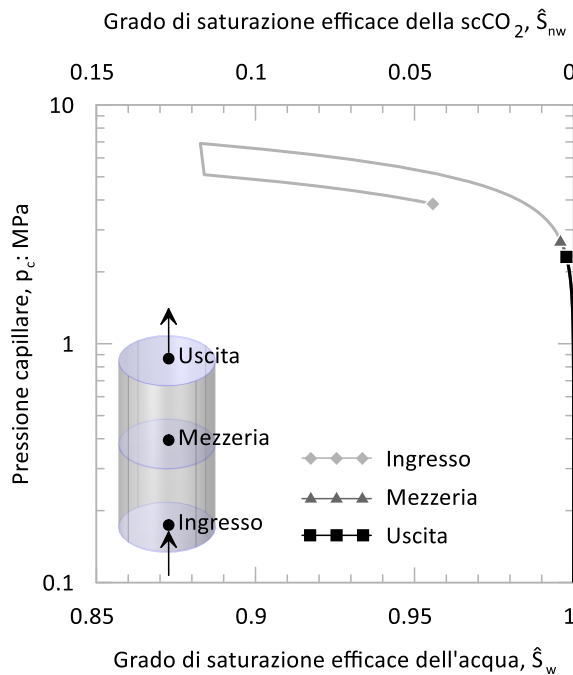


Figura 2. Percorsi idraulici all'ingresso, in mezzeria e all'uscita del provino (curva di pressione capillare p_c e permeabilità relativa di Brooks & Corey (1966))

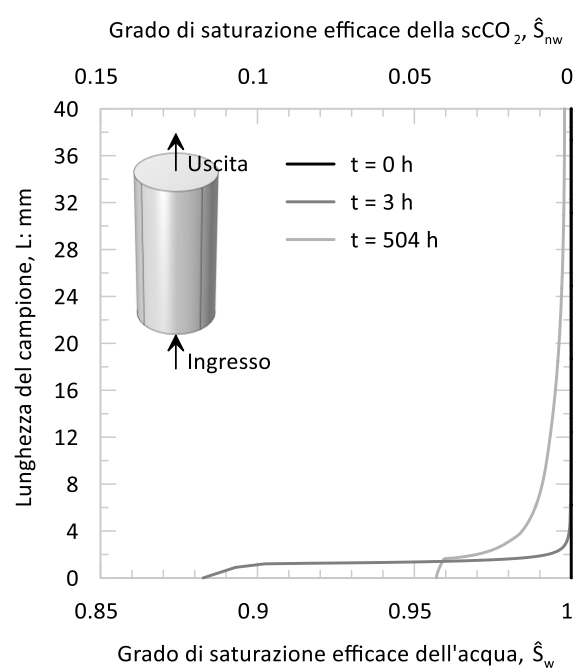


Figura 3. Profili del grado di saturazione efficace (curva di pressione capillare p_c e permeabilità relativa di Brooks & Corey (1966))

In Figura 4 si mostrano i valori di pressione capillare residua ottenuti dalle analisi di sensitività. I risultati indicano che la permeabilità relativa rivesta un ruolo rilevante in questo metodo sperimentale per la determinazione della pressione di soglia. Complessivamente, si osserva che i valori di pressione capillare residua, ottenuti impiegando le relazioni di Brooks & Corey (1966) per la permeabilità relativa, siano maggiori di quelli ricavati con le relazioni di van Genuchten (1980). Tale differenza risulta amplificata nel caso della curva A (che identifica un mezzo poroso avente dimensioni dei pori eterogenei), rispetto a quanto ricavato per la curva C (che individua un materiale con pori quasi tutti della stessa dimensione). Inoltre dalle analisi si evince che anche il trend del valore di pressione capillare residua, ricavabile al variare della curva di pressione capillare, dipenda dalle formulazioni di permeabilità relativa impiegate. Infatti, se con l'uso delle formulazioni proposte da Brooks & Corey (1966) si ha una riduzione della pressione capillare residua passando dalla curva A a C, si ha l'opposto usando le formulazioni di van Genuchten (1980). In Tabella 3 sono sintetizzati i valori di pressione capillare residua ottenuti dalle analisi di sensitività. Dal confronto col valore di pressione capillare di soglia ottenuto con il metodo della tangente (6.7 MPa), si osserva che effettivamente la pressione capillare residua sottostimi p_c^* , soprattutto nel caso di utilizzo delle relazioni di permeabilità relativa proposte da van Genuchten (1980).

Tabella 3. Pressione capillare residua ottenuta dalle analisi di sensitività

| Brooks & Corey (1966) | | | Van Genuchten (1980) | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Curva A | Curva B | Curva C | Curva A | Curva B | Curva C |
| $p_{c,residua}$ (MPa) | $p_{c,residua}$ (MPa) | $p_{c,residua}$ (MPa) | $p_{c,residua}$ (MPa) | $p_{c,residua}$ (MPa) | $p_{c,residua}$ (MPa) |
| 5.39 | 4.07 | 3.46 | 1.10 | 2.15 | 3.87 |

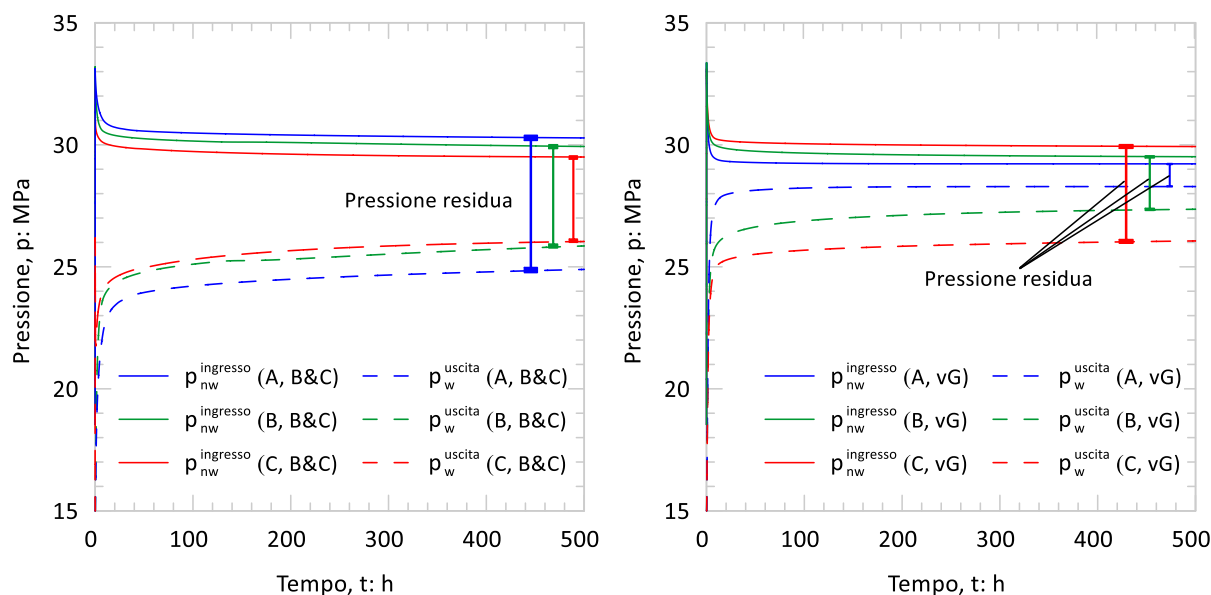


Figura 4. Andamento nel tempo della pressione della $scCO_2$ all'ingresso e dell'acqua all'uscita del provino

5. Conclusioni

Sulla scorta delle analisi preliminari commentate in questa nota, si osserva che, in presenza di un mezzo poroso a bassa permeabilità e porosità (rispettivamente: $1.5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, 0.18), i tempi di prova per l'esecuzione del metodo residuo risultano comunque estesi (superiori ai 21 giorni) e che, come già confermato dagli autori, la pressione capillare residua sia una stima cautelativa della pressione capillare di soglia del materiale.

Le analisi di sensitività effettuate per studiare l'effetto della distribuzione delle dimensioni dei pori e della permeabilità relativa sulla determinazione della pressione capillare residua, si evince che il trend di $p_{c,residua}$, ricavabile al variare della curva di pressione capillare, dipenda dalle formulazioni di permeabilità relativa impiegate e che queste ultime, complessivamente, risultino avere un ruolo predominante in questo metodo sperimentale.

Bibliografia

- Amann-Hildenbrand A., Ghanizadeh A., Krooss B. M. (2012). "Transport properties of unconventional gas systems", *Marine and Petroleum Geology*, 31(1), 90-99
- Amann-Hildenbrand A., Schlömer S., Krooss B. M. (2002). "Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks", *Geofluids*, 2(1), 3-23
- Brace W. F., Walsh J., Frangos W. (1968). "Permeability of granite under high pressure", *Journal of Geophysical Research*, 73(6), 2225-2236
- Brooks R. H., Corey A. T. (1966). "Properties of Porous Media Affecting Fluid Flow", *Journal of the Irrigation and Drainage Division*, 92(2), 61-88
- Rashid F., Glover P. W. J., Lorinczi P., Hussein D., Collier R., Lawrence J. (2015). "Permeability prediction in tight carbonate rocks using capillary pressure measurements", *Marine and Petroleum Geology*, 68, 536-550
- van Genuchten M. T. (1980). "A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils", *Soil Science Society of America Journal*, 44(5), 892-898.
- Wu T., Pan Z., Connell L. D., Liu B., Fu X., Xue Z. (2020). "Gas breakthrough pressure of tight rocks: A review of experimental methods and data", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 81