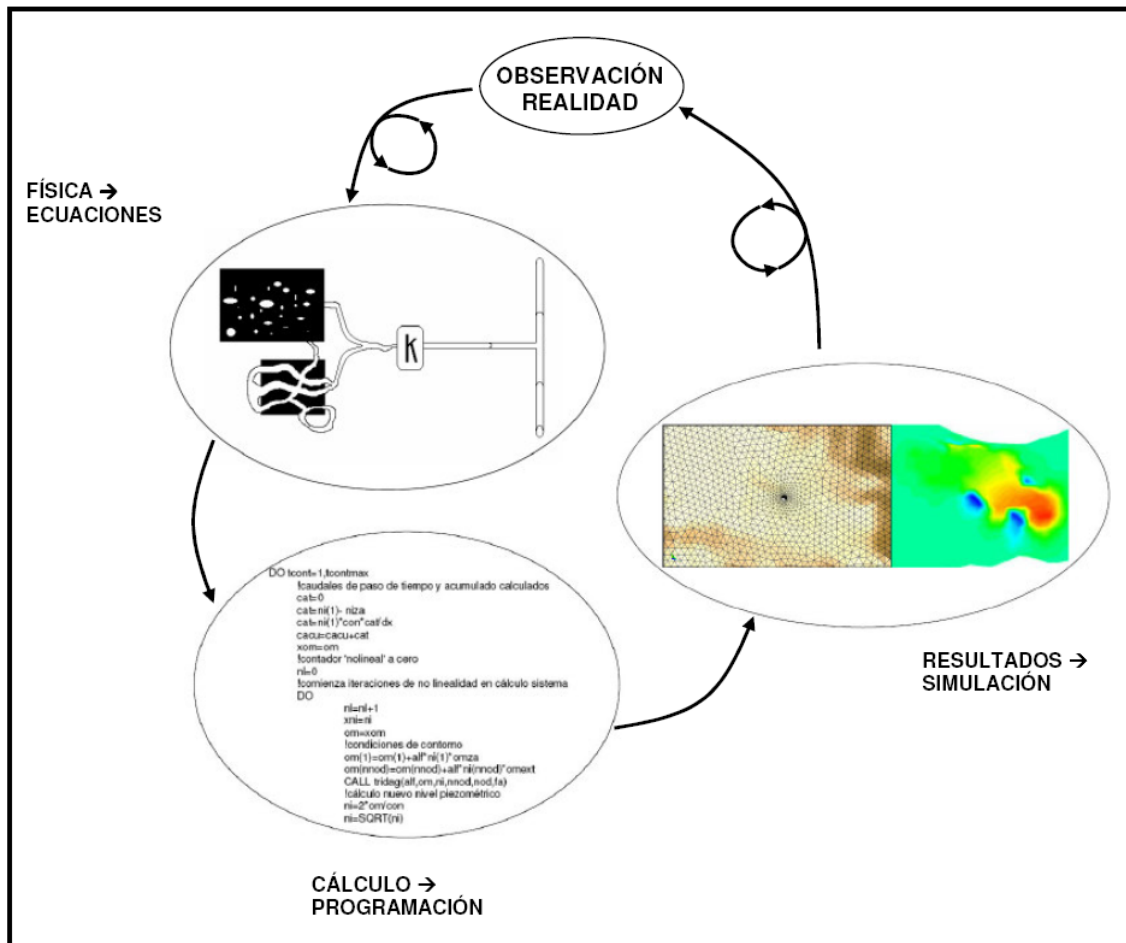


MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO DE GASES (CO₂ Y CH₄)



Este estudio se enmarca dentro del Convenio suscrito ente IGME y GEOMODELS, para la modelización de flujos subterráneos de gases, con el siguiente equipo de trabajo:

Por el **IGME**:

Jefe de Proyecto: Miguel Angel Zapatero

Asesor Investigador: Alfredo Iglesias

Técnico Superior Contratado: Roger Gómez

Por el Geomodels:

Jefe de Proyecto: Jesús Carreras

PALABRAS CLAVE:

DIÓXIDO DE CARBÓNO; ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO DE CO₂; SIMULACIÓN NUMÉRICA; MODELIZACIÓN; FLUJO SUBTERRANEO

MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO DE GASES (CO₂ Y CH₄)

Resumen:

Este informe es fruto de los convenios de colaboración entre IGME y GEOMODELS y se enmarca dentro de la línea de modelización de los posibles almacenes de CO₂ seleccionados en España.

Como una primera aproximación a este tipo de modelos el informe da un repaso a las principales leyes físicas y parámetros que controlan el flujo de un fluido en un medio poroso.

La segunda parte la constituye un trabajo sobre las bases de la termodinámica y la segunda ley. Se comentan los trabajos de S. Carnot quien llegó a formular el primero y el segundo principio de la termodinámica y el Ciclo que lleva su nombre. Se hace hincapié en los desarrollos analíticos de R. Clausius quien recogió los ensayos de Carnot para formular de una manera matemática, las bases de la termodinámica. Estos desarrollos analíticos representan un punto de partida para un estudio de la variable entropía. Puesto que mediante el uso de la entropía se puede hablar de procesos reversibles e irreversibles su comprensión es importante para entender el comportamiento del sistema agua-roca-gas.

En el siguiente apartado se representa una simulación preliminar de inyección en un acuífero salino de Caspe, Provincia de Zaragoza. Se describen los programas de modelización utilizados, el mallado de las capas con el programa GiD, la introducción del valor de los parámetros y de las condiciones de contorno y los resultados de la simulación obtenidos con el código Code_Bright.

A continuación se describe el modelo conceptual de un modelo en 1D, el planteamiento del sistema de ecuaciones, de las condiciones de contorno y la discretización espacio-temporal de dominio. La aplicación programada en Fortran (que se añade en el informe) calcula el caudal extraído.

La capacidad de cálculo del código Code_Bright se amplía con una nueva aplicación en Fortran que calcula la densidad del CO₂ y también las derivadas parciales de la densidad respecto a la presión y temperatura.

Por último se presentan los resultados de un estudio comparativo entre distintos códigos de simulación numérica. Esta iniciativa pertenece al grupo de investigadores del Laboratorio Nacional de Berkeley, de la Universidad de California. Los 8 problemas propuestos plantean distintos escenarios de inyección de CO₂ en el subsuelo y se comparan los resultados obtenidos con distintos programas de modelización. En el informe se especifican los equipos participantes y los códigos que se utilizaron.

De esta forma, el informe expone algunos de los conceptos teóricos básicos que se han de tener en cuenta a la hora de emprender una simulación del almacenamiento geológico de CO₂ y representa una puesta en marcha de algunas de las herramientas informáticas que se van a emplear en la modelización.

ÍNDICE

TRABAJO TEÓRICO

INFORME MODELACIÓN	7
PRESENTACIÓN DE TERMODINÁMICA: DERIVACIÓN ANALÍTICA DE CLAUSIUS DEL PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIOS (DE LA TERMODINÁMICA).	40
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.	56
INFORME DE SIMULACIÓN PRELIMINAR.	68
EJEMPLO INTEGRAL DE MODELACIÓN.	78
CÓDIGO PROGRAMADO Y AÑADIDO A CODE_BRIGHT PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL CO2 UTILIZANDO LA ECUACIÓN DE ESTADO DE REDLICH-KWONG.	88
ESTUDIO COMPARATIVO: 'BENCHMARKS' EN LA MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO DE CO2.	90

INFORME MODELACIÓN

1	INTRODUCCIÓN.	8
2	MARCO GENERAL EN LA MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO DE FLUIDOS: LA SEGUNDA LEY DE NEWTON (O ECUACIÓN DE CONSERVACIÓN DE LA CANTIDAD DE MOVIMIENTO) Y LA ECUACIÓN DE CONSERVACIÓN DE LA MASA.	9
3	SUMA DE FUERZAS IGUAL A CERO (SEGUNDA LEY DE NEWTON CUANDO LA ACELERACIÓN ES NULA).	13
4	ECUACIÓN DE CONSERVACIÓN DE LA MASA.	14
5	SISTEMA DE ECUACIONES RESULTANTE.	15
6	EXPRESIÓN DE NEWTON PARA LA FUERZA DE FRICCIÓN.	16
7	APLICACIÓN DEL MODELO DE LA FUERZA DE FRICCIÓN AL FLUJO EN UN TUBO CAPILAR: ECUACIÓN DE POISEUILLE O EXPRESIÓN DE LA FUERZA DE FRICCIÓN EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD.	17
8	LA LEY DE DARCY Y LA PERMEABILIDAD INTRÍNSECA [k]: ANALOGÍA CON LA ECUACIÓN DE POISEUILLE.	19
9	MODELO PARA LA PERMEABILIDAD INTRÍNSECA.	20
10	TENSIÓN SUPERFICIAL Y PRESIÓN CAPILAR.	21
11	CURVA DE RETENCIÓN DEL SUELO.	25
12	MODELO PARA LA PERMEABILIDAD RELATIVA.	25
13	SISTEMA DE ECUACIONES RESULTANTE EN LA MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO.	26
14	LA ECUACIÓN DE LOS GASES PERFECTOS.	27
15	ECUACIÓN DE ESTADO DE UN FLUIDO (GAS-LÍQUIDO).	28
16	ECUACIONES EN DERIVADAS PARCIALES.	29
17	UNA MANERA SISTEMÁTICA DE INTRODUCIR LA MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO DE FLUIDOS.	31
18	CONCLUSIONES.	39

1 Introducción.

Tanto el CO₂ como el metano gaseosos son fluidos y pueden pasar a estado líquido bien a través de una discontinuidad o bien progresivamente y de forma continua a través de un estado supercrítico. Bien si están en estado gas, líquido o supercrítico, la modelación del flujo subterráneo de los mismos es la misma y nos referiremos a ella como modelación del flujo subterráneo de fluidos.

Una tarea de modelación consiste en general en establecer:

- una ecuación en derivadas parciales que establezca un balance de conservación (que puede ser de masa, de energía o de cantidad de movimiento).
- unas ecuaciones (constitutivas) que definan las propiedades de la materia implicada (densidad y viscosidad del fluido, conductividad calorífica, ...).

Un método numérico consiste en la discretización del espacio y el tiempo en intervalos o incrementos finitos y el cálculo de una solución aproximada de las ecuaciones a partir de unas condiciones de borde.

Por qué la solución es aproximada? Principalmente por los errores de truncadura, que son aquellos consecuencia de, en una suma infinita de términos, hacer la suma hasta una posición finita (y no infinita) de la serie. Tanto en el método de 'diferencias finitas' como en el de 'elementos finitos' ocurre esto mismo.

En el método de diferencias finitas se sustituye la expresión de las derivadas parciales por su valor dado por la serie de Taylor truncada en una posición finita de la serie.

En el método de elementos finitos se sustituye en la ecuación diferencial que modela el problema la función incógnita por una expresión de la misma mediante suma de un número finito de funciones base o interpoladoras, y no infinito.

Los conceptos de estabilidad, convergencia y consistencia se refieren al método numérico aplicado y se relacionan entre sí mediante la siguiente afirmación: si un método es estable y consistente, entonces es convergente.

En este informe se describirá la modelación (ecuaciones) del flujo subterráneo de fluidos (indiferentemente gases o líquidos).

2 Marco general en la modelación del flujo subterráneo de fluidos: la segunda ley de Newton (o ecuación de conservación de la cantidad de movimiento) y la ecuación de conservación de la masa.

Para la modelación del flujo subterráneo de fluidos disponemos de dos ecuaciones: la segunda ley de Newton y la ecuación de conservación de la masa.

La segunda ley de Newton dice que la resultante de las fuerzas aplicadas sobre un cuerpo propale una aceleración a éste igual a dicha fuerza dividida por la masa. Si se establece que la aceleración es nula y, por tanto, que la velocidad es constante, la suma de fuerzas, es decir, la fuerza resultante, debe ser nula.

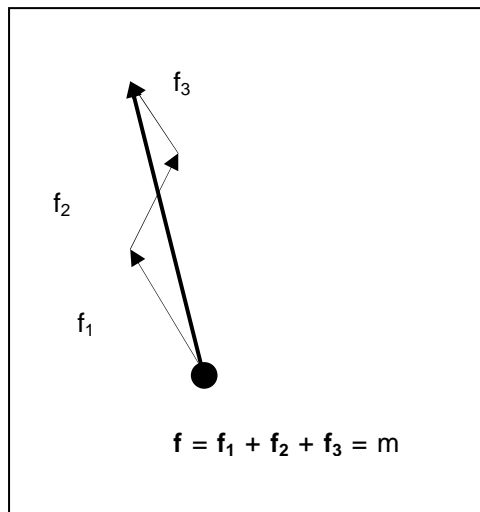


Figura 1 Segunda ley de Newton cuando la aceleración no es nula y existe una fuerza resultante neta no nula.

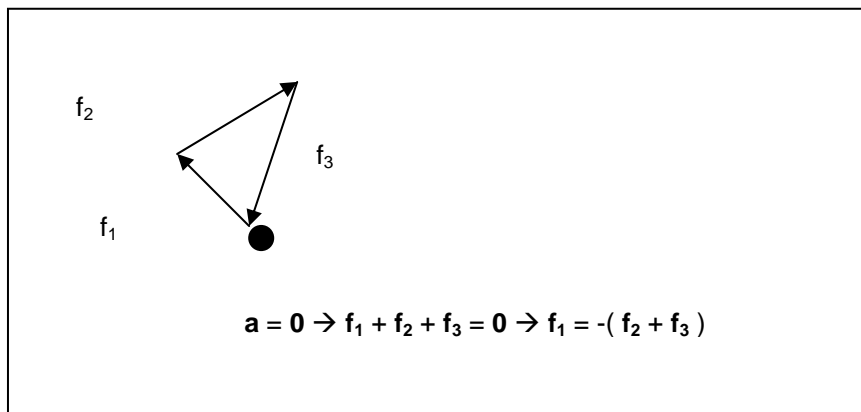


Figura 2 Segunda ley de Newton cuando la aceleración es nula y la fuerza resultante neta es, por tanto, nula. En este caso vemos como una de las tres fuerzas actuantes se puede expresar en función de las otras dos.

Las fuerzas que se toman en consideración son la fuerza de fricción, la fuerza de la gravedad y la fuerza de menos el gradiente de presión. Estas tres fuerzas deben sumar cero, es decir, no propelen aceleración al fluido y la velocidad de éste se supone constante. Por tanto la ecuación de la segunda ley de Newton aplicada a estas fuerzas es la que establece que su suma es nula.

La fuerza de fricción depende de la velocidad del fluido, de la configuración geométrica del medio y de la viscosidad del fluido. Entonces la ecuación de la segunda ley de Newton en este caso tiene, por tanto, dos incógnitas, la velocidad del fluido y la presión del fluido, ya que la gravedad es conocida, y se puede poner en la forma de una expresión de la velocidad en función del gradiente de presión, que es la ecuación de Poiseuille para el flujo en un tubo capilar o la ley de Darcy para el flujo en un medio poroso, que son idénticas en forma y sólo difieren en el valor del parámetro que depende de la configuración geométrica.

La ecuación de conservación de la masa establece que la variación de la masa contenida en un volumen es igual a la diferencia entre el flujo de masa hacia el exterior del volumen y el flujo hacia el interior. El flujo de masa ($kg/(m^2s)$), que se define como la masa que atraviesa la unidad de área perpendicular a la dirección de desplazamiento en la unidad de tiempo, es igual al producto de la densidad y de la velocidad del fluido ($(kg/m^3)(m/s)$). En general, el flujo de cualquier magnitud ($algo/(m^2s)$) es igual al producto del ratio de dicha magnitud respecto al volumen ($algo/m^3$) y la velocidad del volumen sobre el que se toma el ratio (m/s). En la ecuación de conservación de la masa aparece por tanto la velocidad, que se puede sustituir por la expresión encontrada en función del gradiente de la presión (ecuación de Darcy o segunda ley de Newton aplicada al flujo en medio poroso) en el caso de un medio poroso. Esto resulta en una ecuación en derivadas parciales (denominada ecuación de flujo) con una incógnita (la presión) que se puede resolver conociendo las condiciones de contorno e iniciales.

Ecuación 1: segunda ley de Newton.

- Se consideran problemas donde la aceleración es cero.
- Se consideran tres fuerzas: la gravedad, el gradiente de presión en el fluido y la fricción.
- La fricción se expresa en función de la velocidad.

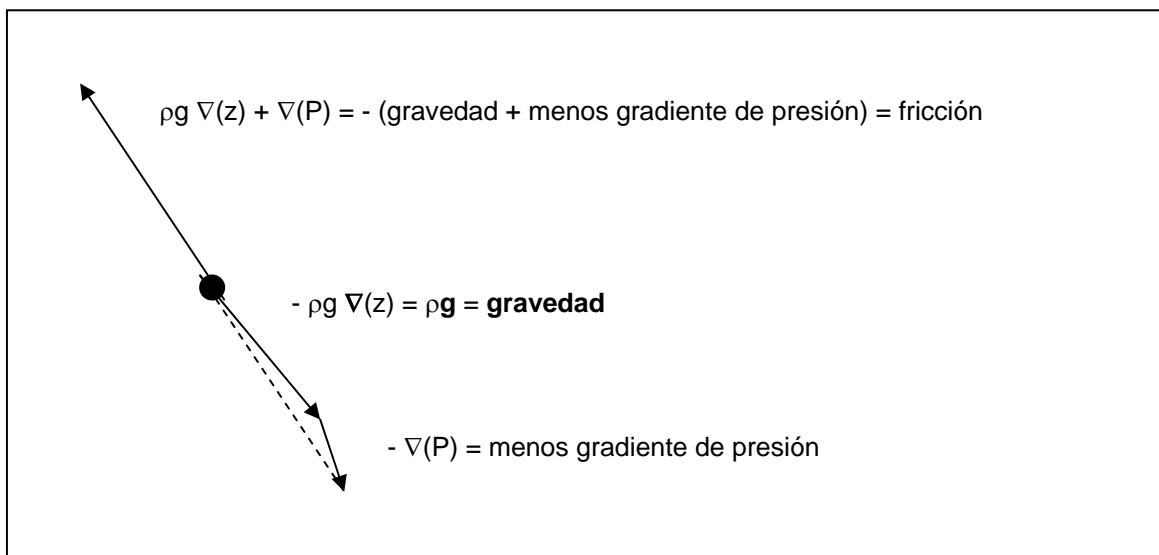


Figura 3 Segunda ley de Newton cuando las fuerzas son menos el gradiente de presión, la gravedad y la fricción (o difusión de cantidad de movimiento) y la aceleración es nula. En este caso por tanto, la suma de fuerzas (esto es, la resultante) es nula. Esta figura se cumple tanto si el medio es isótropo o anisótropo, tanto si es un medio poroso o un tubo capilar con régimen estacionario. Para esta figura no es necesario comprender las expresiones de las fuerzas que aparecen, ya que más adelante se desarrollan. Tan sólo decir al respecto que ' ρ ' es un parámetro del fluido denominado 'densidad', ' g ' es el valor de la aceleración de la gravedad, ' z ' es la coordenada espacial vertical orientada ascendentemente y ' P ' es un parámetro del fluido denominado 'presión'. Las expresiones en negrita representan vectores.

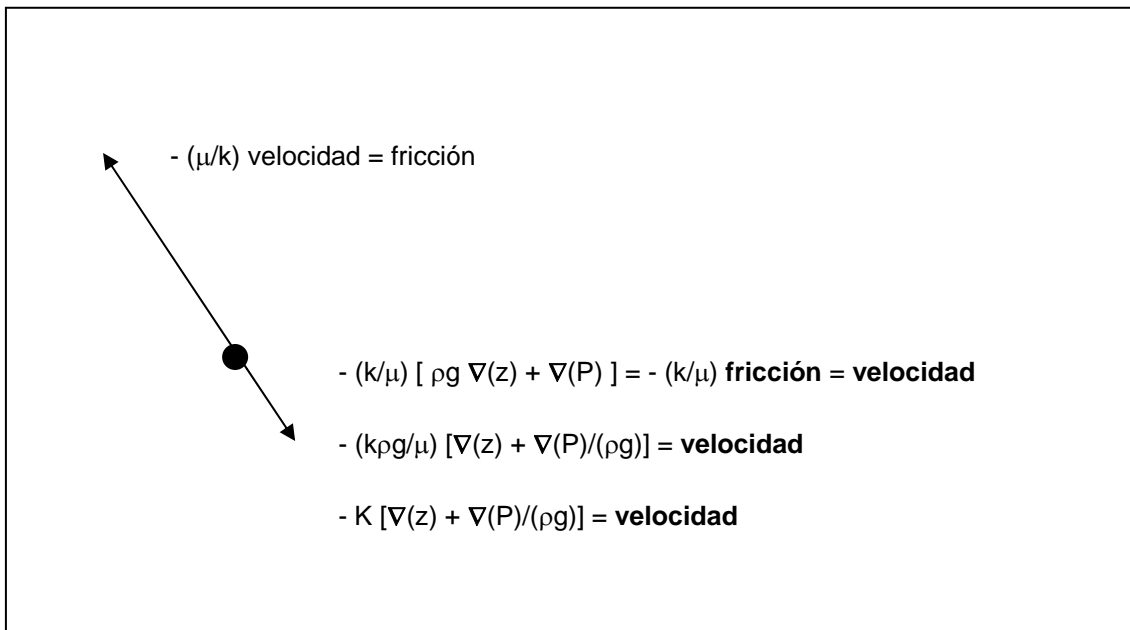


Figura 4 Esta figura es la continuación de la anterior. En esta se ha añadido una expresión nueva que relaciona la fuerza de fricción con la velocidad (que es constante al ser la aceleración nula), lo cual permite a su vez relacionar la velocidad con las fuerzas de la gravedad y de menos el gradiente de presión. Esta última relación es la denominada ecuación de Darcy para el flujo en un medio poroso (pilar fundamental en la modelación del flujo subterráneo de fluidos) o ecuación de Poiseuille para el flujo en un tubo capilar, y no deja de ser, pues, la expresión de un vector, la velocidad del fluido tomado el medio como continuo. Como en el caso de la figura anterior, no es necesario entender las expresiones ya que más adelante se desarrollarán y explicarán. Tan sólo decir al respecto que ' μ ' es el parámetro del fluido denominado 'viscosidad' y ' k ' es un parámetro del medio poroso, en este caso escalar, denominado 'permeabilidad intrínseca'. La agrupación de parámetros permite establecer el parámetro ' K ', denominado 'conductividad hidráulica', que como se ve,

contiene tanto parámetros del fluido como parámetros del medio poroso.

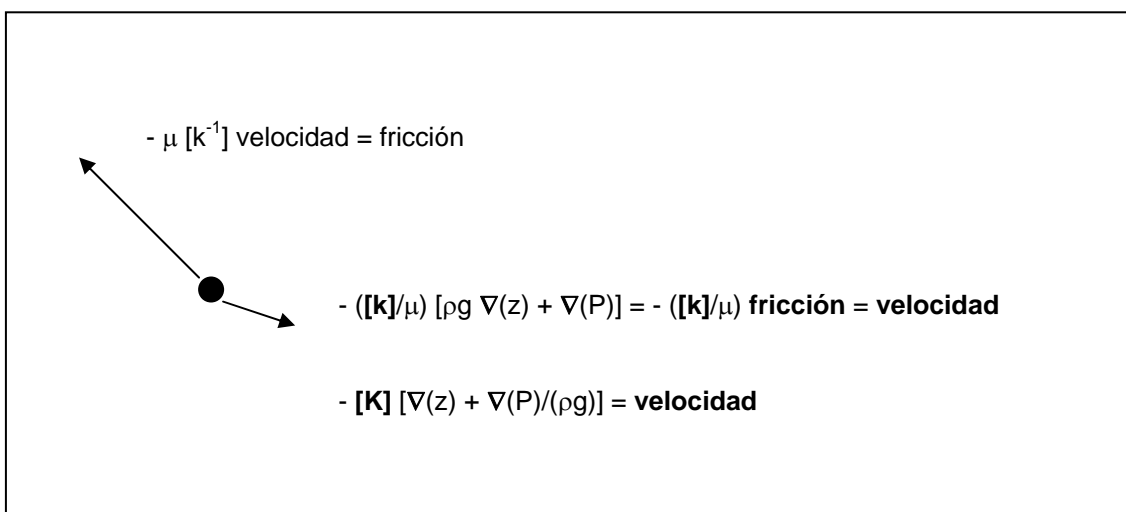


Figura 5 La única diferencia de esta figura con la anterior es que en este caso el parámetro 'permeabilidad intrínseca' no es un escalar sino una matriz, ' $[k]$ '. Por ello el vector 'velocidad' puede tener diferente dirección al vector 'fricción'. Ello significaría que el medio poroso es anisótropo (el valor del parámetro ' k ' varía con la dirección) y que por tanto, en este caso, la expresión de la velocidad constituye exclusivamente la ecuación de Darcy para el flujo en medio poroso, pero no además la ecuación de Poiseuille para el flujo en un tubo capilar como en la figura anterior. Como en el resto de figuras anteriores no se pretende que se comprendan todos los conceptos ya que éstos constituyen precisamente el material de desarrollo en el resto de informe.

Esta ecuación (la segunda ley de Newton o ecuación de conservación de la cantidad de movimiento), con las consideraciones citadas, permite expresar la velocidad en función del gradiente de presión (ecuación de Poiseuille para el flujo en tubo capilar o ecuación de Darcy para el flujo en medio poroso).

Ecuación 2: la ecuación de conservación de la masa.

- El flujo se define como el producto de la velocidad y la densidad.

Esta ecuación, con la consideración citada, junto con la expresión de la velocidad en función del gradiente de presión (ecuación 1) constituye una ecuación en derivadas parciales (denominada ecuación de flujo) con una incógnita (la presión), que se puede resolver si se conocen las condiciones iniciales y de contorno. Más adelante se desarrollará la ecuación de conservación de la masa y el concepto de flujo.

3 Suma de fuerzas igual a cero (segunda ley de Newton cuando la aceleración es nula).

En este apartado se desarrollan las expresiones de las fuerzas debidas a la gravedad y al gradiente de presión y se introducen en la ecuación de la segunda ley de Newton cuando la aceleración es nula, esto es, en la ecuación que establece que la suma de fuerzas debe ser nula.

1 Densidad, 'densidad de fuerza' y ecuación.

Se va a trabajar con fuerzas por unidad de volumen. En este punto de introducción se describen las expresiones de dicho concepto.

$$\begin{aligned} \rho &= dm/dV, \\ dm &= \rho dV. \\ df &= dm \mathbf{a} \\ &= \rho dV \mathbf{a} \\ = \rho \mathbf{a} dV. \\ df/dV &= \mathbf{b} = \rho \mathbf{a}. \end{aligned}$$

Si $\mathbf{a} = \mathbf{0}$, entonces $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \dots = \mathbf{0}$.

2 Gravedad.

$$\begin{aligned} df_g &= dm \mathbf{g} \\ &= \rho dV \mathbf{g} \\ &= \rho \mathbf{g} dV \\ &= \rho (0,0,-g) dV \\ &= -\rho g (0,0,1) dV \\ &= -\rho g \nabla(z) dV \\ \mathbf{b}_g &= df_g/dV \\ &= \rho \mathbf{g} \\ &= -\rho g \nabla(z). \end{aligned}$$

$$\mathbf{b}_g = \rho \mathbf{g} = -\rho g \nabla(z)$$

3 Presión.

$$\begin{aligned} df_p &= (df_p^x, df_p^y, df_p^z). \\ \mathbf{b}_p &= df_p / dV \\ &= (df_p^x, df_p^y, df_p^z) / dV \\ &= (df_p^x / dV, df_p^y / dV, df_p^z / dV) \\ &= (b_p^x, b_p^y, b_p^z). \\ b_p^x &= df_p^x / dV, \\ b_p^y &= df_p^y / dV, \\ b_p^z &= df_p^z / dV. \\ df_p^x &= [P - (P + (\partial P / \partial x) dx)] dy dz \\ &= -(\partial P / \partial x) dx dy dz \\ &= -(\partial P / \partial x) dV, \\ df_p^y &= [P - (P + (\partial P / \partial y) dy)] dz dx \\ &= -(\partial P / \partial y) dy dz dx \\ &= -(\partial P / \partial y) dV, \\ df_p^z &= [P - (P + (\partial P / \partial z) dz)] dx dy \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - (\partial P / \partial z) dz dx dy \\
&= - (\partial P / \partial z) dV . \\
df_p^x &= - (\partial P / \partial x) dV , \\
df_p^y &= - (\partial P / \partial y) dV , \\
df_p^z &= - (\partial P / \partial z) dV . \\
b_p^x &= - (\partial P / \partial x) , \\
b_p^y &= - (\partial P / \partial y) , \\
b_p^z &= - (\partial P / \partial z) . \\
\mathbf{b}_p &= (b_p^x , b_p^y , b_p^z) \\
&= (- (\partial P / \partial x) , - (\partial P / \partial y) , - (\partial P / \partial z)) \\
&= - ((\partial P / \partial x) , (\partial P / \partial y) , (\partial P / \partial z)) \\
&= - \nabla(P) .
\end{aligned}$$

$$\mathbf{b}_p = - \nabla(P)$$

4 Ecuación en función de la fricción.

Fuerza de fricción por unidad de volumen:

\mathbf{b}_f .

Segunda ley de Newton (con aceleración nula):

$$\mathbf{b}_f + \mathbf{b}_p + \mathbf{b}_g = \mathbf{b} = \mathbf{0} ,$$

$$\mathbf{b}_f = - \mathbf{b}_p - \mathbf{b}_g ,$$

$$\mathbf{b}_f = \nabla(P) - \rho \mathbf{g} = \nabla(P) + \rho \mathbf{g} \nabla(z)$$

esta es la ecuación que resulta con las expresiones de las fuerzas desarrolladas en este apartado (segunda ley de Newton con aceleración nula). Hace falta, por tanto, encontrar una expresión para la fuerza de fricción en función de la velocidad.

4 Ecuación de conservación de la masa.

El flujo de masa de fluido es igual al flujo de volumen de fluido [$m^3/(m^2s) = m/s$] por la densidad del fluido [kg/m^3] y se define como la masa de fluido que atraviesa la unidad de área perpendicular a la dirección de su transporte en la unidad de tiempo. Tiene unidades de $kg/(m^2s) = (kg/m^3) (m/s)$. El flujo de masa de fluido será por tanto igual a $(\rho \mathbf{v})$ (ya que el flujo de volumen de fluido tiene dimensiones de velocidad y es en realidad la velocidad promedio del fluido en un medio poroso o la velocidad equivalente del fluido en un medio no poroso, es decir,

un medio tomado como continuo). La divergencia del flujo de masa de fluido tendrá por tanto las unidades $(1/m) (kg/(m^2s)) = kg/(m^3s)$ (es decir, unidades de densidad dividido por tiempo).

La ecuación de conservación de la masa establece que la diferencia entre la masa de las entradas y salidas de fluido en un volumen es igual al incremento de la masa de fluido en dicho volumen. Lo primero es igual a menos (-) la integral en la superficie definida por el volumen del flujo de masa, y tendrá por tanto unidades de $(kg/(m^2s)) (m^2) = (kg/s)$. Lo último es igual a la integral de la derivada de la densidad respecto al tiempo en el volumen y tiene dimensiones también de $((kg/m^3)/s) (m^3) = (kg/s)$. Por último conviene señalar que la integral en la superficie que define un volumen de un vector es igual a la integral en dicho volumen de la divergencia del vector. Así pues la ecuación de conservación de la masa es:

$$\partial\rho/(\partial t) = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) ,$$

$$\partial\rho/(\partial t) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 ,$$

donde se han suprimido las integrales al ser ambas en el mismo volumen y se ha hecho por tanto el integrando igual a cero.

5 Sistema de ecuaciones resultante.

Por tanto, de los dos apartados anteriores, resulta el sistema de dos ecuaciones siguiente:

$\partial\rho/(\partial t) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$ $\nabla(P) + \rho g \nabla(z) = \text{fricción}$

a falta de encontrar, como se dijo, una expresión para la fuerza de fricción en función de la velocidad.

6 Expresión de newton para la fuerza de fricción.

La fricción representa una disipación o difusión de la cantidad de movimiento. El movimiento puede ser caótico-desordenado u ordenado. Un movimiento ordenado da lugar a velocidades a escala macroscópica del centro de gravedad, y se denomina advección o convección. Un movimiento desordenado o caótico no, sino que se traduce a escala macroscópica en fenómenos de difusión, por ejemplo en una transferencia de temperatura o una disolución. La fricción representa una difusión de la cantidad de movimiento debida a la componente desordenada del movimiento, que siempre existe en la materia. Es así mismo un fenómeno de dispersión de la energía, y por tanto es un proceso irreversible (aumenta el sentido de las transformaciones trabajo→calor y calor→trabajo del lado de las de trabajo→calor).

Para un problema donde la simetría implique que la velocidad sólo varía, por ejemplo, a lo largo de un eje vertical y , Newton estableció la siguiente expresión para la fuerza de fricción en un fluido, $\tau = \mu dv/dy$, donde τ ($N/m^2 = Pa$) es una fuerza por unidad de superficie de fluido paralela a dicha superficie (es decir, es una tensión de cizalladura), μ ($Pa \cdot s$) es un parámetro del fluido denominado viscosidad, v (m/s) es la velocidad del fluido, que en este caso siempre tiene la misma dirección (horizontal) y sentido, y sólo varía en módulo a lo largo del eje vertical, e y (m) es la coordenada del eje vertical, es decir, el eje a lo largo del cual varía la velocidad (este problema es el caso de un fluido contenido entre dos placas que se desplazan una respecto a la otra). En un problema con simetría cilíndrica, por ejemplo el caso de flujo en un tubo capilar, también se puede aplicar esta ley para la fricción si se consideran rebanadas cilíndricas en el análisis, como se hace en el apartado siguiente.

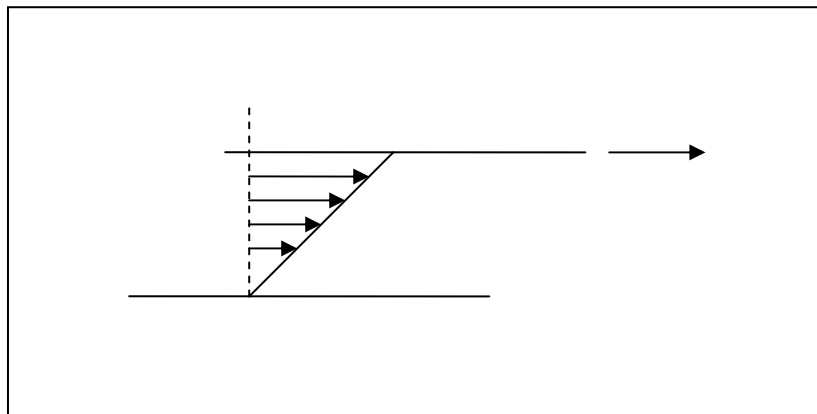


Figura 6 Perfil de velocidades en un régimen de flujo estacionario en los puntos de una sección transversal de fluido contenido entre dos placas paralelas cuando una se desplaza uniformemente respecto a la otra.

7 Aplicación del modelo de la fuerza de fricción al flujo en un tubo capilar: ecuación de Poiseuille o expresión de la fuerza de fricción en función de la velocidad.

El perfil de velocidades de un fluido fluyendo en un tubo capilar es parabólico, siendo la velocidad nula en las paredes del tubo y máxima en el eje longitudinal. Este perfil se debe a la ley de Newton para la viscosidad, que es $\tau = -\mu (dv/dy)$, siendo τ una tensión de cizalladura, es decir, una fuerza por unidad de área paralela al área. Si tomamos una 'rebanada' cilíndrica en el tubo, actúan las siguientes fuerzas en sus paredes debidas a la presión del fluido:

$$\begin{aligned} 1. \quad P \pi [(r+dr)^2 - r^2] &= P \pi (r^2 + dr^2 + 2 r dr - r^2) \\ &= P \pi (dr^2 + 2 r dr) \\ &\cong P 2\pi r dr, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2. \quad (P + \Delta P) \pi [(r+dr)^2 - r^2] &= (P + \Delta P) \pi (dr^2 + 2 r dr) \\ &\cong (P + \Delta P) 2\pi r dr. \end{aligned}$$

Con lo que la diferencia entre las dos fuerzas es $\Delta P 2\pi r dr$. Ahora consideramos las fuerzas de fricción (debidas a la diferencia de velocidad entre las capas cilíndricas de fluido) que actúan en las superficies cilíndricas exterior e interior de dicha rebanada:

$$\begin{aligned} 3. \quad \tau_r 2\pi r l &= \mu (dv/dr)_r 2\pi r l, \\ 4. \quad \tau_{r+dr} 2\pi (r+dr) l &= \mu (dv/dr)_{r+dr} 2\pi (r + dr) l. \end{aligned}$$

Para seguir adelante hay que desarrollar $(dv/dr)_{r+dr}$ en función de $(dv/dr)_r$:

$$\begin{aligned} (dv/dr)_{r+dr} &= (dv/dr)_r + [d(dv/dr)/dr]_r dr, \\ &= (dv/dr)_r + (d^2v/dr^2)_r dr. \end{aligned}$$

Así pues 4) resulta:

$$\begin{aligned} \mu [(dv/dr)_r + (d^2v/dr^2)_r dr] 2\pi (r + dr) l &= \mu 2\pi l [(dv/dr)_r r + (d^2v/dr^2)_r r dr + (dv/dr)_r \\ &dr + (d^2v/dr^2)_r dr^2] \\ &\cong \mu 2\pi l [(dv/dr)_r r + (d^2v/dr^2)_r r dr + (dv/dr)_r dr]. \end{aligned}$$

Al restar 3) a 4) resultará:

$$\mu 2\pi l [(dv/dr)_r dr + (d^2v/dr^2)_r r dr].$$

Así pues han resultado dos fuerzas:

$$\begin{aligned} 1') \quad \Delta P 2\pi r dr \\ 2') \quad \mu 2\pi l [(dv/dr)_r dr + r (d^2v/dr^2)_r dr], \end{aligned}$$

que deben ser iguales en módulo para sumar cero (2ª ley de Newton con aceleración nula):

$$\begin{aligned} \Delta P 2\pi r dr &= \mu 2\pi l [(dv/dr)_r dr + r (d^2v/dr^2)_r dr], \\ (1/\mu) (\Delta P/l) r dr &= (dv/dr)_r dr + r (d^2v/dr^2)_r dr. \end{aligned}$$

Integrando, y para ello el segundo término del segundo miembro se debe integrar por partes:

$$\text{int} [r (d^2v/dr^2)_r dr] = r (dv/dr) - \text{int} [(dv/dr) dr] = r (dv/dr) - v,$$

resulta:

$$\begin{aligned} (1/\mu) (\Delta P/l) (r^2/2) &= v + r (dv/dr) - v \\ &= r (dv/dr), \\ (1/\mu) (\Delta P/l) (r/2) &= (dv/dr). \end{aligned}$$

Integrando de nuevo:

$$\begin{aligned} (1/\mu) (\Delta P/l) (r^2/4) &= v, \\ v &= (r^2/4) (1/\mu) (\Delta P/l). \end{aligned}$$

Esta es la expresión para la velocidad del fluido en función del radio de la rebanada, que varía desde cero hasta el radio R del tubo capilar, es decir, la velocidad en cada punto de una 'rebanada' cilíndrica, y como se ve tiene perfil parabólico. El caudal (m^3/s) será:

$$\begin{aligned} Q &= \int [v \, 2\pi \, r \, dr] \\ &= \int [(r^3/2) (1/\mu) (\Delta P/l) \pi \, dr] \\ &= (R^4/8) (1/\mu) (\Delta P/l) \pi . \end{aligned}$$

La velocidad media (una única velocidad para toda la sección del tubo capilar) será el caudal dividido por la sección del tubo capilar de radio R:

$$\begin{aligned} v_{med} &= Q/(\pi R^2) \\ &= (R^2/8) (1/\mu) (\Delta P/l) . \end{aligned}$$

Si en lugar de trabajar con l y ΔP trabajamos con infinitesimales de ambas magnitudes, resulta la expresión en función del gradiente de P :

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= - (r^2/4) (1/\mu) \nabla(P) , \\ - (4/r^2) \mu \mathbf{v} &= \nabla(P) . \\ \mathbf{v}_{med} &= - (R^2/8) (1/\mu) \nabla(P) , \\ - (8/R^2) \mu \mathbf{v}_{med} &= \nabla(P) . \end{aligned}$$

Si comparamos estas ecuaciones con la de la segunda ley de Newton en ausencia de gravedad,

$$\mathbf{fricción} = \nabla(P) ,$$

se obtiene en ambos casos la expresión buscada para la fuerza de fricción, tanto en función de la velocidad puntual y variable como de una velocidad promedio, para el tubo capilar:

$$\begin{aligned} \mathbf{fricción} &= - (4/r^2) \mu \mathbf{v} \\ \mathbf{fricción}_{med} &= - (8/R^2) \mu \mathbf{v}_{med} . \end{aligned}$$

Si designamos por $k' = (8/R^2)$, resulta:

$$\mathbf{fricción}_{med} = - k' \mu \mathbf{v}_{med} .$$

Sustituyendo en la ecuación de la segunda ley de Newton obtenida:

$$\begin{aligned} - k' \mu \mathbf{v}_{med} &= \nabla(P) + \rho g \nabla(z) , \\ \mathbf{v}_{med} &= - (1/k') (1/\mu) (\nabla(P) + \rho g \nabla(z)) , \\ \mathbf{v}_{med} &= - k (1/\mu) (\nabla(P) + \rho g \nabla(z)) , \end{aligned}$$

donde $k = 1/k' = (R^2/8)$.

Esta expresión es exactamente igual en forma a la ley de Darcy, siendo el único hecho característico del medio poroso o el flujo subterráneo el parámetro k .

8 La Ley de Darcy y la permeabilidad intrínseca [k]: analogía con la ecuación de Poiseuille.

La ecuación de Darcy toma idéntica forma que la ecuación de Poiseuille pero en este caso el parámetro que depende de la configuración geométrica es en general un tensor de segundo orden (es decir, una matriz). Si el medio es isótropo (no depende de la dirección), entonces es un escalar. El medio poroso es equivalente por tanto, en cada punto y cada dirección, a un tubo capilar con un radio equivalente. La relación de equivalencia se encuentra contenida en el parámetro que depende de la configuración geométrica, la 'permeabilidad intrínseca' \mathbf{K} . El modelo de Kozeny-Carman establece un modelo para esta relación de equivalencia en función de la porosidad del medio y de la tortuosidad, que se desarrolla en el apartado siguiente.

La ley de Darcy es:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_D &= \mathbf{K} k_r (1/\mu) (-\nabla(P) + \rho \mathbf{g}) \\ &= \mathbf{K} k_r (1/\mu) (-\nabla(P) - \rho \mathbf{g} \nabla(z)) \\ &= -\mathbf{K} k_r (\rho \mathbf{g}/\mu) [\nabla(P)/(\rho \mathbf{g}) + \nabla(z)] \\ &= -\mathbf{K}_H [\nabla(P)/(\rho \mathbf{g}) + \nabla(z)] , \end{aligned}$$

donde $\mathbf{K}_H = \mathbf{K} k_r (\rho \mathbf{g}/\mu)$ se denomina conductividad hidráulica (m/s). k_r es un parámetro denominado *permeabilidad relativa* que depende del grado de saturación del fluido en el espacio poroso, esto es, de la fracción de volumen de poros ocupado por el fluido, y que puede valer desde cero hasta uno (cero cuando el fluido no está presente y uno cuando el fluido es el único presente). Para estudiar la analogía de la ley de Darcy con la ecuación de Poiseuille hay que tomar $k_r = 1$, con lo cual desaparece de la ecuación y quedan los mismos términos que en la ecuación de Poiseuille. Más adelante se desarrollará el concepto y el modelo para la permeabilidad relativa.

Como ya se dijo la 'permeabilidad intrínseca' es en general un tensor de segundo orden (matriz), lo que significa que es una entidad geométrica que no depende del sistema de referencia que se use para describirla, al igual que un vector (que se denomina tensor de primer orden). En un espacio de tres dimensiones, representa un triedro de tres vectores (valga la redundancia) ortogonales entre sí. Esto significa que un tensor de segundo orden siempre se puede representar por una matriz diagonal (eligiendo convenientemente el sistema de referencia). Si los tres vectores tienen el mismo módulo, entonces el tensor de segundo orden es representable mediante un escalar (o equivalentemente una matriz diagonal con el mismo término en todas las posiciones de la diagonal). En este caso los tres vectores se pueden considerar como los ejes de una esfera y se dice que el medio en ese punto es isótropo. Cuando los tres vectores no son iguales en módulo, entonces la figura resultante no es una esfera sino un elipsoide, y el medio es anisótropo en el punto donde así está definido el tensor de segundo orden.

Supongamos que el medio es isótropo, en ese caso $\mathbf{K} = k$, es decir, la 'permeabilidad intrínseca' es simplemente un número (escalar) con dimensiones de m^2 , es decir, de área. Supongamos que el grado de saturación del fluido es 1, es decir, el fluido ocupa todo el volumen de poros y por tanto es el único fluido que existe en el medio poroso. Entonces $k_r = 1$. Entonces:

$$\mathbf{v}_D = -k (1/\mu) (\nabla(P) + \rho \mathbf{g} \nabla(z)) ,$$

que es exactamente la misma expresión obtenida para la ecuación de Poiseuille. Con ello queda claro además el carácter de velocidad promedio de la velocidad de Darcy. La velocidad de Darcy es el flujo de volumen de fluido en el medio poroso en cada punto. La expresión *medio poroso* hace referencia tanto al espacio poroso como a la matriz sólida, es decir, hace referencia al espacio geométrico.

9 Modelo para la permeabilidad intrínseca.

Se debe recorrer el camino que va de la ecuación de Poiseuille para la velocidad media del fluido en un tubo capilar a la velocidad de Darcy, que no es la velocidad media del fluido en el *espacio poroso*, sino más bien la velocidad media en el *medio poroso*, esto es, una velocidad media en un medio continuo (no poroso) equivalente (o si se quiere, es el flujo de volumen en el *medio poroso*).

Primero se ponen ambas expresiones y a qué hacen referencia:

$$v_{D} = k (1/\mu) (\Delta P/l) .$$

$$v_{mtc} = (R^2/8) (1/\mu) (\Delta P/l) ,$$

Para pasar de una otra lo primero es pasar de un medio poroso entendido como una maraña de tubos capilares tortuosos, a un medio equivalente constituido por un único tubo capilar tortuoso equivalente. Este tubo o medio equivalente se caracterizará por la siguiente expresión para la velocidad media:

$$v_{mtcte} = (d_H^2 / (16k_0)) (1/\mu) (\Delta P/l_t) .$$

En la expresión anterior d_H se denomina diámetro hidráulico (m^2) y se define como $d_H = 4\phi/(S_0 (1-\phi))$, donde ϕ es la porosidad o fracción de volumen de huecos, y S_0 (m^2/m^3) es la superficie de grano dividida por el volumen de grano, siendo por tanto $S_0 (1-\phi)$ la extensión de dicha relación al medio poroso. k_0 es un factor de forma y l_t es la longitud del tubo capilar tortuoso equivalente (al espacio poroso).

Para pasar de esta velocidad a la de Darcy, hay que multiplicar por un lado el parámetro que depende de la sección (o diámetro hidráulica elevado al cuadrado) por la porosidad (ya que ésta también es igual a la fracción de sección de espacio poroso) para obtener una velocidad equivalente extendida no a la sección de espacio poroso sino a la sección de medio poroso, y hay que multiplicar así mismo la longitud del tubo tortuoso por la relación entre longitud del tubo tortuoso y longitud de un tubo recto, para obtener una velocidad equivalente (de Darcy) en un medio continuo, no tortuoso ni poroso.

$$\begin{aligned} \phi v_{mtcte} / (l_t/l) &= \phi d_H^2 / (16k_0) (1/\mu) \Delta P / [l_t (l_t/l) (l/l)] \\ &= \phi d_H^2 / (16k_0) (1/\mu) \Delta P / [l (l_t/l)^2] \\ &= \phi d_H^2 / (16k_0) [1/(l_t/l)^2] (1/\mu) (\Delta P/l) \\ &= k (1/\mu) \Delta P/l \end{aligned}$$

Por tanto el modelo para la permeabilidad intrínseca es:

$$\begin{aligned} k &= \phi d_H^2 / (16k_0) [1/(l_t/l)^2] \\ &= \phi \phi^2 / [S_0^2 (1-\phi)^2 k_0] [1/(l_t/l)^2] \\ &= \phi^3 / [S_0^2 (1-\phi)^2 k_0] (1/\tau) \end{aligned}$$

donde $\tau = (l_t/l)^2$ se denomina *tortuosidad*. Este modelo se denomina modelo de Kozeny-Carman para la permeabilidad intrínseca.

10 Tensión superficial y presión capilar.

La tensión superficial es una fuerza por unidad de longitud. Si el mundo fuera en dos dimensiones, sería equivalente a una tensión o presión en el mundo de tres dimensiones (ya que ésta es igual a una fuerza por unidad de superficie). Si se habla en términos de energía (energía es igual a fuerza por longitud) entonces la tensión superficial es una energía por unidad de superficie (al igual que la presión es una energía por unidad de volumen). Esto es así (esta traslación del mundo en 3 dimensiones a las 2 dimensiones) porque éste es un fenómeno superficial, que ocurre en superficies, en un ámbito de dos dimensiones.

Es lo que ocurre en un globo. Un globo es una goma elástica que contiene a un gas y está rodeada en el exterior por otro gas (que puede ser el mismo, es decir, aire). El quid de la cuestión es que la goma es elástica, es decir, el globo puede aumentar de tamaño, esto es de volumen, y por ende, aumentar la superficie que encierra el volumen, pero esto no sale gratis. Para aumentar la superficie de la goma elástica hay que superar la fuerza elástica. La superficie de un globo es curva, luego esta fuerza es tangencial a la superficie y resulta en una fuerza neta hacia el centro del globo. Con lo cual, en el equilibrio, la presión del gas en el interior no sólo debe igualar la del exterior sino que además debe compensar también la resultante de la fuerza elástica dirigida hacia el interior del globo. El valor de dicha fuerza dependerá de consideraciones geométricas, esto es, de la curvatura de la superficie, y de las características de elasticidad de la goma, es decir, del material que constituye la superficie de separación del gas interior y del exterior. A mayor curvatura, es decir, a radio más pequeño, la componente de la fuerza elástica dirigida hacia el interior es mayor. En el caso extremo opuesto, es decir, para una curvatura nula o radio infinito, esto es, una superficie plana, entonces la componente de la fuerza elástica dirigida hacia el interior (en este caso en realidad no se distinguiría entre interior y exterior al no existir curvatura) es nula, ya que la fuerza elástica es tangencial y en este caso estaría contenida íntegramente en la superficie. Por tanto en este último caso no afectaría la condición elástica de la goma que hace de superficie de separación y la condición de equilibrio sería que la presión de los gases a ambos lados fueran iguales.

Esto mismo ocurre si en lugar de una goma elástica se trata de un líquido. Los líquidos se caracterizan por tener unas fuerzas intermoleculares y de puentes de hidrógeno que atan en cierta manera las moléculas entre sí, las mantienen en contacto unas con otras, a diferencia de los gases, en los cuales la energía de las moléculas es suficiente para vencer las fuerzas de atracción y no están juntas unas con otras. Esta fuerza de atadura entre las moléculas en los líquidos es equiparable a la fuerza elástica en el caso de un globo. Un líquido contenido en un gas formará una esfera, ya que es la superficie mínima (en ausencia de gravedad). El líquido estará a mayor presión en el equilibrio con el gas que el gas, debido a la curvatura de la superficie que origina una componente hacia el interior de las fuerzas de ligadura tangenciales en la superficie de separación.

En un tubo capilar, el sólido puede hacer que el líquido prefiera adherirse a él antes que a sus propias moléculas, es decir, la fuerza de atracción con el líquido es mayor que las propias fuerzas de atracción intermoleculares del líquido, lo que hace que la curvatura de la superficie del líquido sea al revés, es decir, hacia el exterior del líquido. En este caso la componente perpendicular a la superficie de la resultante de las fuerzas tangenciales en dicha superficie está dirigida hacia el exterior del líquido, con lo cual las condiciones de equilibrio en este caso se dan cuando la presión del líquido es inferior a la del gas. Esto es lo que ocurre en los medios porosos en los que el agua se comporta en los poros como en los tubos capilares. Si el tubo no es capilar y tiene un diámetro grande, entonces sólo se producirá la curvatura en el contacto con el sólido, es decir, en la periferia del tubo, mientras que a lo largo de la sección circular, la superficie de separación entre el líquido y el gas será plana, sin curvatura, y por tanto la condición de equilibrio será que las presiones en ambos fluidos sean iguales. En un tubo capilar esto no es así, sino que la presión del líquido inmediatamente en contacto con el gas es menor que la del gas (en el caso que el líquido moje al sólido). La diferencia de presión se denomina presión capilar. Esta diferencia de presión dependerá de la componente

perpendicular a la superficie de la fuerza tangencial fruto de las fuerzas intermoleculares en el líquido. La componente perpendicular dependerá de la curvatura y de la fuerza tangencial, que dependerá a su vez de la naturaleza del líquido. La curvatura dependerá del radio del tubo y del ángulo de contacto de la superficie del líquido con el tubo, que será función este último de la naturaleza del sólido y el líquido. Por ello la presión capilar depende del radio del tubo, del ángulo de contacto y de las fuerzas de ligadura del líquido, a través esto último de la tensión superficial.

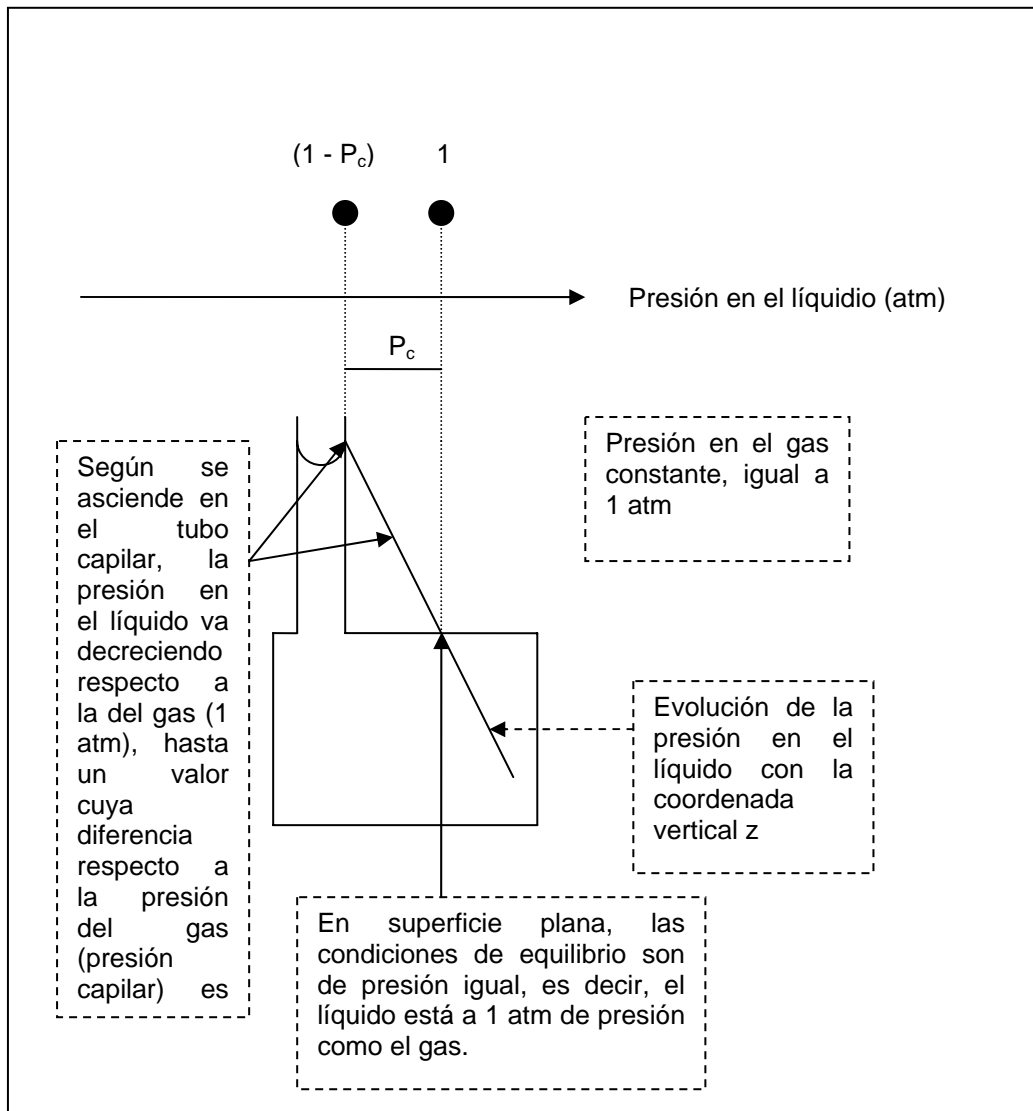


Figura 7 Presión capilar: Según se asciende en el tubo capilar, la presión en el líquido va decreciendo respecto a la del gas (1 atm), hasta un valor cuya diferencia respecto a la presión del gas (presión capilar) es función de la curvatura de la superficie de separación en el tubo capilar y de la naturaleza del líquido; En superficie plana, las condiciones de equilibrio son de presión igual, es decir, el líquido está a 1 atm de presión como el gas.

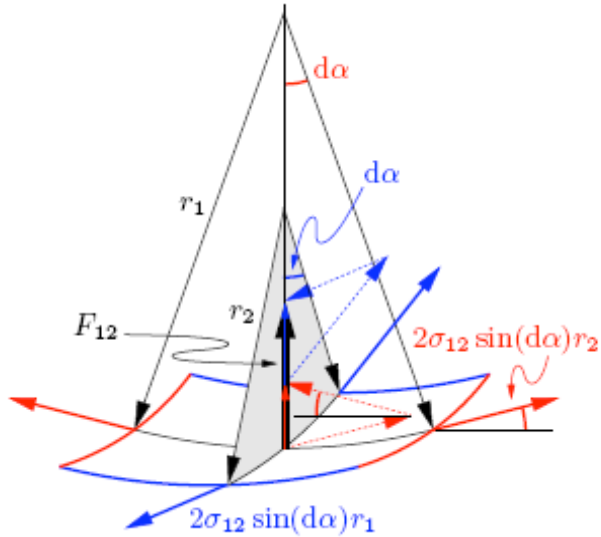


Figura 8 Análisis de las fuerzas implicadas en la obtención de la ecuación de Young-Laplace.

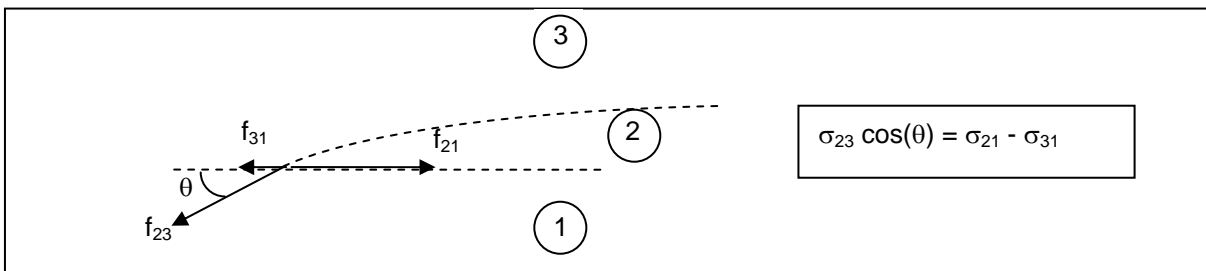


Figura 9 1 es sólido, 2 líquido y 3 gas. Se ha denominado γ al ángulo de contacto. El equilibrio implica que la componente tangencial (paralela a la superficie del sólido) de la resultante de las fuerzas interfaciales sea nula. Esta condición de equilibrio determina el valor del ángulo de contacto que la hace posible en función de los valores de las fuerzas interfaciales implicadas.

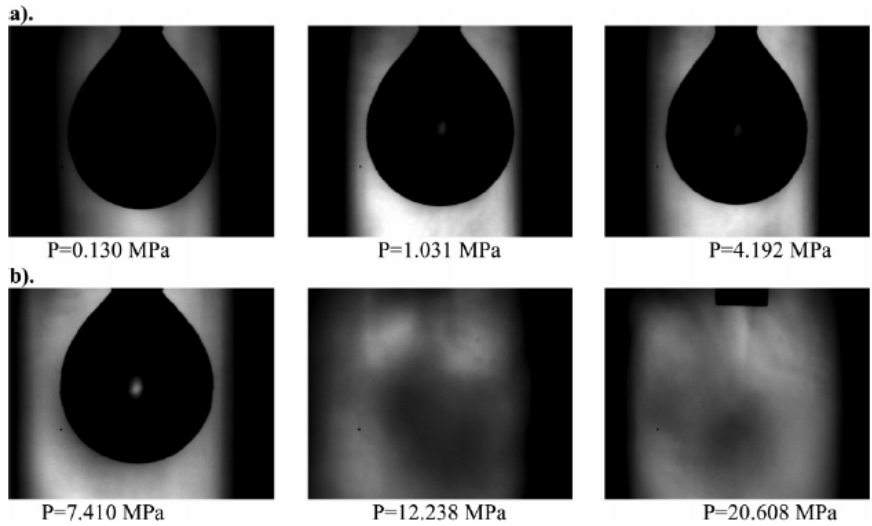


Figure 5. Digital images of the pendant brine drops in CO₂ phase under different pressures at $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) CO₂ in the gas state and (b) CO₂ in the supercritical state.

Figura 10 Observación experimental de la desaparición de la interfase entre la fase rica en CO₂ y la acuosa en función de la presión.

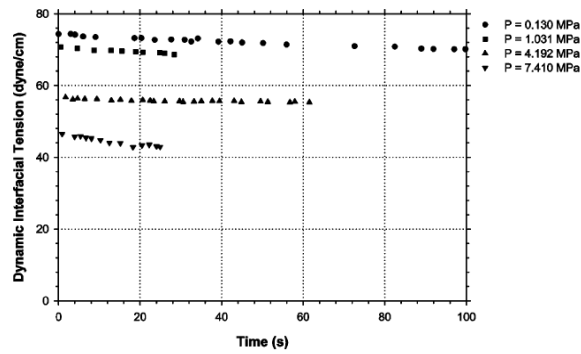


Figure 8. Measured dynamic IFTs of the reservoir brine–CO₂ system versus time under different pressures at $T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 11 Obtención de datos de tensión superficial entre fase rica en CO₂ y fase acuosa en función de la presión.

11 Curva de retención del suelo.

La curva de retención es una curva que relaciona los grados de saturación del líquido en un medio poroso con la presión capilar. En un suelo con dos fases una líquida y otra gas, en equilibrio el gas estará a cierta presión más elevada que el líquido, debido al efecto de la tensión superficial y la presión capilar (el hecho que el líquido moje al sólido). La presión capilar dependerá tanto de la naturaleza del líquido como del sólido (por aquello del ángulo de contacto) y del tamaño de poro. Si se aumenta la presión del gas aún más, entonces comenzará a desplazar al líquido, pero no a todo el líquido por igual, sino a aquel cuya presión capilar se ha visto superada, es decir, aquel que esté en los tamaños de poro más grande. El líquido en tamaños de poro menores seguirá retenido, ya que aún la diferencia entre la presión en el gas y el líquido no alcanzará el valor de su presión capilar. Según se aumente la presión en el gas, cada vez más porción de líquido será desplazado, cada vez en tamaños de poro menores. Entonces se puede establecer una correspondencia entre el grado de saturación y la presión capilar, denominada curva de retención y que depende de la configuración geométrica del espacio poroso particular. Conocida la curva de retención, esto supone una ecuación más a la hora de determinar todas las incógnitas y la solución de la simulación.

12 Modelo para la permeabilidad relativa.

La permeabilidad relativa es el factor que se añade a la ecuación de Darcy para calcular la permeabilidad cuando el medio no está saturado. Podríamos decir que la permeabilidad intrínseca es la permeabilidad en condiciones de saturación y la relativa es el cociente entre la permeabilidad en condiciones de no saturación y la permeabilidad intrínseca o saturada. Por qué la permeabilidad depende del grado de saturación? Se vio que la permeabilidad intrínseca dependía de la tortuosidad y el radio o diámetro hidráulico, el cual dependía a su vez de la superficie específica de grano y la porosidad. Cuando el medio no está saturado, el fluido se distribuye según zonas de radio hidráulico que determina la curva de retención y además también aumenta la tortuosidad. El aumento de la tortuosidad (que disminuye la permeabilidad) se contabiliza mediante un factor que es una potencia del grado de saturación (al ser éste menor o igual que 1, cualquier potencia del grado de saturación será menor o igual que 1 y disminuirá por tanto el valor de la permeabilidad). El radio hidráulico, como se ha dicho, se obtiene de la curva de retención que relaciona la presión capilar con el grado de saturación. Esto se basa en la expresión para la presión capilar de Young-Laplace, $p_c = 2\sigma \cos\alpha / r$, con lo cual $r = 2\sigma \cos\alpha / p_c$. Así pues el radio hidráulico medio sería $2\sigma \cos\alpha \int_0^S dS/p_c$ para un grado de saturación S y por tanto la permeabilidad relativa será $k_r = S^1 (\int_0^S dS/p_c)^2 / (\int_0^1 dS/p_c)^2 = S^1 (\int_0^S dS/p_c / \int_0^1 dS/p_c)^2$ que es el modelo de Mualem. Inicialmente fue Burdine que la modeló, pero él hizo $k_r = S^1 \int_0^S dS/p_c^2 / \int_0^1 dS/p_c^2$, es decir, en lugar de calcular el radio hidráulico medio y elevarlo al cuadrado, calculaba directamente el radio hidráulico al cuadrado medio. Como se puede comprobar fácilmente con cualquier serie de valores, siempre será menor el cálculo del valor medio y elevarlo al cuadrado que el cálculo del valor medio de la suma de los cuadrados. Así pues el modelo de Mualem da valores menores

para la permeabilidad relativa que el de Burdine, es decir, se obtiene una permeabilidad del medio no saturado menor con Mualem que con Burdine. Esto se puede interpretar como que si suponemos el medio como una colección de tubos capilares, mualem supone que estos tubos pueden variar en radio según la dirección longitudinal. Esta variación de radio estaría contemplada como el equivalente de cortar por la mitad la colección de tubos, y unir las dos mitades cada una con una distribución totalmente aleatoria de los tubos, interconectándose así tubos de diferentes radios. Esto equivale a tener en cada mitad un radio medio, igual, y por tanto eleva al cuadrado el radio medio. Burdine, en cambio, no supone tal discontinuidad en el radio, sino que cada tubo conserva su radio en la dirección longitudinal. Por tanto la permeabilidad en cada tubo será función del radio del tubo al cuadrado, siendo la total la media de las individuales, es decir, función de la media de la suma de los cuadrados.

13 Sistema de ecuaciones resultante en la modelación del flujo subterráneo.

Se dispone de dos ecuaciones, la ley de Darcy que relaciona la velocidad media del fluido a escala macroscópica (es decir, de *medio poroso*) con los gradientes de presión y la fuerza de la gravedad, y la ecuación de conservación de la masa, que establece el balance de conservación de la masa y en la que interviene la velocidad de Darcy. Hace falta un matiz importante, y es que en un medio poroso la *masa* contenida no es igual a la integral de la *densidad* del fluido en el *volumen*, sino a la integral de la *densidad* del fluido multiplicada por la *porosidad* (fracción de volumen de poros) y por el *grado de saturación* (fracción de volumen de fluido en el espacio poroso) en el *volumen*.

De esta manera se contabiliza correctamente la *masa* de fluido y se obtiene una *densidad* promedio a escala macroscópica (a escala de *medio poroso*). Tanto la *velocidad de Darcy* como la *densidad* así calculada, equivalen a considerar un *medio continuo*, sin poros ni presencia de otros fluidos. Este *medio continuo* es equivalente al *medio poroso* discontinuo mediante los parámetros de la *permeabilidad intrínseca* y la *permeabilidad relativa* en el caso de la *velocidad de Darcy*, y mediante la *porosidad* y el *grado de saturación* en el caso de la *densidad*.

De esta manera la ecuación de conservación de la masa en el flujo subterráneo de un fluido es:

$$\partial(\rho \phi S)/(\partial t) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_D) = 0 ,$$

donde \mathbf{v}_D es la *velocidad de Darcy*. En la expresión del *flujo* ($\rho \mathbf{v}_D$) se ha considerado estrictamente la *densidad* del fluido (ρ) y no otra porque al considerar la *velocidad de Darcy* ya se está haciendo la equivalencia con un *medio continuo*, y por tanto un medio equivalente donde todo es fluido con densidad ρ , y no otra. Es decir, en la expresión del *flujo*, la *velocidad de Darcy* ya contiene el paso de promediar de lo discontinuo a lo continuo, y por tanto no es necesario ni se debe hacerlo en el término de la densidad.

Por tanto el sistema de ecuaciones resultante para la modelación del flujo subterráneo de un fluido es:

$$\partial(\rho \phi S)/(\partial t) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_D) = 0$$

→ [kg/(m³ s)], ecuación de conservación de la masa.

$$\mathbf{v}_D = - \mathbf{K}_H [\nabla P/(\rho g) + \nabla(z)]$$

→ [m/s], ecuación de Darcy (2ª ley Newton con

aceleración nula o ecuación de conservación de la cantidad de movimiento).

donde $\mathbf{K}_H = \mathbf{K} k_r (\rho/\mu) g$ (m/s) es la expresión para la conductividad hidráulica.

Si se sustituye la segunda ecuación en la primera a través de \mathbf{v}_D entonces se tiene una ecuación (denominada ecuación de flujo) con dos incógnitas, a saber, S y P . Hace falta por tanto una ecuación adicional en el caso del flujo multifase (más de un fluido presente en el *medio poroso*) que permita calcular la solución del modelo.

Supongamos que hay dos fluidos, entonces hay en principio cuatro incógnitas, dos por cada fluido, que inmediatamente son tres si se tiene en cuenta que la suma de los grados de saturación es 1 (ecuación adicional). Pero en realidad se convierten en dos si se relaciona la diferencia entre las presiones de ambos fluidos (presión capilar) con el grado de saturación de uno de ellos (ecuación adicional denominada curva de retención del suelo). Por otro lado el número de ecuaciones es dos, una ecuación de flujo por cada fluido. Luego el sistema se puede resolver y el problema de modelación tiene solución dadas unas condiciones de contorno e iniciales.

14 La ecuación de los gases perfectos.

La ecuación de los gases perfectos es:

$$Pv = nRT,$$

donde P es la presión o fuerza por unidad de área (o cantidad de energía por unidad de volumen, es decir, una densidad de energía del sistema), v es el volumen del sistema, n el número de moles (la cantidad de moléculas) presentes en el volumen, R es una constante y T la temperatura. Esta ecuación se puede poner como $PV = RT$, donde ahora $V = v/n$ es el volumen que ocupa un mol, es decir, el inverso del número de moles que hay en la unidad de volumen. Es por tanto una medida de la densidad, de la cantidad de moléculas que hay en la unidad de volumen, y es una magnitud intensiva. P también es una magnitud intensiva, lo mismo que T . PV tiene dimensiones de energía por mol, al igual que RT . Mientras que P tiene dimensiones, como ya se ha dicho, de energía por unidad de volumen, es decir, de densidad de energía. T representa la velocidad de las moléculas, y $1/V$, como ya se ha dicho, la densidad o número de éstas por unidad de volumen. Entonces $P = RT/V$. Es decir, cuanto mayor es el número de moléculas por unidad de volumen para una T dada, mayor es P , mayor es la frecuencia de choque de las moléculas con una pared real o imaginaria. Cuanto mayor es T , o la velocidad de las moléculas, para un número dado de éstas por unidad de volumen, mayor es la frecuencia de choque con una pared o superficie real o imaginaria, es decir, mayor es P o la densidad de energía del sistema (energía por unidad de volumen).

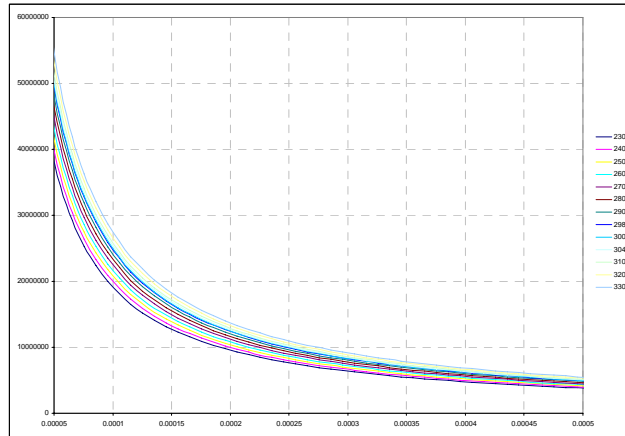


Figura 12 La ecuación de los gases perfectos es una hipérbola.

15 Ecuación de estado de un fluido (gas-líquido).

Para calcular la densidad del gas en función de las condiciones cambiantes de presión y temperatura se utiliza una ecuación de estado que relaciona las variables presión, temperatura y densidad. Un ejemplo es la ecuación de estado de Redlich-Kwong:

$$P = RT / (V - b) + a / (t^{0.5} V(V + b))$$

donde V es el volumen molar, es decir, la inversa de V es la densidad molar, que si se multiplica por el peso molecular se obtiene la densidad de masa.

Esta ecuación es cúbica en el volumen y tiene la característica de que es válida tanto para gas como para líquido o en estado supercrítico. Es decir, modela incluso el cambio de fase o el paso de un estado a otro a través de una fase supercrítica.

Los parámetros a y b vienen dados en función de la presión y temperatura crítica del gas. Además, si fuera una mezcla de gases, se puede calcular unos parámetros a y b de mezcla en función de las fracciones másicas de cada gas en la mezcla.

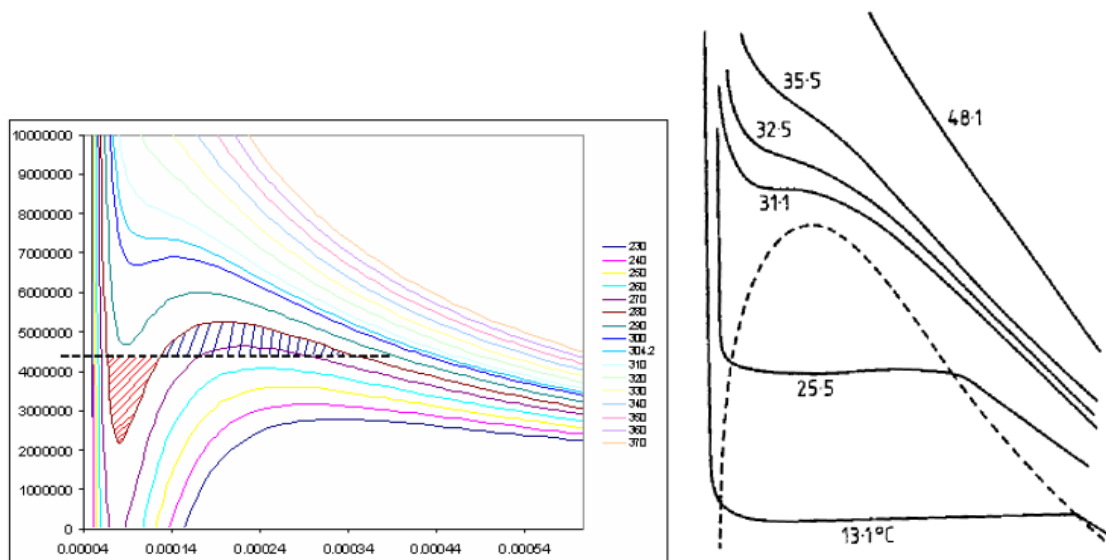


Figura 13 En la izquierda se visualiza el criterio para definir la línea de cambio de fase (que se representa en trazo discontinuo en la derecha) en un diagrama P-V (presión en ordenadas y volumen molar en abscisas). Los puntos de la línea de cambio de fase son los que determinan que las dos áreas reseñadas con trazo rojo y azul son iguales. Esta línea, como se observa en la derecha, tiene forma de parábola. El máximo de dicha parábola es el punto crítico, a partir del cual el fluido no pasa por un cambio de fase sino de forma continua de gas a líquido (a través del estado supercrítico). Las líneas de colores a la izquierda y las numeradas a la derecha indican estados de temperatura constante.

16 Ecuaciones en derivadas parciales.

Las ecuaciones diferenciales son expresiones que relacionan el valor de una variable o función con sus derivadas respecto a las coordenadas. Cuando una variable o función depende de más de una coordenada, por ejemplo el tiempo y una dimensión espacial, o dos dimensiones espaciales, ... entonces las derivadas son derivadas parciales y se denomina ecuación en derivadas parciales. En el caso que las derivadas sean totales se denomina ecuación diferencial ordinaria.

Las ecuaciones en derivadas parciales se clasifican según los términos *parabólicas*, *elípticas* e *hiperbólicas* y esta clasificación encierra también una clasificación del tipo de fenómenos a los que representan. Por ejemplo, las EDP's parabólicas representan a fenómenos de difusión, las hiperbólicas a fenómenos de convección o advección, y las elípticas a fenómenos de equilibrio estacionario (superficie mínima). La terminología de la clasificación surge de la comparación

con el estudio de la intersección de un plano con una superficie cónica. Esta intersección puede dar lugar a tres tipos de curvas: parábolas, hipérbolas y elipses. La intersección será una parábola cuando el plano sea paralelo a la recta cuya revolución en torno a un eje vertical define la superficie cónica, será una hipérbola en el caso de que la pendiente del plano sea mayor que la de dicha recta, y será una elipse en el caso posible restante, es decir, que la pendiente de dicha recta no sea ni igual ni menor a la del plano, sino superior.

En el caso de las EDP's, también se trata de encontrar una pendiente. Por ejemplo, en el caso de una EDP lineal (en la ecuación no aparecen productos entre la variable y las derivadas, ni de las derivadas entre sí, ni de la variable consigo misma) de primer orden (la derivada de mayor orden que aparece en la ecuación es de orden 1, es decir, la primera derivada de la función) con dos variables independientes (por ejemplo una dimensión espacial x y una temporal t), como sería la ecuación de advección $u_t + bu_x = 0$ (esta ecuación es de primer orden, tiene dos variables independientes x y t , es lineal porque b no es una función ni de u ni de ninguna de sus derivadas), la pendiente que se busca sería dx/dt . En este caso la pendiente resulta ser $-b$. Como vemos en este caso la pendiente tiene dimensiones de velocidad y lo que representa la ecuación es un desplazamiento de los valores de la función u con el tiempo a lo largo del eje x con una velocidad $-b$. Es decir, la función conserva su forma pero cambia de origen respecto al eje espacial con el tiempo.

Ahora tomemos el caso de una ecuación lineal de segundo orden con dos variables independientes, como por ejemplo la ecuación $u_t = Du_{xx}$ (es de segundo orden, es lineal porque D no depende ni de u ni de sus derivadas, y tiene dos variables independientes, t y x además de la función u) que es la ecuación que representa la difusión de una función u en x con el tiempo. En este caso la función no conserva su forma pero sí el centro de gravedad, es decir, no se desplaza, pero distribuye la diferencia entre sus valores respecto a x , es decir, tiende a igualar el valor de u a lo largo de x . En este caso al intentar obtener el valor de dx/dt se obtiene una ecuación de segundo grado. Para llegar a obtener la ecuación de segundo grado respecto a la variable dx/dt , es necesario, además de la propia EDP, obtener otras expresiones diferenciales, como son $du = u_x dx + u_t dt$, $du_x = u_{xx} dx + u_{xt} dt$ y $du_t = u_{tx} dx + u_{tt} dt$ y poner el sistema de ecuaciones diferenciales resultante en forma de matriz de coeficientes y vector de incógnitas, donde las incógnitas serían las derivadas del orden de la EDP y las ecuaciones adicionales aquellas que contienen a dichas derivadas. Por ejemplo en el caso de la ecuación de difusión u_{xx} , u_{xt} y u_{tt} serían las incógnitas y las ecuaciones diferenciales además de la EDP serían $du_x = u_{xx} dx + u_{xt} dt$ y $du_t = u_{tx} dx + u_{tt} dt$. Esto nos permite construir un sistema de tres ecuaciones, la EDP de difusión ($u_t = Du_{xx}$) y las dos citadas, con tres incógnitas (las tres derivadas parciales de segundo orden). Entonces resultará una matriz de coeficientes compuesta por D , dx , dt y ceros, un vector de incógnitas compuesto por las tres derivadas parciales de u de segundo orden, y un vector de términos independientes compuesto por u_t (de la ecuación de difusión), du_x y du_t (de las dos ecuaciones diferenciales adicionales). La ecuación buscada, es decir, la ecuación de segundo grado que nos permite calcular dx/dt se obtiene igualando el determinante de la matriz de coeficientes mencionada a cero. En este caso el determinante resulta igual a $-Ddt^2$, que al igualarlo a cero resulta la ecuación $dt^2 = 0$, es decir, $dt = 0$, con lo que el valor de $+dx/dt$ es $+\infty$ (infinito). Si se representa el espacio coordenado, es decir x y t en un plano, con el eje espacial horizontal y el temporal vertical, entonces dada una recta dx/dt representa la tangente del ángulo que forma dicha recta con el eje vertical. Por tanto si su valor es infinito, significa que el ángulo es igual a $\pi/2$ (90 grados), es decir, que la recta es horizontal, mientras que cuando vale cero significa que el ángulo con el eje vertical es 0 y la recta, por tanto, vertical. Por tanto la solución encontrada para $+dx/dt$ en la ecuación de difusión (infinito) nos indica que representa dos rectas coincidentes y paralelas al eje x en un plano coordenado (x,t) . Esto viene a significar que la transmisión de la información en el fenómeno que representa la EDP viaja a una velocidad infinita, es decir, que representa un estado de equilibrio, para cada instante. Es decir, se comporta como una ecuación elíptica para cada t .

En el caso de una ecuación hiperbólica el valor de $+dx/dt$ no es infinito sino finito, y por tanto hay un cono de influencia determinado por las dos rectas con pendientes $\pm dx/dt$. Las discontinuidades en la solución de la EDP viajan según estas dos rectas. En el caso de una

EDP elíptica, la solución no presenta discontinuidades. Un ejemplo de EDP elíptica es la ecuación de Poisson $u_{xx}+u_{tt}=f(x,t)$ (que se denomina de Laplace cuando en lugar de f es cero). Esta EDP representa el problema de superficie mínima, es decir, dado unos valores de u en el borde de un dominio cerrado en (x,t) , se trata de hallar el valor de u en el interior del dominio, es decir, en todos los puntos salvo en el borde. La ecuación de Laplace, determina cómo se distribuye una película de jabón alrededor de un alambre que describe una curva cerrada. Notar que en este problema no se han dado condiciones iniciales, sino sólo de borde (o de contorno) y que a la vez el dominio es cerrado. Mientras que en el caso de los problemas de difusión y de advección convección (parabólico e hiperbólico), el dominio no es cerrado sino abierto en el tiempo (es decir avanza hasta tiempo infinito), se requiere no sólo de unas condiciones de contorno sino de unas condiciones iniciales y además la solución no es constante en el dominio sino que varía, evoluciona, con el tiempo. Por eso a esta última clase de EDP's o de fenómenos se les denomina problemas de evolución o EDP's de propagación en el tiempo.

Si miramos la ecuación de flujo obtenida:

$$\partial(\rho\phi S)/(\partial t)+\nabla\cdot(-\rho K k_r/\mu(\nabla P+\rho\mathbf{g}))=0,$$

y consideramos, para simplificar, que es un medio isótropo y homogéneo, por tanto $\mathbf{K}=k=constante$, es decir, la *permeabilidad intrínseca* es un escalar y es constante, que sólo hay un fluido, $k_r=S=1$, que la viscosidad y la densidad son constantes, y que la porosidad también es constante, entonces la ecuación de flujo queda $\Delta P=0$, que es una ecuación elíptica, la ecuación de Laplace (equilibrio-estacionario). En general el carácter de la ecuación de flujo será de tipo parabólico, es decir difusivo y por tanto transitorio, pero depende de la relación de P con ρ a través de la ecuación de estado. Como esto matemáticamente es un tema complejo de tratar, lo que se hace es calcular mediante un método numérico el flujo y después las presiones. Un claro ejemplo donde la ecuación sí toma la forma de una ecuación parabólica es en la ecuación de flujo de la temperatura.

17 Una manera sistemática de introducir la modelación del flujo subterráneo de fluidos.

Modelación.

El concepto de modelación hace referencia en general a representar, reproducir, imitar.

El modelado de la naturaleza se realiza a partir de la representación de la misma mediante valores asociados a coordenadas de un dominio (variables).

De esta manera la naturaleza se representa mediante funciones y es de aplicación la teoría de las ecuaciones en derivadas parciales a tales funciones.

La forma de un problema de modelación es pues obtener la función de una variable a partir de unas EDP's y unas condiciones de contorno e iniciales.

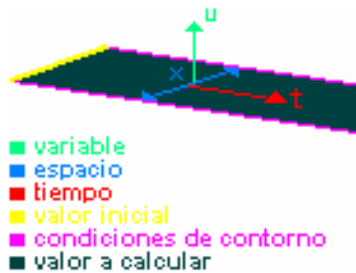


Figura 14 Forma del problema de la modelación.

Para ello se utilizan métodos numéricos que consisten en obtener la función a partir de una sustitución de la real por un conjunto de subdominios o elementos finitos poligonales que comparten con el dominio real los vértices o nodos de los mismos (ver figura 3).

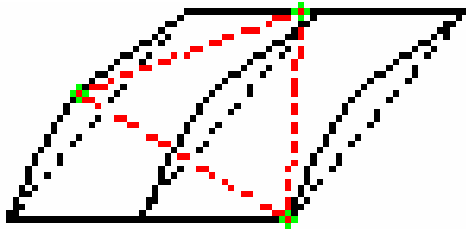


Figura 15 Detalle de aproximación de una superficie con elementos de tres nodos.

La utilización de métodos numéricos conlleva un número de cálculos función del número de nodos que se utilizan para representar el dominio. La capacidad de cálculo determina entonces un número máximo de nodos para representar un dominio. Cuanto mayor sea la extensión del dominio, mayor será el error cometido con el método.

Cabe señalar que una variable será función de las coordenadas del dominio y de otras variables (parámetros).

Es por ello que, además del propio error cometido en la aproximación de la función por un método numérico, se cometerá otro en la estimación del valor de los parámetros (Problema Inverso).

Definición de densidad y de volumen elemental representativo (VER).

En la naturaleza los valores de las propiedades (variables) sólo son definibles sobre subdominios de extensión (volumen e intervalo de tiempo) no nula, es decir, no son variables matemáticas definibles en puntos o instantes (singularidades).

Incluso es probable que el propio dominio espacio-tiempo no sea continuo en el sentido de que sus coordenadas no admitan todos los valores de la recta real matemática (que admite el infinito) y por tanto tampoco se pueda definir un punto o instante en él sino intervalos o franjas múltiples de un indivisible.

El cálculo diferencial se construye sobre la abstracción que significa la recta real matemática y por tanto sirve para operar sobre dominios infinitamente divisibles donde se pueden definir puntos (mediante límites) y en variables que admiten singularidades, es decir, que se pueden referir a puntos del dominio.

Incurriendo o no en error, se admite el espacio y el tiempo continuos respecto a la recta real.

El siguiente paso para poder modelar la naturaleza es operar con densidades, es decir, con el cociente entre el valor de la variable asociado al subdominio y la extensión (volumen) de dicho subdominio, ya que así es posible asociar a cada punto la densidad de la variable en un volumen centrado en dicho punto.

Sucede que las densidades dependen de la escala del volumen en la manera que se indica en la figura 2.

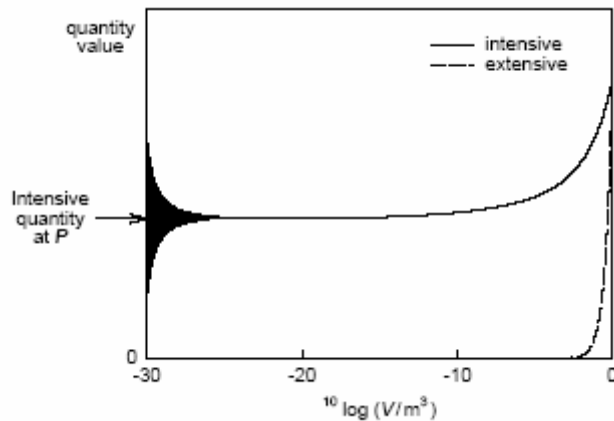


Figura 3. Dependencia de la densidad de una variable con la escala.

Según disminuye el volumen, disminuye la densidad pero tendiendo a un valor constante. Sin embargo, a partir de un cierto volumen, el valor de la densidad oscila bruscamente.

Es necesario entonces definir una escala de volumen sobre la que medir en cada caso la densidad de la variable en los puntos. Esto se hace mediante la definición del Volumen Elemental Representativo (REV en su acrónimo inglés), que es el volumen en la figura 2 anterior al inicio de las oscilaciones.

La densidad de una variable extensiva es por tanto una función instantánea definida en un punto y es continua en el dominio espacio-tiempo ocupado por la fase a la que se asocia.

Partícula y trayectoria: velocidad.

Si se imagina que, para cada instante, según se disminuye el volumen, a partir de una misma escala de volumen la densidad permanece constante por mucho que tienda a cero el volumen, y que para dicha escala de volumen, la función densidad se define en cada instante según un mismo número de subdominios (volúmenes) de extensión determinada en los que toma valor constante y no nulo y nulo en el resto del espacio considerado, entonces dichos subdominios se denominan partículas y se diferencian mediante una identidad, de tal manera que a cada instante una partícula ocupa una posición diferente, y así se define el concepto velocidad, como la derivada de la posición con respecto al tiempo de la partícula.

Un REV estará compuesto por partículas. Lo que se hace es trasladar (imaginariamente) todas las velocidades de las partículas al centro del REV. La media de éstas da una resultante, que permite descomponer la velocidad de cada partícula imaginada en el REV en dicha resultante y un componente caótico. El componente caótico es la velocidad de difusión y es la que origina tal fenómeno (ley de Fick)

Definición de flujo y ecuación de conservación.

El concepto de flujo siempre es referido a una variable extensiva asociada a una fase α y es igual a la velocidad con que se desplaza el REV (o Volumen Elemental Representativo) de fase α determinado por la densidad de la variable en dicha fase en un punto e instante dados multiplicada por dicha densidad. Es decir:

$$\underline{F}_\alpha = \underline{v}_\alpha \rho_\alpha$$

El flujo es, así definido, una variable puntual e instantánea.

El opuesto a la divergencia del flujo en un punto supone una variación instantánea de la densidad en dicho punto:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -\nabla \cdot (\underline{v}_\alpha \rho_\alpha) + f_\alpha$$

$$= -\nabla \cdot \underline{F}_\alpha + f_\alpha$$

donde f_α representa otras *fuentes* de variación de la densidad (puntuales e instantáneas).

La anterior ecuación se denomina ecuación de conservación o de continuidad.

Sistema multicomponente

En una fase α multicomponente una variable extensiva se puede asociar por separado a cada componente.

Se puede definir entonces la densidad, asociada a la fase, de una variable asociada a un componente:

$$\rho_\alpha^\gamma = \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma$$

donde ω_α^γ denota la fracción de la variable extensiva asociada al componente γ en la fase α y ρ_α es la densidad de la variable en la fase α . ω_α^γ es pues adimensional y se cumple:

$$\sum_\gamma (\omega_\alpha^\gamma) = 1$$

y por tanto:

$$\sum_\gamma (\rho_\alpha^\gamma) = \sum_\gamma (\rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma)$$

$$= \rho_\alpha \sum_\gamma (\omega_\alpha^\gamma)$$

$$= \rho_\alpha$$

Con esta densidad se puede definir el flujo asociado a una fase de una variable asociada a un componente:

$$\underline{F}_\alpha^\gamma = \underline{v}_\alpha \rho_\alpha^\gamma$$

Es decir:

$$\underline{F}_\alpha^\gamma = \underline{v}_\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma$$

Se verifica además:

$$\sum_\gamma (\underline{F}_\alpha^\gamma) = \sum_\gamma (\underline{v}_\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma)$$

$$= \underline{v}_\alpha \rho_\alpha \sum_\gamma (\omega_\alpha^\gamma)$$

$$= \underline{v}_\alpha \rho_\alpha$$

$$= \underline{F}_\alpha$$

Si se sustituyen las expresiones de densidad y flujo vistas aquí en la expresión de la ecuación de conservación, resulta la ecuación de conservación asociada a una fase de una variable asociada a un componente:

$$\frac{\partial \rho_\alpha^\gamma}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{F}_\alpha^\gamma + f_\alpha^\gamma$$

Es decir:

$$\frac{\partial (\rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\underline{v}_\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma) + f_\alpha^\gamma$$

Sistema multifase

En un sistema multifase el volumen de una fase α se puede considerar a su vez como una variable extensiva asociada al sistema, y se puede definir su densidad η^α de la misma manera a como se definió la densidad de una variable en 2.

η^α es pues adimensional y se cumple:

$$\sum_\alpha (\eta^\alpha) = 1$$

Se puede entonces definir el flujo, asociado al sistema multifase, del volumen de fase α en un punto e instante:

$$\underline{q}^\alpha = \underline{v}^\alpha \eta^\alpha$$

donde η^α es la densidad de volumen de una fase α en el sistema, \underline{v}^α es la velocidad del REV de sistema determinado por η^α y \underline{q}^α es el flujo de volumen de fase α en el sistema multifase en el punto e instante considerados.

Por otro lado se puede definir la densidad, asociada al sistema multifase, de una variable asociada a una fase α así:

$$\rho'_\alpha = \rho_\alpha \eta^\alpha$$

Con esta densidad se puede definir el flujo, asociado al sistema multifase, de una variable asociada a una fase α :

$$\begin{aligned} \underline{F}'_\alpha &= \underline{v}^\alpha \rho'_\alpha \\ &= (\underline{v}^\alpha \eta^\alpha) \rho_\alpha \\ &= \underline{q}^\alpha \rho_\alpha \end{aligned}$$

donde se ha utilizado \underline{v}^α , o velocidad del REV de sistema determinado por η^α , al estar referida $\rho'_\alpha = \rho_\alpha \eta^\alpha$ a este REV y por la definición de flujo dada en 4.1.

Se ha utilizado también el concepto de flujo de volumen de una fase en un sistema multifase, \underline{q}^α , visto aquí.

Es decir, el flujo, asociado a un sistema multifase, de una variable asociada a una fase, es igual al flujo de volumen de esa fase multiplicado por la densidad de la variable en la fase.

Si se sustituyen las expresiones de la densidad y flujo asociados al sistema multifase en la expresión de la ecuación de conservación resulta la ecuación de conservación, asociada al sistema, de una variable asociada a una fase:

$$\frac{\partial \rho'_\alpha}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{F}'_\alpha + f'_\alpha$$

Es decir:

$$\frac{\partial (\rho_\alpha \eta^\alpha)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\underline{q}^\alpha \rho_\alpha) + f'_\alpha$$

Sistema multicomponente y multifase

Por ser multicomponente se puede definir la densidad, asociada a una fase, de una variable asociada a un componente:

$$\rho_\alpha^\gamma = \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma$$

Por ser además multifase se puede definir, sobre la densidad anterior, la densidad, asociada al sistema, de una variable asociada a un componente en una fase:

$$\rho_\alpha^{\prime\gamma} = \rho_\alpha^\gamma \eta^\alpha$$

Es decir:

$$\rho_\alpha^{\prime\gamma} = \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma \eta^\alpha$$

Con esta densidad se puede definir el flujo, asociado al sistema, de una variable asociada a un componente en una fase:

$$\underline{F}'_\alpha{}^\gamma = \underline{v}^\alpha \rho_\alpha^{\prime\gamma}$$

Es decir:

$$\begin{aligned} \underline{F}'_\alpha{}^\gamma &= \underline{v}^\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma \eta^\alpha \\ &= (\underline{v}^\alpha \eta^\alpha) \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma \\ &= \underline{q}^\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma \\ &= \underline{q}^\alpha \rho_\alpha^{\prime\gamma} \end{aligned}$$

El flujo total, asociado al sistema, de una variable extensiva asociada a un componente será la suma de los flujos parciales, asociados al sistema, de la variable asociada al componente en cada fase:

$$\begin{aligned} \underline{F}'^\gamma &= \sum_\alpha (\underline{F}'_\alpha{}^\gamma) \\ &= \sum_\alpha (\underline{q}^\alpha \rho_\alpha^{\prime\gamma}) \end{aligned}$$

Si se sustituyen las expresiones de densidad y flujo vistas aquí en la expresión de la ecuación de conservación, resulta la ecuación de conservación, asociada al sistema multifase, de una variable asociada a un componente en una fase:

$$\frac{\partial \rho'_\alpha}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{F}'_\alpha + f'_\alpha$$

Es decir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma \eta_\alpha)}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\underline{v}^\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma \eta_\alpha) + f'_\alpha \\ &= -\nabla \cdot (\underline{q}^\alpha \rho_\alpha \omega_\alpha^\gamma) + f'_\alpha \end{aligned}$$

Flujo subterráneo: ley de Darcy.

El flujo subterráneo se puede considerar como un caso particular de flujo en un sistema multifase (Roca-Fluidos), en el que una de las fases del sistema es sólida (Roca) y el resto fluidas (Fluidos).

Entonces una fase fluida α se puede considerar que pertenece también a un sistema multifase Fluidos y se define su densidad de volumen (o fracción volumétrica) en tal sistema. Ésta se denota como S^α y se le denomina Saturación de la fase α .

Por otro lado se puede considerar al sistema multifase Fluidos como una fase del sistema multifase Roca-Fluido y se puede definir su densidad de volumen (o fracción volumétrica) en tal sistema. Ésta se denota como ϕ y se le denomina Porosidad.

La verdadera densidad de volumen (o fracción volumétrica) de la fase α en el sistema multifase Roca-Fluidos se puede poner entonces como el producto de las fracciones consideradas ϕ y S^α . Es decir:

$$\eta^\alpha = S^\alpha \phi$$

La expresión del flujo subterráneo de una variable asociada a una fase fluida es, pues, la vista en 4.2, así como también lo es la expresión de la ecuación de conservación *subterránea* (asociada al sistema Roca-Fluidos) de una variable asociada a una fase fluida:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho_\alpha \eta^\alpha)}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\underline{v}^\alpha \eta^\alpha \rho_\alpha) + f'_\alpha \\ &= -\nabla \cdot (\underline{q}^\alpha \rho_\alpha) + f'_\alpha \end{aligned}$$

o con la notación expresada aquí:

$$\frac{\partial (\rho_\alpha S^\alpha \phi)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\underline{v}^\alpha \phi S^\alpha \rho_\alpha) + f'_\alpha$$

En el caso de una única fase fluida, $S^\alpha = 1$ y $\eta^\alpha = \phi$ y la ecuación de conservación *subterránea* (asociada al sistema Roca-Fluido) de una variable asociada al fluido queda:

$$\frac{\partial(\rho_f \phi)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\underline{v}^f \phi) \rho_f + f'$$

$$= -\nabla \cdot (\underline{q}^f \rho_f) + f'$$

La particularidad del flujo subterráneo es que existe una ecuación para la definición del término \underline{q}^f (una sola fase fluida), la ley (o ecuación) de Darcy:

$$\underline{q}^f = \left(\frac{k_{roca}}{\mu_f} \right) \left(-\nabla(p_f) + \rho_f \underline{g} \right)$$

Es decir, sobre el REV (o Volumen Elemental Representativo) de Fluido, determinado por la densidad de masa en el fluido, actúan dos fuerzas, una la gravedad y la otra menos el gradiente de presiones en el fluido.

La fuerza resultante provoca un flujo subterráneo (o flujo considerado en el sistema Roca-Fluido) de volumen de fluido proporcional a k_{roca} (o Permeabilidad Intrínseca de la Roca) e inversamente proporcional a μ_f (o Viscosidad del Fluido).

Esta ley es parecida a la ley de Hook, donde una fuerza provoca una deformación proporcional a una constante de elasticidad.

En el caso de más de una fase fluida se hace:

$$\underline{q}^\alpha = \underline{q}^f k^{r\alpha}$$

donde $k^{r\alpha}$ se denomina Permeabilidad Relativa.

Es decir:

$$\underline{v}^\alpha \phi S^\alpha = \underline{v}^f \phi k^{r\alpha}$$

y resulta:

$$k^{r\alpha} = \frac{\underline{v}^\alpha}{\underline{v}^f} S^\alpha$$

La expresión de \underline{q}^α resulta entonces:

$$\underline{q}^\alpha = \left(\frac{k_{roca}}{\mu_\alpha} \right) \left(-\nabla(p_\alpha) + \rho_\alpha \underline{g} \right) k^{r\alpha} = \left(\frac{K_\alpha}{\mu_\alpha} \right) \left(-\nabla(p_\alpha) + \rho_\alpha \underline{g} \right)$$

donde $K_\alpha = k_{roca} k^{r\alpha}$ se denomina Conductividad Hidráulica de la fase fluida α en el medio poroso.

18 Conclusiones.

Es probable que el proceso de modelación tal y como se ha descrito no sea “la panacea universal”, en el sentido de que no sea la mejor solución posible existente para enfrentarse a un problema de modelación, pero es el más utilizado y el más afianzado en el estado actual del conocimiento. Que la capacidad de conocimiento aumente y se desarrollen nuevos enfoques hacia la modelación mejores, es posible y deseable. El principal inconveniente de este enfoque, que consiste en la obtención de unas ecuaciones y en la constitución de una malla de nodos e intervalos de tiempo para poder tratar la solución mediante un método numérico y trasladar su cálculo al uso del ordenador, es su rigidez y los problemas que ocasiona el establecimiento de los nodos e intervalos. La mejora del proceso de modelación puede suceder en esta etapa pero también en la anterior, en la de la obtención de las ecuaciones, pero esto es aventurar acontecimientos. De todas formas, la herramienta presentada de modelación permite cierto grado a priori de conocimiento de un sistema, en este caso un acuífero en el subsuelo con un proceso de inyección de gas por ejemplo, o mejor dicho, de respuesta de un sistema. Este cierto grado ya es suficiente para justificar la modelación, además de que el persistir en la mejora de los procesos de modelación puede acabar terminando en un aumento de la capacidad en el conocimiento del funcionamiento de los sistemas y en la predicción de su comportamiento, como así ha sido a lo largo de los años pasados.

Además, el grado de acercamiento a la realidad del modelo, esto es, su precisión en la predicción de los fenómenos que acontecen, se puede aumentar progresivamente mediante la introducción en el mismo de más fenómenos físicos que suceden en la realidad pero que inicialmente no se han contemplado. Por ejemplo, inicialmente, si hay dos fases, se las puede considerar inmiscibles, evitando la necesidad de introducir más ecuaciones. Posteriormente se puede abordar el problema de la miscibilidad de las fases, esto es, la disolución de los componentes de una en la otra y viceversa. Esto requiere nuevas ecuaciones, que se conocen de la termodinámica, y de su introducción en el modelo y tratamiento numérico y programación en el ordenador, además de requerir nuevos datos, como son los de los parámetros que intervienen en las nuevas ecuaciones.

Los datos en modelación juegan un papel muy importante, así como su tratamiento estadístico, y también la validación de los modelos mediante ensayos.

En este informe lo que se ha hecho ha sido presentar el concepto de modelación y concretamente desarrollar y/o describir la modelación de los fenómenos físicos, esto es, la obtención de las ecuaciones, que acontecen en el flujo subterráneo de fluidos.

PRESENTACIÓN DE TERMODINÁMICA: DERIVACIÓN ANALÍTICA DE CLAUSIUS DEL PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIOS (DE LA TERMODINÁMICA).

Como consecuencia del estudio de las ecuaciones de estado de los gases y del método de cálculo de su densidad se inició un estudio termodinámico que acabó en un estudio de la variable entropía para entender su significado y con ello el de la termodinámica asociada al estudio de las ecuaciones de estado de los gases. Se elaboró una presentación para un seminario que se expone a continuación.

Seminario del Grupo de Hidrología
Subterránea (UPC)

Derivación analítica de Clausius del primer y segundo principios (de la Termodinámica)

Roger Gómez, 25-octubre-2007

Objetivos de la presentación

Esta presentación tiene como objetivo aportar entendimiento del segundo principio de la termodinámica, y por qué no, del primero (aunque este es menos complicado en su significado), que constituyen la base de la termodinámica.

Para ello se recurre a la fuente origen, es decir, a Clausius, y se intenta hacer una fiel exposición de contenidos relevantes para el logro de este objetivo.

Pero antes que a Clausius es debido referirse en primera instancia a Carnot, ya que es el que con sus reflexiones sobre la eficiencia de las "máquinas de fuego" (máquinas que se sirven del calor), principalmente motivadas por la revolución industrial y continua mejora de las máquinas de vapor, inicia el estudio de esta ciencia buscando una base teórica que relacione al calor con el trabajo mecánico que de éste se puede obtener.

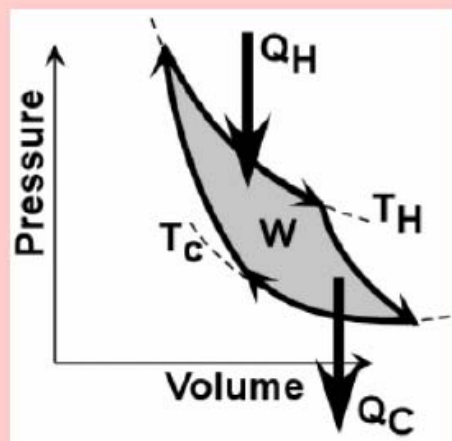
Se hace además mención de Clapeyron por poner en forma matemática y gráfica las reflexiones de Carnot.



Carnot, Sadi (1796-1832)

- Consideraciones acerca del rendimiento de las máquinas de fuego (1824), debido a la importancia de las máquinas de vapor para el hombre y a su continua mejora en eficiencia.
- El calórico se conserva y fluye en una caída de temperatura realizando un trabajo (símil con el agua).
- Para una misma caída de calórico, el trabajo máximo realizable no puede depender de la sustancia debido a la imposibilidad del móvil perpetuo: es decir, al principio de conservación de la energía → sólo depende de las temperaturas entre las que cae el calor.
- El trabajo es máximo cuando no hay transferencia de calor por diferencia de temperaturas sino por cambios de volumen, y cuando no hay "caídas" de calórico por transferencia sino por cambios de volumen:
 - Transferencia de calórico a/desde el agente intermedio como calor latente en un cambio de fase o en la expansión/compresión isoterma de un gas.
 - Caída/aumento de la temperatura del calórico en el agente intermedio producida por expansión/compresión sin transferencia de calor.
- El trabajo máximo se consigue, pues, al establecer un ciclo (de Carnot) mediante las operaciones anteriores.

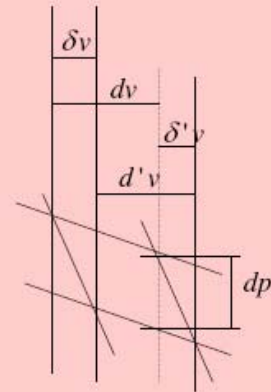
Representación gráfica del ciclo de Carnot (Clapeyron)





Clausius, Rudolf (1822-1888)

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv \quad \text{Calor tomado (isoterma supr).} \\ \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v \quad \text{Calor cedido (isoterma infr).} \\ \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv - \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v \quad \text{Calor consumido} \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} dv + \delta'v = \delta v + d'v \quad \text{Condición geométrica} \\ \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt = 0 \quad \text{Curva de no transf. de calor izqda} \\ \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv \right] \delta'v - \left[\left(\frac{dQ}{dt} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) dv \right] dt = 0 \quad \text{Curva de no transf. de calor dcha} \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Calor consumido} \quad \left[\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \right] dv dt \\ \text{Trabajo realizado} = \\ \text{=área encerrada=} \quad \left. \begin{array}{l} dp \cdot dv \\ pv = R(a+t) \rightarrow dp = \frac{R}{v} dt \end{array} \right\} \frac{R}{v} dt \cdot dv \end{array} \right\}$$

$$\frac{\left[\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \right] dv dt}{\frac{R}{v} dt \cdot dv} = A$$

Expresión analítica del principio de equivalencia calor-- trabajo



Clausius, Rudolf (1822-1888)

$$\left. \begin{array}{l} (1), \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v = \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \\ (2), \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv \right] \delta'v = \left[\left(\frac{dQ}{dt} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) dv \right] dt \end{array} \right\} \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv \right] \delta'v = \left[\left(\frac{dQ}{dt} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) dv \right] \delta v$$

$$\left(\frac{dQ}{dv} \right) dv - \left[\left(\frac{dQ}{dv} \right) + \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) dt \right] d'v = \left\{ \begin{array}{l} dv = d'v \leftarrow \left\{ \begin{array}{l} \delta'v = \delta v \\ dv + \delta'v = \delta v + d'v \leftarrow (3) \end{array} \right. \\ (1), \left(\frac{dQ}{dv} \right) \delta v = \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \end{array} \right.$$

$$= \left[\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \right] dv dt$$

cqd.



Clausius, Rudolf (1822-1888)

$$\frac{\left[\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) \right] dv dt}{\frac{R}{v} dt \cdot dv} = A \rightarrow \boxed{\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = A \frac{R}{V}} \quad (1)$$

$$\boxed{dQ = dU + A \cdot R \frac{a+t}{v} dv} \quad (2)$$

Suma del calor libre introducido y del calor consumido por el trabajo interior

$$dU = \left(\frac{dU}{dt} \right) dt + \left(\frac{dU}{dv} \right) dv$$

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt + \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv$$

$$(2), \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt + \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv = \left(\frac{dU}{dt} \right) dt + \left[\left(\frac{dU}{dv} \right) + a \cdot R \frac{a+t}{v} \right] dv$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dt} \right) &= \left(\frac{dU}{dt} \right) \rightarrow \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{d^2 U}{dv dt} \\ \left(\frac{dQ}{dv} \right) &= \left(\frac{dU}{dv} \right) + A \cdot R \frac{a+t}{v} \rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \frac{d^2 U}{dt dv} + A \frac{R}{v} \end{aligned} \right\} \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = A \frac{R}{V} \quad (1)$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

$$dQ = \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt + \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv = M dt + \left(\frac{dQ}{dv} \right) dv$$

$$(1), \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = A \frac{R}{v} \rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \left(\frac{dM}{dv} \right) + A \frac{R}{v} \rightarrow \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt + A \frac{R}{v} t + \varphi(v)$$

$$dQ = M dt + \left[\int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt + A \frac{R}{v} t + \varphi(v) \right] dv = \underbrace{M dt}_{\left(\frac{dM}{dv} \right)} + \left[\int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt + \varphi(v) \right] dv + A \frac{R}{v} t dv$$

$$dQ = dS + A \frac{R}{v} t dv = dS - A \frac{R \cdot a}{v} dv + A \frac{R \cdot (a+t)}{v} dv$$

$$= d \left(S - A \cdot R \cdot a \ln v \right) + A \frac{R \cdot (a+t)}{v} dv$$

$$\downarrow$$

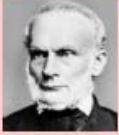
$$U = S - A \cdot R \cdot a \ln v$$

$$\downarrow$$

$$(2), dQ = dU + A \frac{R \cdot (a+t)}{v} dv$$

$$\frac{d}{dt} \left[\int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt + \varphi(v) \right] = \frac{d}{dt} \left(\int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt \right) + \frac{d\varphi(v)}{dt} = \left(\frac{dM}{dv} \right)$$

$$M dt + \left[\int \left(\frac{dM}{dv} \right) dt + \varphi(v) \right] dv = dS$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Expresión analítica primer principio: equivalencia calor-trabajo

$$\begin{array}{ccc} \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = A \frac{R}{V} & \longrightarrow & \boxed{\frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) = A \frac{dp}{dt}} \\ \updownarrow & & \updownarrow \\ dQ = dU + A \frac{R \cdot (a+t)}{v} dv & \longrightarrow & dQ = dU + A p dv \end{array}$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Hipótesis gas ideal: a temperatura constante, el trabajo realizado por el calor transferido se invierte sólo en la realización de trabajo externo, y no interno.

$$\left. \begin{array}{l} (dQ)_t = A \cdot \frac{R(a+t)}{v} dv \rightarrow \left(\frac{dQ}{dv} \right) = A \cdot \frac{R(a+t)}{v} \\ \left(\frac{dQ}{dv} \right) = \left(\frac{dU}{dv} \right) + A \frac{R(a+t)}{v} \end{array} \right\} \rightarrow \left(\frac{dU}{dv} \right) = 0 \rightarrow dU = \left(\frac{dU}{dt} \right) dt = c \cdot dt$$

$$\downarrow$$

$$dQ = c \cdot dt + A \cdot \frac{R(a+t)}{v} dv$$

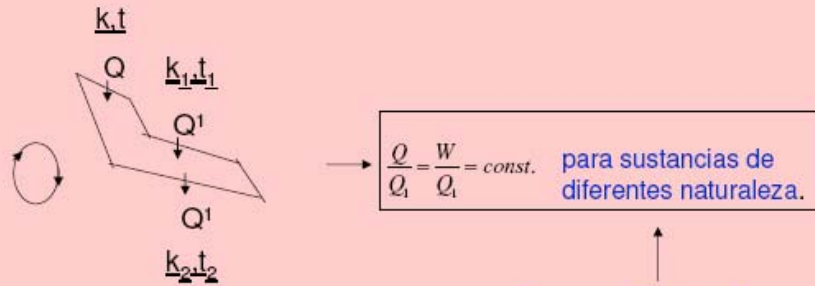
$$\left(\frac{dQ}{dv} \right) = A \cdot p \quad \longrightarrow \quad dQ = c \cdot dt + A \cdot p dv$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Segundo principio o principio de equivalencia entre transformaciones

No se puede efectuar, sin compensación, el paso de calor de un cuerpo frío a un cuerpo más caliente.

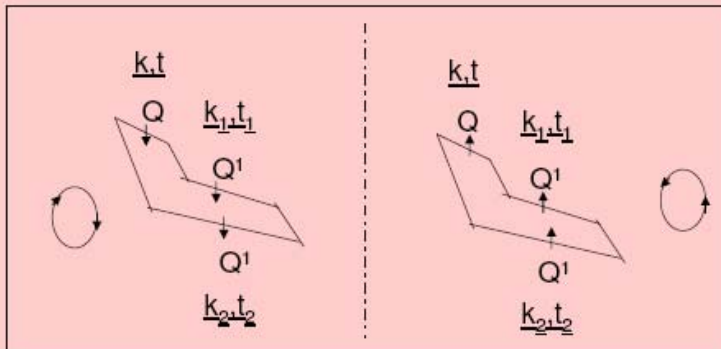


Teorema de Carnot corregido
(al menos su justificación)



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Equivalencia entre transformaciones



$$Q \cdot f(t) = Q' \cdot F(t_1, t_2)$$

La producción de Q por trabajo realizado (a una temperatura) equivale al paso de Q de un cuerpo caliente a uno de frío.

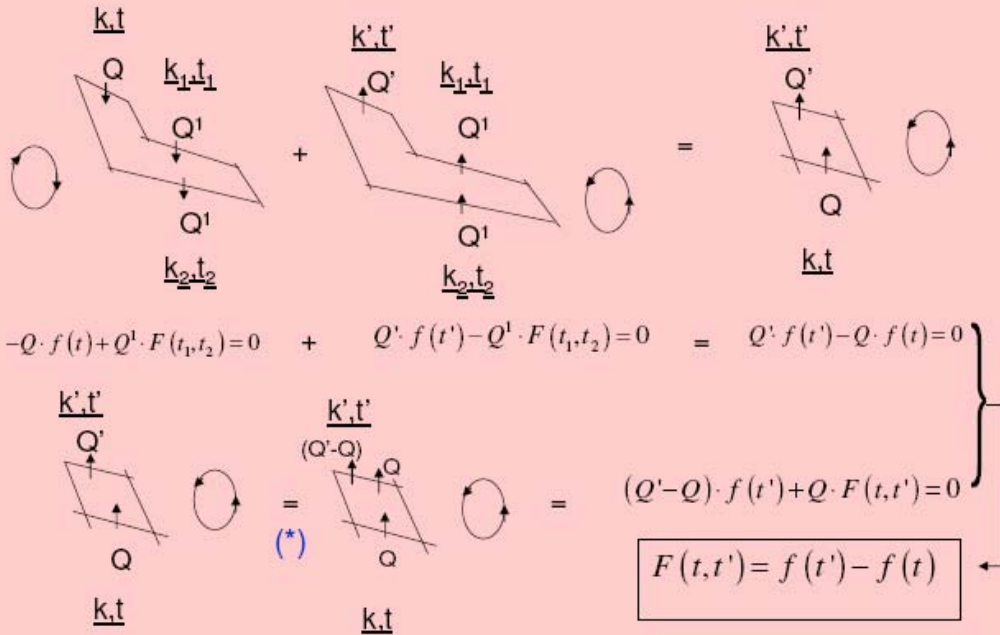
$$Q \cdot f(t) - Q' \cdot F(t_1, t_2) = 0$$

$$F(t_1, t_2) = -F(t_2, t_1)$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

(*) Segundo principio



Clausius, Rudolf (1822-1888)

$$f(t) = \frac{1}{T} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{Q}{T} \text{ Trabajo transformado en } Q \text{ a temp. } t \\ \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \text{ } Q \text{ pasa de cuerpo a } t_1 \text{ a cuerpo a } t_2 \end{array} \right\} \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$\oint \frac{dQ}{T} > 0$
 Ciclo de transformaciones irreversibles

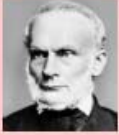
$$(1), \quad dQ = \left(\frac{dQ}{dt}\right)dt + \left(\frac{dQ}{dv}\right)dv; \quad (2), \quad \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) - \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) = A \frac{dp}{dt}; \quad (3), \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = A \cdot p; \quad (4), \quad \left(\frac{dp}{dt}\right) = \left(\frac{R}{v}\right) = \frac{1}{a+t}$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \xrightarrow{(1)} \oint \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt}\right)dt + \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dv}\right)dv \right] = 0 \rightarrow \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dv}\right) \right] = \frac{d}{dv} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt}\right) \right]$$

$$\rightarrow \frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) - \left(\frac{dQ}{dv}\right) \frac{dT}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) \rightarrow T \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt}\right) \right] = \left(\frac{dT}{dt}\right) \left(\frac{dQ}{dv}\right)$$

$$\xrightarrow{(2)} \left(\frac{dT}{dt}\right) \left(\frac{dQ}{dv}\right) = A \cdot T \left(\frac{dp}{dt}\right) \xrightarrow{(3)} \left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{dp}{dt}\right) \frac{T}{p} \xrightarrow{(4)} \left(\frac{dT}{dt}\right) = \frac{T}{a+t} \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dt}{a+t} \rightarrow T = (a+t) \cdot const$$

$T = a+t = 273+t$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Interpretación física.

El trabajo que es capaz de efectuar el calor es proporcional a la temperatura absoluta.

El calor se invertirá en aumentar el calor sensible (proporcional a la temperatura) y en aumentar la disgregación del cuerpo (trabajo interno y externo).

$$dQ = dH + A \cdot dL = \left(\overbrace{dH + A \cdot dJ}^{dU} \right) + A \cdot dW = dU + dw$$

$$dL = KTdZ \rightarrow dQ = dH + T \cdot dZ \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dH}{T} + \oint dZ = \oint \frac{dH}{T} = 0 \leftrightarrow H = f(T)$$

Mismo cambio de disgregación a dos T's diferentes: equivalencia dada por igualdad de cambio de disgregación.

$$\frac{Q}{T} \underset{\uparrow}{const} = \frac{Q}{T}$$

Valor de equivalencia de cambio de agregación: $Z - Z_0$

Valor de equivalencia de trabajo realizado: $A \int \frac{dL}{T}$

$$\int \frac{dQ - dH}{T} = A \int \frac{dL}{T} = Z - Z_0$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

$$H = f(T) \rightarrow dH = df(T) = \left(\frac{df(T)}{dT} \right) dT + \frac{df}{dv} dv = F(T) dT \rightarrow \frac{dH}{T} = \frac{F(T)}{T} dT = \Psi(T) dT \rightarrow \oint \frac{dH}{T} = \oint \Psi(T) dT = 0$$

$$\oint \frac{dH}{T} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} dH = M(T) dT + N(X) dX \\ \frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{d}{dX} \left(\frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{N}{T} \right) \rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{dM}{dX} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{dN}{dT} \right) - \frac{N}{T^2} \rightarrow N = 0$$

$$N = 0 \rightarrow dH = M(T) dT \rightarrow H = \int M(T) dT = f(T)$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Las tres especies de transformaciones (cambio de agregación, transformación de calor en trabajo y paso de calor de un cuerpo caliente a uno de frío) se comportan de la manera siguiente: No puede haber una transformación negativa sin que al mismo tiempo haya una transformación positiva cuyo valor de equivalencia sea por lo menos tan grande como el de la negativa. Al contrario, las transformaciones positivas no tienen porque estar asociadas a transformaciones negativas del mismo valor, sino que pueden darse ya sea solas, ya sea acompañadas de transformaciones negativas de valor de equivalencia menor.



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Cuando el calor se transforma en trabajo, lo que es una transformación negativa, se tiene que producir un cambio de disgregación positivo que no puede ser inferior a la cantidad que consideramos equivalente.

Ocurre de otra manera con las transformaciones positivas de trabajo en calor. Cuando la fuerza de la calor es vencida por fuerzas opuestas, y que resulta en consecuencia un cambio de disgregación negativo, se sabe que estas fuerzas que éstas fuerzas pueden ser mayores de lo necesario para que esto acontezca. La fuerza que está en exceso puede comunicar a las partículas sobre las que actúa movimientos muy rápidos, y éstos se pueden transformar enseguida en movimientos moleculares, que denominamos calor. Al final resulta que hay más trabajo transformado en calor que el necesario para el cambio de disgregación negativo. En algunos fenómenos, sobretudo en los de rozamiento, la transformación de trabajo en calor se puede efectuar sin que haya ninguna transformación negativa a la vez.



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Esto que precede muestra al mismo tiempo como se comporta a este respecto la tercera especie de transformación, esto es el cambio de disgregación. El cambio de disgregación positivo bien puede ser mayor, pero no nunca menor que la transformación correlativa de calor en trabajo. Al contrario, el cambio de disgregación negativo puede ser más pequeño, pero nunca mayor, que la transformación de trabajo en calor.

En fin, por último, se puede tomar como evidencia experimental y axioma que el calor no puede pasar por sí mismo de una temperatura inferior a una superior, pero sí al contrario. Ello le lleva a pensar (supongo) que la fuerza de la calor es mayor para una T mayor que para una T menor, es decir, es proporcional a la temperatura.



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Procesos irreversibles

En una transformación irreversible, el cambio de disgregación, cuando es positivo, podrá ser mayor que el valor calculado por medio del trabajo, y si es negativo, podrá ser, en valor absoluto, más pequeño, lo que algebraicamente se expresa por >. Entonces:

$$dZ > \frac{A \cdot dL}{T} \rightarrow \int dZ > A \cdot \int \frac{dL}{T}$$

Ahora falta saber que ocurre con dH/T en una transformación irreversible

↓
¿Qué pasa cuando se transmite calor en el interior del cuerpo entre dos zonas de diferente temperatura? Tenemos que fijarnos en dH/T :

$$-\frac{dH}{T_1} \text{ y } +\frac{dH}{T_2} \text{ y } T_2 < T_1 \rightarrow +\frac{dH}{T_2} - \frac{dH}{T_1} > 0$$

Entonces: $\int \frac{dH}{T} > 0$ en una transformación irreversible

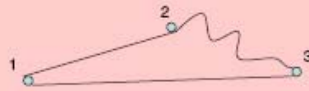
Y, por tanto:

$$\int \frac{dQ}{T} < \left(\int \frac{dH}{T} \right)_{irrev} + \left(\int dZ \right)_{irrev}$$



Clausius, Rudolf (1822-1888)

Procesos irreversibles: $\int \frac{dQ}{T} < \left(\int \frac{dH}{T} \right)_{irrev} + \left(\int dZ \right)_{irrev}$



Irr.p = Irreversible puro

$$Q_{1 \rightarrow 3}^{irr} = Q_{1 \rightarrow 2}^{rev} + Q_{2 \rightarrow 3}^{irr.p} = Q_{1 \rightarrow 2}^{rev}$$

$$\uparrow$$

$$Q_{2 \rightarrow 3}^{irr.p} = 0$$

$$S_3 - S_1 = \int \frac{dQ_{1 \rightarrow 3}^{rev}}{T} = (S_3 - S_2) - (S_2 - S_1) = \int \frac{dQ_{2 \rightarrow 3}^{rev}}{T} - \int \frac{dQ_{1 \rightarrow 2}^{rev}}{T} = \int \frac{dQ_{2 \rightarrow 3}^{rev}}{T} - \int \frac{dQ_{1 \rightarrow 3}^{irr}}{T}$$

Comentarios finales

La termodinámica analiza las diferentes formas de intercambio de energía de un sistema con su entorno y las relaciona con las propiedades del sistema.

La termodinámica del equilibrio se ocupa de estudiar los sistemas en equilibrio, es decir, aquellos que se pueden representar por un grupo de propiedades o variables (con el estado) y no por un grupo de campos de variables (con y en el estado). Esto implica que las propiedades intensivas del mismo son constantes (homogéneas) en el sistema.

El estado de un sistema (en equilibrio termodinámico) son las condiciones que describen un grupo de sus propiedades (termodinámicas). Este grupo de propiedades siempre puede ser un grupo de propiedades extensivas.

Comentarios finales

Se puede cambiar el estado de un sistema modificando una de sus propiedades extensivas, de tal forma que las demás permanezcan sin variación (esto permite, no sólo describir un estado, sino reproducirlo o saber cómo obtenerlo).

Esto es lo que define un tipo de interacción, que es un intercambio de energía con el sistema por la realización de trabajo dado por la variación (o desplazamiento) de dicha propiedad y la fuerza conjugada correspondiente asociada al sistema (en procesos reversibles).

Lo anterior es así para cada tipo de interacción reversible (trabajos reversibles). Luego un sistema tendrá al menos un número de grados de libertad igual al de formas de trabajo reversibles de interactuar con él.

Pero las formas de trabajo reversibles no son todas las posibles de interactuar (intercambiar energía) con un sistema. Hay una más, que es irreversible.

Esta se puede conseguir mediante la realización de un trabajo irreversible o mediante el establecimiento de una interacción de contacto térmico (en sentido estricto contacto "a secas").

La variable extensiva asociada con la interacción irreversible es la energía interna, es decir, este tipo de interacción modifica la energía interna sin modificar ninguna otra propiedad extensiva.

Comentarios finales

Por tanto un sistema tendrá tantos grados de libertad como maneras de interactuar reversiblemente con él (mediante desplazamiento de propiedades extensivas) más uno más.

Esto permite expresar cualquier propiedad en función de un grupo de ellas, cuyo número viene determinado por el número de grados de libertad (cuyo número, a su vez, se ha explicado ya cómo se determina). Estas expresiones o ecuaciones se denominan ecuaciones de estado.

Por ejemplo, en el caso de que en un sistema sólo haya una forma de interactuar reversiblemente con éste, tendrá dos grados de libertad. Esto ocurre por ejemplo cuando el único trabajo realizable es el compresión-expansión (caso habitual en el estudio de la termodinámica).

Comentarios finales

La forma de trabajo irreversible sólo puede variar la energía del sistema en un sentido, aumentándola.

Esta forma de trabajo (motor eléctrico que acciona unas paletas agitadoras o calienta una resistencia en el interior del sistema, por ejemplo) convierte una capacidad para realizar trabajo reversible (relacionado con movimiento ordenado o desplazamiento direccional o advectivo) en energía dispersa, y esta conversión no es posible deshacerla, es decir, esa capacidad para realizar trabajo reversible ya no se puede recuperar (segundo principio).

Esto convierte a la entropía en una medida de la dispersión de la energía, cuya magnitud sólo avanza en un sentido, en el del aumento de la dispersión de la energía.

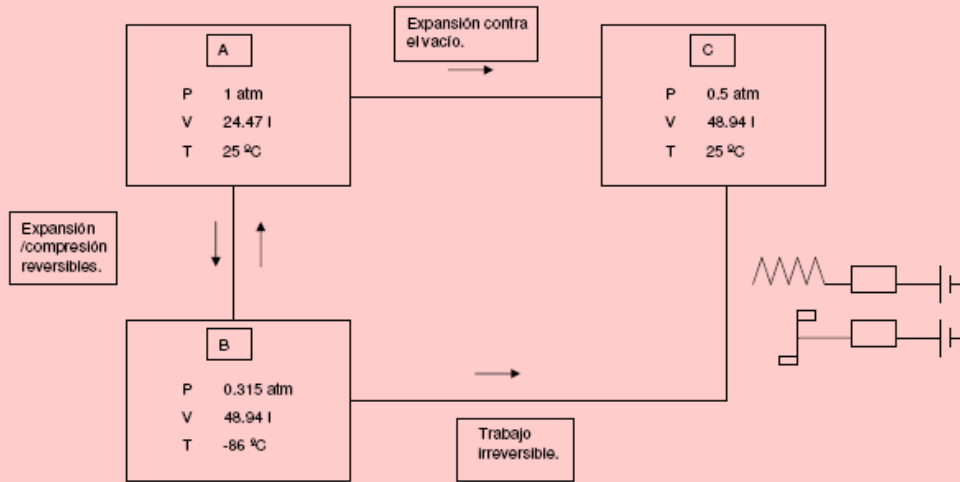
Resumen de lo anterior: Caratheodory

Lo anterior se resume en que entre dos estados de equilibrio termodinámico dados siempre puedo obtener uno de ellos a partir del otro (al menos en un sentido) mediante la realización de trabajos debidos a diferentes pares fuerza-desplazamiento, cuyo valor total (suma de todos ellos) sólo dependerá de los estados implicados.

Esto permite afirmar la existencia de una función de estado (propiedad termodinámica) cuya variación entre dos estados viene determinada por el valor anterior. Esta función se denomina energía (primer principio).

El hecho de que uno de estos trabajos, el trabajo irreversible, sólo permita modificar el estado del sistema en un sentido, esto es, aumentándolo la energía (propiedad extensiva), es otra forma de enunciar el segundo principio.

Figura esclarecedora



Inicio de Gibbs (I/II)

Propiedades: ϵ, η, v, t, p (5) } El estado es definible mediante 2 variables
 Ecuaciones necesarias: (3)

Si expresamos la relación entre u, s y v , ya tendríamos una ecuación. Pero esta ecuación, junto con el primer y segundo principio de la termodinámica, nos permite obtener las dos ecuaciones restantes, para completar a 3.

Primer y segundo principios $\left\{ \begin{array}{l} d\epsilon = dQ - dW \\ dQ = td\eta \\ dW = pdv \end{array} \right\} d\epsilon = td\eta - pdv$

$\epsilon = \epsilon(\eta, v) \rightarrow d\epsilon = \left(\frac{d\epsilon}{d\eta}\right)d\eta + \left(\frac{d\epsilon}{dv}\right)dv$

$t = \left(\frac{d\epsilon}{d\eta}\right)$ → Ec. calórica de estado

$p = -\left(\frac{d\epsilon}{dv}\right)$ → Ec. térmica de estado

Ecuación fundamental, encierra toda la información termodinámica particular de la sustancia.

Bien la ecuación fundamental, bien el par ecuación térmica y calórica de estado, son suficientes para definir la sustancia. Escojiendo bien una, bien las otras dos, al tener en cuenta la ecuación resultante del primer y segundo principios (que no depende de la sustancia) se obtienen las tres ecuaciones necesarias para expresar el estado del sistema en función de dos variables.

Inicio de Gibbs (II/II)

Por ejemplo, si las ecuaciones térmica y calórica de un gas ideal son, respectivamente:

$$pv = at, \quad a = cte$$

$$\varepsilon = ct, \quad c = cte$$

La ecuación fundamental de un gas ideal será:

$$\varepsilon = e^{\frac{\eta}{c}} \cdot v^{-\frac{a}{c}}$$

El conjunto de ecuaciones/ecuación que definen la sustancia junto con la ecuación conjunta del primer y segundo principios permiten definir el estado del sistema en función de dos variables.

Bibliografía (referencias i recomendada)

Théorie mécanique de la chaleur, Rudolf Clausius

The scientific papers of J. Willard Gibbs, J. Willard Gibbs

Introducció a la termodinàmica de processos biològics, David Jou i Mirabent

Ecrits fonamentals sobre el segon principi de la termodinàmica, Carnot, Clausius, Kelvin.

Presentación, traducción i notas: David Jou i Mirabent.

Conversión de energía, Termodinámica básica, V. Kadambi, Manohar Prasad.

Thermodynamics: fundamentals, applications, Otto Redlich.

"<http://www.2ndlaw.com/entropy.html>" → (2º principio = dispersión de la energía)

"http://grdelin.phy.hr/~ivo/Nastava/StatistickaFizika/Dopunska_literatura/povijest/" →
(Seguimiento esquemático i completo del desarrollo histórico de la termodinámica desde sus inicios hasta el presente)

Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria, John M. Prausnitz + otros autores.

Thermodynamics of fluids under flow, David Jou i Mirabent + otros autores.

(nivell molt elevat y només per a investigació)

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.

James A.D. Connolly

Elementary phase diagrams: Principles and Methods

<http://www.perplex.ethz.ch/perplex/tutorial/potenza.ps>

1992; 35 p.

Phase diagram principles and computations: a review

<http://www.perplex.ethz.ch/perplex/tutorial/sin.ps>

1992; 21 p.

Julio Enrique García

Fluid dynamics of carbon dioxide disposal into saline aquifers

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/821335-QqO4VQ/native/821335.pdf>

Otoño 2003; 157 p.

Multiphase flow dynamics during co2 disposal into saline aquifers.

<http://www.springerlink.com/content/he7bbg86lae3qq7b/fulltext.pdf>

February 2002; 14 p.

Tianfu Xu

Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for co2 disposal in deep saline arenaceous aquifers.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/801952-VLV5tg/native/801952.pdf>

66 p.

Analysis of mineral trapping for CO2 disposal into deep aquifers.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/789133-LyYk7x/native/789133.pdf>

62 p.

Injection of CO2 with H2S and SO2 and subsequent mineral trapping in sandstone-shale formation.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/840339-UWYqNk/native/840339.pdf>

70 p.

Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/842265-PbNJhL/native/842265.pdf>

49 p.

TOUGHREACT: A SIMULATION PROGRAM FOR NON-ISOTHERMAL MULTIPHASE REACTIVE GEOCHEMICAL TRANSPORT IN VARIABLY SATURATED GEOLOGIC MEDIA.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/877615-vpaMuE/877615.PDF>

38 p.

TOUGHREACT USER'S GUIDE: A SIMULATION PROGRAM FOR NON-ISOTHERMAL MULTIPHASE REACTIVE GEOCHEMICAL TRANSPORT IN VARIABLY SATURATED GEOLOGIC MEDIA.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/834237-G0Bd6B/native/834237.pdf>

May 2004; 203 p.

Nicolas Spycher

CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/821638-ENUNqX/821638.PDF>

July 2002; 49 p.

CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in Chloride Brines at 12-100°C and up to 600 bar.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/842681-GAZVXV/native/842681.PDF>

September 2004; 32 p.

A STUDY ON CHEMICAL INTERACTIONS BETWEEN WASTE FLUID, FORMATION WATER, AND HOST ROCK DURING DEEP WELL INJECTION.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/834638-d6XoU0/native/834638.pdf>

20 p.

MOUNTAIN-SCALE COUPLED THERMAL-HYDROLOGICAL-CHEMICAL PROCESSES AROUND THE POTENTIAL NUCLEAR WASTE REPOSITORY AT YUCCA MOUNTAIN.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/787040-5bsS9s/webviewable/787040.pdf>

June 2001; 3 p.

FLUID FLOW AND REACTIVE TRANSPORT AROUND POTENTIAL NUCLEAR WASTE IMPLACEMENT TUNNELS AT YUCCA MOUNTAIN, NEVADA.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/840322-MBFIsI/native/840322.pdf>

34 p.

Karsten Pruess

INTERCOMPARISON OF NUMERICAL SIMULATION CODES FOR GEOLOGIC DISPOSAL OF CO₂.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/813566-4qseAh/native/813566.pdf>

December 2002; 104 p.

SOLUTIONS OF TEST PROBLEMS FOR DISPOSAL OF CO₂ IN SALINE AQUIFERS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/810487-G7QfBe/native/810487.pdf>

December 2002; 54 p.

Eco2n: a tough2 fluid property module for mixtures of water, nacl, and co₂.

http://www-esd.lbl.gov/TOUGH2/eco2n_man.pdf

August 2005; 76 p.

Curtis M. Oldenburg

EOS7C VERSION 1.0: TOUGH2 MODULE FOR CARBON DIOXIDE OR NITROGEN IN NATURAL GAS (METHANE) RESERVOIRS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/878525-BXb4co/878525.PDF>

March 2004; 53 p.

MIXING OF CO₂ AND CH₄ IN GAS RESERVOIRS: CODE COMPARISON STUDIES.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/806106-GDxxPG/native/806106.pdf>

6 p.

LEAKAGE AND SEEPAGE OF CO₂ FROM GEOLOGIC CARBON SEQUESTRATION SITES: CO₂ MIGRATION INTO SURFACE WATER.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/878528-ffXLbQ/878528.PDF>

June 2005; 48 p.

NEAR-SURFACE MONITORING STRATEGIES FOR GEOLOGIC CARBON DIOXIDE STORAGE VERIFICATION.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/840984-dTw752/native/840984.pdf>

October 2003; 54 p.

Chen Zhu

EXPLORATORY RESEARCH ON SIMULATION OF CO₂-BRINE-MINERAL INTERACTIONS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/862200-DV90AU/862200.PDF>

November 2005; 66 p.

Gary A. Pope

DEVELOPMENT OF MORE-EFFICIENT GAS FLOODING APPLICABLE TO SHALLOW RESERVOIRS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/834369-MGmt8B/native/834369.pdf>

August 2003; 258 p.

A FRAMEWORK TO DESIGN AND OPTIMIZE CHEMICAL FLOODING PROCESSES.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/835937-SFGdSI/native/835937.pdf>

November 2004; 27 p.

A NEW GENERATION CHEMICAL FLOODING SIMULATOR.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/839363-dslEuy/native/839363.pdf>

January 2005; 171 p.

ANNEX II – RESERVOIR CHARACTERIZATION AND ENHANCED OIL RECOVERY RESEARCH.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/6443634-1Y6UOR/6443634.PDF>

December 1988 – February 1989; 16 p.

George J. Hirasaki

58

SURFACTANT BASED ENHANCED OIL RECOVERY AND FOAM MOBILITY CONTROL.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/829648-ZCdkB5/native/829648.pdf>

July 2004; 102 p.

Mukul M. Sharma

CHARACTERIZATION OF MIXED WETTABILITY AT DIFFERENT SCALES AND ITS IMPACT ON OIL RECOVERY EFFICIENCY.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/834162-8jq897/native/834162.pdf>

September 2003; 235 p.

Microbial enhanced oil recovery research.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/10176017-P7DrtQ/10176017.PDF>

July 1993; 142 p.

Jennifer L. Lewicki

STRATEGIES FOR DETECTING HIDDEN GEOTHERMAL SYSTEMS BY NEAR-SURFACE GAS MONITORING.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/840238-atkZam/native/840238.pdf>

December 2004; 76 p.

Kishore K. Mohanty

DEVELOPMENT OF SHALLOW VISCOUS OIL RESERVES IN NORTH SLOPE.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/837886-p6br9C/native/837886.pdf>

December 2004; 122 p.

DILUTE SURFACTANT METHODS FOR CARBONATE FORMATIONS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/882209-EOd2PV/882209.PDF>

February 2006; 101 p.

Reid B. Grigg

IMPROVING CO₂ EFFICIENCY FOR RECOVERING OIL IN HETEROGENEOUS RESERVOIRS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/850158-G9blhu/850158.PDF>

May 2005; 120 p.

William A. Goddard III

LOWER COST METHODS FOR IMPROVED OIL RECOVERY (IOR) VIA SURFACTANT FLOODING.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/836616-NKtWI4/native/836616.pdf>

September 2004; 267 p.

Franklin M. Orr, Jr.

HIGH RESOLUTION PREDICTION OF GAS INJECTION PROCESS PERFORMANCE FOR HETEROGENEOUS RESERVOIRS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/829919-kTadWf/native/829919.pdf>

May 2004; 344 p.

Prediction of gas injection performance for heterogeneous reservoirs.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/15156-pjThhL/webviewable/15156.pdf>

December 1999; 79 p.

Scale-up of miscible flood processes for heterogeneous reservoirs.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10156303-gribAg/native/10156303.pdf>

May 1994; 133 p.

Yu-Shu Wu

NUMERICAL SIMULATION OF SINGLE-PHASE AND MULTIPHASE NON-DARCY FLOW IN POROUS AND FRACTURED RESERVOIRS.

<http://www.springerlink.com/content/gky50g01d5k9yry4/fulltext.pdf>

2002; 32 p.

<http://repositories.cdlib.org/cgi/viewcontent.cgi?article=3659&context=lbln>

44 p.

non-darcy flow behavior near high-flux injection wells in porous and fractured formations.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/813585-1yf0Wt/native/813585.pdf>

15 p.

efficient schemes for reducing numerical dispersion in modeling multiphase transport through porous and fractured media.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/887441-8UEe8h/887441.PDF>

27 p.

a unified numerical framework model for simulating flow, transport, and heat transfer in porous and fractured media.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/822858-6yr8BR/native/822858.pdf>

14 p.

A. Riaz, M. Hesse, H. A. Tchelepi and F. M. Orr jr.

ONSET OF CONVECTION IN A GRAVITATIONALLY UNSTABLE DIFFUSIVE BOUNDARY LAYER IN POROUS MEDIA.

<http://pangea.stanford.edu/~mhesse/Riaz06.pdf>

2006; 25 p.

Jean H. Prévost

60

NUMERICAL MODELING OF CARBON DIOXIDE INJECTION AND TRANSPORT IN DEEP SALINE AQUIFERS.

<http://www.princeton.edu/~cmi/research/Vancouver04/prevost%20ppr-1.pdf>

4 p.

Renee J. Perez

A MODEL FOR PARTITIONING GASES AMONG BRINES AND HYDROCARBONS IN OIL RESERVOIRS: EXAMPLES FROM THE IEA-GHG WEYBURN CO₂ MONITORING AND STORAGE PROJECT, SASKATCHEWAN, CANADA.

Articulo Elsevier

2005-2006; 5 p.

Christian Schmidt

experimental study of the pvtx properties in part of the ternary system h₂o-nacl-co₂.

<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-566232139711101/unrestricted/etd.pdf>

March 1997; 49 p.

Zhenhao Duan

A new cubic equation of state and its applications to the modeling of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of natural fluids.

<http://www.geochem-model.org/publications/32-GCA-2004-2997.pdf>

November 2003; 13 p.

An equation of state for the ch₄-co₂-h₂o system: ii. Mixtures from 50 to 1000°C and 0 to 1000 bar.

<http://www.geochem-model.org/old/Download/Papers/duan-GCA-1992-2619.pdf>

1992; 13 p.

Fang Lin

Experimental study of the pvtx properties of the system h₂o-ch₄. (Dissertation)

http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-10062005-222419/unrestricted/FLin_Dissertation.pdf

September 2005; 98 p.

Sergey Churakov

Physical-chemical properties of complex natural fluids. (Dissertation-Berlin)

http://edocs.tu-berlin.de/diss/2001/churakov_sergey.pdf

2001; 152 p.

perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: i. pure fluids.

http://people.web.psi.ch/churakov/data/CD1_1505.pdf

2002; 18 p.

perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: ii. Fluid mixtures.

http://people.web.psi.ch/churakov/data/CD1_1506.pdf

2002; 11 p.

Fabien Magri

mechanisms and fluid-dynamics driving saline waters within the north east german basin: results from thermohaline numerical simulations. (Dissertation-Berlin)

<http://www.diss.fu-berlin.de/2005/190/>

2005; 135 p.

Marco Roberto Thiele

MODELING MULTIPHASE FLOW IN HETEROGENEOUS MEDIA USING STREAMTUBES.
(DISSERTATION, STANFORD)

<http://www.streamsim.com/papers/thielephd.pdf>

December 1994; 217 p.

Marc D. Donohue

Prediction of thermodynamic properties of complex fluids. (Final Report)

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/862351-aOlfdd/862351.PDF>

40 p.

Jan Martin Nordbotten

injection and storage of co2 in deep saline aquifers: analytical solution for co2 plume evolution during injection.

<http://www.springerlink.com/content/k1175789tt596647/fulltext.pdf>

May 2004; 22 p.

Vladimir M. Valyashko

Phase behavior in binary and ternary water-salt systems at high temperatures and pressures.

<http://www.iupac.org/publications/pac/1997/pdf/6911x2271.pdf>

1997; 10 p.

solubility behavior in ternary water-salt systems under sub- and supercritical conditions.

<http://www.springerlink.com/content/b3g8jwatvluref9q/fulltext.pdf>

April 2003; 14 p.

Ya Song Wei

62

Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria.

<http://www.it.swin.edu.au/personal/rsadus/cmsPage/cmsPubs/aichejV46Yr2000.pdf>

January 2000; 28 p.

Dissertations of the Centre for Molecular Simulation.

<http://www.swinburne.edu.au/ict/research/cms/dissertations.htm>

S.J.T. Hangx

co₂ solubility in water and brines.

http://www.co2-cato.nl/downloads/Reports/4.1-3-05_Behaviour_of_the_CO2-H2O_system.pdf

December 2005; 43 p.

Jonny Rutqvist and Chin-Fu Tsang

A study of caprock hydromechanical changes associated with co₂-injection into a brine formation.

<http://www.springerlink.com/content/ajcbb3yby4em582u/fulltext.pdf>

February 2002; 10 p.

Christine Doughty

Modeling supercritical carbon dioxide injection in heterogeneous porous media.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/835349-K6uaqo/native/835349.pdf>

January 2004; 22 p.

CO₂ Geologic Storage Solutions Publications List 2006

http://www-esd.lbl.gov/GEOSEQ/pdfs/CO2_StoragePubs.pdf

33 p.

James G. Blencoe and Lawrence M. Anovitz

a semi-empirical excess pressure equation for co₂-h₂o fluids at 400°C, 0-400Mpa.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/751601-FNbdON/webviewable/751601.pdf>

8 p.

precise measurement of the activity/composition relations of h₂o-n₂ and h₂o-co₂ fluids at 500°C, 500 bars. (gracias a UB)

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V66-3T2P3R4-7&_coverDate=03%2F31%2F1998&_alid=527910952&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_qd=1&_cdi=5806&_sort=d&_view=c&_acct=C000012098&_version=1&_urlVersion=0&_userid=145085&md5=e2e74a76118873dda8846f680260df43

1997; 15 p.

experimental determination of the activity-composition relations and phase equilibria of h₂o-co₂-nacl fluids.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/755657-FfqTaR/native/755657.pdf>

8 p.

John P. Kaszuba

Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °c and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon.

<http://pearl1.lanl.gov/external/INC/geochemistry/kaszuba/images/Kaszuba%20et%20al,%202003.pdf>

2002; 16 p.

Urs K. Mäder

an equation of state for carbon dioxide to high pressure and temperature.

http://www.minsocam.org/ammin/AM76/AM76_1547.pdf

1991; 13 p.

h₂o-co₂ mixtures: a review of p-v-t-x data and an assessment from a phase-equilibrium point of view.

http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol29/CM29_159.pdf

1991; 24 p.

Theodore C. Labotka

chemical and physical properties of fluids.

<http://thermo.gg.utk.edu/courses/Ge530/Fluids.pdf>

November 1991; 66 p.

Kirill I. Shmulovich and Colin M. Graham

An experimental study of phase equilibria in the systems h₂o-co₂-cacl₂ and h₂o-co₂-nacl at high pressures and temperatures (500-800 °c, 0.5-0.9 gpa): geological and geophysical applications.

<http://www.springerlink.com/content/581xrb4nluydqyqe/fulltext.pdf>

2003; 13 p.

Ronald J. Bakker

adaptation of the bowers and helgeson (1983) equation of state to the h₂o-co₂-ch₄-n₂-nacl system.

http://fluids.unileoben.ac.at/Fluids/Publications_files/Bakker1999.pdf

1999; 12 p.

R.O. Espósito, F.W. Tavares, and M. Castier

phase equilibrium calculations for confined fluids, including surface tension prediction models.

<http://www.scielo.br/pdf/bjce/v22n1/a10v22n1.pdf>

March 2005; 12 p.

Youn-Ok Shin

Vapor and liquid equilibria in porous media.

http://www.collectionscanada.ca/obj/s4/f2/dsk1/tape8/PQDD_0022/MQ50659.pdf

March 1999; 84 p.

Otras referencias de interés:

T. J. Wolery

PROGRESS IN DEVELOPING EQ3/6 FOR MODELING BOILING PROCESSES.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/311009-oVqA9R/webviewable/311009.pdf>

August 1995; 21 p.

N. D. Rosenberg

EVAPORATION OF J13 WATER: LABORATORY EXPERIMENTS AND GEOCHEMICAL MODELING.

<http://www.llnl.gov/tid/lof/documents/pdf/236485.pdf>

August 1999; 38 p.

C. I. Steefel & S. B. Yabusaki

SOFTWARE FOR MODELING MULTICOMPONENT-MULTIDIMENSIONAL REACTIVE TRANSPORT. USER MANUAL & PROGRAMMER'S GUIDE.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/754946-WCQccK/webviewable/754946.pdf>

May 1996; 63 p.

D. H. Bacon

SUBSURFACE TRANSPORT OVER REACTIVE MULTIPHASES (STORM): A GENERAL, COUPLED, NONISOTHERMAL MULTIPHASE FLOW, REACTIVE TRANSPORT, AND POROUS MEDIUM ALTERATION SIMULATOR, VERSION 2. USER'S GUIDE.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/751979-R4nOo2/webviewable/751979.pdf>

February 2000; p 206.

Gary A. Pope

INNOVATIVE TECHNIQUES FOR THE DESCRIPTION OF RESERVOIR HETEROGENEITY USING TRACERS.

<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10142202-PpEUm3/native/10142202.pdf>

September 1992; 105 p.

Keni Zhang

PARALLEL COMPUTING SIMULATION OF FLUID FLOW IN THE UNSATURATED ZONE OF YUCCA MOUNTAIN, NEVADA.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/840316-lkKZAi/native/840316.pdf>

38 p.

Quanlin Zhou

FLOW AND TRANSPORT IN UNSATURATED FRACTURED ROCK: EFFECTS OF MULTISCALE HETEROGENEITY OF HYDROGEOLOGIC PROPERTIES.

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/807412-9jXBVt/807412.PDF>

Julio 2002; 33 p.

E.U. Franck

Fluids at high pressures and temperatures.

<http://www.iupac.org/publications/pac/1987/pdf/5901x0025.pdf>

1987; 11 p.

aqueous mixtures to supercritical temperatures and at high pressures.

<http://www.iupac.org/publications/pac/1985/pdf/5708x1065.pdf>

1985; 6 p.

Filip Descamps

continuum and discrete modelling of isothermal water and air flow in porous media.

<http://www.daidalospeutz.be/nl/referenties/onderzoek/DoctFDE.pdf>

161 p.

Pedro Manuel Gea Jódar

66

mojado en condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales.

<http://hera.ugr.es/tesisugr/16090925.pdf>

2006; 128 p.

INFORME DE SIMULACIÓN PRELIMINAR.

1. INTRODUCCIÓN.	69
2. PROGRAMAS DE MODELACIÓN UTILIZADOS.	69
3. MODELACIÓN DE LA GEOMETRÍA DE LA CAPA.	71
4. CONDICIONES DE CONTORNO, DE VALOR INICIAL Y VALORES DE LOS PARÁMETROS.	74
5. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN PRELIMINAR.	75

INFORME SOBRE SIMULACIÓN PRELIMINAR DE INYECCIÓN DE CO2 EN CAPA GEOLÓGICA.

1. Introducción.

En este informe se presenta una simulación preliminar de inyección de CO2 en una capa geológica localizada en Caspe. En él se describen los programas de modelación utilizados, el modelado de la geometría de la capa, la introducción del valor de los parámetros y de las condiciones de contorno e iniciales y finalmente los resultados de la simulación.

2. Programas de modelación utilizados.

Los programas utilizados para la modelación son GiD y Code_Bright.



Figura 1. Carátula del programa GiD.

GiD es un programa para la preparación de los archivos de datos que requiere el código de simulación (en este caso Code_Bright) y también para la lectura de los archivos de resultados que devuelve el código de simulación.

Entre la preparación de los archivos de datos, una parte importante es la modelación de la geometría del problema. Los códigos de simulación suelen utilizar métodos numéricos que consisten en el cálculo de la solución en una serie de puntos denominados nodos, que representan los puntos del espacio donde se pretende hallar el valor de una variable (temperatura, grado de saturación de gas, etc). GiD permite la construcción de estos puntos o nodos, caracterizados por las tres coordenadas espaciales y por un índice de nodo, de tal manera que Code_bright, el programa de cálculo, disponga de estos datos en su archivo de datos correspondiente. La manera de preparar estos nodos con GiD es sencilla ya que dispone

de una utilidad de mallado de geometrías, que es el proceso por el cual se constituyen los nodos y elementos (polígonos cuyos vértices son los nodos) necesarios para el cálculo de la solución por el método de los elementos finitos, que es el método de cálculo que utiliza Code_Bright.

Además de la geometría, GiD permite la introducción del resto de datos requeridos por Code_Bright, como son valores de los parámetros (permeabilidad intrínseca de la capa, porosidad, densidad del gas, temperatura, etc) y otros datos (intervalos de tiempo, condiciones iniciales, condiciones de contorno, etc).

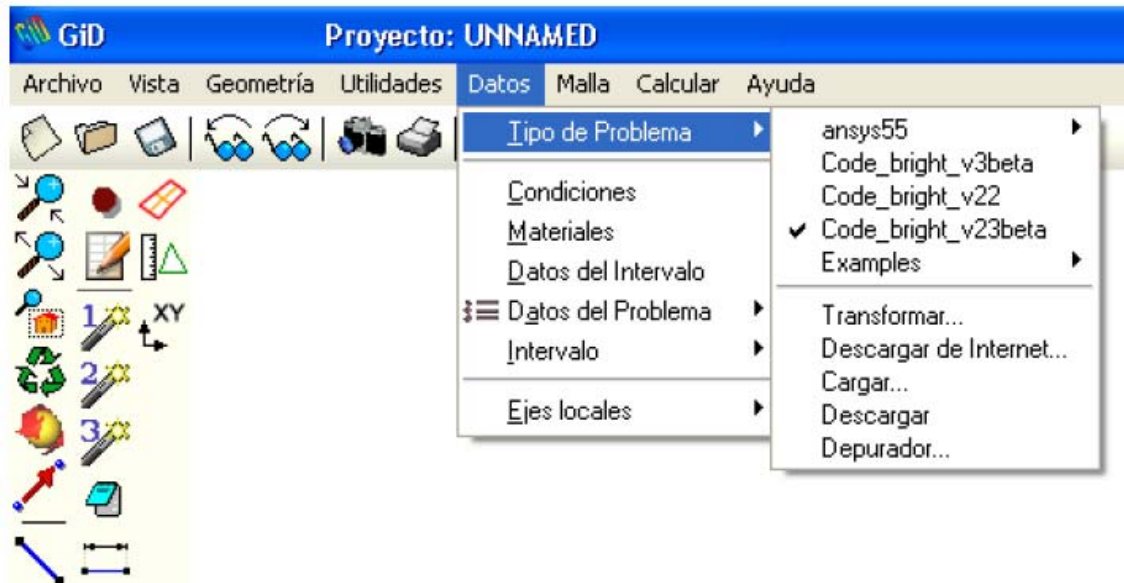


Figura 2. Menú de GiD donde se aprecia la elección del código para el cual se preparan los archivos de datos y los menús de introducción de datos en el caso de Code_Bright: Condiciones, Materiales, Datos del Intervalo, Datos del Problema, Intervalo.

Code_Bright es el código de cálculo y es un programa programado en lenguaje Fortran y que utiliza el método de elementos finitos para calcular la solución. Code_Bright responde al acrónimo de Coupled Deformation Brine Gas Heat Transport en inglés, que significa que resuelve el problema de la modelación de flujo de gas y líquido en un medio poroso, además del transporte de soluto (en este caso sal), deformación mecánica del medio (variación de la porosidad) y equilibrio térmico (transferencia de calor). La parte de código utilizada en la simulación preliminar que se presenta es la relativa a la modelación del flujo de dos fases fluidas en un medio poroso (flujo multifase), una gas y otra líquida. Es decir, no se resuelve el problema térmico (se supone temperatura constante) ni el de deformación del medio (porosidad constante). Tampoco se considera el problema del transporte de soluto en la fase líquida (sal).

Code_Bright requiere de unos archivos de datos, concretamente dos: uno que hace referencia básicamente a la geometría del problema (nodos y elementos) y otro que hace referencia a valores de los parámetros y otros datos. Estos archivos son archivos tipo texto y su construcción se realiza, como ya se comentó, con el programa GiD. Una vez preparados, es posible modificar directamente en los archivos alguno de los datos, sin recurrir a GiD, y ejecutar el programa.

```

_Coupled_problem_in_
-999
      3312      6402      2      0      2
      137      275      0      2      1
      0      2
      0      1      1      0      0
      0      0      1      1      0      -1
0      0
      0      0      0      0      0
      0.1000000E+01 0.1000000E+01 0.1000000E+00 0.2000000E+02
      0.0000000E+00 0.3600000E+02 0.3600000E+02 0.3600000E+03
      0.3600000E+04
      0      1      10      5      1000
0      0
      0.1000000E-05 0.1000000E-01 0.1000000E-07 0.1000000E+00
      0.1000000E-05 0.1000000E-01 0.1000000E-07 0.1000000E+00
      -1

```

Figura 3. Fragmento de un archivo de datos en Code_bright

```

0      0
1      10.0000000      -1.0000000      0      0      0      1      0
0
0      2      9.8000002      -1.0000000      0      0      0      1      0
0
0      3      10.0000000      -0.8000000      0      0      0      0      0
0
0      4      9.7141876      -0.8217450      0      0      0      0      0
0
0      5      9.6000004      -1.0000000      0      0      0      1      0
0
0      6      10.0000000      -0.6000000      0      0      0      0      0
0
0      7      9.8079939      -0.6444010      0      0      0      0      0
0
0      8      9.8623486      -0.4971570      0      0      0      0      0
0
0      9      9.5000000      -0.2267050      0      0      0      0      0

```

Figura 4. Fragmento de archivo de datos relativos a la geometría del problema en Code_Bright.

El resultado de la ejecución de Code_Bright son a su vez unos archivos de resultados, también de tipo texto, que se pueden inspeccionar directamente o a través de GiD. GiD proporciona diversas herramientas para la visualización de los resultados, como graduación de los valores por colores y animaciones de la evolución de los mismos, y grabación de las animaciones en forma de clips de vídeo.

En la simulación preliminar realizada, se han utilizado las utilidades de visualización de resultados de GiD para presentar los resultados, incluyendo la grabación de clips de vídeo donde se observa la evolución del CO2 inyectado (dónde se acumula en la capa).

3. Modelación de la geometría de la capa.

Para la modelación de la geometría de la capa con GiD se dispone de un archivo de Surfer con una cuadrícula de puntos de techo y muro con las coordenadas espaciales. Mediante el archivo de estas coordenadas en formato texto, se ha generado un archivo tipo bach que permite a GiD la introducción de todos los puntos en su herramienta de modelación geométrica. A partir de los puntos introducidos en tres dimensiones en GiD, éste dispone de la herramienta para crear a partir de éstos las superficies correspondientes (techo y muro de la capa). Una vez creadas estas dos superficies, se cierran mediante superficies de contorno, las cuales todas ellas permiten crear el volumen que constituye la capa. El último paso es mallar el volumen, capacidad que también tiene GiD. Una vez mallado se dispone de los nodos y elementos requeridos por Code_Bright para la simulación. Resta asignar condiciones de contorno e iniciales y valores de los parámetros, lo cual se hace también desde GiD.

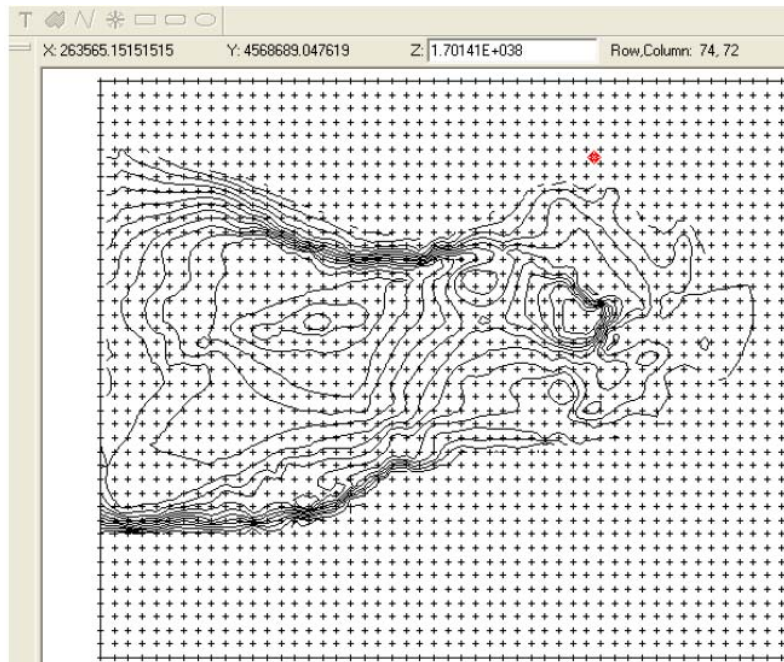


Figura 5. Imagen del archivo de Surfer con los datos de las coordenadas del techo de la capa.

```

geometry create point
256036.9697      4564083.333      -419.0109276
255843.9394      4564083.333      -419.3184538
256036.9697      4563891.429      -419.8422492
255650.9091      4564083.333      -430.7228575
255843.9394      4563891.429      -432.2096112
255650.9091      4563891.429      -435.2769531
255843.9394      4564275.238      -445.2129437
256230 4564083.333      -445.2816946
256036.9697      4564275.238      -446.9876966
255457.8788      4564083.333      -454.6780893
255650.9091      4564275.238      -455.1602883
256230 4564275.238      -460.0827663
255457.8788      4563891.429      -467.2261598
256230 4563891.429      -468.3489918
255457.8788      4564275.238      -472.9352458
257002.1212      4564275.238      -473.8474265
255264.8485      4564083.333      -474.2448907
256423.0303      4564275.238      -474.5376991
256423.0303      4564083.333      -475.2929696
255843.9394      4564467.143      -478.750474

```

Figura 6. Parte del archivo bach que utiliza GiD para la introducción de todos los puntos.

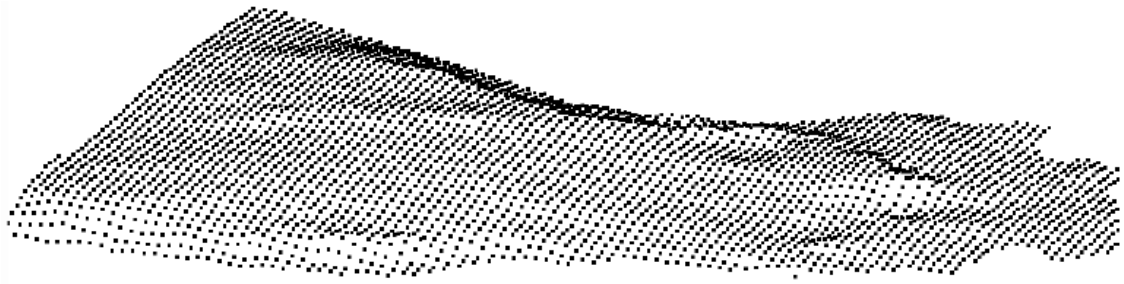


Figura 7. Puntos del techo de la capa introducidos en GiD en tres dimensiones.

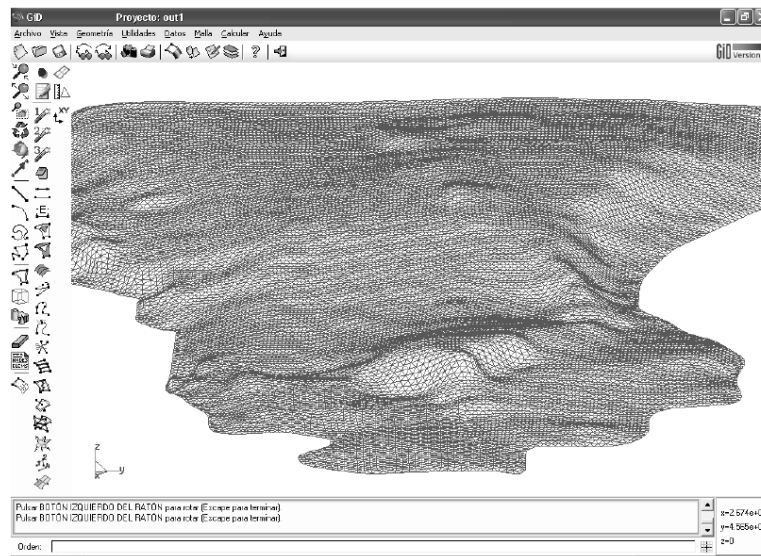


Figura 8. Mallado muy fino del techo de la capa modelada.

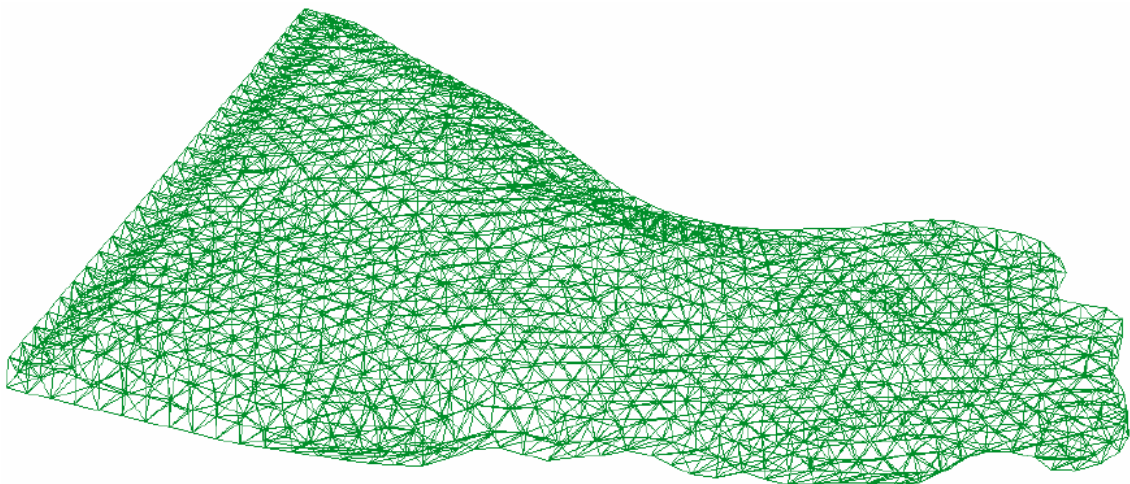


Figura 9. Mallado de la capa utilizado en la simulación preliminar.

4. Condiciones de contorno, de valor inicial y valores de los parámetros.

Las condiciones de contorno impuestas al problema son flujo cero en todo el contorno de la capa a excepción de una franja lateral de la misma donde la condición es de nivel (presión) de líquido constante. Esto hace que el desplazamiento de la fase acuosa producido por la inyección de CO₂ se produzca a través de esta franja lateral y se mantengan las presiones de líquido hidrostáticas en toda la capa. Es decir, la presión de la fase acuosa varía según la profundidad por el propio peso de la columna de líquido, pudiendo establecer una equivalencia entre las presiones de líquido y la cota (coordenada z) de la capa. Además, en el punto de inyección (un nodo) se establece la condición de flujo de CO₂ constante.

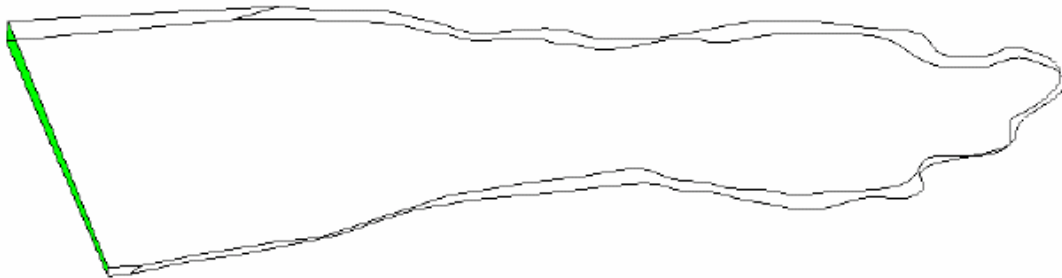


Figura 10. Condición de nivel constante en el tiempo (hidrostático en el espacio) en el lateral de la capa marcado en color verde.

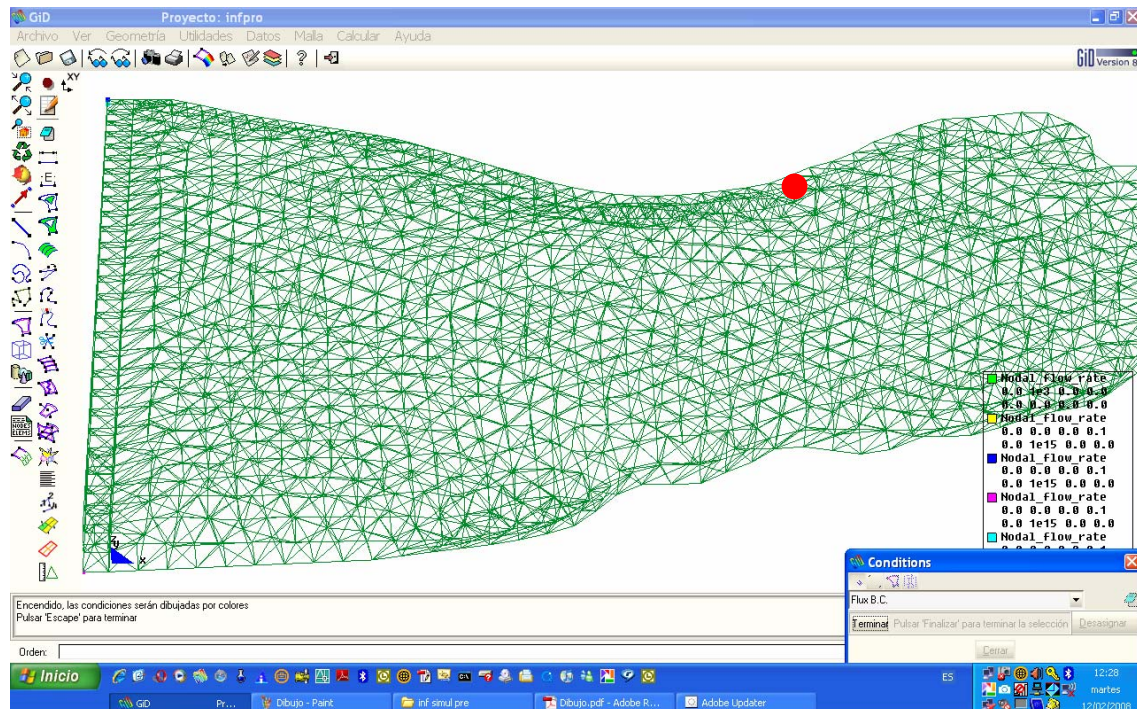


Figura 11. Punto de inyección en la capa.

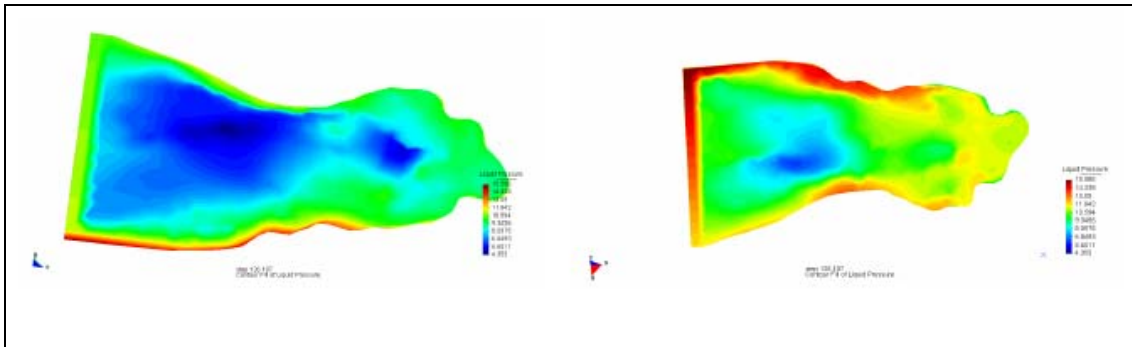


Figura 12. Presiones iniciales de líquido hidrostáticas en toda la capa.

Las condiciones iniciales son las de presión hidrostática para el líquido y presión cero o prácticamente cero para el gas en la capa. Esto hace que la capa esté inicialmente saturada en el líquido o fase acuosa.

Los valores de los parámetros, al tratarse de una simulación preliminar, no son representativos y por tanto no se darán aquí los datos de los mismos. Tan sólo se indicará cuáles son requeridos, como son, la permeabilidad intrínseca del medio, su porosidad, temperatura, densidad del gas y del líquido principalmente.

5. Resultados de la simulación preliminar.

En este último apartado del informe se presentan los resultados de la simulación preliminar mediante figuras capturadas directamente de GiD. Los resultados presentados son la evolución de la presión y grado de saturación de gas en la capa.

El sentido del término preliminar en el título del informe se hace aquí patente, ya que los resultados no pueden dar una información cuantitativa pero sí en cambio cualitativa. Es decir, no importa el valor absoluto de los mismos, sino la lógica de los mismos y su interpretación.

Como se puede observar, se establece un gradiente de presiones que disminuye desde el punto de inyección (donde las presiones de gas son más elevadas) hasta las zonas de la capa menos profundas.

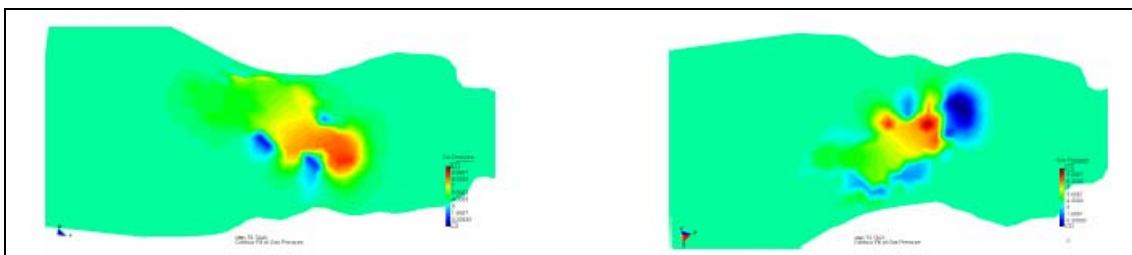


Figura 13. Rampa de presión de gas con los valores más altos en el punto de inyección y los valores menores en la zona menos profunda.

Este gradiente o rampa de presión de gas hace que el CO₂ se desplace desde el punto de inyección hacia las zonas menos profundas, donde permanece y se acumula aumentando su presión y grado de saturación.

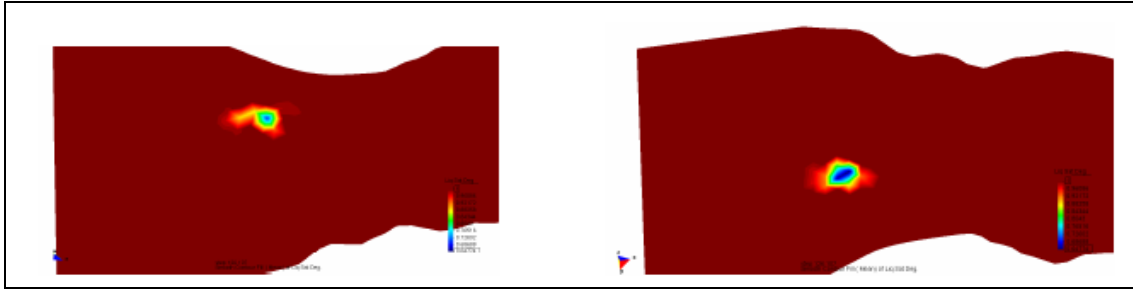


Figura 14. Zona de acumulación de CO₂. En azul oscuro es el punto de mayor grado de saturación de gas.

Es decir, el resultado de la evolución de la presión de gas nos indica el camino que el CO₂ seguirá una vez inyectado, y el resultado de la evolución del grado de saturación nos indica donde queda almacenado, coincidiendo el final del camino marcado por las presiones de gas con la zona de acumulación marcada por el grado de saturación.

Realizando otras simulaciones variando el punto de inyección, se puede prever hacia donde se desplazará el gas y dónde permanecerá en función del punto de inyección.

Otra conclusión importante que se puede establecer es que si finalmente el gas viajará y permanecerá en las zonas menos profundas de la capa, una opción lógica sería inyectar en la vertical de dichas zonas ya que ello requeriría menor energía en el proceso de inyección (el gas no viajaría desde el punto de inyección hacia la zona de acumulación), aunque el contra de esta opción es que el CO₂ interaccionaría menos con la fase acuosa pudiendo perderse ventajas en otros fenómenos de secuestro como son atrapamiento capilar y disolución.

Finalmente se intentó elaborar una simulación con una resolución mayor y valores de los parámetros adecuados. Las siguientes figuras muestran el mallado de la capa utilizado en las simulaciones. La finalización de esta tarea resta pendiente.

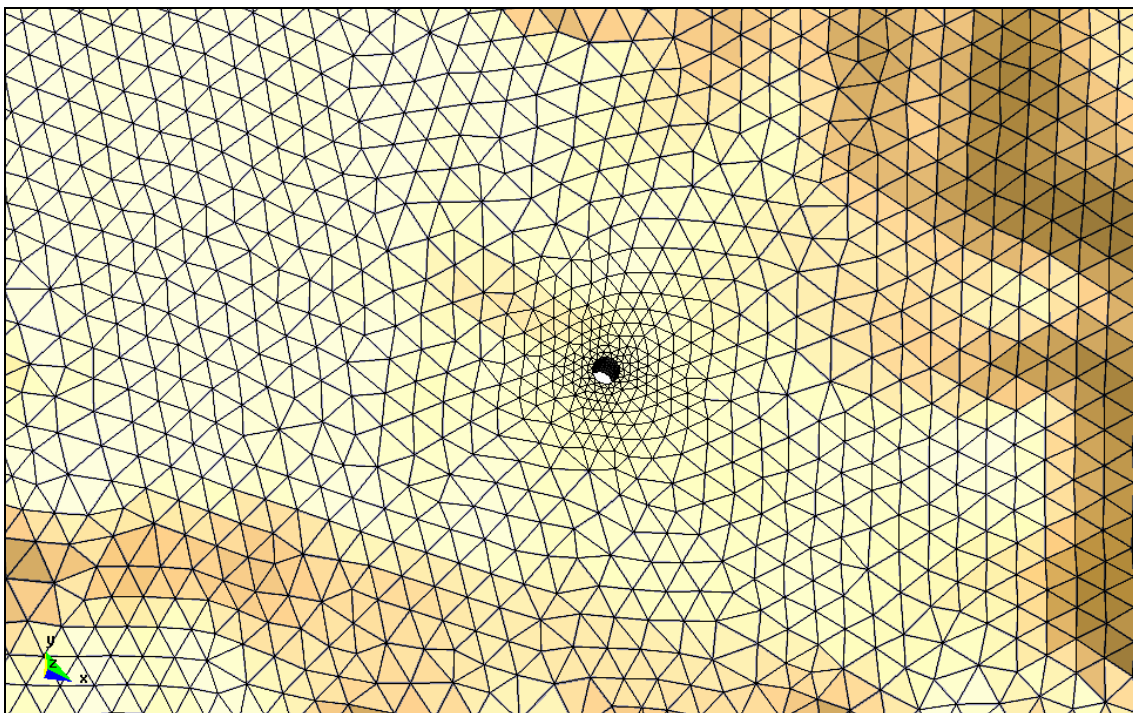


Figura 4. Detalle del mallado en el punto de inyección.

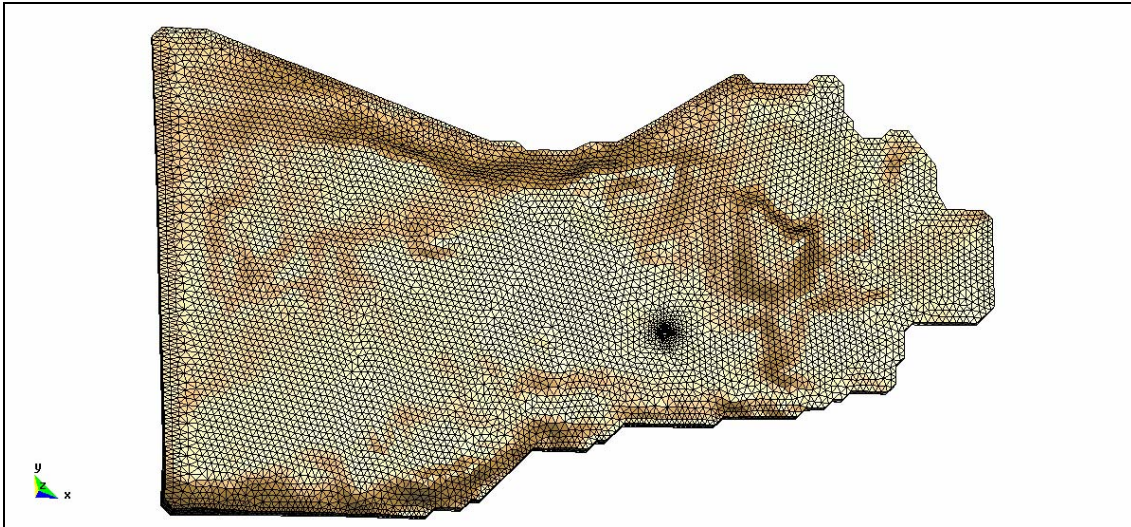


Figura 5. Mallado con elevada resolución del modelo geométrico de la capa.

EJEMPLO INTEGRAL DE MODELACIÓN.

- | | |
|--|----|
| 1. MODELO CONCEPTUAL Y DISCRETIZACIÓN. | 79 |
| 2. CÓDIGO. | 82 |
| 3. EJEMPLOS DE EJECUCIÓN. | 87 |

1. Modelo conceptual y discretización.

La ecuación que gobierna el problema en 1D resulta ser no lineal:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial h}{\partial x} h \right) = S \frac{\partial h}{\partial t} \quad (1)$$

Si suponemos K homogénea (1) se convierte en

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + h \frac{\partial^2 h}{(\partial x)^2} = \frac{S}{K} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2)$$

y las condiciones de contorno e iniciales son:

$$h(x, t = 0) = H_L$$

$$h(x = 0, t) = H_E; \quad h(x = L, t) = H_L$$

La no linealidad hace que al discretizar en diferencias finitas no nos conduzca a un sistema lineal de ecuaciones. Aquí se va a usar

$$\Phi = \frac{Kh^2}{2}$$

y se va a reescribir la ecuación (2) como:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{(\partial x)^2} = \frac{S}{Kh} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (3)$$

Las condiciones de contorno e iniciales para Φ son:

$$\Phi_0^t = \frac{KH_E^2}{2}; \quad \Phi_{n+1}^t = \frac{KH_L^2}{2}; \quad \Phi_i^0 = \frac{KH_L^2}{2}, \quad (i = 1, 2 \dots n).$$

La discretización en diferencias finitas de la ecuación anterior es

$$\frac{\Phi_{i+1} - \Phi_i + \Phi_{i-1}}{\Delta x^2} = \frac{S}{Kh_i} \frac{\Phi_i - \Phi_i^{t-1}}{\Delta t}$$

que se puede poner en la forma

$$-\alpha h_i \Phi_{i+1} + (1 + 2\alpha h_i) \Phi_i - \alpha h_i \Phi_{i-1} = \Phi_i^{t-1}$$

$$\begin{pmatrix} -\alpha h_i & 1 + 2\alpha h_i & -\alpha h_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{i+1} \\ \Phi_i \\ \Phi_{i-1} \end{pmatrix} = \Phi_i^{t-1}$$

$$\alpha = \frac{K \Delta t}{S \Delta x^2}$$

Al hacerlo para todos los nodos e imponer las condiciones de contorno resulta el sistema lineal de ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} (1+2\alpha h) & -\alpha & & & & & \\ -\alpha & (1+2\alpha h) & -\alpha & & & & \\ & & \square\square\square & & & & \\ & & & -\alpha & (1+2\alpha h) & -\alpha & \\ & & & & & -\alpha & (1+2\alpha h) \end{pmatrix}^{t^*} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \square\square\square \\ \Phi_{n-1} \\ \Phi_n \end{pmatrix}^t = \begin{pmatrix} \Phi_1 + \alpha h \Phi_0 \\ \Phi_2 \\ \square\square\square \\ \Phi_{n-1} \\ \Phi_n + \alpha h \Phi_{n+1} \end{pmatrix}^{t-1}$$

donde los subíndices de nodo 0 y n+1 corresponden respectivamente a x=0 y a x=L, y los superíndices de tiempo t y t-1 afectan respectivamente a los valores por calcular del paso de tiempo siguiente y a los últimos calculados. El superíndice t^* afecta a h en la matriz y significa que primero se toma h (nivel) en t-1, y en función de la diferencia entre el nuevo nivel calculado y el utilizado en la matriz, se utiliza el nuevo en la matriz para volver a calcular el sistema. En este segundo cálculo $t-1 < t^* < t$. Cuando la diferencia es despreciable, $t^* = t$.

Con el sistema anterior se obtienen los Φ_i^t y a partir de éstos se obtienen los $h_i^t = \left(\frac{2\Phi_i^t}{K} \right)^{\frac{1}{2}}$

para usar en el cálculo de los Φ_i^{t+1} , y así sucesivamente en el tiempo.

Lo anterior era para K homogénea. Si suponemos que K varía con la coordenada espacial, entonces faltaría añadir a la parte izquierda de (2) (o equivalentemente restar a la parte izquierda de (3)):

$$h \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial x} \quad (4)$$

Para hallar su forma discretizada se van a suponer dos zonas diferenciadas de conductividad hidráulica, y se discretizará de tal manera que un nodo i coincida en el punto de separación de las dos zonas. Entonces la discretización de (4) en ese nodo es

$$h_i \left(\frac{h_{i+1} - h_{i-1}}{2\Delta x} \right) \left(\frac{k_{i+1} - k_{i-1}}{\Delta x} \right) = \frac{1}{\Delta x^2} \frac{h_i}{2} (h_{i+1} - h_{i-1})(k_{i+1} - k_{i-1})$$

En el nodo i la expresión resultante será

$$(-\alpha h_i \quad 1+2\alpha h_i \quad -\alpha h_i) \begin{pmatrix} \Phi_{i+1} \\ \Phi_i \\ \Phi_{i-1} \end{pmatrix} + \alpha \frac{h_i^2}{2} (h_{i+1} - h_{i-1})(k_{i+1} - k_{i-1}) = \Phi_i^{t-1} \quad (5)$$

Si tenemos en cuenta que

$$\frac{h_i^2}{2} = \frac{\Phi_i}{K_i}$$

y que

2. Código.

```
!*****PROGRAMA ZANJATRANSITORIO1D*****
!*****ACCIONES*****
!Cálculo de caudal extraído en zanja y niveles piezométricos en tiempo y espacio
!*****MODO DE USO*****
!LECTURA DE DATOS: 'datos.txt'.
!En la misma carpeta donde esta el programa debe haber un fichero tipo texto llamado
!'datos.txt' y en él deben figurar por este orden y separados por espacios
!los valores de (dx,dt,lon,lon2,con,con2,alm,niza,niext,tcontmax,pr1,pr2,fr,icon).
!Para saber lo que significa cada variable ver más abajo en VARIABLES PROGRAMA.
!Si la conductividad es homogénea, 'con' debe ser igual a 'con2'. Lo que no puede ser
!es que 'lon' <= 'lon2' y 'con' no sea igual a 'con2', ya que se estarían dando dos valores
!de K a un mismo intervalo. Si los datos fueran por error introducidos de tal manera,
!entonces el programa alerta cada variable por pantalla y no calcula nada. En los datos del
!fichero hay que diferenciar entre reales y enteros ('tcontmax' y 'fr' son los únicos enteros).
!El último dato ('icon') es de tipo carácter
!y se pone 'si' sin las comillas si se quiere información sobre convergencia y 'no' o
!cualquier otra cosa si no se quiere. La opción de 'si' ralentiza considerablemente la
!ejecución (deja de ser instantánea para tardar unos segundos en algunos casos).
!UNIDADES: se utilizan unidades SI.
!ESCRITURA RESULTADOS: 'niveles.txt', 'caudales.txt', 'convergencia.txt'
!El programa generará tras su ejecución los archivos de resultados 'niveles.txt',
!'caudales.txt' y 'convergencia.txt'. En el primero se leen los niveles en los nodos para
!los tiempos especificados a través de 'fr' (frecuencia). En el segundo se leen el
!caudal extraído en la zanja y el caudal extraído que se va
!acumulando en el tiempo para cada uno de esos tiempos. En el tercero se leen el número
!de veces que se ha resuelto un sistema lineal de ecuaciones para cada paso de tiempo.
!El programa además de información acerca si llegó o no a una solución estacionaria,
!al final tanto del archivo 'niveles' como del 'caudales'. Cuando llega a una solución
!estacionaria no sigue calculando, aunque el número de pasos de tiempo máximo no
!se haya alcanzado.
!*****SUBROUTINAS*****
!TRIDAG: ('tridiagonal') calcula solución sistema lineal de ecuaciones (matriz tridiagonal)
!NORM: ('norma') calcula norma entre dos vectores
!SAL: ('salida') escribe resultados niveles y caudales en paso de tiempo especificado
!MEN: ('mensaje') escribe mensaje final de si se ha llegado o no a solución estacionaria
!*****VARIABLES PROGRAMA*****
!Inod: ('numero nodos') numero de nodos
!Inod: ('nodo') almacena el índice de nodo en el que se produce la separación de zonas de K's
!tcont: ('tiempo contador') contador de pasos de tiempo
!tcontmax: ('tiempo contador máximo') número máximo de pasos de tiempo permitido
!lfr: ('frecuencia') frecuencia de salida de resultados (en número de pasos de tiempo)
!lnl: ('no lineal') contador de iteraciones de no linealidad
!ldt: ('delta tiempo') magnitud del paso de tiempo (s)
!ldx: ('delta coordenada x') magnitud del incremento espacial (distancia entre nodo y nodo) (m)
!lxdx: ('auxiliar delta coordenada x') variable auxiliar para reajuste dx
!lon: ('longitud') magnitud de la longitud de influencia del problema (m)
!lon2: ('longitud 2') magnitud de la longitud desde la zanja hasta zona de separación de K's (m)
!lcon: ('conductividad') valor de la conductividad hidráulica para zona más alejada de zanja (m/s)
!lcon2: ('conductividad 2') valor de la conductividad hidráulica para zona más cercana a zanja (m/s)
!lfa: ('factor') factor que acontece por la relación entre conductividades hidráulicas
!lalm: ('almacenamiento') valor del coeficiente de almacenamiento
!lalf: ('alfa') coeficiente igual a  $K \cdot Dt / (S \cdot Dx^2)$  para construir matriz sistema (1/m)
!lniza: ('nivel zanja') nivel piezométrico fijo en zanja (m)
!lniext: ('nivel externo') nivel piezométrico fijo externo (m)
!lomza: ('omega zanja') valor de omega (nueva variable del problema) fijo en zanja
!lomext: ('omega externo') valor de omega (nueva variable del problema) fijo externo
!lnor: ('norma') valor de la norma entre dos vectores
!lpr1: ('precisión 1') valor de precisión en la condición de convergencia
!lpr2: ('precisión 2') valor de precisión en la condición de estacionario
!lcacu: ('caudal acumulado') valor del caudal de salida en zanja acumulado en el tiempo
!lcat: ('caudal tiempo') valor del caudal extraído en cada paso de tiempo
!lni: ('nivel') vector de niveles piezométricos en nodos
!lom: ('omega') vector de omegas (nueva variable del problema) en nodos
!lxom: ('auxiliar omega') vector auxiliar de omegas para cálculo de norma
```

```

!xni: ('auxiliar nivel') vector auxiliar de niveles para cálculo de norma
!icon: ('información convergencia') variable char para salida o no de info. converg.
!*****
PROGRAM zanjatransitorio1d
!declaración de variables
INTEGER nnod,nod,tcont,tcontmax,fr,nl
REAL dt,dx,xdx,lon,lon2,con,con2,alm,alf,niza,niext,omza,omext,nor,pr1,pr2,cacu,cat,fa
REAL,ALLOCATABLE,DIMENSION(:):: ni,om,xom,xni
CHARACTER(len=2) icon
!lectura de datos desde fichero
OPEN(1,file='datos.txt',status='unknown')
READ(1,*) dx,dt,lon,lon2,con,con2,alm,niza,niext,tcontmax,pr1,pr2,fr,icon
CLOSE(1)
!operación con datos
DO
    nnod=lon2/dx
    xdx=lon2/nnod
    nmod=lon/xdx
    dx=lon/nmod
    IF(ABS(dx-xdx).le.1e-3)EXIT
END DO
nnod=nnod-1
nod=lon2/dx+.5
IF(nod.gt.nnod)nod=nnod-1
IF(nod.eq.nnod-1.and.con.ne.con2)THEN
    PRINT*, 'no puede haber dos conductividades diferentes para un mismo intervalo'
    STOP
END IF
fa=con2/con
fa=fa-1/fa
alf=con*dt/alm/dx**2
omza=.5*con*niza**2
omext=.5*con*niext**2
!dimensionamiento vectores
ALLOCATE(ni(nnod),om(nnod),xom(nnod),xni(nnod))
!condiciones iniciales
ni=niext
om=.5*con*ni**2
!creamos ficheros resultados nuevos
OPEN(1,file='niveles.txt',status='unknown')
WRITE(1,*) 'Resultados/Niveles:'
CLOSE(1)
OPEN(1,FILE='caudales.txt',status='unknown')
WRITE(1,*) 'Resultados/Caudales:'
CLOSE(1)
OPEN(1,file='convergencia.txt',status='unknown')
IF(icon.eq.'si') THEN
    WRITE(1,*) 'iteraciones en cada paso de tiempo:'
ELSE
    WRITE(1,*) 'no se ha solicitado información sobre convergencia'
END IF
CLOSE(1)
!caudal acumulado a cero
cacu=0
!inicio de cálculo en pasos de tiempo
DO tcont=1,tcontmax
    !caudales de paso de tiempo y acumulado calculados
    cat=0
    cat=ni(1)- niza
    cat=ni(1)*con*cat/dx
    cacu=cacu+cat
    xom=om
    !contador 'nolineal' a cero
    nl=0
    !comienza iteraciones de no linealidad en cálculo sistema
    DO
        nl=nl+1
        xni=ni
        om=xom
        !condiciones de contorno

```

```

om(1)=om(1)+alf*ni(1)*omza
om(nnod)=om(nnod)+alf*ni(nnod)*omext
CALL tridag(alf,om,ni,nnod,nod,fa)
!cálculo nuevo nivel piezométrico
ni=2*om/con
ni=SQRT(ni)
!cálculo de la norma entre nivel nuevo y nivel anterior
CALL norm(ni,xni,nnod,nor)
!condicion de salida de bucle
IF(nor.le.pr1)EXIT
END DO
!escritura numero iteraciones en caso de que se haya pedido información sobre convergencia
IF(icon.eq.'si') THEN
OPEN(1,file='convergencia.txt',position='append')
WRITE(1,*) tcont,nl
CLOSE(1)
END IF
!cálculo de la norma entre omega nuevo y omega anterior
CALL norm(om,xom,nnod,nor)
!condicion de salida de bucle
IF(nor.le.pr2)THEN
CALL sal(tcont,nnod,ni,cat,cacu)
CALL men('siest')
EXIT
END IF
!salida de resultados en fichero según frecuencia
IF(MOD(tcont,fr).eq.0) CALL sal(tcont,nnod,ni,cat,cacu)
!paso al tiempo siguiente
END DO
!si se llegó o no al estacionario y último valor calculado
IF(tcont.gt.tcontmax)THEN
IF(MOD(tcont-1,fr).ne.0) CALL sal(tcont-1,nnod,ni,cat,cacu)
CALL men('noest')
END IF
!fin del programa
END PROGRAM zanjatransitorio1d

!*****ACCIONES*****
!cálculo del sistema lineal de ecuaciones (matriz tridiagonal)
!*****VARIABLES*****
!!)DEL PROGRAMA PRINCIPAL
!p1: ('parametro 1') para construir diagonales matriz sistema
!ve: ('vector') vector de término independiente y también solución del sistema
!vm: ('vector multiplicador') vector que multiplica a 'p1' para construir valores matriz
!di: ('dimension') valor de la dimension de los vectores 've' y 'vm'
!in: ('índice') almacena valor de índice
!p4: ('parámetro 4') para modificar valor diagonal en índice marcado por 'in'.
!!)INTERNAS
!j: (") índice contador de componentes vectores
!a: (") vector que almacena valores diagonales inferior y superior
!b: (") vector que almacena valores diagonal medio
!p2: ('parametro 2') vector de parametros auxiliar para cálculo sistema
!p3: ('parametro 3') parametro auxiliar para cálculo solución sistema
!*****
SUBROUTINE tridag(p1,ve,vm,di,in,p4)
INTEGER di,j,in
REAL p1,ve(di),vm(di),a(di),b(di),p2(di),p3,p4
a=-p1*vm
b=1-2*a
b(in)=b(in)+p1*p4*vm(in-1)-p1*p4*vm(in+1)
IF(b(1).eq.0.)PAUSE 'tridag: rewrite equations'
p3=b(1)
ve(1)=ve(1)/p3
DO j=2,di
p2(j)=a(j-1)/p3
p3=b(j)-a(j)*p2(j)
IF(p3.eq.0.)PAUSE 'tridag failed'
ve(j)=(ve(j)-a(j)*ve(j-1))/p3
END DO
DO j=di-1,1,-1

```

```

        ve(j)=ve(j)-p2(j+1)*ve(j+1)
END DO
RETURN
END

!*****ACCIONES*****
!cálculo de la norma entre vector 'nuevo' y vector 'anterior'
!*****VARIABLES*****
!!)DEL PROGRAMA PRINCIPAL
!ve: ('vector') vector 'nuevo' (solución del sistema)
!xve: ('auxiliar vector') vector 'anterior' y auxiliar para cálculo norma
!di: ('dimension') valor de la dimension de los vectores 've' y 'xve'
!sl: ('solución') almacena el valor de la norma entre vector 'nuevo' y 'anterior'
!!)INTERNAS
!j: (") índice contador de componentes vectores
!*****
SUBROUTINE norm(ve,xve,di,sl)
INTEGER di,j
REAL ve(di),xve(di),sl
xve=ve-xve
xve=xve**2
sl=0
DO j=1,di
    sl=sl+xve(j)
END DO
sl=SQRT(sl)
RETURN
END SUBROUTINE norm

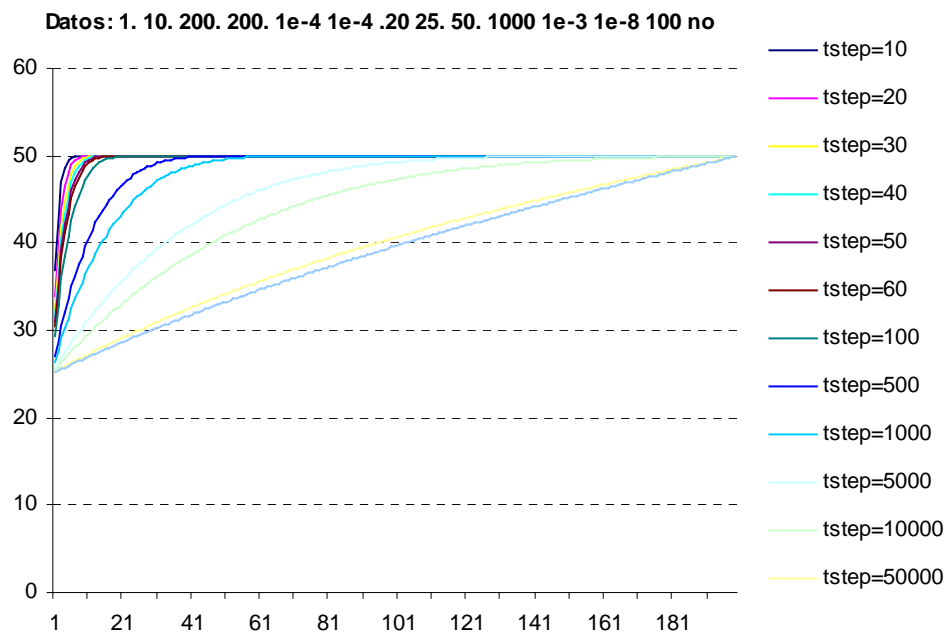
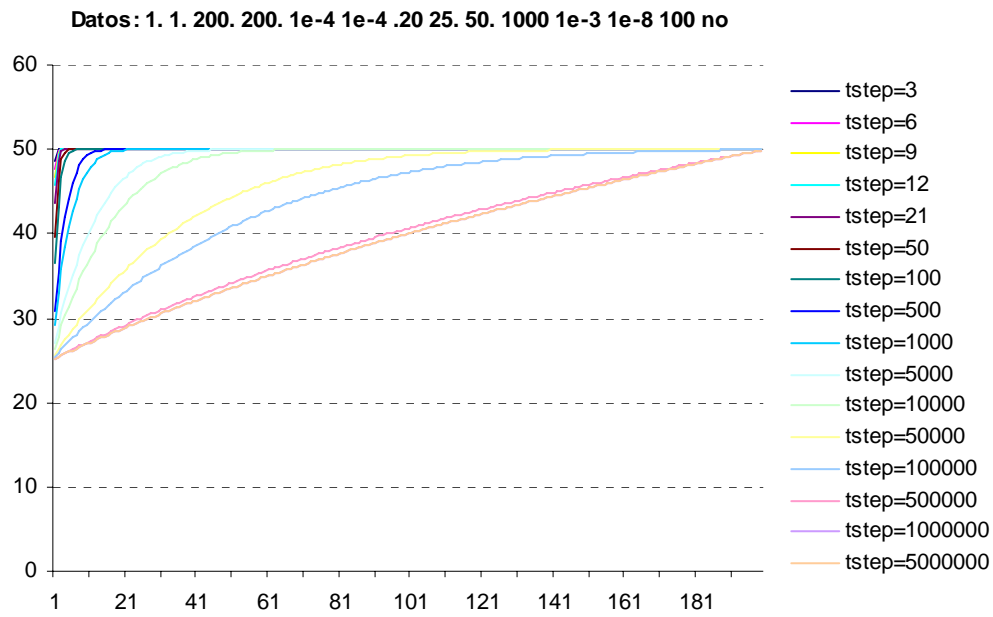
!*****ACCIONES*****
!salida resultados en fichero
!*****VARIABLES*****
!!)DEL PROGRAMA PRINCIPAL
!pt: ('paso tiempo') valor del paso de tiempo de salida de resultados
!ve: ('vector') vector con resultados de salida
!di: ('dimension') dimension del vector 've'
!ep: ('escalar paso') resultado escalar propio del paso
!ea: ('escalar acumulado') resultado escalar acumulado hasta el paso
!!)INTERNAS
!j: (") índice contador de componentes vector
!*****
SUBROUTINE sal(pt,di,ve,ep,ea)
INTEGER j
INTEGER pt,di
REAL ve(di)
OPEN(1,FILE='niveles.txt',position='append')
WRITE(1,*) 'tstep:',pt
DO j=1,di
    WRITE(1,*) '    nivel(nod=',j,')=',ve(j)
END DO
CLOSE(1)
OPEN(1,FILE='caudales.txt',position='append')
WRITE(1,*) 'tstep:',pt,' ;Qstep(m^3/s):',ep,' ;Qacum(m^3/s):',ea
CLOSE(1)
RETURN
END SUBROUTINE sal

!*****ACCIONES*****
!mensaje de salida de si se llegó o no al estacionario
!*****VARIABLES*****
!!)DEL PROGRAMA PRINCIPAL
!a: (") cadena de caracteres que determina si es estacionario o no
!*****
SUBROUTINE men(a)
CHARACTER(len=5) a
IF(a.eq.'siest') THEN
    OPEN(1,FILE='niveles.txt',position='append')
    WRITE(1,*) 'se llegó al estacionario'
    CLOSE(1)
    OPEN(1,FILE='caudales.txt',position='append')

```

```
        WRITE(1,*) 'se llegó al estacionario'
        CLOSE(1)
ELSE
    OPEN(1,FILE='niveles.txt',position='append')
    WRITE(1,*) 'no se llegó al estacionario'
    CLOSE(1)
    OPEN(1,FILE='caudales.txt',position='append')
    WRITE(1,*) 'no se llegó al estacionario'
    CLOSE(1)
END IF
END SUBROUTINE men
```

3. Ejemplos de ejecución.



CÓDIGO PROGRAMADO Y AÑADIDO A CODE_BRIGHT PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL CO2 UTILIZANDO LA ECUACIÓN DE ESTADO DE REDLICH-KWONG.

En este apéndice se muestra el código añadido a Code_bright para el cálculo de la densidad del CO2 utilizando la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Este código, además de la densidad, calcula también las derivadas parciales de la densidad respecto a la presión y temperatura. El código no está comentado ni explicado, así que será difícil hacer una lectura comprensiva del mismo. La subrutina principal y la cual es llamada desde Code_bright es la denominada 'vleosco2'. Esta subrutina llama a su vez a las dos subrutinas restantes del código, es decir, 'newton' y 'deriv'. La primera de ellas, 'newton', calcula la densidad buscada utilizando el método de newton, la segunda, 'deriv', calcula las derivadas parciales de la densidad respecto a la presión y temperatura.

```
!*****
subroutine vleosco2(pres,tem,vol,dp,dt)
implicit none
real*8 pres,tem,vol,crip,crit,coea,coeb,volaux,lim1,lim2,aux1,dp,dt
integer i
crit=304.2
crip=7376000.
aux1=2.**(1./3.)-1.
coea=1./9./aux1*8.314**2.*crit**2.5/crip
coeb=aux1/3.*8.314*crit/crip
call newton(vol,coea,coeb,tem,pres,volaux,lim1,lim2)
if (not(volaux.eq.lim1.or.volaux.eq.lim2)) then
open(1,file='eqfaseqfas.txt')
do i=1,100
write(1,*) 'equilibrio de fases'
end do
close(1)
stop
end if
call deriv(tem,vol,coea,coeb,pres,dp,dt)
dp=-dp*0.044/vol**2
dt=-dt*0.044/vol**2
vol=0.044/vol
end subroutine vleosco2
!*****
subroutine newton(varv,para,parb,const,consp,vsem,xsem,varv1)
implicit none
integer i
real*8 varv,varv1,varv2,para,parb,const,consp,aux1,coe1,coe2,coe3,pr1,isot,isop,tolw,vsem,xsem
character cam
varv=0.000045
vsem=0.004
pr1=0.0001
tolw=0.0000001
coe1=8.314*const/consp
aux1=para/(consp*sqrt(const))
coe2=coe1*parb-aux1+parb**2
coe3=aux1*parb
varv1=varv
xsem=varv
do i=1,2
varv=varv2
do
aux1=varv1
varv1=varv1-(varv1**3-varv1**2*coe1-varv1*coe2-coe3)/(3*varv1**2-2*varv1*coe1-coe2)
if(abs((aux1-varv1)/aux1).le.pr1) exit
end do
varv2=varv1
varv1=vsem
end do
vsem=xsem
if (varv.le.parb) then
varv=varv2
vsem=varv1
else if (abs((varv2-varv)/varv).gt.pr1) then
isot=8.314*const*log((varv2-parb)/(varv-parb))
isot=isot-para/parb/sqrt(const)*log((varv2*(varv+parb))/(varv*(varv2+parb)))
isop=consp*(varv2-varv)
if(2*(abs(isot)-abs(isop))/(abs(isot)+abs(isop)).gt.tolw) then
```



```

        varv=varv2
        vsem=varv1
            else if (2*abs(abs(isot)-abs(isop))/(abs(isot)+abs(isop)).le.tolw) then
        vsem=varv2
            end if
        end if
end subroutine newton
!*****
subroutine deriv(part,v1,par1,par2,parp,derp,dert)
implicit none
real*8 part,v1,par1,par2,derp,dert,aux1,aux2,parp
aux1=8.314/(v1-par2)
aux2=v1*(v1+par2)
derp=-aux1*part/(v1-par2)+par1*(2.*v1+par2)/(part**0.5*aux2**2.)
derp=1./derp
aux1=aux1+par1/(2.*aux2*part**1.5)
aux1=aux1*(v1-par2)
dert=parp+par1/(part**0.5*aux2)-par1*(v1-par2)*(2*v1+par2)/(aux2**2*part**0.5)
dert=aux1/dert
end subroutine deriv
!*****

```

ESTUDIO COMPARATIVO: 'BENCHMARKS' EN LA MODELACIÓN DEL FLUJO SUBTERRÁNEO DE CO₂.

En una iniciativa de comparación de programas para la modelización del almacenamiento geológico de CO₂ (Karsten Pruess et al., 2002) se plantearon 8 problemas test concernientes a diferentes fenómenos físicos. A continuación se presenta un resumen de la comparativa.

Grupos y códigos participantes:

- Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), EE.UU., usando TOUGH2/ECO2, TOUGHREACT y TOUGH-FLAC.
- Universidad de Stuttgart, Alemania, usando MUGTE_UG.
- CSIRO Petroleum, Australia, usando una modificación propia de TOUGH2/ECO2.
- Institut Français du Pétrole (IFP), Francia, usando SIMUSCOPP.
- Universidad de Stanford, EE.UU., usando un código propio sin nombrar.
- Alberta Research Council (ARC), Canadá, usando GEM, código de Computer Modeling Group (CMG) de Calgary, en Alberta.
- Los Alamos National Laboratory (LANL), EE.UU., usando FLOTRAN y ECLIPSE 300.
- Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), EE.UU., usando NUFT.
- Industrial Research Limited (IRL), Nueva Zelanda, usando CHEM-TOUGH Y una modificación propia de TOUGH2.
- Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), EE.UU., usando STOMP.

Problema 1.

Difusión entre CO₂ y CH₄ gaseosos inicialmente separados horizontalmente con el componente más pesado (CO₂) en la parte inferior.

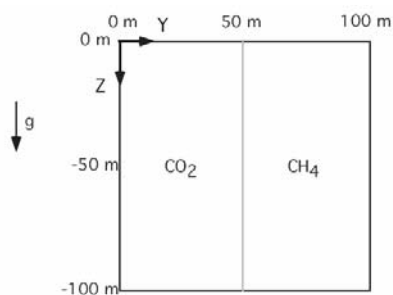


Figura. Representación del problema 1. Dos gases (CO₂ y metano) puestos en contacto lateralmente y simular la evolución de la fracción molar de CO₂ en el eje de separación inicial.

Los resultados aportados son la fracción molar de CO₂ a lo largo de la posición espacial vertical en función del tiempo y presión en función del tiempo.

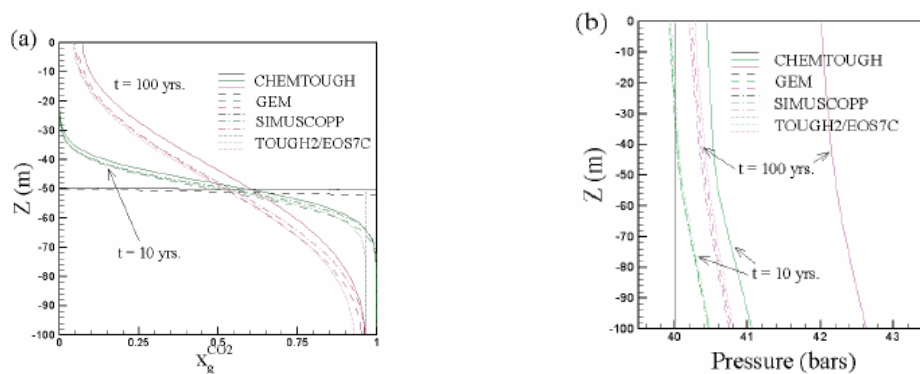


Figura. Comparación de la solución del problema 1 en los diferentes códigos de simulación. En ordenadas está representada en ambos casos la altura y en abscisas la fracción molar de CO₂ y la presión, respectivamente.

Se observa coincidencia en la modelización del fenómeno de difusión y las diferencias existentes son atribuibles a diferencias en el cálculo de las propiedades de los fluidos (viscosidad y densidad).

Problema 2.

Advección debida a diferencias de densidad entre CO₂ y CH₄ gaseosos inicialmente separados verticalmente.

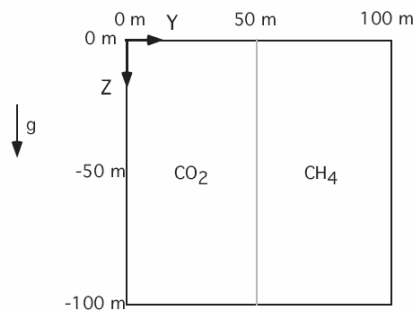


Figura. Representación del problema 2. Dos gases (CO₂ y metano) puestos en contacto uno encima del otro y simular la evolución de la concentración.

Los resultados aportados son la fracción molar de CO₂ a lo largo de la posición espacial vertical en función del tiempo y distribución de densidad en un tiempo intermedio.

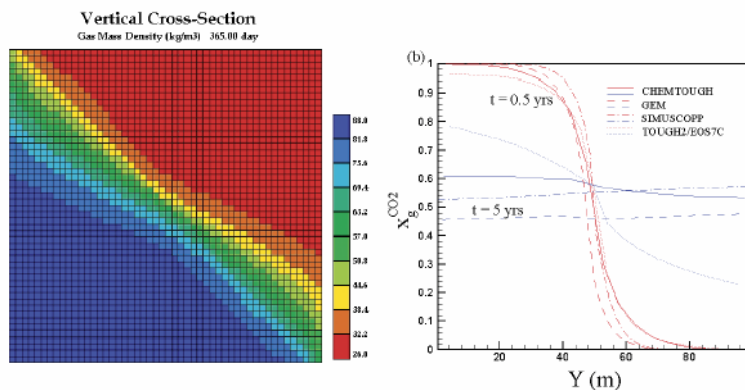


Figura. Comparación de la solución del problema 2 en los diferentes códigos de simulación. En ordenadas la concentración del CO₂ y en abscisas el eje de separación inicial (eje horizontal)

Se observan mayores diferencias que en el problema anterior a causa de la mayor complejidad del fenómeno. Igual influencia que en el problema anterior de la discrepancia en el cálculo de las propiedades de la mezcla.

Problema 3.

Fenómenos de flujo de una fase supercrítica pura en CO₂ y una fase acuosa sujeto a los efectos de permeabilidad relativa y capilaridad durante el proceso de inyección en un acuífero. Variación del problema en función de considerar o no contenido en sal de la fase acuosa.

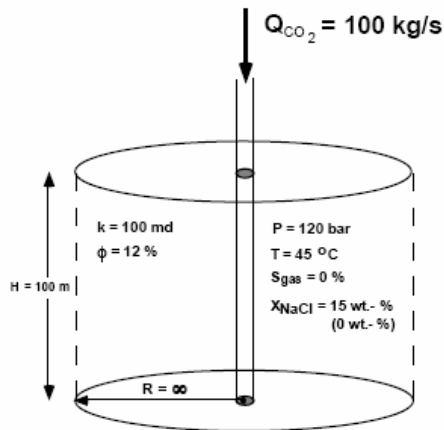


Figura. Representación del problema 3. Inyección de un flujo de gas constante con simetría cilíndrica.

Los resultados aportados son la presión, saturación de la fase pura en CO₂ y fracción másica de CO₂ en la fase acuosa en función de la distancia radial al punto de inyección y del tiempo.

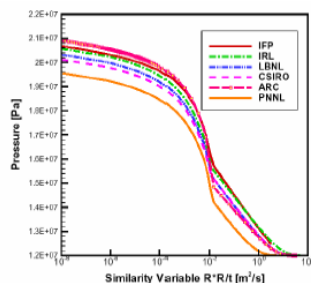


Figure 3.5 Simulated pressures in Problem 3 (no salinity).

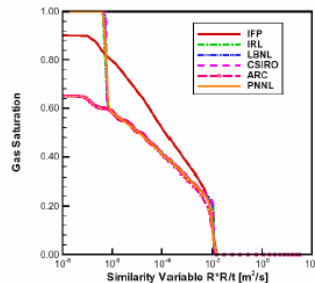


Figure 3.6 Simulated gas saturations in Problem 3 (no salinity).

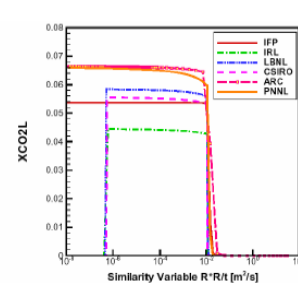


Figure 3.7 Simulated mass fractions of CO₂ dissolved in the aqueous phase in Problem 3 (no salinity).

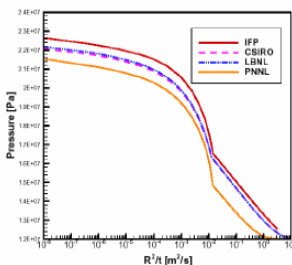


Figure 3.10 Simulated pressures in Problem 3 (15 weight % salinity).

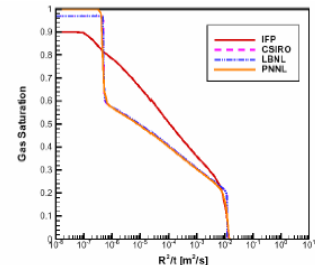


Figure 3.11 Simulated gas saturations in Problem 3 (15 weight % salinity).

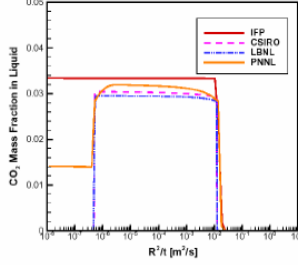


Figure 3.12 Simulated mass fractions of CO₂ dissolved in the aqueous phase in Problem 3 (15 weight % salinity).

Figura. Comparación de la solución del problema 3 en los diferentes códigos de simulación. En ordenadas la presión, grado de saturación y concentración de CO₂ y en abscisas una variable adimensional que relaciona distancia al punto de inyección y tiempo. Dos casos: acuífero salino y sin concentración de sal.

Se observan resultados similares. La salinidad disminuye al 50% la solubilidad del CO₂ en la fase acuosa y disminuye su saturación en las inmediaciones de la inyección debido a la mayor viscosidad de la fase acuosa. Diferencias apreciables en las propiedades (viscosidad y densidad) asignadas a los fluidos (aunque aquí no se muestran).

Problema 4.

Flujo de una fase supercrítica pura en CO₂ con desplazamiento de la fase acuosa a través de una fractura vertical permeable conectando dos acuíferos (a diferentes presiones) separados por un aquitardo, teniendo en cuenta los efectos de la presión sobre la solubilidad del CO₂ en la

fase acuosa y los efectos de capilaridad para la saturación residual de la fase acuosa, además de la gravedad.

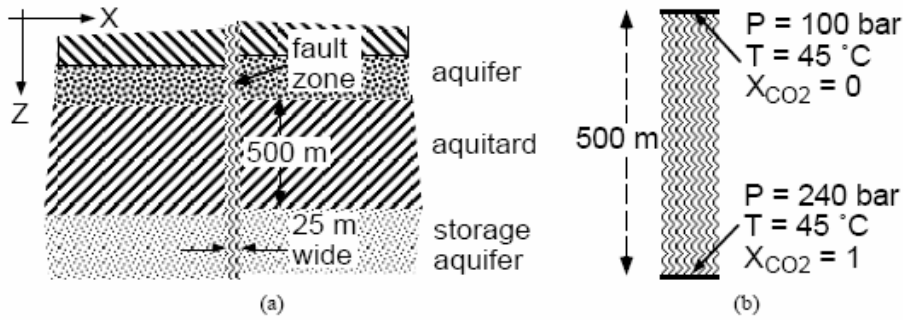


Figura. Representación del problema 4. Comunicación de dos zonas permeables a través de una falla en una capa sello.

Los resultados aportados son la saturación de la fase pura en CO_2 y fracción másica de CO_2 en la fase acuosa en función de la posición espacial vertical en la fractura en dos instantes de tiempo diferentes, flujo de la fase de CO_2 en la entrada y en la salida de la fractura en función del tiempo y flujo de la fase acuosa en la salida de la fractura en función del tiempo.

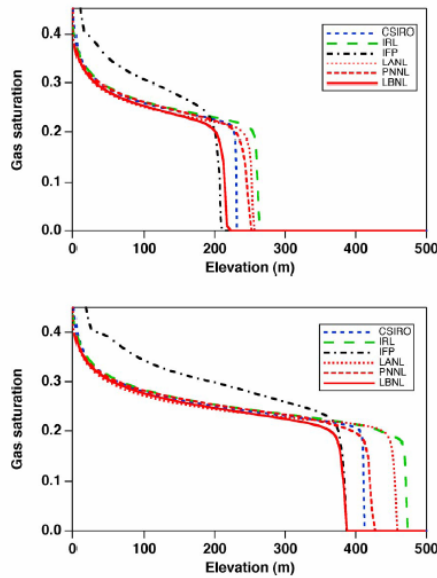


Figure 4.2 Gas saturations for CO_2 migrating up a fault zone at times of 10^7 seconds (top) and 2×10^7 seconds (bottom).

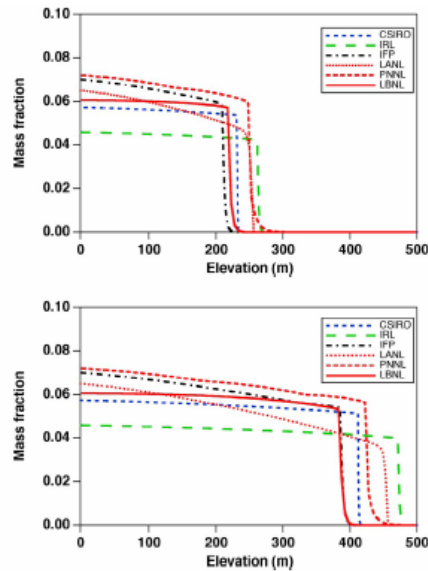


Figure 4.3 Mass fractions of CO_2 dissolved in the liquid (aqueous) phase at times of 10^7 seconds (top) and 2×10^7 seconds (bottom).

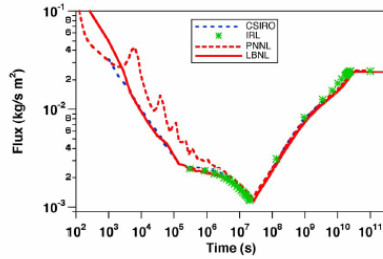


Figure 4.4 CO2 flux at the bottom of the fault zone.

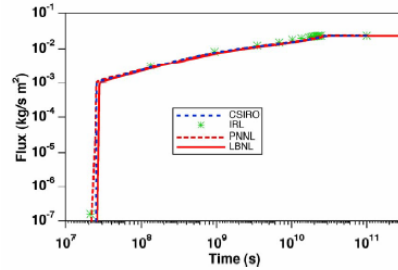


Figure 4.5 CO2 flux at the top of the fault zone.

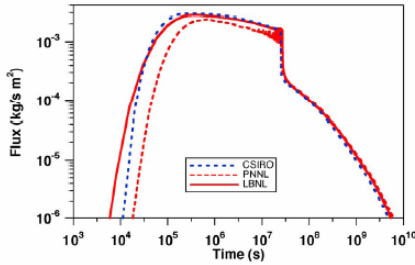


Figure 4.6 Water flux at the top of the fault zone.

Figura. Comparación de la solución del problema 4 en los diferentes códigos de simulación. En ordenadas está representado el grado de saturación, fracción disuelta y flujo de CO₂ (tanto en el extremo superior como en el inferior de la falla), así como el flujo de agua en la parte superior de la falla. En abscisas se representa en un caso la coordenada espacial (tomando como eje a la falla) y en el otro el tiempo.

Se observan diferencias en el frente de avance de la fase de CO₂ atribuibles a la consideración de diferentes relaciones de dependencia de la solubilidad del CO₂ en la fase acuosa con la presión, así como a variaciones en la presión considerada. Los códigos que consideran menor solubilidad presentan el frente de avance más adelantado. Se observa diferencia en la forma de la curva de saturación no explicada, aunque puede estar relacionada con diferencias en la viscosidad calculada, ya que supondrían diferencias en el cociente de permeabilidades relativas que aparece en el modelo de Buckley-Leverett para dos fases. Se observa también una oscilación del flujo calculado en uno de los códigos, que es claramente atribuible a un problema en el método de cálculo y el mallado considerado.

Problema 7.

Inyección de una fase supercrítica pura en CO₂ en la Formación Utsira que se lleva a cabo en Sleipner (Noruega). Se toman los mismos datos de permeabilidad que los reales y la misma modelización geológica. Para simplificar se suponen condiciones isotermas. Sólo se considera la disolución de CO₂ en la fase acuosa. Los fenómenos modelizados son la advección de la fase supercrítica debida a contrastes de densidad laterales y verticales, así como variación de la densidad y viscosidad de la fase supercrítica y de la solubilidad del CO₂ en la fase acuosa con la presión y temperatura. La parte superior del almacén se considera impermeable, y existen cuatro capas intermedias de pizarra de baja permeabilidad. En este problema se dispone de resultados reales observados.

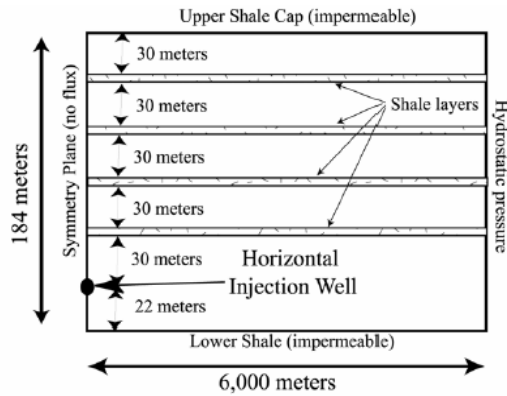


Figure G.1 Schematic representation of geometry for CO₂ injection in Utsira Formation.

Figura. Representación del problema 7. Inyección de CO₂ en la formación geológica Utsira (en Sleipner) que consta de diferentes capas.

Los resultados aportados por los modelos son la presión en función de la profundidad, saturaciones de la fase supercrítica para diferentes distancias radiales en función de la profundidad, propiedades (densidad y viscosidad) de la fase supercrítica en función de la presión y contenido total en CO₂ en las diferentes capas en función del tiempo.

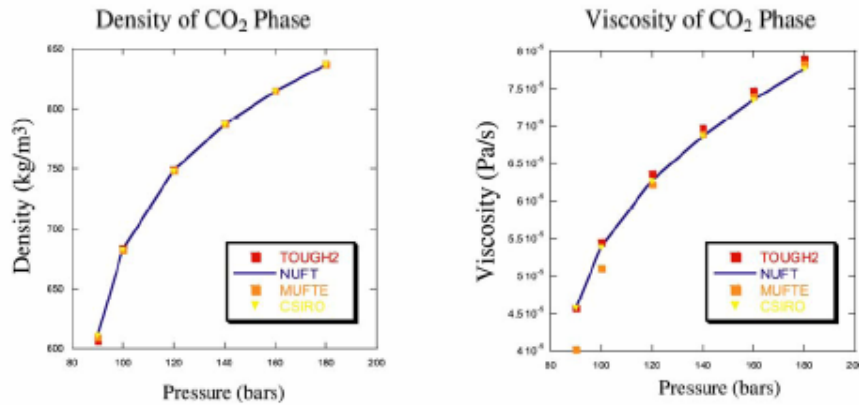


Figure 7.8 Density and viscosity of the supercritical CO₂ phase at 37°C as a function of pressure used by the various codes applied to Problem 7.

Figura. Comparación de las propiedades del CO₂ (densidad y viscosidad) utilizadas por los diferentes códigos en la obtención de la solución del problema 7.

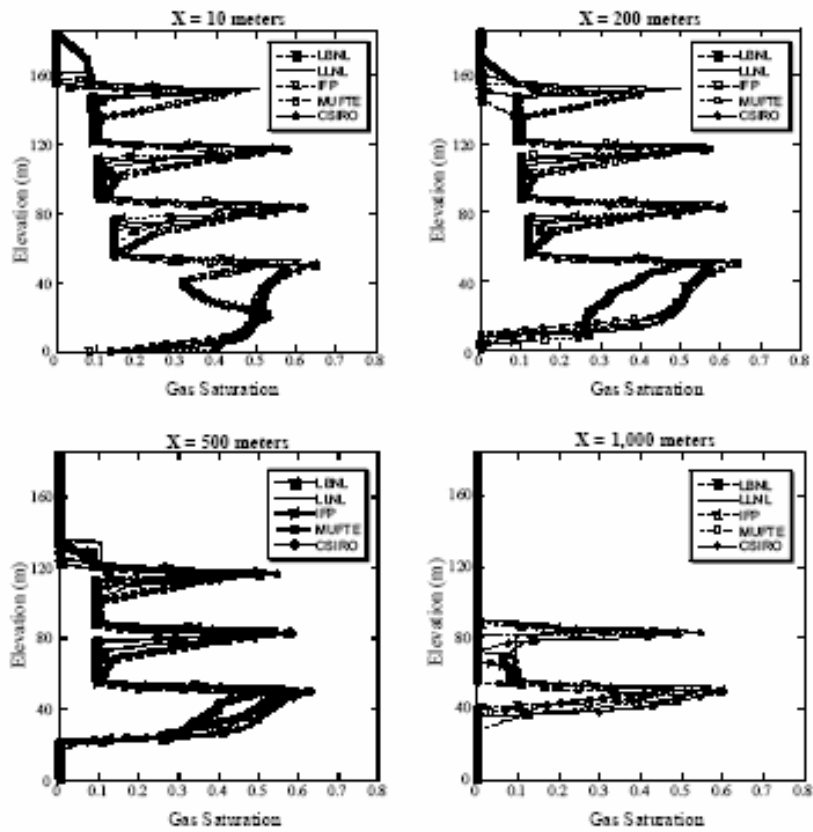


Figure 7.7 Vertical profiles of CO₂ phase saturations after 2 years of injection at various horizontal distances from the injection well.

Figura. Comparación de la solución del problema 7 obtenida con los diferentes códigos. En ordenadas se representa la profundidad y en abscisas el grado de saturación. Cada subfigura representa un perfil tomado a diferentes distancias del punto de inyección después de 2 años de inyección.

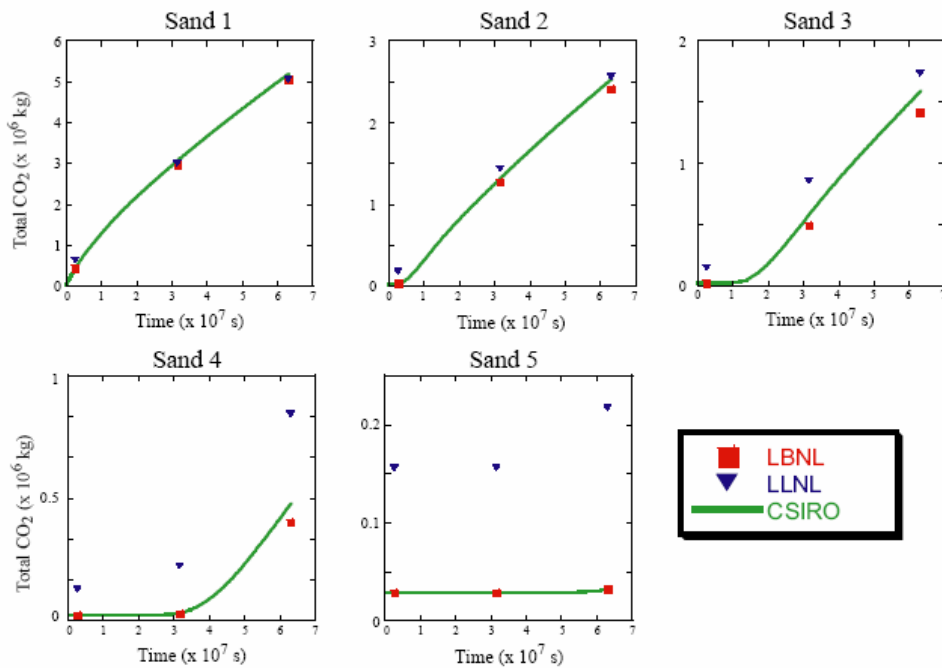


Figure 7.3 Time histories of total CO₂ for the various sands within the formation. Sand 1 is the lowest sand in the formation, Sand 5 the highest. The discrepancy in total CO₂ apparent in Sands 4 and 5 is primarily the result of the use of a higher initial concentration of CO₂ in the aqueous phase in the case of LLNL.

Figura. Cantidad total de CO₂ almacenado en las diferentes capas en función del tiempo (comparación de la solución obtenida por los diferentes códigos en el problema 7).

Si se comparan los resultados con lo observado en la realidad se aprecia bastante similitud. Se observan una diferencia entre los modelos en el contenido total (fase supercrítica y acuosa) de CO₂ que aparentemente parece aumentar según la capa sea más superior, y se explica por una diferencia pequeña en la concentración inicial calculada de CO₂ en el límite de la capa primera con la segunda, que se va transmitiendo en las sucesivas capas superiores y que aparentemente aumenta debido a la disminución de la concentración total en las sucesivas capas. Pequeñas diferencias en el tiempo de llegada de la fase supercrítica a las sucesivas capas suponen las diferencias que se observan en los perfiles de saturación respecto a la profundidad.

También se presentaban en este estudio tres problemas más, uno para simular el proceso de atrapamiento mineral del CO₂ a través de reacciones de disolución y precipitación (problema 5), otro para modelizar el comportamiento hidromecánico del medio poroso (problema 6) y otro para modelizar el comportamiento de las fases en un caso de inyección en almacén de hidrocarburos (problema 8).

Las conclusiones que se desprenden de este estudio son que hay una buena capacidad para modelizar una mayoría de fenómenos inducidos por la inyección de CO₂ supercrítico en una formación geológica, sin embargo se debe mejorar en el ajuste de las propiedades de los fluidos en función de la presión y la temperatura (densidad, viscosidad, solubilidad) y en el acoplamiento del problema mecánico. Aunque la diferente consideración de la heterogeneidad del medio es otro factor que creará discrepancias en los resultados de la modelización.