

**Department of Physics and Astronomy
University of Heidelberg**

Bachelor Thesis in Physics
submitted by

Johannes Stefan Jacob Haux

born 1989 in Tübingen (Germany)

2015

Transport durch CO₂-induzierte Dichteinstabilitäten in einer Hele-Shaw Zelle

This Bachelor Thesis has been carried out by Johannes Stefan Jacob Haux at the
Institute of Environmental Physics in Heidelberg
under the supervision of
Prof. Dr. Kurt Roth

Zusammenfassung In dieser Arbeit wird der Einfluss von dichtegetriebenen Instabilitäten gezeigt, welche durch das Lösen von CO₂ an der Wasseroberfläche in einer Hele-Shaw Zelle herbeigeführt werden. Mit Hilfe eines pH-Indikators und einer optischen Methode kann die Ausbreitung des CO₂ räumlich und zeitlich aufgelöst und untersucht werden. Es werden qualitativ drei Phasen im Verlauf des Experiments festgestellt, in denen je ein anderer Prozess (Diffusion, stabile Fingerentwicklung, Vortizität auf Zellebene) dominiert und zudem charakteristische Längen und Zeiten der Fingerbildung bestimmt, welche durch die Instabilitäten ausgelöst wird und konvektiv das CO₂ in tiefere Wasserschichten transportiert. Eine Analyse der Methoden zeigt, wie durch erweiterte Experimente eine detaillierte quantitative Auswertung ermöglicht werden könnte.

Eine einfache Übertragung des Experiments auf eine heterogen gefüllte Hele-Shaw Zelle ist nicht möglich. Die notwendigen Schritte zum Erreichen dieses Ziels werden diskutiert.

Abstract In this thesis the influence of density driven instabilities are investigated. These instabilities are induced experimentally by solving CO₂-gas into water through the air/water interface on top of the water, inside a Hele-Shaw cell. Using a pH-sensitive indicator and an optical method, the propagation of CO₂ is analysed spatially and over time. The experiment is found to be characterized qualitatively by three phases with different dominating processes (diffusion, stable finger evolution and cell scale vorticity). Additionally the characteristic length- and timescales of the second phase of stable finger evolution are determined. This phase is caused by the instabilities and transports water convectively into deeper water layers. An analysis of the methods used shows, how enhanced experiments could facilitate a more detailed and quantitative evaluation.

At the end, possibilities for executing the experiment in a heterogeniously filled Hele-Shaw cell are discussed.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Fluideodynamik	3
2.2 Poröse Medien	3
2.3 Transport von gelösten Stoffen	4
2.3.1 Konvektion	4
2.3.2 Diffusion	4
2.3.3 Konvektions-Diffusionsgleichung	5
2.3.4 Rayleighzahl	5
3 Experimenteller Aufbau	7
3.1 Material	7
3.1.1 Hele-Shaw Zelle	7
3.1.2 Kamera	7
3.1.3 Lichtquelle	7
3.2 CO ₂ -Experiment	8
3.3 CO ₂ -Experiment mit porösem Medium	9
4 Methoden	13
4.1 Bildanalyse	13
4.2 Detektion und Verfolgung des Tracers im Fall von Fingerbildung	14
4.2.1 Detektion	14
4.2.2 Länge	14
5 Ergebnisse	17
5.1 CO ₂ -Experiment	17
5.1.1 Beobachtungen	17
5.1.2 Diskussion	19
5.2 CO ₂ -Experiment mit porösem Medium	21
6 Zusammenfassung	29
Literaturverzeichnis	31

Abbildungsverzeichnis

3.1	Grundsätzlicher Aufbau der beiden durchgeführten Experimente. Zu sehen sind: (1) Hele-Shaw Zelle , (2) Lichtquelle, (3) Kasten, (4) Lüfter, (5) Computer, (6) CO ₂ - Behälter, (7) Pumpe, (8) Kamera, (9) 3-Wege-Ventil, (10) Reservoir zum Halten des Wasserspiegels bei langen Experimenten.	8
3.2	Abmessungen der Hele-Shaw Zelle . Ansicht von oben und von vorne. (1) Keil, (2) Dichtung und Abstandhalter, (3) Rahmen, (4) Glasplatte, (5) Füllung der Zelle, (6) Öffnung.	8
3.3	Absorbierende Eigenschaften von Bromkresol Grün. Man kann erkennen, wie für neutrale pH-Werte der Bereich um 630 nm sehr stark absorbiert, während er für niedrigere pH-Werte dort sehr viel weniger absorbiert. Dies begünstigt die Messung mit einem 630 nm-Filter. Grafik nach <i>Tong Lau et al. [2006]</i>	9
3.4	Abschätzung, ob sich mit dem CO ₂ Experiment mit porösem Medium theoretisch konvektive Prozesse, wie Fingerbildung, beobachten lassen. Dies ist für $Ra > 4\pi^2$ möglich. Ist die Höhe h der diffusiv gebildete Schicht aus gelöstem CO ₂ groß genug, ist dieses Kriterium erfüllt. Für D wurde D_{eff} nach Gleichung 2.13 gewählt. Die Indizes an den Porenradien beziehen sich auf die Kugelgrößen in Tabelle 3.3	10
3.5	Die heterogene Struktur des aufgeschütteten porösen Mediums. Die verschiedenen Bereiche unterschiedlicher Kugelgröße lassen sich mit Hilfe von Tabelle 3.3 zuordnen. Diese Aufnahme wurde mit einem vorgesetzten 630 nm-Filter gemacht.	10
4.1	Graphische Visualisierung der Arrayoperationen, welche zur Detektion und Längenbestimmung der Finger vorgenommen werden. Die Auflösung des Bildes im Hintergrund wurde künstlich heruntergesetzt um Pixel zu veranschaulichen.	15
5.1	Foto des Aufbaus. Die Bereiche zur Stabilisierung der Helligkeit (oben mitte) und zur Auswertung (unten) markiert sind mit roten Rechtecken markiert. Außerdem ist von oben rechts kommend der Schlauch zu erkennen, durch welchen das CO ₂ zugeführt wird.	17
5.2	Die mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation vom Rauschen bereinigten mittleren Intensitäten der Finger im Ortsraum. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 38 min (pink).	18
5.3	Mit Hilfe der diskreten Fourieranalyse bestimmtes Spektrum der Wellenzahlen. Man kann gut erkennen, dass $k \approx 0,66 \text{ cm}^{-1}$ die dominierende Wellenzahl ist. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 38 min (pink).	18
5.4	Mittlere Länge der detektierten Finger im Verlauf des Experiments. Das Rauschen tritt auf, da die Methode zur Helligkeitsstabilisierung nicht einwandfrei funktioniert. Siehe dazu auch Abbildung 5.10. Im Zeitraum zwischen 6 min und 36 min liefert sie zuverlässige Ergebnisse.	19

5.5	Interpretation der auftretenden Phänomene, verursacht durch Konvektion und Diffusion. Durch das Absinken der Finger wird Wasser mit gelöstem CO ₂ aus der diffusiven Schicht, direkt unter der Wasseroberfläche, abtransportiert und klares Wasser nach oben gedrückt. Dadurch kann sich wiederum mehr CO ₂ im Wasser lösen.	20
5.7	Farbumschläge des Bromkresol Grün. Bromkresol Grün (1) in neutraler Form, d. h. im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, (2) in Kombination mit gelöstem CO ₂ , (3) mit den Glaskügelchen aus Borosilikat-Glas , (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO ₂	21
5.6	Farbumschläge des Bromkresol Grün in Verbindung mit verschiedenen Substanzen. Bromkresol Grün (1) in neutraler Form, d. h. im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, (2) in Kombination mit CO ₂ , (3) mit den Glaskügelchen verschiedener Größen, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO ₂	21
5.8	Bild (1/2): Fingerbildung im CO ₂ - Experiment. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund. Maximale Absorption bekommt den Wert 100 (rot) zugewiesen, minimale 0 (blau).	22
5.9	Bild (2/2): Fingerbildung im CO ₂ - Experiment. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund. Maximale Absorption bekommt den Wert 100 (rot) zugewiesen, minimale 0 (blau).	23
5.10	Abgebildet sind die Fingerbildung zusammen mit den detektierten Fingerpositionen und -längen zur Demonstration, wie die in Teil 4.2.2 beschriebene Methode funktioniert. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund. Maximale Absorption bekommt den Wert 100 (rot) zugewiesen, minimale 0 (blau).	24
5.11	Fingerbildung im CO ₂ - Experiment. Rohaufnahmen mit erhöhtem Kontrast. Zu erkennen ist der Übergang vom diffusiven zum konvektiven Prozess bei ca. 9 min. Auch kann man beobachten, wie die diffusive Schicht zwischen den Fingern “abgesaugt” wird.	25
5.12	Entwicklung eines einzelnen Fingers mit der Zeit. Rohaufnahmen mit erhöhtem Kontrast. Zu erkennen ist der Übergang vom diffusiven zum konvektiven Prozess bei ca. 9 min, sowie das Dünner werden der diffusiven Schicht rechts und links vom Finger im Zeitraum zwischen 9 min und 24 min. Dieser Effekt ist in einem Zeitschritt mit roten Kreisen hervorgehoben worden.	26
5.13	Überblick über den gesamten Verlauf des Experiments. Zu Erkennen sind die beiden letzten Phasen in die sich der Verlauf des Experiments gliedert: stabile Fingerbildung und die Ausbildung von Vortizitäten, die für Durcheinanderschüttung der Zelle sorgen. Die Phase, in der sich die diffusive Schicht ausbildet ist zu kurz, als dass sie bei dieser Zeitauflösung zu erkennen wäre. Sie kann in Abbildung 5.11 betrachtet werden.	27

Kapitel 1

Einleitung

Transportprozesse, die durch Dichteinstabilitäten hervorgerufen werden, also dadurch, dass ein schwereres Fluid auf einem leichteren aufschwimmt, sind Grund für eine ganze Reihe von Phänomenen. Ein prominentes Beispiel für einen solchen Prozess kann im Nordatlantik beobachtet werden. Durch den Golfstrom wird warmes, salzhaltiges Wasser nach Norden transportiert, wo es durch Abkühlung und Verdunstung dichter und salzhaltiger wird. Dies führt dazu, dass das Wasser schließlich absinkt. Dieser Prozess treibt die thermohaline Zirkulation an, eine Meeresströmung, die sich um die gesamte Erde spannt. Ähnliches sieht man bei einem Salzsee, dessen Wasser langsam verdunstet. Da das Salz im Wasser nicht mit verdunstet, bildet sich eine Schicht schwereren, salzhaltigeren Wassers an der Oberfläche, welche schließlich in tiefere Wasserschichten absinkt und ggf. auch in den Boden eindringt.

Ebenso erhöht sich die Dichte von Wasser, wenn CO_2 darin gelöst wird. Auch auf diese Weise können Dichteinstabilitäten entstehen, die einen konvektiven Transportprozess anregen.

In Folge des Klimawandels und der Erkenntnis, dass der durch den Menschen verursachte CO_2 -Ausstoß diesen mit antreibt, wurden vermehrt Anstrengungen unternommen Wege zu finden, CO_2 langfristig einzulagern und somit der Atmosphäre zu entziehen. In einem Bericht des Bundestages [Burchardt et al., 01.07.2008] wird festgestellt, dass „noch erheblicher Bedarf an Forschung und Entwicklung besteht“, bevor Verfahren zu Abtrennung, Transport und Einlagerung von CO_2 in tiefen Gesteinsschichten zur Verfügung stehen. Es werden noch „15 bis 20 Jahre“ Arbeit dazu investiert werden müssen.

Eine nachhaltige Einlagerung von CO_2 kann bei-

spielsweise in Form chemischer Bindung erfolgen. *Kneafsy und Pruess [2010]* beschreiben einen Ansatz, bei dem CO_2 in tief gelegene, saline Aquifere geleitet wird. Dort bildet sich zunächst eine gasförmige Phase über dem Wasser aus, an deren Schnittstelle sich das CO_2 nach und nach im Wasser löst und schließlich in einer gesteinsförmigen Phase chemisch gebunden wird. Neben den oben genannten Arbeiten gibt es noch einige weitere, wie man bei *Kneafsy und Pruess [2010]* nachlesen kann, die sich mit dem Thema der CO_2 -Sequestration, also der Einlagerung von CO_2 , beschäftigen. Neben Experimenten wurden auch numerische Simulationen durchgeführt und mit den beobachteten Phänomenen verglichen.

Hierbei von besonderem Interesse ist der Prozess, wie das CO_2 im Wasser gelöst wird. Wasser, in welchem sich CO_2 gelöst hat, ist zwischen 0,1 und 1 % dichter als reines Wasser [Garcia, 2001]. Dadurch können Instabilitäten wie oben beschrieben entstehen, welche dazu führen, dass das CO_2 konvektiv, also schneller im Vergleich zu reiner Diffusion, von der Wasser-Luft Schnittstelle abgeführt wird.

Dieses Verhalten wird in der vorliegenden Arbeit untersucht. Insbesondere der Übergang von Diffusion zu Konvektion wird im Detail untersucht. Dazu wird ein Experiment in einer Hele-Shaw Zelle durchgeführt, bei dem mit Hilfe eines Indikators angezeigt wird, wo sich im Verlauf der Zeit die CO_2 -haltige Wasserphase befindet. Eine Hele-Shaw Zelle besteht aus zwei Glasplatten, welche in sehr geringem Abstand aneinandergehalten werden. Dadurch ist die Fluidodynamik, welche sich dort abspielt, quasi zweidimensional. Damit ist sowohl eine gute Beobachtung, als auch eine gute Beschreibung der auftretenden Phänomene möglich. Für

den Übergang zwischen diffusiver und konvektiver Phase wird erwartet, dass sich sogenannte Finger herausbilden, die sich in regelmäßigen Abständen zueinander befinden, wie beispielsweise *Fernandez et al.* [2002] beobachteten.

Diese Arbeit ist in folgende Teile gegliedert: Zunächst soll in Teil 2 eine theoretische Grundlage geschaffen werden und die gemachten Annahmen

motiviert werden. Anschließend erklären die Teile 3 „Experimenteller Aufbau“ und 4 „Bildanalyse“ die Methoden, mit denen Messdaten aufgenommen und ausgewertet wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Teil 5 „Ergebnisse“ präsentiert und diskutiert. Am Ende folgt in Teil 6 eine Zusammenfassung mit Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen

Von grundlegendem Interesse für das durchgeführte Experiment sind die Transportmechanismen Diffusion und Konvektion. Dazu wird zuerst ein kurzer Einblick in die Fluiddynamik gegeben, sowie die mathematische Beschreibung von porösen Medien angesehen. Anschließend werden Diffusion und Konvektion betrachtet, wie sie zusammen wirken und wie man über die Rayleighzahl abschätzen kann, welcher der beiden Prozesse in einem System überwiegt.

2.1 Fluiddynamik

Die Bewegung inkompressibler Fluide (d. h. für die Dichte gilt $\rho = \text{const}$) wird durch die *Navier-Stokes-Gleichung* beschrieben:

$$\rho \ddot{\vec{v}} = \rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g}. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet \vec{v} die Geschwindigkeit des betrachteten infinitesimalen Fluidpartikels, ∇p den Druckgradienten und $\mu \nabla^2 \vec{v}$ den Reibungsterm. $\rho \vec{g}$ steht für die Gravitationskraft [Roth, 2012].

Eine bessere Einschätzung der Einflüsse der einzelnen Terme wird über die dimensionslose Formulierung der *Navier-Stokes Gleichung* möglich. Dazu werden die Größen $t' = \frac{t}{\tau}$, $\vec{x}' = \frac{\vec{x}}{L}$ und $\vec{v}' = \frac{\vec{v}}{U}$, mit charakteristischer Zeitspanne τ , Länge L und Geschwindigkeit U des betrachteten Systems, definiert, mit den zugehörigen Differentialoperatoren $\partial_{t'} = \tau \partial_t$ und $\nabla' = L \nabla$.

Damit erhält man

$$\begin{aligned} \text{St} \partial_{t'} \vec{v}' + [\vec{v}' \cdot \nabla'] \vec{v}' \\ = -\nabla' p' + \frac{1}{Re} \nabla'^2 \vec{v}' + \frac{1}{Fr} \hat{g}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

mit $\hat{g} = \frac{\vec{g}}{g}$, $p' = \frac{p}{U^2 \rho}$ und den dimensionslosen Größen

$$\text{St} := \frac{L}{U\tau}, \quad \text{Fr} := \frac{U^2}{Lg} \quad \text{und} \quad \text{Re} := \frac{\rho UL}{\mu} \quad (2.3)$$

mit den Namen *Strouhal-*, *Froude-*, und *Reynoldszahl*.

Eine Abschätzung der auftretenden Geschwindigkeiten und damit der Reynoldszahl Re in Teil 3 zeigen, dass das durchgeführte Experiment im Stokes Regime stattfindet, was bedeutet, dass keine Turbulenzen auftreten. Damit ist der Trägheitsterm $[\vec{v} \cdot \nabla] \vec{v}$ vernachlässigbar [Roth, 2012]. Bei kleinskaligen Phänomenen, wie es bei diesem Experiment der Fall ist, ändern sich äußerer Einwirkungskräfte nur langsam im Vergleich zu internen Dynamik [Roth, 2012]. Daher gilt $\text{St} \ll 1$. Die *Stokes-Gleichung* in dimensionsloser Form wird wie folgt notiert:

$$\frac{1}{\text{Re}} \nabla'^2 \vec{v}' = \nabla' p' - \frac{1}{\text{Fr}} \hat{g}. \quad (2.4)$$

2.2 Poröse Medien

Es gibt diverse Formen poröser Medien. In dieser Arbeit bezeichnen sie poröse Medien im Bezug auf natürliche Böden. Solche Medien, beispielsweise Sand oder Ton, teilen den Raum, den sie füllen, in Matrix und Poren auf [Roth, 2012]. Matrix bezeichnet in diesem Fall die Bereiche, an dem sich das feste Medium befindet, zum Beispiel der eigentliche Sand. Die Poren bilden den Raum dazwischen. Als charakteristische Größen lassen sich die Poro-

sität ϕ und die Raumdichte ρ_{bulk} definieren:

$$\phi = \frac{V_{pore}}{V_{tot}}, \quad (2.5)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_{matrix}}{V_{tot}}. \quad (2.6)$$

V_{pore} bezeichnet den von Poren eingenommenen Anteil des betrachteten Gesamtvolumens V_{tot} , m_{matrix} die Masse der Matrix.

Möchte man die Bewegung der in Abschnitt 2.1 genannten Fluidpartikel in porösen Medien beschreiben, wird zusätzlich die Information benötigt, dass sich die Partikel nur durch die Poren bewegen können. $\theta = \frac{V_{water}}{V_{tot}}$ bezeichnet den Wassergehalt des porösen Mediums. Für $\theta = \phi$, also den Fall, dass der gesamte Porenraum mit Wasser gefüllt ist, genügt es, nur die Bewegung der Flüssigkeit durch die Poren zu beschreiben. Die Volumenflussdichte des Wassers durch die Poren wird durch $\vec{j}_w = \theta \cdot \vec{v}$ beschrieben. Mit der hydraulischen Leitfähigkeit K stellt *Darcy's Gesetz* eine Verbindung zwischen Volumenflussdichte des Wassers durch die Poren und treibenden Kräften her:

$$\vec{j}_w = -K [\Delta p - \rho \vec{g}]. \quad (2.7)$$

Es besagt, dass unter äußeren Einwirkungen und bei laminarem Strom in den Poren der Durchfluss von der hydraulischen Leitfähigkeit abhängt.

2.3 Transport von gelösten Stoffen

Der Stofftransport durch poröse Medien wird von mehreren Prozessen bestimmt, zum einen von der Wasserbewegung, zum anderen von Diffusion. Gelöste Stoffe können beispielsweise Gase wie CO₂ sein. In einem System, wo beide Transportprozesse auftreten können, ist eine Abschätzung, wann welcher Prozess überwiegt mit Hilfe der Rayleighzahl möglich.

2.3.1 Konvektion

Mit Konvektion wird der Transport von Masse eines gelösten Stoffes durch Bewegung eines

Fluids bezeichnet. Dominiert nur dieser Effekt, bewegen sich alle gelösten Stoffpartikel entlang der Strömungsrichtung des Wassers. Das Geschwindigkeitsfeld des Wassers wird mit $\vec{v}(\vec{x})$ bezeichnet, die Verteilung des gelösten Stoffes durch das Skalarfeld $C(\vec{x})$. Die Änderung der Konzentration des gelösten Stoffes durch die Bewegung des Fluids ist somit durch folgende Differentialgleichung gegeben:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{v} \vec{\nabla} C. \quad (2.8)$$

2.3.2 Diffusion

Diffusion wird ausgelöst durch die Brownsche Molekularbewegung der gelösten Teilchen. Durch die stetig zufällige Bewegung, die diese ausführen wandern sie ggf. vorhandene Konzentrationsgradienten herab. Durch Diffusion wird also der Konzentrationsgradient, auch ohne vorhandene Bewegung des Fluids, ausgeglichen. Die Flussdichte \vec{j}_C wird durch das *erste Ficksche Gesetz* beschrieben:

$$\vec{j}_C = D_m \vec{\nabla} C. \quad (2.9)$$

Durch den Diffusionskoeffizienten D_m wird hier die Flussdichte mit dem Konzentrationsgradient verbunden. Ebenfalls mit Hilfe des molekularen Diffusionskoeffizienten beschreibt das *zweite Ficksche Gesetz* die Konzentrationsänderung über die Zeit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \cdot \vec{\nabla}^2 C. \quad (2.10)$$

Das poröse Medium schränkt den Raum, in den die Tracerpartikel diffundieren können ein. *Millington und Quirk [1961]* definieren hierfür zwei effektive Diffusionskoeffizienten:

$$D_{eff,1}^{diff} = D_m \cdot \frac{\theta^{\frac{7}{3}}}{\phi^2}, \quad (2.11)$$

$$D_{eff,2}^{diff} = D_m \cdot \frac{\theta}{\phi^{\frac{3}{2}}}. \quad (2.12)$$

Da in allen Experimenten Sättigung vorliegt ($\theta = \phi$) fallen die obigen Gleichungen zusammen zu

$$D_{eff}^{diff} = D_m \cdot \phi^{\frac{1}{3}}. \quad (2.13)$$

2.3.3 Konvektions-Diffusionsgleichung

Kombiniert man Gleichungen 2.8 und 2.10, erhält man die *Konvektions-Diffusionsgleichung*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C + D_m \cdot \vec{\nabla}^2 C. \quad (2.14)$$

2.3.4 Rayleighzahl

Befindet sich über einer Schicht flüssigen Wassers eine Schicht gasförmiges CO₂, löst sich das Gas im Wasser. Es setzt direkt ein diffusiver Prozess ein, welcher das gelöste CO₂ von der Wasseroberfläche wegtransportiert. Mit der Zeit bildet sich so eine Schicht mit CO₂-haltigem Wasser, welche durch die Diffusion immer dicker wird. Da die obere Wasserschicht dichter ist als die darunterliegende, ist die Schichtung instabil, es kann passieren, dass konvektive Prozesse einsetzen, welche beispielsweise in Form von Fingern das CO₂-haltige Wasser entlang der Richtung der Gravitationskraft transportieren. Zur Abschätzung, ob bei einem solchen System konvektive Prozesse auftreten, eignet sich die Rayleighzahl Ra = $\frac{U \cdot e}{D}$. Hierbei stellt U · e eine Abschätzung des Anteils konvektiver Prozesse

in Form einer Auftriebsgeschwindigkeit U multipliziert mit der charakteristischen Länge e des Systems dar und D in Form des Diffusionskoeffizienten, eine Abschätzung des Anteils an diffusiven Prozessen. Die Auftriebsgeschwindigkeit U ist gegeben durch:

$$U = \frac{\Delta \rho g K}{\mu} \quad (2.15)$$

[Fernandez et al., 2002].

Als Parameter gehen der Dichteunterschied $\Delta \rho$ zwischen reinem Wasser und solchem, in dem sich CO₂ gelöst hat, die Erdbeschleunigung g, die charakteristische Länge e sowie die Viskosität μ und die hydraulische Konduktivität K ein.

Damit erhält man die dimensionslose Rayleighzahl:

$$Ra = K \frac{\Delta \rho g e^2}{D}. \quad (2.16)$$

Kennt man also die charakteristischen Größen des betrachteten Systems, kann man so abschätzen, wie sich das System verhalten wird. Laut Kneafsy und Pruess [2010] überwiegen konvektive Prozesse ab einer Rayleighzahl von Ra > 4π².

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Für die in Teil 1 beschriebene Fragestellung ist die Dynamik des betrachteten Systems interessant. Daher wird ein Licht-Transmissions-Experimentdurchgeführt. Hierzu wird eine Hele-Shaw Zelle vor einer homogenen Lichtquelle platziert. Das Licht, das die Zelle durchdringt, wird von einer Digitalkamera aufgezeichnet und für die spätere Auswertung gespeichert.

3.1 Material

3.1.1 Hele-Shaw Zelle

Grundsätzlich besteht die Hele-Shaw Zelle aus zwei Glasplatten, die in einem kleinen Abstand zueinander parallel angeordnet sind. Bei diesem Aufbau ist der Zwischenraum an drei der vier Seiten abgedichtet, sodass kein Wasser abfließen kann. Dies wird gewährleistet, indem die Glasplatten mit Hilfe von Keilen in einen Rahmen und gegen die Dichtungsgummis, welche auch als Abstandhalter dienen, gepresst werden. Die offene Seite der Zelle zeigt nach oben. Am unteren Ende der Zelle befindet sich eine Öffnung, über welche die Zelle kontrolliert mit Wasser oder einer gewünschten Lösung befüllt werden kann. Die Abmessungen der verwendeten Zellen sind in Tabelle 3.1 festgehalten.

Der Vorteil einer Hele-Shaw Zelle ist, dass man mit ihr Beobachtungen zweidimensionaler Natur machen kann. Die Hele-Shaw Zelle stellt aufgrund des geringen Abstands der Glasplatten einen Sonderfall eines porösen Mediums mit Porosität $\phi = 1$ dar. Sie verhält sich wie eine Pore, mit der charakteristischen Länge L in Größenordnung der Spaltbreite e . Entsprechend lässt sich auch eine hydraulische Leitfähigkeit $K = \frac{e^2}{12\mu}$ formulieren [Fernandez

et al., 2002].

3.1.2 Kamera

Die Messung wird mit Hilfe einer AVT Pike F-505B-Kamera durchgeführt. Diese wurde schon von Steffen Heberle [2010] zum Einsatz gebracht und ausführlich beschrieben.

Die Daten in Tabelle 3.2 sind aus dieser Arbeit sowie dem Internetauftritt des Herstellers [Allied-Vision, 2015] entnommen. Die Kamera kann über eine Firewire Schnittstelle gesteuert und ausgelesen werden. Auch das Auswählen des benötigten Filters kann mit Hilfe eines Filterrads vom Computer aus geschehen.

3.1.3 Lichtquelle

Zur Durchleuchtung der Zelle wird ein Array aus LEDs der Farben Rot, Grün und Blau verwendet. Eine davor gespannte Diffusorfolie sorgt für räumlich gleichmäßige Beleuchtung. Die Lichtquelle befindet sich zusätzlich in einem mit Aluminiumfolie ausgekleideten Kasten, in welchen auch Lüfter eingebaut sind. Per Computer lassen sich die LEDs zusammen mit der Lüftung ein und ausschalten. Auch hierzu finden sich wieder ausführliche Infor-

Zelle	Höhe	Breite	Spaltbreite
klein	250 mm	273 mm	2,1 mm
groß	500 mm	273 mm	2,1 mm

Tabelle 3.1: Dimensionierung der Hele-Shaw Zellen welche für Experimente genutzt werden können. Siehe auch Abbildung 3.2.

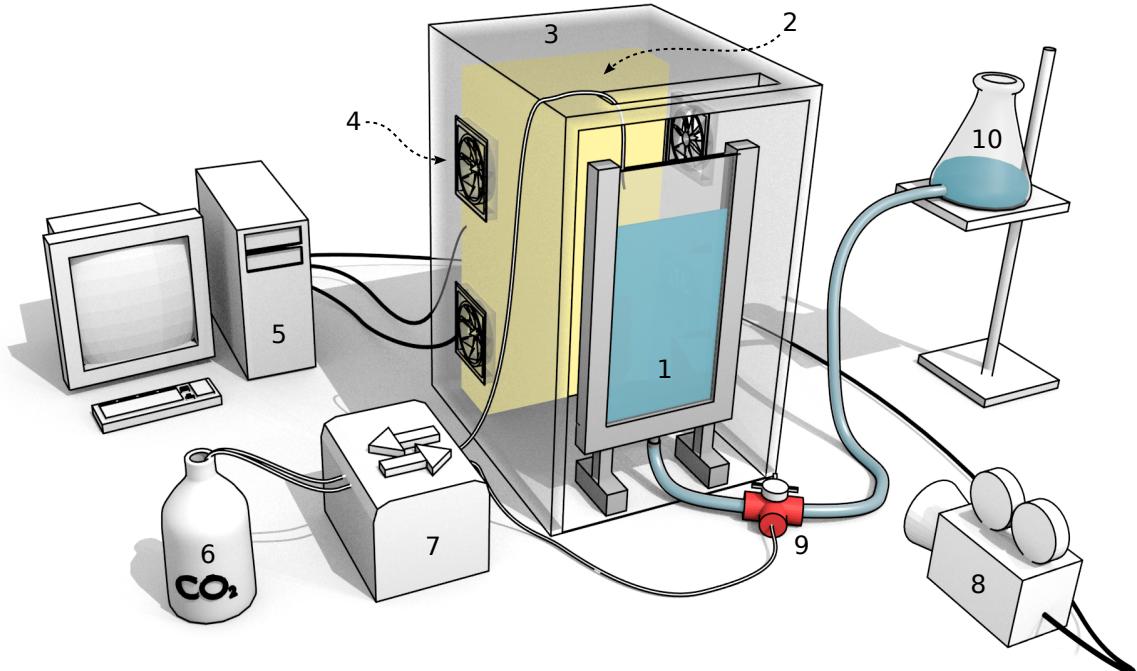


Abbildung 3.1: Grundsätzlicher Aufbau der beiden durchgeführten Experimente. Zu sehen sind: (1) Hele-Shaw Zelle , (2) Lichtquelle, (3) Kasten, (4) Lüfter, (5) Computer, (6) CO₂ - Behälter, (7) Pumpe, (8) Kamera, (9) 3-Wege-Ventil, (10) Reservoir zum Halten des Wasserspiegels bei langen Experimenten.

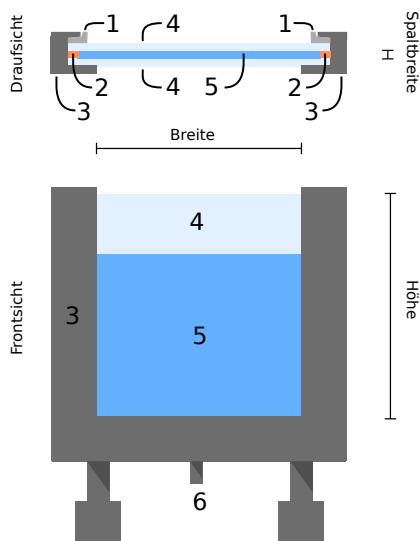


Abbildung 3.2: Abmessungen der Hele-Shaw Zelle . Ansicht von oben und von vorne. (1) Keil, (2) Dichtung und Abstandhalter, (3) Rahmen, (4) Glasplatte, (5) Füllung der Zelle, (6) Öffnung.

mationen bei *Jens Buchner* [2009] und *Steffen Heberle* [2010].

3.2 CO₂ - Experiment

Für das durchgeführte Experiment wurde die kleine Hele-Shaw Zelle mit einer Bromkresol Grün Lösung mit einer Konzentration von $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ befüllt. Bromkresol Grün ist eine Indikatorlösung, die von blau zu gelb umschlägt, wenn sich der pH-Wert in einem Bereich von 5,4 bis 3,9 ändert. Reines Wasser, das nur mit Luft in Kontakt ist, hat einen pH-Wert von 5,6, wohingegen Wasser, in dem sich CO₂ gelöst hat, einen pH-Wert von 3,9 annimmt. Die ursprünglich fast neutrale Lösung absorbiert stark im 630 nm-Bereich während nach dem pH-Wert-induzierten Farbumschlag das Maximum der Absorption bei 450 nm liegt. Dieses Verhalten wird in

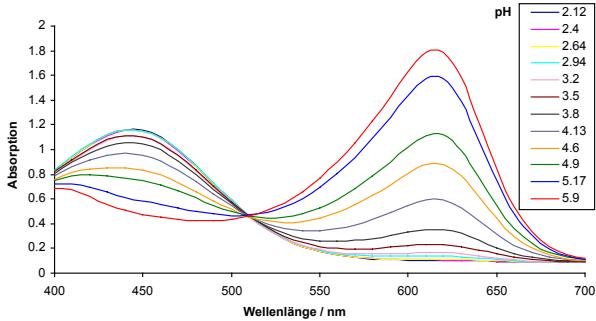


Abbildung 3.3: Absorbierende Eigenschaften von Bromkresol Grün. Man kann erkennen, wie für neutrale pH-Werte der Bereich um 630 nm sehr stark absorbiert, während er für niedrigere pH-Werte dort sehr viel weniger absorbiert. Dies begünstigt die Messung mit einem 630 nm-Filter. Grafik nach *Tong Lau et al. [2006]*

Abbildung 3.3 deutlich gemacht.

Diese Eigenschaft passt sehr gut zu den zur Verfügung stehenden Filtern und macht es möglich zu verfolgen, wo CO_2 in Wasser gelöst ist. Die Kamera filmt das Experiment mit einer Bildrate von ca. 1 Bild/min. Die Aufnahmen werden mit dem 630 nm-Filter, sowie bei verschlossenem Objektiv gemacht. Letztere Aufnahmen werden später zur Dunkelstromkorrektur verwendet. Nachdem die Kamera die ersten Bilder aufgenommen hat, wird von oben CO_2 in die Zelle geleitet. Auch hier geschieht dies mit Hilfe von Trockeneis, dieses Mal allerdings wird das freigesetzte Gas bei niedriger Rate gepumpt. Damit sich in dem Behältnis für

das Gas wirklich nur CO_2 befindet, ist dieses nach oben hin geöffnet, sodass die leichtere Luft verdrängt wird. Zwischen Lösung und oberer Kante der Glasplatten wurde ausreichend Platz gelassen, sodass sich eine breitere CO_2 -Schicht bilden kann.

Mit den Gleichungen 2.3 und 2.15 kann abgeschätzt werden, ob das Experiment im Stokes Regime durchgeführt wird. Als Parameter werden

$$\rho = \rho_{\text{Wasser}} = 1 \text{ g cm}^{-3},$$

$$\Delta\rho = |\rho_{\text{Wasser}} - \rho_{\text{CO}_2,aq}| = 0,0017 \text{ g cm}^{-3}$$

[Garcia, 2001],

$$g = 9,81 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1},$$

$$L = e = 2,1 \text{ mm},$$

$$\mu = \mu_{\text{Wasser}} = 8,900 \cdot 10^{-4} \text{ Pas},$$

$$D_{\text{CO}_2,aq} = 1,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} [\text{Frank et al., 1996}]$$

gewählt. Damit erhält man

$$\text{Re} = 0,096 < 1, \quad (3.1)$$

was sehr viel kleiner ist als die kritische Reynolds-Zahl $\text{Re}_{crit} = 2288$ [Hanks, 1963], ab der das System turbulent werden kann. Es liegt bei dem Experiment, wie es hier durchgeführt wird Stokes-Fluss vor.

Eine Abschätzung der Rayleighzahl mit Gleichung 2.16 zeigt, dass Fingerbildung zu erwarten ist:

$$\text{Ra} = 7341 \gg 4\pi^2. \quad (3.2)$$

3.3 CO_2 - Experiment mit porösem Medium

Für diesen Versuch wird ein Aufbau ähnlich wie bei *Lisa Feustel [2014]* verwendet, der aus einem porösen Medium mit räumlich stark heterogenen Eigenschaften besteht. Hierbei ist die große Hele-Shaw Zelle mit Glaskügelchen verschiedener Größen gefüllt. Dabei entstehen Regionen, die sich jeweils über einen Teil der Zellbreite erstrecken, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist. Die Größen der verwendeten Kugeln (*SiLi-Beads*) der Firma *Sigmund-Lindner GmbH* sind in Tabelle 3.3 notiert.

Die Zelle wird von unten mit der Bromkresol Grün Lösung gefüllt. Dies geschieht möglichst langsam, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Zusätzlich

Komponente	Eigenschaft
Kamera	AVT Pike F-505B
Sensortyp	CCD
Farbtiefe	14 bit, monochrom
Auflösung	2452 \times 2054 Pixel
Schnittstelle	IEEE1394-B
Objektiv	Fujinon HF50SA-1
Brennweite	50 mm
Filter	632 nm, FWHM: 11 nm

Tabelle 3.2: Herstellerangaben zur verwendeten Kamera, sowie des Objektivs und der Filter.

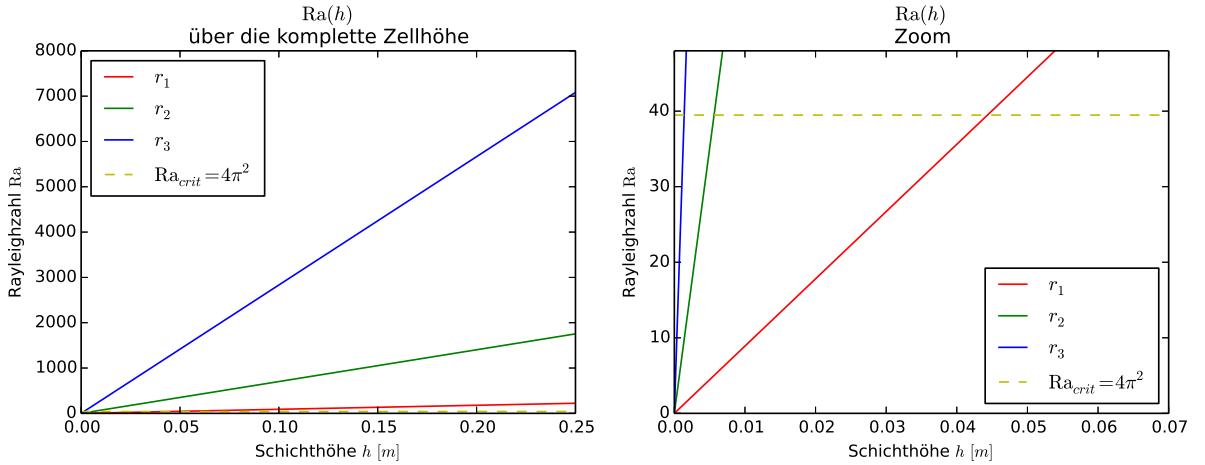


Abbildung 3.4: Abschätzung, ob sich mit dem CO₂ Experiment mit porösem Medium theoretisch konvektive Prozesse, wie Fingerbildung, beobachten lassen. Dies ist für $Ra > 4\pi^2$ möglich. Ist die Höhe h der diffusiv gebildete Schicht aus gelöstem CO₂ groß genug, ist dieses Kriterium erfüllt. Für D wurde D_{eff} nach Gleichung 2.13 gewählt. Die Indizes an den Porenradien beziehen sich auf die Kugelgrößen in Tabelle 3.3

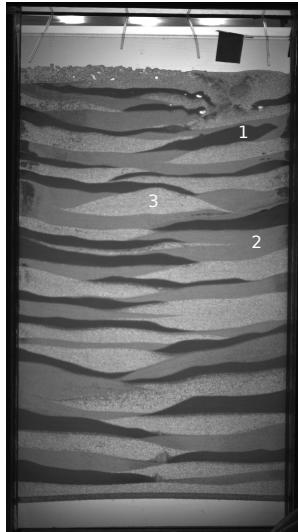


Abbildung 3.5: Die heterogene Struktur des aufgeschütteten porösen Mediums. Die verschiedenen Bereiche unterschiedlicher Kugelgröße lassen sich mit Hilfe von Tabelle 3.3 zuordnen. Diese Aufnahme wurde mit einem vorgeschalteten 630 nm-Filter gemacht.

zu den in Tabelle 3.3 beschriebenen Kugelchen wur-

den in einem weiteren Test Borosilikatkugeln mit Bromkresol Grün zusammengebracht. Das verwendete Borosilikat-Glas ist chemisch beständiger gegenüber Wasser als die für das Verdunstungsexperiment verwendeten Kugeln [Lindner, 2015]. Die Eigenschaften der Kugeln sind in Tabelle 3.4 festgehalten.

Um abzuschätzen, ob auch bei diesem Experiment Fingerbildung zu beobachten sein sollte, wird wieder die Rayleighzahl berechnet. Als hydraulische Leitfähigkeit wird $K = \frac{r_{pore}^2}{8\mu}$ gewählt. Dies leitet sich aus dem Gesetz von *Hagen-Poiseuille* her, angewandt auf eine Röhre mit Radius r_{pore} . Für die Durchflussmenge j in dieser Röhre gilt $j =$

	Durchmesser [mm]	Stdabw. d. Ø [mm]	Raumgewicht [kg dm ⁻³]
(1)	0,07 - 0,11	0,06	1,37
(2)	0,2 - 0,3	0,03	1,44
(3)	0,4 - 0,6	0,21	1,47

Tabelle 3.3: Daten der verwendeten *SiLi-Beads*. Die Materialdichte der Kugeln beträgt 2,50 kg dm⁻³. Entnommen aus Feustel [2014].

	Durchmesser [mm]	Stdabw. d. Ø [mm]	Raumgewicht [kg dm ⁻³]
(4)	1,0	0,3	1,10

Tabelle 3.4: Daten der verwendeten *SiLi-Beads Typ P*. Die Materialdichte der Kugeln beträgt 2,23 kg dm⁻³. Entnommen aus *Lindner* [2015].

$-\frac{r_{pore}^2}{8\mu}\nabla p$. Zusammen mit *Darcy's Gesetz* erhält man daraus K . Der Porenradius r_{pore} kann unter der Annahme, dass die Kugeln perfekt aufeinander geschichtet sind, abgeschätzt werden. In diesem Fall gilt $\phi = 0,35$ [*Song et al.*, 2008], woraus

man, über den Kugelradius \bar{r} , $r_{pore} \approx 0,11 \cdot \bar{r}$ erhält [Roth, 2012]. Zusätzlich geht die Höhe der Schicht, die durch Diffusion von CO₂ im Wasser entsteht, mit dem Parameter h in die Gleichung ein:

$$\text{Ra}_{pore} = \frac{r_{pore}^2 gh \Delta \rho}{8\mu D}. \quad (3.3)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4 festgehalten. Man kann erkennen, dass bereits ab relativ dünnen Schichten die kritische Rayleighzahl von $4\pi^2$ überschritten wird. Diese Darstellung lässt allerdings keine zeitliche Einschätzung zu. Der Zeitpunkt, wann $\text{Ra} = 4\pi^2$ erreicht wird hängt vom Diffusionskoeffizienten D ab.

Kapitel 4

Methoden

Alle durchgeführten Experimente wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, mit Hilfe einer Kamera aufgezeichnet. Die Auswertung beruht daher in einem ersten Schritt darauf, die gewünschten Informationen aus den Bildern zu gewinnen. In dem durchgeführten Experiment entspricht dies der Verfolgung eines Tracers, welcher andere Absorptions-eigenschaften hat als seine Umgebung. In einem nächsten Schritt werden die so gewonnenen Daten weiter ausgewertet, um Informationen über das Verhalten der beobachteten Phänomene zu erhalten.

Im Folgenden werden häufig die Begriffe „Helligkeit“, „Grauwert“ und „Intensität“ synonym verwendet. Sie bezeichnen alle dieselbe Information: Den Wert eines Pixels, beziehungsweise die Werte eines Pixelarrays.

4.1 Bildanalyse

Die vorgenommenen Bildanalysen wurden mit Hilfe von *Python* (Version 2.7) durchgeführt. Ein Bild, welches mittels Python eingelesen wird, besteht aus drei 8 bit Kanälen. Da die Kamera ein monochromes Bild aufgezeichnet hat, ist aber davon auszugehen, dass das eigentlich einkanalige Bild künstlich auf drei Kanäle umgerechnet wurde. Der Einfachheit halber wird über die Kanäle gemittelt und man erhält ein Array aus Grauwerten mit dem weiter gerechnet wird.

Zur Bestimmung der Position eines Tracers stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Unter der Annahme, dass die aufgezeichneten Bilder **B** zu allen Zeiten in allen Bereichen gleich belichtet sind, kann man ein Referenzbild **R** vom Rest der Bilder abziehen. Als Referenz wird das erste Bild

der Messung bei noch unverändertem Ausgangszustand gewählt. Als Ergebnis erhält man Matrizen **C**, welche in unveränderten Bereichen den Wert Null annehmen, ansonsten aber ungleich null sind:

$$\mathbf{C} = \mathbf{B} - \mathbf{R}. \quad (4.1)$$

Führt man nur diese Korrektur durch stellt man fest, dass die aufgezeichneten Bilder in ihrer Helligkeit schwanken, ein Vergleich also nicht möglich ist. Bilder die früher aufgezeichnet wurden sind heller als solche, die später gemacht wurden. Um diesem Effekt entgegenzuwirken wird ein Algorithmus implementiert, der einen Bildbereich analysiert, dessen Helligkeit während der gesamten Messung konstant bleiben soll, wie zum Beispiel die Hintergrundbeleuchtung. Es ist darauf zu achten, dass dieser Bereich nicht über- oder unterbelichtet ist, sonst kann nicht sichergestellt werden, dass der errechnete Korrekturfaktor für das gesamte Bild gültig ist.

Sei **B** ein beliebiges Bild der Messreihe und **R** das Referenzbild. Dann sind $M(\mathbf{B})$ und $M(\mathbf{R})$ die Arrays aus N Pixeln, die den Bildbereich mit konstant zu haltender Intensität beschreiben. Aus allen Elementen wird der jeweilige Mittelwert dieser beiden Matrizen errechnet:

$$\mu_{\mathbf{B}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M(\mathbf{B})_i, \quad (4.2)$$

$$\mu_{\mathbf{R}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M(\mathbf{R})_i. \quad (4.3)$$

Aus diesen Werten lässt sich nun ein Faktor $f_{\mathbf{B}}$ zur Korrektur des Bildes errechnen, da gilt:

$$\mu_{\mathbf{R}} = f_{\mathbf{B}} \cdot \mu_{\mathbf{B}}. \quad (4.4)$$

Damit lassen sich alle Grauwerte des Bildes auf den passenden Wert korrigieren ($\mathbf{B}_{neu} = f_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{B}$) und man erhält einen neuen Wert für die Differenzmatrix:

$$\mathbf{C} = f_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{B} - \mathbf{R}. \quad (4.5)$$

Neben der schwankenden Helligkeit fällt auf, dass die LED-Beleuchtung zu einer Vignettierung der Aufnahme führt, da die Beleuchtung in der Mitte heller als an den Rändern ist. Ein einfaches Subtrahieren der Bilder führt also zu einer Unterschätzung der absoluten Grauwerte im Außenbereich, beziehungsweise zu einer Überschätzung im Innenbereich des Bildes. Unter der Annahme, dass diese Vignettierung über den Zeitraum der Messung konstant bleibt, wird anstelle der Subtraktion eine Division durchgeführt, d. h. jedes Pixel \mathbf{b}_{nm} des untersuchten Bildes wird durch das Pixel \mathbf{r}_{nm} des Referenzbildes an der selben Stelle geteilt, wobei gilt $\mathbf{B} = \mathbf{b}_{nm}$ und $\mathbf{R} = \mathbf{r}_{nm}$. Zusammen mit der Korrektur der Helligkeit (Gleichung 4.4) erhält man folgende Bildungsvorschrift für die Quotientenbilder:

$$\mathbf{C} = \mathbf{c}_{nm} = \frac{f_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{b}_{nm}}{\mathbf{r}_{nm}}. \quad (4.6)$$

Die Werte von Bild \mathbf{C} nehmen den Wert 1 überall dort an, wo Referenz- und betrachtetes Bild gleich sind. Der Tracer befindet sich also dort, wo gilt $\mathbf{c}_{nm} \neq 1$.

Zur leichteren Interpretation werden die Werte vor der graphischen Visualisierung auf einen Wertebereich von 0 bis 100 normiert.

4.2 Detektion und Verfolgung des Tracers im Fall von Fingerbildung

Während des CO₂-Experiments wird beobachtet, dass sich herabsinkende Finger der Wasser-CO₂-Lösung bilden. Deren Position und Länge im zeitlichen Verlauf, sind Größen, die dabei helfen können, das System zu beschreiben und zu verstehen.

Wird im folgenden von „Bild“ gesprochen, so ist vom Quotientenbild nach Gleichung 4.6 die Rede. Mit anderen Worten bezeichnet „Bild“ die räumlich aufgelöste Tracerkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt der Messung.

4.2.1 Detektion

Zunächst wird ein Bereich des zu untersuchenden Bildes festgelegt, in dem sich nur Indikatorflüssigkeit befindet. Nach Möglichkeit schließt die obere Kante dieses Bildbereiches genau mit der Wasserkante ab. Ein Herausragen über die Wasserkante wird vermieden, da die Hintergrundbeleuchtung für sehr hohe Intensitäten sorgt. Da auch die Finger für höhere Intensitäten sorgen (siehe Teil 3.2) würde sonst die Messung systematisch beeinflusst. Der Bereich bleibt für alle Bilder gleich.

Aus dem so erhaltenen Array $\mathbf{C} = \mathbf{c}_{nm}$ ($n \in 1, \dots, N$ und $m \in 1, \dots, M$) wird von jeder Säule der Mittelwert berechnet. Man erhält ein Array der mittleren, vertikalen Intensitäten $\mathbf{I} = \mathbf{i}_n$:

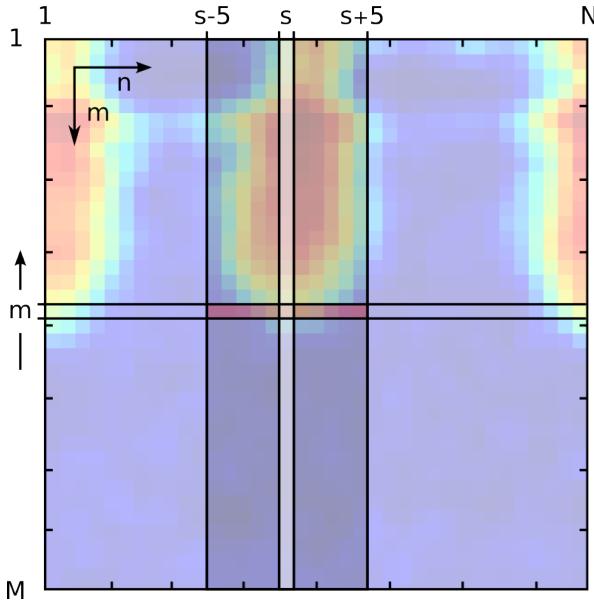
$$\mathbf{i}_n = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathbf{c}_{ni}. \quad (4.7)$$

Für jedes Bild, also jeden Zeitschritt erhält man so ein charakteristisches Signal. Unter der Annahme, dass die Finger sich gerade nach unten bewegen, befindet sich ein Finger an jedem lokalen Maximum von \mathbf{I} . Über die Richtigkeit dieser Annahme wird in Abschnitt 5.1.2 dieser Arbeit diskutiert.

Da das Signal verrauscht ist, wird eine diskrete Fouriertransformation durchgeführt, um das Wellenzahlenspektrum zu erhalten. So kann analysiert werden, in welchen Abständen Finger vorwiegend auftreten. Bereinigt man dieses Spektrum von den Werten, die dem Rauschen zugeordnet werden und führt eine Rücktransformation in den Ortsraum durch, kann man genau sehen, wo sich die Intensitätsmaxima befinden. Wiederholt man dieses Verfahren zu jedem Zeitschritt, erhält man eine zeitaufgelöste Vorstellung davon, wo sich die Finger im Verlauf des Experiments befinden.

4.2.2 Länge

Mit dem Wissen, wo sich die Finger befinden, lässt sich auch deren Länge errechnen. Dazu wird an jeder Stelle s im Array \mathbf{C} aus Teil 4.2.1, an der sich ein Finger befindet, die Pixelsäule \mathbf{c}_{sm} von unten nach oben abgewandert ($m \in M, \dots, 1$), bis ein Schwellenwert c_{crit} überschritten ist, der festlegt, ab welchem Grauwert von einem Finger die Rede ist. Um diesen Wert nicht durch Rauschen zu früh



zu detektieren, wird über eine Reihe von 5 Pixeln links und rechts von \mathbf{c}_{sm} gemittelt. Der so erhaltene Wert für $m(c_{crit})$ gibt die Länge l des Fingers in Pixeln an.

$$\begin{aligned}
 m &\in (M, \dots, 1) , \\
 \bar{\mathbf{c}}_{sm} &= \frac{1}{11} \sum_{i=s-5}^{s+5} \mathbf{c}_{im} , \\
 l(m) &= \begin{cases} l(m-1) & , \text{ falls } \bar{\mathbf{c}}_{sm} < c_{crit} \\ m & , \text{ falls } \bar{\mathbf{c}}_{sm} = c_{crit} \\ 0 & , \text{ falls } m = 0 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Dieser Vorgang wird in Abbildung 4.1 veranschaulicht.

Abbildung 4.1: Graphische Visualisierung der Arrayoperationen, welche zur Detektion und Längenbestimmung der Finger vorgenommen werden. Die Auflösung des Bildes im Hintergrund wurde künstlich heruntergesetzt um Pixel zu veranschaulichen.

Kapitel 5

Ergebnisse

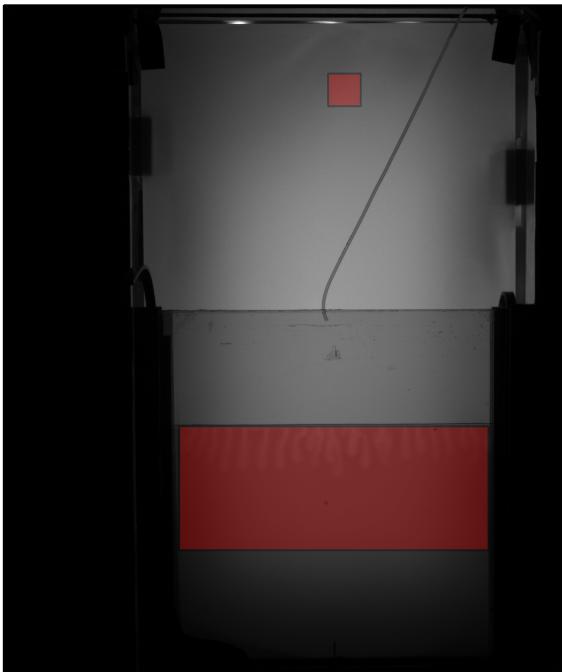


Abbildung 5.1: Foto des Aufbaus. Die Bereiche zur Stabilisierung der Helligkeit (oben mitte) und zur Auswertung (unten) markiert sind mit roten Rechtecken markiert. Außerdem ist von oben rechts kommend der Schlauch zu erkennen, durch welchen das CO_2 zugeführt wird.

5.1 CO_2 -Experiment

Wie in Teil 3 beschrieben wurde das CO_2 -Experiment mit der kleinen Hele-Shaw Zelle durchgeführt. Ein Foto des Aufbaus ist in Abbildung 5.1

zu sehen. Dort sind auch der Bereich zur Stabilisierung der Helligkeit, sowie der für die Messungen zu analysierende Bereich eingezeichnet.

Zunächst werden die gemachten Beobachtungen geschildert, anschließend werden sie interpretiert und diskutiert.

5.1.1 Beobachtungen

In den Abbildungen 5.2 bis 5.5 und 5.8 bis 5.13 sind die Ergebnisse des CO_2 -Experiments festgehalten. Die Gesamtdauer des Experiments beläuft sich auf 5 h 6 min. Der für diese Arbeit interessante Übergang zur Fingerbildung findet nach etwa 9 min statt. Nach ca. 1,5 h dominieren zunehmend Vortizitäten, welche die ganze Zelle erfassen, das Verhalten. Daher versagen spätestens hier alle in Teil 4 beschriebenen Methoden. Die Vortizitäten auf Zellskala sorgen für Durchmischung. Durch sie können die Finger nicht mehr gerade nach unten sinken, sondern beginnen zur Seite zu driften.

Die erwartete Fingerbildung, deren zeitlicher Verlauf in den Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.11 zu sehen ist, kann beobachtet werden.

Zur Fingerdetektion wurde, wie in Teil 4.2.1 beschrieben, eine Fourieranalyse der mittleren Fingerintensitäten durchgeführt. Die resultierende Fournierspektrum $k(t)$ ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Hier kann man erkennen, dass über den ersten Zeitbereich des Experiments zwischen 9 und 60 min ein Abstand von 1,52 cm (entspricht $k \approx 0,66 \text{ cm}^{-1}$) zwischen den Fingern dominiert und im zeitlichen Verlauf stabil bleibt.

Die mit Hilfe der Fourieranalyse bereinigten mittleren Fingerintensitäten sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Ihr zeitlicher Verlauf ist farblich kodiert (0 min: hellblau bis 38 min: pink). Das in Ab-

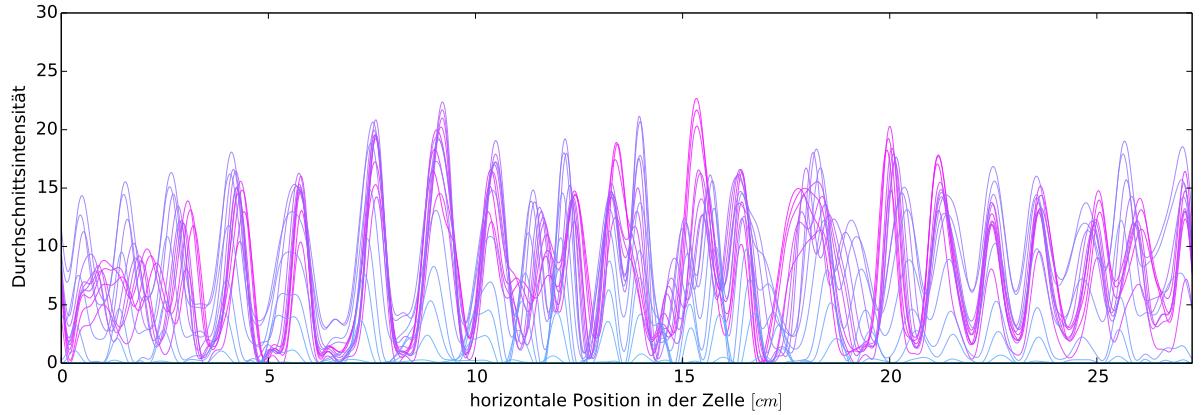


Abbildung 5.2: Die mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation vom Rauschen bereinigten mittleren Intensitäten der Finger im Ortsraum. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 38 min (pink).

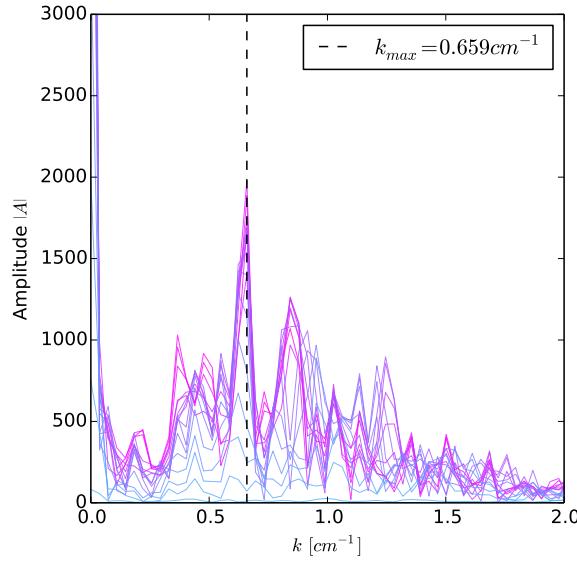


Abbildung 5.3: Mit Hilfe der diskreten Fourieranalyse bestimmtes Spektrum der Wellenzahlen. Man kann gut erkennen, dass $k \approx 0,66 \text{ cm}^{-1}$ die dominierende Wellenzahl ist. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 38 min (pink).

Abbildung 5.3 gezeigte Fourierspektrum ist mit Rauschen behaftet. Mittels einer Abschätzung wird die-

ses entfernt. Dazu werden alle Signale mit einer Wellenzahl $k > 2$ als Rauschen eingestuft und aus dem Spektrum entfernt. Das bereinigte Spektrum der mittleren Fingerintensitäten im Ortsraum ist in Abbildung 5.2 zu sehen. Hier kann man gut das Wachstum der Finger (steigende Amplitude), sowie die Bewegung der Finger, erkennen.

Abbildung 5.4 zeigt die mittlere Länge der Finger im Verlauf der Messung. Für diese Betrachtung wurde der untersuchte Bereich der Hele-Shaw Zelle in 9 gleich große Teile aufgeteilt. In diesen Bereichen wurde über die Längen der Finger gemittelt, um zu sehen, ob das Wachstum in verschiedenen Bereichen der Zelle unterschiedlich ist. Hier zeigt sich, was auch in Abbildung 5.8 zu erkennen ist: die Länge der Finger ist in allen Bereichen ähnlich proportional zur Zeit.

Für genauere Betrachtung des Übergangs vom diffusiven zum konvektiven Vermischungsprozess von Wasser und CO₂ sind in Abbildung 5.11 und 5.12 die ersten 16 min, beziehungsweise 52 min des Experiments gezeigt. Hierfür wurden die originalen Aufnahmen verwendet, da hier der Effekt deutlicher zu sehen ist.

Man kann erkennen, dass im Verlauf des Experiments, von 5 min zu 9 min der Übergang stattfindet. Anschließend bilden sich Finger aus. Direkt zu Beginn der Fingerbildung ist das Absaugen der diffusiven Schicht, sowie kürzerer Finger, zu erkennen. Dies wird in Abbildung 5.12 (9 bis

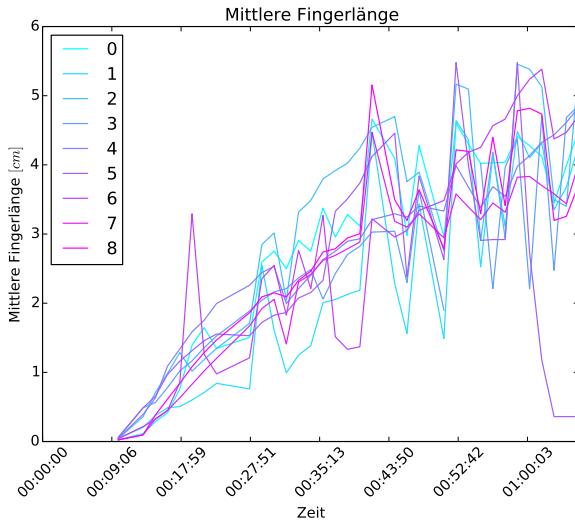


Abbildung 5.4: Mittlere Länge der detektierten Finger im Verlauf des Experiments. Das Rauschen tritt auf, da die Methode zur Helligkeitsstabilisierung nicht einwandfrei funktioniert. Siehe dazu auch Abbildung 5.10. Im Zeitraum zwischen 6 min und 36 min liefert sie zuverlässige Ergebnisse.

26 min) besonders deutlich. In diesem Zeitraum ist es möglich zu beobachten, wie rechts und links von dem am größten hervorragenden Finger die diffusiven Schicht kleiner wird, bis fast wieder reines Wasser an der Wasseroberfläche ist. Die interessanten Bereiche sind in einem Zeitschritt mit roten Kreisen amrkiert. Nach 24 min ist die obere CO₂ Schicht wieder so dick wie nach 9 min. Nach 39 min sorgen Vortizitäten dafür, dass die Schicht wieder dünner und vom Finger abgeführt wird.

Letztendlich verschmelzen nach einer Stunde immer mehr Finger miteinander (siehe z. B. Abbildung 5.13). Diese wandern entlang der Wasseroberfläche. Nach etwa 5 h ist die Zelle gut, wenn auch noch nicht komplett, durchmischt.

5.1.2 Diskussion

Ein Vergleich der oben gezeigten Ergebnisse mit denen aus anderen Arbeiten zeigen gute Übereinstimmungen. *Kneafsy und Pruess* [2010] beschreiben in ihrer Arbeit sehr ähnliche Phänomene beim Lösen von CO₂ in Wasser in einer Hele-Shaw Zelle , so wie sie auch hier zu

beobachten sind. Auch dort wird der festgestellt, dass die diffusive Schicht, welche sich zunächst ausbildet, mit Entstehen der Finger dünner wird.

Grund für dieses Verhalten ist die Konvektion des CO₂ - haltigen Wassers bedingt durch die Gravitation (siehe Abbildung 5.5).

Was beobachtet werden kann sind zwei Prozesse, die einander beeinflussen:

- Mittels Diffusion wird das gelöste CO₂ langsam in tiefere Wasserschichten gebracht.
- Sobald die dadurch ausgebildete Schicht instabil wird, brechen Finger hervor. Es beginnt ein konvektiver Prozess, der das gelöste CO₂ schneller in noch tieferes Wasser befördert.
- Dadurch wiederum gelangt reines Wasser an die Oberfläche, was wiederum die Lösung von CO₂ im Wasser begünstigt.
- Neues CO₂ wird im Wasser gelöst und über die Konvektionskanäle, also die Finger, abtransportiert.

Abbildung 5.5 veranschaulicht das Beschriebene. Die stabilen Abstände zwischen den Fingern in den ersten 60 min lassen sich durch die konvektiven Prozesse zu Beginn erklären. Diese wirken stabilisierend auf die Finger, solange keine Vortizitäten auf Zellskala auftreten. Intuitiv macht es Sinn, dass die Abstände der Finger in Größenordnung ihrer Breite sein sollte, da das durch die Finger verdrängte Volumen dem nach oben gedrängten entsprechen muss. Dieses Verhalten wird beobachtet. Ähnliche Beobachtungen zur Stabilisierung der Fingersabstände werden von *Fernandez et al.* [2002] gemacht. Auch dort dominiert ein bestimmter Abstand zu Beginn der Fingerbildung.

Das Verhalten der Finger, das nach spätestens 60 min zu beobachten ist, lässt sich ähnlich erklären. Da die Zelle endlich tief ist, entstehen durch die Abwärtsbewegung des gelösten CO₂ Vortizitäten in Größenordnung der Zellentiefe. Diese führt dazu, dass die Finger nach außen driften und die Zelle nach und nach durchmischt wird.

Damit lässt sich das Experiment insgesamt in drei Phasen gliedern:

- Diffusion (0 min bis 9 min)
- stabile Fingerbildung (9 min bis 60 min)

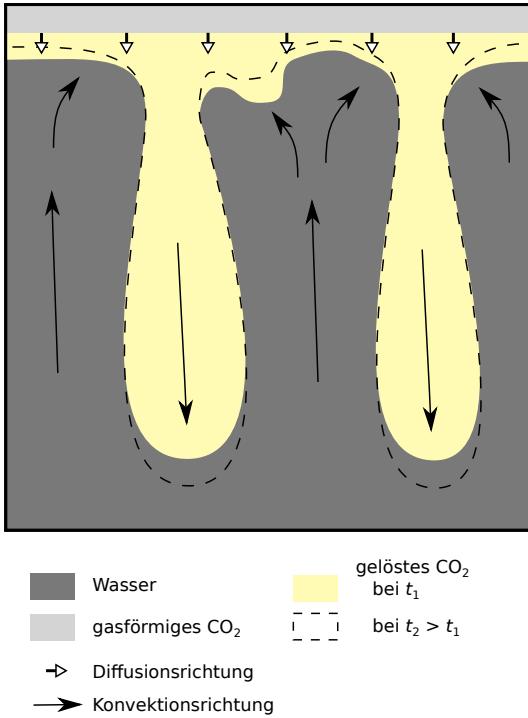


Abbildung 5.5: Interpretation der auftretenden Phänomene, verursacht durch Konvektion und Diffusion. Durch das Absinken der Finger wird Wasser mit gelöstem CO_2 aus der diffusiven Schicht, direkt unter der Wasseroberfläche, abtransportiert und klares Wasser nach oben gedrückt. Dadurch kann sich wiederum mehr CO_2 im Wasser lösen.

- Vortizitäten auf Zellebene (60 min bis Ende)

Bei der Auswertung dieser Messung gibt es mehrere bekannte Fehlerquellen, die an dieser Stelle Erwähnung finden sollen. Zum einen sind die Aufnahmen aufgrund der niedrigen Belichtungszeit verrauscht, was die Fingerdetektion und -längenmessung trotz Stabilisierung der Bildhelligkeit fehleranfällig macht.

Ein weitaus größeres Problem ist das Schwanken der Belichtung der Kamera. Leider konnte nicht herausgefunden werden, woher dieser Effekt kommt. Was man feststellen kann ist, dass die Kamera im Laufe der Zeit immer dunklere Bilder macht. Dieser Effekt sollte, durch die in Teil 4.1 beschriebene Methode zur Korrektur der Helligkeitsschwankungen ausgeglichen werden. Leider konnte die angewandte Methode allerdings nicht die gewünschten Ergebnisse liefern. Die Helligkeit der Bilder schwankt trotz allem im analysierten Bereich, wenn auch weniger stark. Dennoch führt dies dazu, dass, wie man in Abbildung 5.8 sehen kann, die Intensitäten der Finger schwanken und schwächer werden. Auch das führt zu fehlerhaften Längenbestimmungen der Finger, da der Grenzwert (siehe Teil 4.2.2) zu spät erreicht wird.

Diese Fehlerquellen wirken sich aber nicht negativ auf die Bestimmung der Fingerabstände über die Fourieranalyse aus, da die mittleren Intensitäten, trotzdem das charakteristische Wellenmuster (siehe Abbildung 5.2) aufweisen. Die Werte, welche aus diesen Messungen gewonnen wurden sind somit aussagekräftig.

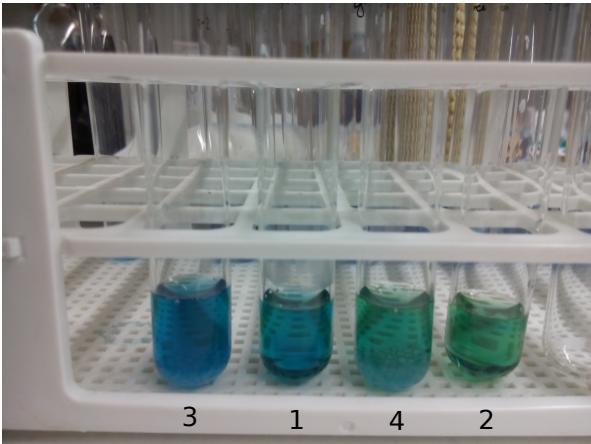


Abbildung 5.7: Farbumschläge des Bromkresol Grün. Bromkresol Grün (1) in neutraler Form, d.h. im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, (2) in Kombination mit gelöstem CO_2 , (3) mit den Glaskügelchen aus Borosilikat-Glas, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO_2 .

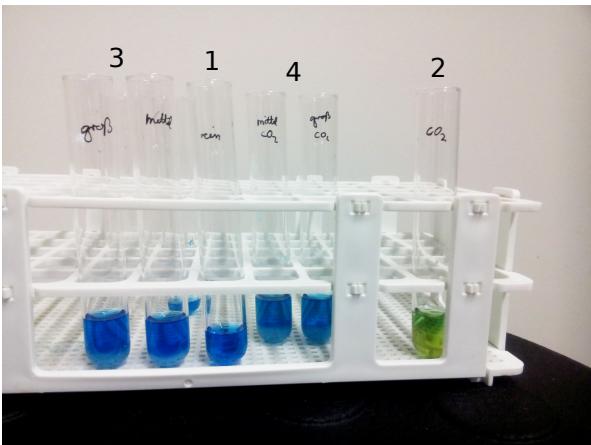


Abbildung 5.6: Farbumschläge des Bromkresol Grün in Verbindung mit verschiedenen Substanzen. Bromkresol Grün (1) in neutraler Form, d.h. im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, (2) in Kombination mit CO_2 , (3) mit den Glaskügelchen verschiedener Größen, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO_2 .

5.2 CO_2 -Experiment mit porösem Medium

Der Versuch das CO_2 -Experiment in einer mit einem porösen Medium gefüllten Hele-Shaw Zelle durchzuführen ist aufgrund der hierfür verwendeten Glaskugeln gescheitert. Wasser wird durch einen von Glas induzierten Ionenaustausch basisch. Die leicht löslichen Elemente an der Oberfläche des Glases werden vom Wasser herausgelöst und durch die im Wasser vorhandenen H^+ -Ionen ersetzt. Dadurch wird das Wasser basisch, da die OH^- -Konzentration steigt [Vogel, 1992].

Aufgrund der großen Oberfläche, die die Glaskügelchen durch ihre geringe Größe insgesamt haben, ist dieser Effekt nicht zu vernachlässigen. Dieser sorgt dafür, dass der benutzte Indikator nur den basischen Farbton annimmt. Das Lösen von CO_2 im Wasser kann diesen Effekt offensichtlich nicht überwiegen.

Zur Verdeutlichung der beschriebenen Phänomene siehe Abbildung 5.6. Man kann erkennen, dass der Indikator einwandfrei das gelöste CO_2 anzeigt, solange keine Kugelchen mit im Behälter sind. In diesem Fall bleibt der Indikator blau, auch wenn CO_2 im Wasser gelöst ist.

Ein angedachter Lösungsansatz mit Glaskugeln, welche dem Wasser gegenüber beständiger sind, konnte aus Zeitgründen nicht umgesetzt werden. Wie man in Abbildung 5.7 sehen kann ergab ein Test der Kugeln aus Borosilikatglas aber vielversprechende Ergebnisse, da der durch das CO_2 hervorgerufene Farbumschlag auch mit Kugeln in der Indikatorlösung beobachtet werden konnte.

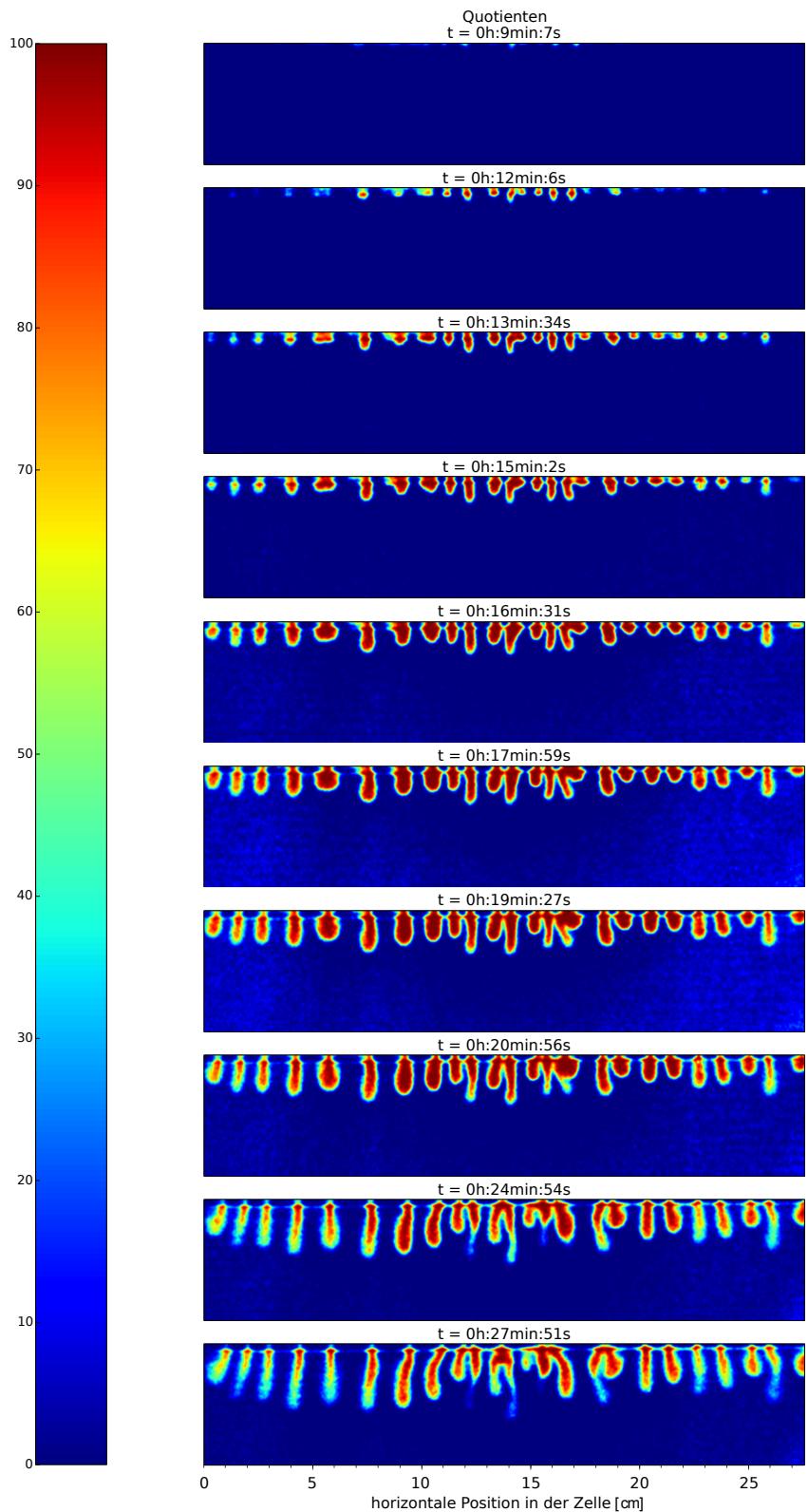


Abbildung 5.8: Bild (1/2): Fingerbildung im CO_2 -Experiment. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund. Maximale Absorption bekommt den Wert 100 (rot) zugewiesen, minimale 0 (blau).

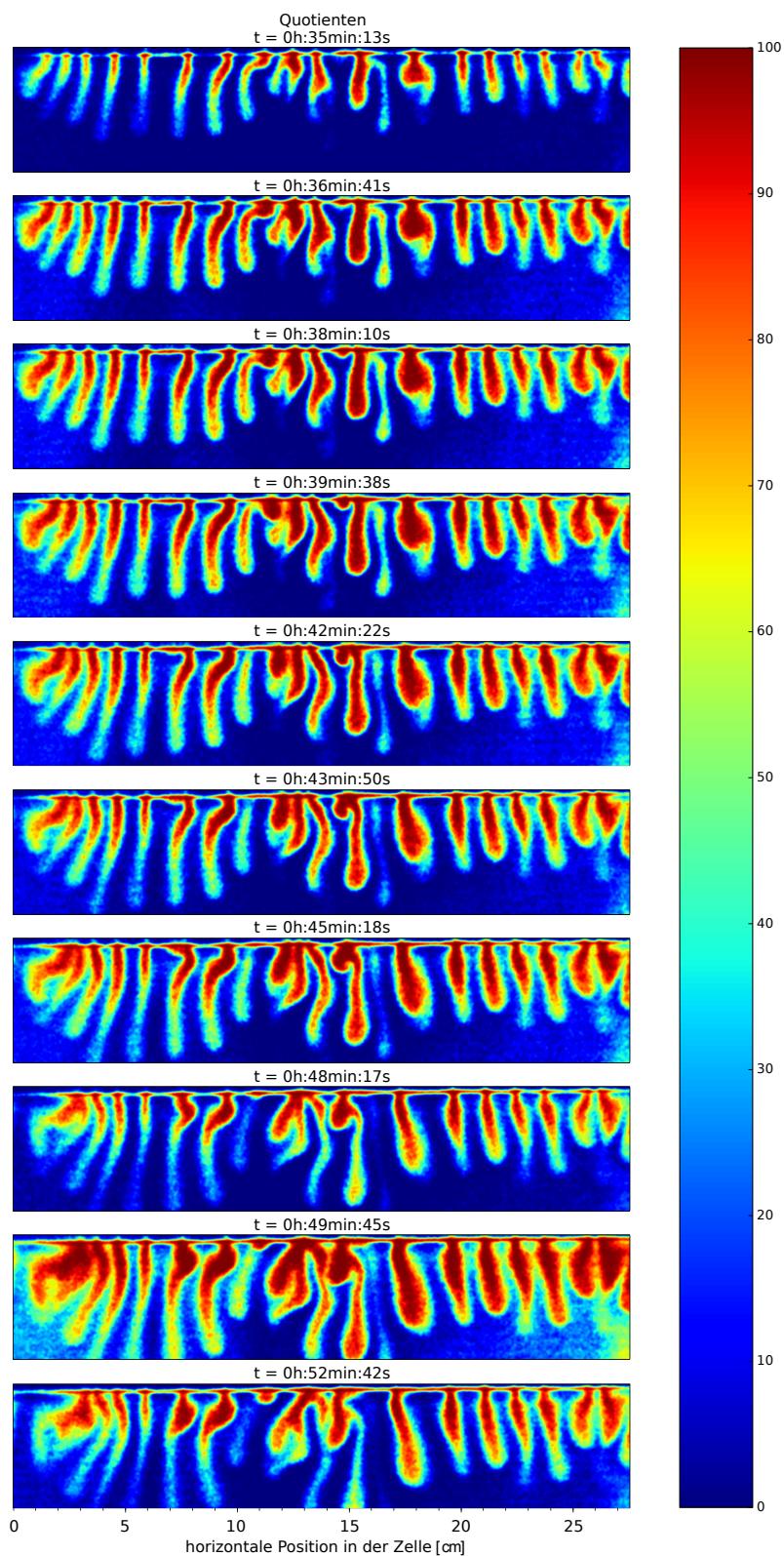


Abbildung 5.9: Bild (2/2): Fingerbildung im CO_2 -Experiment. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund. Maximale Absorption bekommt den Wert 100 (rot) zugewiesen, minimale 0 (blau).

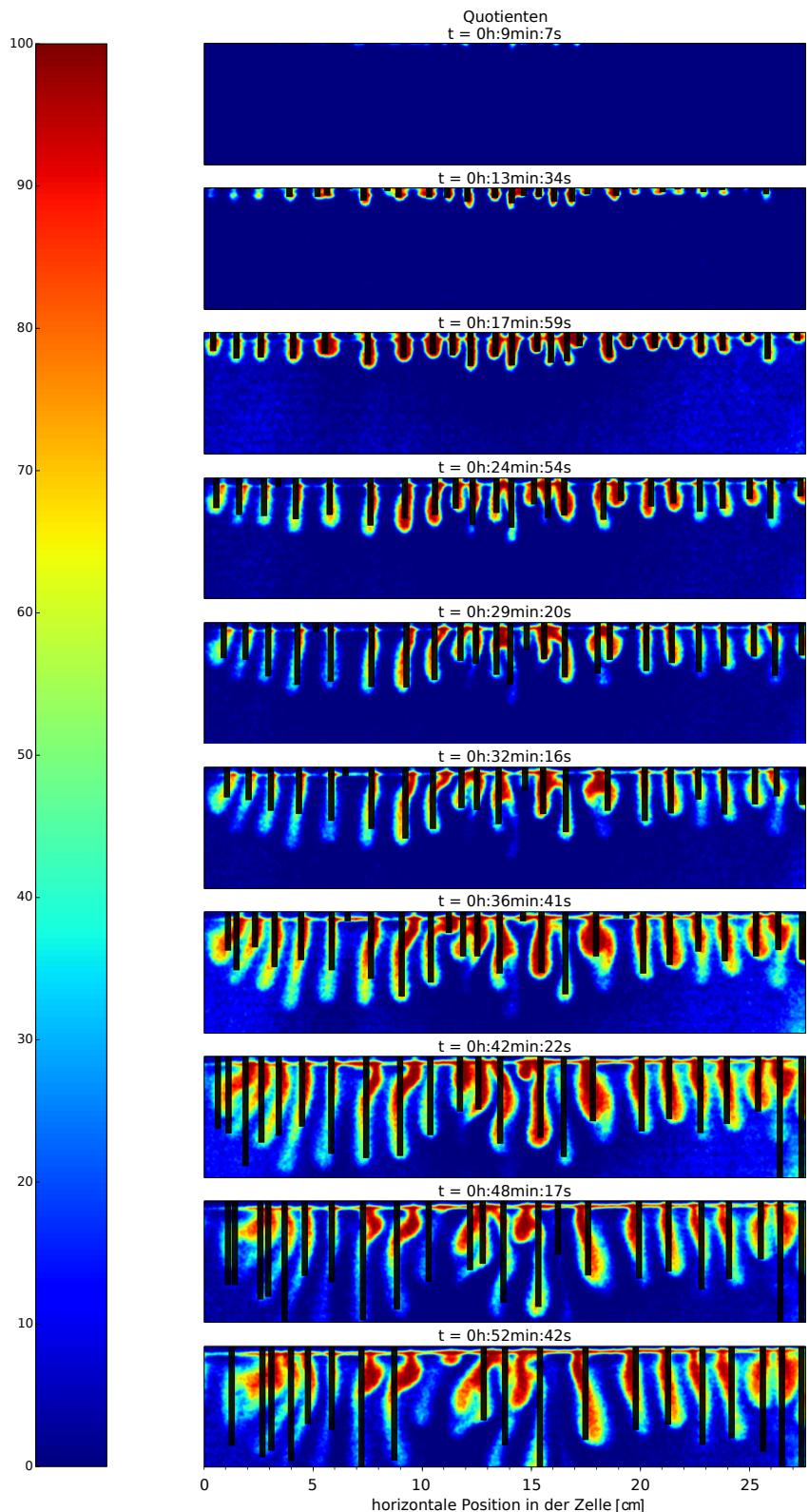


Abbildung 5.10: Abgebildet sind die Fingerbildung zusammen mit den detektierten Fingerpositionen und -längen zur Demonstration, wie die in Teil 4.2.2 beschriebene Methode funktioniert. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund. Maximale Absorption bekommt den Wert 100 (rot) zugewiesen, minimale 0 (blau).

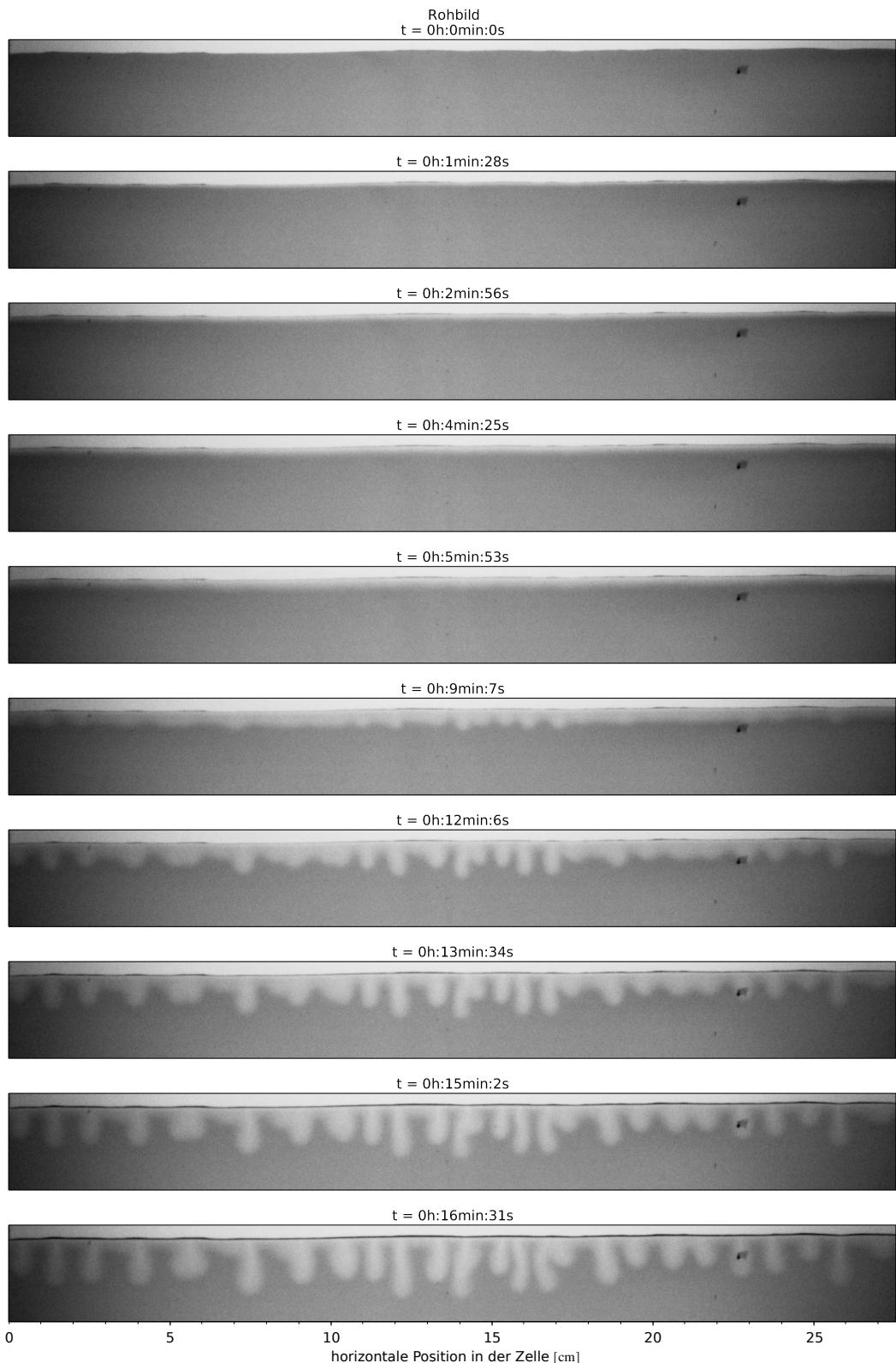


Abbildung 5.11: Fingerbildung im CO₂-Experiment. Rohaufnahmen mit erhöhtem Kontrast. Zu erkennen ist der Übergang vom diffusiven zum konvektiven Prozess bei ca. 9 min. Auch kann man beobachten, wie die diffusive Schicht zwischen den Fingern “abgesaugt” wird.

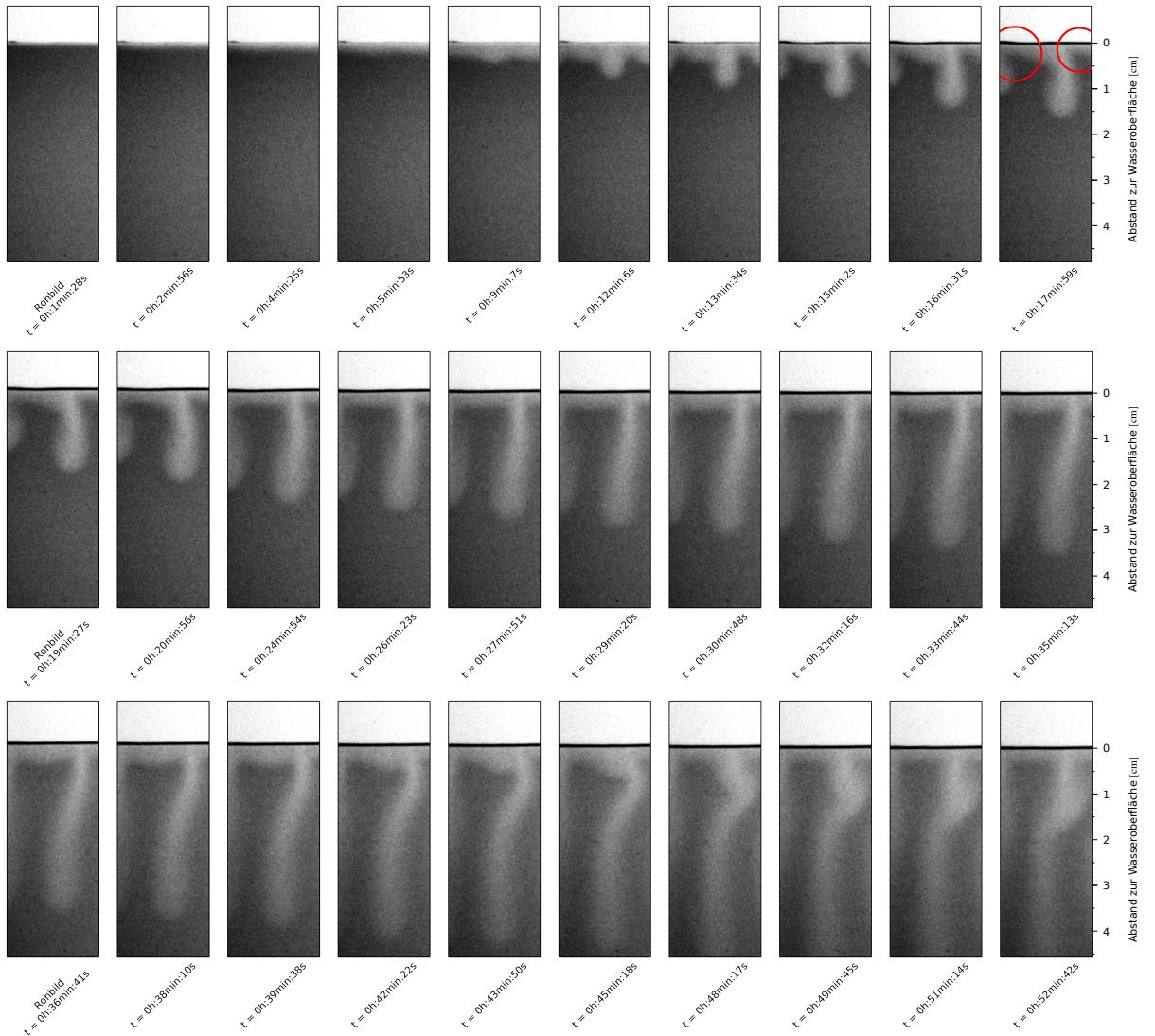


Abbildung 5.12: Entwicklung eines einzelnen Fingers mit der Zeit. Rohaufnahmen mit erhöhtem Kontrast. Zu erkennen ist der Übergang vom diffusiven zum konvektiven Prozess bei ca. 9 min, sowie das Dünner werden der diffusiven Schicht rechts und links vom Finger im Zeitraum zwischen 9 min und 24 min. Dieser Effekt ist in einem Zeitschritt mit roten Kreisen hervorgehoben worden.

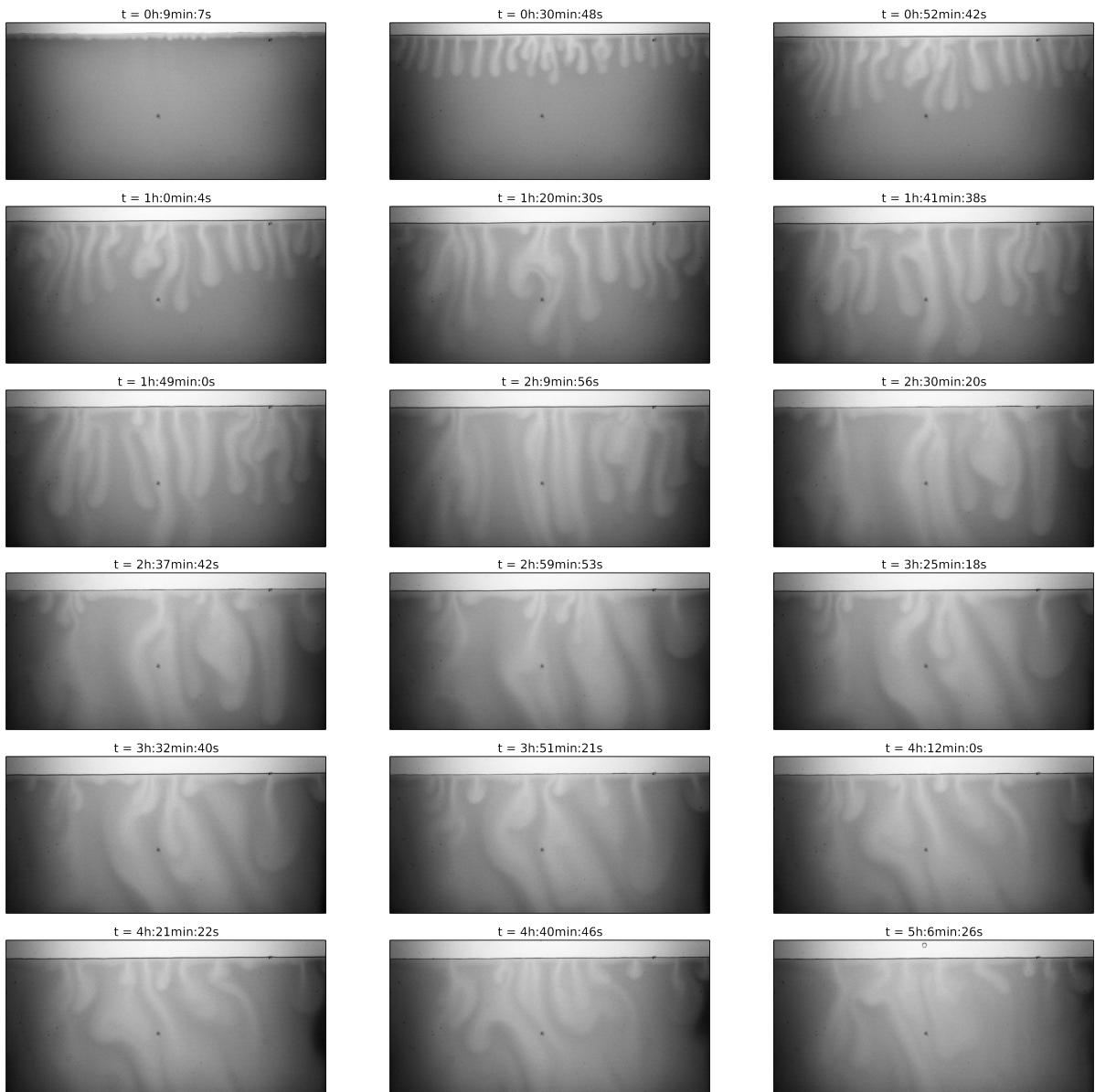


Abbildung 5.13: Überblick über den gesamten Verlauf des Experiments. Zu erkennen sind die beiden letzten Phasen in die sich der Verlauf des Experiments gliedert: stabile Fingerbildung und die ausbildung von Vortizitäten, die für Durhcmischung der Zelle sorgen. Die Phase, in der sich die diffusive Schicht ausbildet ist zu kurz, als dass sie bei dieser Zeitauflösung zu erkennen wäre. Sie kann in Abbildung 5.11 betrachtet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie sich durch das Lösen von CO₂ in Wasser Dichteinstabilitäten ausbilden, welche zu Fingerbildung und damit CO₂-Sequestration führen. Hierzu wurden Experimente in einer Hele-Shaw Zelle durchgeführt, welche für eine quasi zweidimensionale Versuchsanordnung sorgt. Mittels eines Indikators wurde die Ausbreitung des CO₂ sichtbar gemacht. Eine Kamera zeichnete den zeitlichen Verlauf des Experiments auf. Die Auswertung zeigt, dass sich das Experiment in drei Phasen gliedert: (1) Diffusion (0 min bis 9 min), (2) stabile Fingerbildung (9 min bis 60 min) und (3) Vortizitäten, die die gesamte Zelle umfassen (60 min bis zum Ende).

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Untersuchung der zweiten Phase, der stabilen Fingerbildung. Während dieser wurde beobachtet, dass die Finger einen Abstand von 1,52 cm zueinander einnehmen und solange halten, bis Konvektion auf Zellebene für Durchmischung sorgt.

Anhand der Betrachtung eines einzelnen Fingers konnte beobachtet werden, wie die diffusive Schicht mit Beginn der Fingerbildung dünner wird und frisches Wasser an die Oberfläche gelangt. Dieser Prozess begünstigt das Lösungsverhalten von CO₂ in Wasser, da das bereits gelöste CO₂ nicht nur diffusiv, sondern auch konvektiv von der Wasseroberfläche abtransportiert wird, wo sich anschließend neues CO₂ lösen kann.

Es wurde eine Methode zur Detektion und Vermessung der Finger entwickelt und ihre Fehler in Kapitel 5 diskutiert. Für eine Verbesserung der Ergebnisse muss sichergestellt werden, dass die Helligkeitsstabilisierung der aufgenommenen Bilder zuverlässiger funktioniert. Offenbar reicht es nicht aus, nur einen Messbereich zu wählen und diesen auf der selben Helligkeit wie die Referenz zu halten.

Es wird erwartet, dass ein zweiter Bereich anderer Helligkeit dazugenommen werden muss, sodass zur Korrektur auch ein Offset neben dem errechneten Faktor einbezogen werden kann. Damit ist eine genauere Justierung der Helligkeit sichergestellt.

Neben den präsentierten Ergebnissen gibt es noch weiter unbantwortete Fragen, die auch von Interesse sein können:

Das gezeigte Experiment lässt sich zum Beispiel dadurch erweitern, dass durch eine höhere Bildrate beim Aufzeichnen des Experiments eine bessere zeitliche Auflösung des Übergangs von Diffusion zu Konvektion ermöglicht würde.

Um ein die Realität besser beschreibendes Bild zu bekommen, wie sich CO₂ im Untergrund in Wasser, welches dort in porösem Gestein vorliegt, verhält, wäre es von Interesse, das hier vorgestellte CO₂-Experiment mit einem heterogenen porösen Medium aus Borosilikat-Glas durchzuführen. Um ein heterogenes Medium realisieren zu können, wurde versucht das Experiment mit einem in der Hele-Shaw Zelle eingefüllten porösen Medium durchzuführen. Aufgrund technischer Herausforderungen konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden. Die aufgetretenen Herausforderungen und möglichen Lösungen sind in Kapitel 5.2 aufgezeigt. Von Interesse wäre hier, zu vergleichen, wie sich Finger ausbilden, d. h. wie sich die Beschleunigung des Lösungsvorgangs durch Heterogenitäten im porösen Medium ändert.

Zusammen mit den vorgeschlagenen Lösungen hat man mit diesen Versuchsaufbauten, sowohl mit heterogenem porösen Medium als auch ohne dieses, sehr mächtige und leicht zu handhabende Möglichkeiten, CO₂-Sequestration unter Laborbedingungen zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- Allied-Vision. Pike f-505, 2015. URL <http://www.alliedvisiontec.com/us/products/cameras/firewire/pike/f-505bc.html>.
- Jens Stefan Buchner. Solute transport in porous media: Theory and experiment. *Diploma Thesis, Heidelberg University*, 2009.
- Ulla Burchardt, Axel E. Fischer, Uwe Barth, Hans-Josef Fell, Sven Schulz, und Dr. Petra Sitte. *CO₂-Abscheidung und -Lagerung bei Kraftwerken*. Deutscher Bundestag, 01.07.2008. URL <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/16/098/1609896.pdf>.
- J. Fernandez, P. Kurowski, P. Petitjeans, und E. Meiburg. Density-driven unstable flows of miscible fluids in a hele-shaw cell. *Fluid Mechanics*, 451:239–260, 2002.
- Lisa Feustel. Solute transport in heterogeneous porous media. *Master Thesis, Heidelberg University*, 2014.
- Marco J. W. Frank, Johannes A. M. Kuipers, und Wim P. M. van Swaaij. Diffusion coefficients and viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 41:297–302, 1996.
- J Garcia. Density of aqueous solutions of co₂. *Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-49023, Berkeley, CA*, 2001.
- Richard W. Hanks. The laminar-turbulent transition for flow in pipes, concentric annuli, and parallel plates. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 9(1):45–48, 1963.
- Steffen Heberle. High resolution lab experiments on solute transport in porous media. *Diploma Thesis, Heidelberg University*, 2010.
- Timothy J. Kneafsy und Karsten Pruess. Laboratory flow experiments for visualizing carbon dioxide-induced, density-driven brine convection. *Transp Porous Med*, 82:123–139, 2010.
- Sigmund Lindner. Silibeads typ p borosilikat. http://www.sigmund-lindner.com/fileadmin/user_upload/downloads/pds_de/PDS_de_SiLibeads_Typ_P_Borosilikat.pdf, 2015.
- R.J. Millington und J. P. Quirk. Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society* 57, 1961.
- Python. Python language reference, version 2.7. URL <http://www.python.org>.
- Kurt Roth. Soil physics. lecture notes. institute of environmental physics, heidelberg university. http://www.iup.uni-heidelberg.de/institut/forschung/groups/ts/students/lecture-notes/soil_physics/lecture_notes05, 2012.

C. Song, P Wang, und H. A. Makse. A phase diagram for jammed matter. *Nature*, 453, 2008.

King Tong Lau, R. Shepherd, Danny Diamond, und Dermot Diamond. Solid state ph sensor based on light emitting diodes (led) as detector platform. *sensors*, 6:848–859, 2006.

Werner Vogel. „*Glaschemie*“. Springer, 1992.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 1. April 2015, _____