

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

Bachelor Thesis in Physics
submitted by

Johannes Stefan Jacob Haux

born July 13, 1989 in Tübingen (Germany)

2015

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

Johannes Haux
2015

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. Kurt Roth

abstract

This work will show the influence of density driven instabilities induced by CO₂ solution into water through the air/water interface on top of the water, inside a Hele-Shaw cell. It will be demonstrated how the diffusion of CO₂ inside the water builds up a layer, with a higher density than the water below, leading to an unstable system. This eventually results in the formation of fingers, transporting the CO₂-solution downwards into the deeper layers of the water by means of convection. A stable distance of 1,52 cm between the fingers is found for the first 1,50 h and a characterization of the Experiment into three phases with different dominating processes (diffusion, stable finger evolution and cell scale convection) is made qualitatively. A discussion of the used methods reveals problems in the finger detection algorithm and tries to give ideas, how to overcome those in future experiments of this kind.

Trying to do the experiment together with a porous medium is motivated and found to be possible, yet does not work because of technical issues. These are described for future experiments and possible solutions are presented.

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. Es wird demonstriert, wie die Diffusion von CO₂ im Wasser, zu Ausbildung einer Schicht führt, welche dichter ist als das darunterliegende Wasser. Diese Instabilität führt schließlich zu Fingerbildung, welche das gelöste CO₂ konvektiv in tiefer Wasserschichten transportiert. Es wird ein stabiler Abstand von 1,52 cm zwischen den Fingern festgestellt im Verlauf der ersten 1,5 h. Außerdem werden qualitativ drei Phasen im Verlauf des Experiments festgestellt, in denen je ein anderer Prozess (Diffusion, stabile Fingerentwicklung, Konvektion auf Zellebene) dominiert. Es findet eine Diskussion der genutzten Methoden statt, die Probleme bei der Fingerdetektion aufzeigt und Ideen gibt, wie diese bei zukünftigen Experimenten dieser Art vermieden werden können.

Ein Versuch das Experiment in Kombination mit einem porösen Medium durchzuführen wird motiviert und für grundsätzlich möglich eingestuft, scheitert aber an technischen Problemen. Diese werden beschrieben und mögliche Lösungen für zukünftige Experimente beschrieben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	7
2 Grundlagen	9
2.1 Fluideodynamik	9
2.2 Poröse Medien	9
2.3 Transport von gelösten Stoffen	10
2.3.1 Konvektion	10
2.3.2 Diffusion	10
2.3.3 Rayleigh Zahl	10
3 Experimenteller Aufbau	13
3.0.4 Hele-Shaw Zelle	13
3.0.5 Kamera	13
3.0.6 Lichtquelle	13
3.1 CO ₂ -Experiment	13
3.2 CO ₂ -Experiment mit porösem Medium.	15
4 Methoden	17
4.1 Bildanalyse	17
4.2 Detektion und Verfolgung des Tracers im Fall von Fingerbildung	18
4.2.1 Detektion	18
4.2.2 Länge	18
5 Ergebnisse	21
5.1 CO ₂ -Experiment	21
5.1.1 Diskussion	22
5.2 CO ₂ -Experiment mit porösem Medium	25
6 Zusammenfassung	33

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.	14
3.2	Abmessungen der Hele-Shaw Zelle . Ansicht von oben und von der Seite. 1: Keil, 2: Dichtung und Abstandhalter, 3: Rahmen, 4: Glasplatte, 5: Füllung der Zelle.	14
3.3	Absorbierende Eigenschaften von Bromkresol Grün . [Grimlock, 2015]	15
3.4	Abschätzung, ob sich mit dem CO ₂ Experiment mit porösem Medium theoretisch konvektive Prozesse, wie Fingerbildung, beobachten lassen. Als Grenzwert gilt $Ra > 4\pi^2$. Ist die diffusiv gebildete Schicht (h) aus gelöstem CO ₂ groß genug, ist dieses Kriterium erfüllt. Für D wurde D_{eff} nach Gleichung 2.12 gewählt. Die Indizes an den Porenradien beziehen sich auf die Kugelgrößen in Tabelle 3.3	16
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, wodurch die Ausbreitung besser hervorgehoben wird.	16
4.1	Graphische Visualisierung der Arrayoperationen, welche zur Detektion und Langenbestimmung der Finger vorgenommen werden. Die Auflösung des Bildes im Hintergrund wurde künstlich heruntergesetzt.	19
5.1	Die mit Hilfe der diskreten Fourieranalyse vom Rauschen bereinigten mittleren Intensitäten der Finger. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 1 h 24 min (pink).	22
5.2	Mit Hilfe der diskreten Fourieranalyse bestimmte Abstände (hier in der Einheit Finger/cm) der Finger. Man kann gut erkennen, dass dieser bei $k \approx 0,66 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 1 h 24 min (pink).	22
5.3	Länge der detektierten Finger im Verlauf des Experiments. Das Rauschen tritt auf, da die Methode nicht einwandfrei funktioniert. Siehe dazu auch 5.9. Im Zeitraum zwischen 9 bis 40 min liefert sie allerdings relativ verlässliche Ergebnisse.	23
5.4	Interpretation der auftretenden Phänomene, verursacht durch Konvektion und Diffusion	24
5.6	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 . Man kann sehr gut den Ausschlag ins Gelbe erkennen. (3) mit den Glaskügelchen aus Borosilikatglas, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO ₂	25

5.5	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 . Man kann sehr gut den Ausschlag ins Gelbe erkennen. (3) mit den Glaskügelchen verschiedener Größen, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO ₂	25
5.7	Fingerbildung Experiment 1. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund (0). Maximale Absorption bekommt den Wert 100 zugewiesen.	26
5.8	Fingerbildung Experiment 1. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund (0). Maximale Absorption bekommt den Wert 100 zugewiesen.	27
5.9	Abgebildet sind Fingerbildung zusammen mit 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 (0). Maximale Absorption bekommt den Wert 100 zugewiesen.	28
5.10	Fingerbildung Experiment 1. Rohaufnahmen mit erhöhtem Kontrast. Zu erkennen ist der Übergang vom diffusiven zum konvektiven Prozess nach ca. 9 min. Auch kann man beobachten, wie die diffusive Schicht zwischen den Fingern “abgesaugt” wird.	29
5.11	Entwicklung eines einzelnen Fingers mit der Zeit.	30
5.12	Überblick über den gesamten Verlauf des Experiments	31

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 man im Nordatlantik beobachten. 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 passiert bei einem Salzsee, dessen Wasser langsam verdunstet. Da das Salz im Wasser nicht mit verdunstet, bildet sich eine Schicht schwereren Wassers an der Oberfläche, welche schließlich in tiefer Wasserschichten absinkt und ggf. auch in den Boden eindringt.

In Folge des Klimawandels und der Erkenntnis, dass der durch den Menschen verursachte CO₂-Ausstoß diesen mit antreibt, wurden vermehrt Anstrengungen unternommen Wege zu finden, CO₂ langfristig einzulagern und somit der Atmosphäre zu entziehen. In einem Bericht aus dem Jahr 2008 des Ausschusses für Bildung, Forschung und Technikfolgenabschätzung, des deutschen Bundestags, wird festgestellt, dass "noch erheblicher Bedarf an Forschung und Entwicklung besteht" [Burchardt et al., 01.07.2008], bevor Verfahren zu Abtrennung, Transport und Einlagerung von CO₂ in tiefen Gesteinsschichten zur Verfügung stehen. Es werden noch "15 bis 20 Jahre" Arbeit dazu investiert werden müssen.

Eine nachhaltige Einlagerung von CO₂ kann beispielsweise in Form chemischer Bindung erfolgen. Kneafsy und Pruess [2010] beschreiben in ihrer Arbeit aus dem Jahr 2010 einen Ansatz, bei dem CO₂

in tief gelegene, saline Aquifere geleitet wird. Dort bildet sich zunächst eine gasförmige Phase über dem Wasser aus, an deren Schnittstelle sich das CO₂ nach und nach im Wasser löst und schließlich in einer gesteinshaltigen Phase chemisch gebunden wird.

Interessant für diese Arbeit ist der Prozess, wie das CO₂ im Wasser gelöst wird. Wasser, in welchem sich CO₂ gelöst hat, ist zwischen 1 bis 10 % dichter als reines Wasser [Garcia, 2001]. Dadurch können Instabilitäten, wie oben beschrieben, entstehen, welche dazu führen, dass das CO₂ konvektiv, also schneller im Vergleich zu reiner Diffusion, von der Wasser-Luft Schnittstelle abgeführt wird.

Dieses Verhalten soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, im Speziellen der Übergang von Diffusion zu Konvektion. 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 CO₂-haltige Wassersphase befindet. Eine Hele-Shaw Zelle besteht aus zwei Glasplatten, welche sehr dicht aneinander gehalten werden. Dadurch ist die Fluid-Dynamik, welche sich dort abspielt, prinzipiell 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 in sich in regelmäßigen Abständen zueinander befinden, wie beispielsweise Fernandez et al. [2002] beobachtet.

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 CO₂-Sequestration beschäftigen. Ne-

ben Experimenten wurden auch numerische Simulationen durchgeführt und mit den beobachteten Phänomenen verglichen.

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 eine Zusammenfassung mit Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen

neue Einleitung Zur Beschreibung der beiden durchgeführten Hele-Shaw Zellen -Experimente sind zwei Themengebiete von Interesse: Zum einen wird ein Ansatz benötigt um poröse Medien zu charakterisieren, zum anderen muss verstanden werden, wie das Ausbilden von Dichteinstabilitäten von statthen geht und wie sich beispielsweise dadurch Finger bilden.

2.1 Fluidynamik

Die Bewegung inkompressibler Fluidpartikel wird durch die Navier-Stokes Gleichung beschrieben:

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

Hierbei bezeichnet \vec{v} die Geschwindigkeit des betrachteten Partikels, ∇p den Druckgradienten und $\mu \nabla^2 \vec{v}$ den Reibungsterm. \vec{f} steht für äußere Kräfte, die auf das System wirken, wie zum Beispiel die Gravitations- und Corioliskraft. [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 , definiert, mit den zugehörigen Differentialoperatoren $\partial_{t'} = \tau \partial_t$ und $\nabla' = l \nabla$. Des Weiteren wird für die äußeren Kräfte Gravitationskraft und Corioliskraft eingesetzt: $\vec{f} = \rho \vec{g}$

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. Der Trägheitsterm $[\vec{v} \cdot \nabla] \vec{v}$ ist vernachlässigbar [Roth, 2012].

2.2 Poröse Medien

Poröse Medien, wie 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 befinden, der eigentliche Sand. Die Poren bilden den zunächst leeren Raum dazwischen. Als charakteristische Größen lassen sich die Porosität ϕ und die Raumdichte ρ_{bulk} definieren:

$$\phi = \frac{V_{pore}}{V_{tot}} \quad (2.4)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_{matrix}}{V_{tot}} \quad (2.5)$$

V_{pore} und V_{tot} bezeichnen die Volumina, die von den Poren, bzw. insgesamt eingenommen werden, m_{matrix} die Masse der Matrix.

Möchte man die Bewegung oben genannter 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, $\Theta = \frac{\theta}{\phi}$ die Sättigung des betrachteten Mediums. Dabei gilt $\theta \leq \phi$. Beträgt die Sättigung weniger als 1 ist nicht der gesamte Porenraum mit Wasser gefüllt. Für $\theta = \phi$ reicht es nur die Bewegung der Flüssigkeit um die Matrix zu beschreiben. Der Fluss 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 Fluss und Einwirkungskräften her:

$$\vec{j}_w = -K [\Delta p - \rho g] \quad (2.6)$$

2.3 Transport von gelösten Stoffen

Der Transport von gelösten Stoffen in porösen Medien wird dominiert durch die Bewegung des Wassers. Allerdings spielen auch Diffusion und Dispersion eine Rolle. Gelöste Stoffe können Tracer wie Bromkresol Grün sein, aber auch Gase wie CO₂. Zwei Prozesse dominieren das durchgeführte Experiment zu verschiedenen Zeiten: Konvektion und Diffusion. Eine Abschätzung, wann welcher Prozess überwiegt kann mit Hilfe der Rayleighzahl erfolgen.

2.3.1 Konvektion

Mit Konvektion wird der Transport von Masse durch Bewegung eines Fluids bezeichnet. Dominiert nur dieser Effekt, bewegen sich alle Tracerpartikel entlang der Strömungsrichtung des Wassers. Das Geschwindigkeitsfeld des Wassers wird durch das Vektorfeld $\vec{v}(\vec{x})$ beschrieben, der Verteilung des Tracers durch das Skalarfeld $C(\vec{x})$. Die Änderung der Konzentration des Tracers durch die Bewegung des Fluids wird somit durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{v} \vec{\nabla} C \quad (2.7)$$

2.3.2 Diffusion

Diffusion, also die Bewegung eines Partikels entlang des Konzentrationsgradienten, wird durch die Brownsche Molekularbewegung verursacht. Durch Diffusion wird also der Konzentrationsgradient, auch ohne vorhandene Bewegung des Fluids, ausgeglichen. Der Partikelfluss \vec{j}_C wird durch das erste

Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\vec{j}_C = D \vec{\nabla} C \quad (2.8)$$

Mit Hilfe des molekularen Diffusionskoeffizienten D_m beschreibt das zweite Ficksche Gesetz die Konzentrationsänderung über die Zeit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \cdot \vec{\nabla}^2 C \quad (2.9)$$

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

$$D_{eff}^{diff} = D_m \cdot \frac{\theta^{\frac{7}{3}}}{\phi^2} \quad (2.10)$$

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

Da in allen Experimenten Sättigung vorliegt ($\Theta = 1$) kann die obige Gleichung umgeschrieben werden zu

$$D_{eff}^{diff} = D_m \cdot \phi^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

2.3.3 Rayleigh Zahl

Zur Abschätzung, wann in den Hele-Shaw Zellen - Experimenten konvektive gegenüber diffusiven Prozessen überwiegen und umgekehrt, eignet sich die Rayleighzahl $Ra = \frac{Ue}{D}$. Hierbei stellt Ue eine Abschätzung des Anteils konvektiver Prozesse, in Form einer dimensionslosen Auftriebsgeschwindigkeit multipliziert mit der Spaltdicke e dar, und D in Form des Diffusionskoeffizienten, eine Abschätzung des Anteils an diffusiven Prozessen. Die Spaltbreite, also der Abstand der Glasplatten in der Hele-Shaw Zelle, wird mit e bezeichnet. D beläuft sich im Falle von gelöstem CO₂ auf $D = 1,970 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ [Frank et al., 1996,]. Fernandez et al. [2002] geben in Ihrer Arbeit als Abschätzung für U in einer Hele-Shaw Zelle folgendes an:

$$U = \frac{\Delta \rho g e^2}{12\mu} \quad (2.13)$$

Als Parameter gehen der Dichteunterschied $\Delta \rho$ zwischen reinem und mit CO₂ gelöstem Wasser, die Erdbeschleunigung g , die Spaltbreite e sowie die Viskosität μ , ein.

Damit erhalten sie die dimensionslose Rayleigh-Zahl:

$$\text{Ra} = \frac{\Delta \rho g e^3}{12 \mu D} \quad (2.14)$$

soll die Herleitung über Erhaltungsgesetze mit rein?

Diese Abschätzung gilt für den Fall, dass die charakteristische Länge des Systems die Spaltbreite ist. Ist die Zelle jedoch mit einem porösen Medium gefüllt, gilt dies nicht mehr. Eine sinnvolle Abschätzung von Ra dann kann mit Hilfe der Leitfähigkeit $K = \frac{r_{pore}^2}{8\mu}$ erfolgen:

$$\text{Ra}_{pore} = \frac{Kgh\Delta\rho}{D} \quad (2.15)$$

$K = \frac{r_{pore}^2}{8\mu}$ leitet sich aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille her, angewandt auf eine Röhre (hier Poiseuille) mit Radius r_{pore} . Damit gilt $j = -\frac{r_{pore}^2}{8\mu} \nabla p$. 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 $\phi = 35$, woraus man, über den Kugelradius \bar{r} , $r_{pore} \approx 0,11 \cdot \bar{r}$ erhält. Die Höhe der Schicht, die durch Diffusion von CO₂ im Wasser entsteht, geht mit dem Parameter h in die Gleichung ein.

Laut Kneafsy und Pruess [2010] überwiegen konvektive Prozesse ab einer Rayleighzahl von $\text{Ra} > 4\pi^2$.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Für beide in Teil 1 beschriebenen Fragestellungen ist die Dynamik der betrachteten Systeme interessant. Daher wird jeweils ein "Licht-Transmissions-Experiment" durchgeführt. 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. **Beschreiben was ich beobachten will**

3.0.4 Hele-Shaw Zelle

Grundsätzlich besteht die Zelle aus zwei Glasplatten, die 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 ein Ausfluss, über den die Zelle kontrolliert mit Wasser oder einer gewünschten Lösung gefüllt 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.

3.0.5 Kamera

Die Messung wird mit Hilfe einer **AVT Pike F-505B**-Kamera durchgeführt. Diese wurde schon von 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.

3.0.6 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 Informationen bei Buchner [2009] und Heberle [2010].

3.1 CO₂ - Experiment

Für das zweite Experiment wurde die Hele-Shaw Zellen mit einer Bromkresol Grün Lösung mit einer Konzentration von 3,500 mg L⁻¹ gefüllt. Bromkresol Grün ist eine Indikatorlösung, die von blau

Aufbau	Höhe	Breite	Spaltbreite
CO ₂ -	250 mm	273 mm	2,1 mm
Experiment	500 mm	273 mm	2,1 mm

Tabelle 3.1: Dimensionierung der Hele-Shaw Zellen für die beiden durchgeföhrten Experimente. Siehe auch Abbildung 3.2.

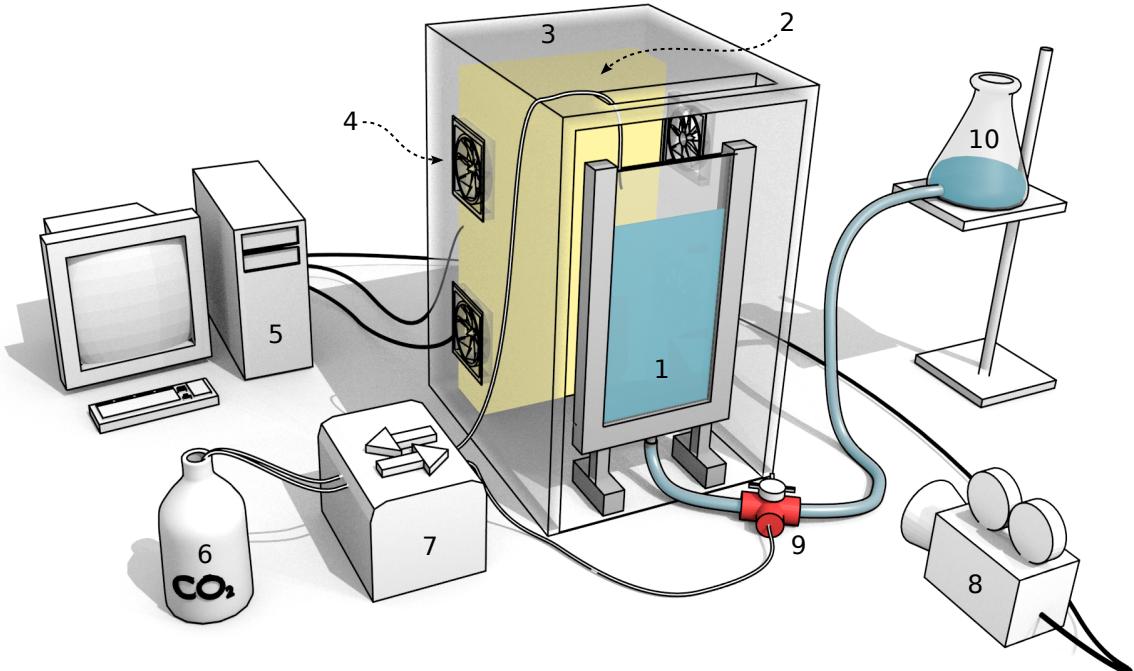


Abbildung 3.1: Grundsätzlicher Aufbau der beiden durchgeführten Experimente. Zu sehen sind: 1: Hele-Shaw Zelle , 2: Lichtquelle, 3: Kasten, 4: Lüfter, 5: Computer, 6: CO₂ - Behälter, 7: Pumpe, 8: Kamera, 9: 3-Wege-Ventil, 10: Reservoir zum Halten des Wasserspiegels bei langen Experimenten.

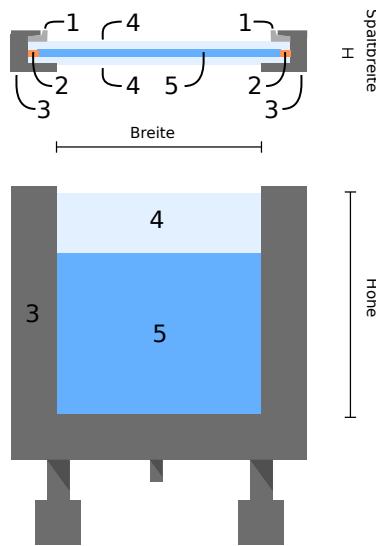


Abbildung 3.2: Abmessungen der Hele-Shaw Zelle . Ansicht von oben und von der Seite. 1: Keil, 2: Dichtung und Abstandhalter, 3: Rahmen, 4: Glasplatte, 5: Füllung der Zelle.

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 deutlich gemacht.

Diese Eigenschaft passt sehr gut zu den zur Verfügung stehenden Filtern und macht es möglich zu verfolgen wo CO₂ in Wasser gelöst ist. Die Kamera filmt wieder das Experiment, dieses mal jedoch mit einer sehr viel höheren Bildrate von ca. 1 Bild/min. Es werden Aufnahmen mit dem 630 nm- und dem 450 nm-Filter gemacht, sowie Aufnahmen bei verschlossenem Objektiv, die

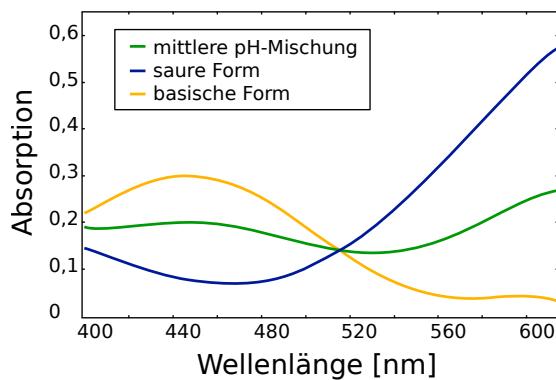


Abbildung 3.3: Absorbierende Eigenschaften von Bromkresol Grün . [Grimlock, 2015]

später zur Dunkelstromkorrektur verwendet werden sollen. Nachdem die Kamera die ersten Bilder geschossen 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 Gleichung 2.13 und 2.3 kann abgeschätzt werden, ob das Experiment im Stokes Regime

Komponente	Eigenschaft
Kamera	AVT Pike F-505B
Sensortyp	CCD
Farbtiefe	14 bit, monochrom
Auflösung	2452 × 2054 Pixel
Schnittstelle	IEEE1394-B
Objektiv	Fujinon HF50SA-1
Brennweite	50 mm
Filter 2	632 nm, FWHM: 11 nm

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

durchgeführt wird. Als Parameter werden

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_{\text{Wasser}} = 1 \text{ g cm}^{-3}, \\ \Delta\rho &= |\rho_{\text{Wasser}} - \rho_{\text{CO}_2,aq}| = 0,0017 \text{ g cm}^{-3} \\ g &= 9,81 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\ e &= 2,1 \text{ mm} \\ \mu &= \mu_{\text{Wasser}} = 8,900 \cdot 10^{-4} \text{ Pas}\end{aligned}$$

gewählt. Damit erhält man

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

was sehr viel kleiner ist als die kritische Reynoldszahl $\text{Re}_{crit} = ???$, 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 2.14 zeigt, dass Fingerbildung zu erwarten ist:

$$\text{Ra} = 7341 \quad (3.2)$$

3.2 CO_2 - Experiment mit porösem Medium.

Für diesen Versuch wird ein Aufbau ähnlich wie bei 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 zu den in Tabelle 3.3 beschriebenen

	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 $2,50 \text{ kg dm}^{-3}$. Entnommen aus Feustel [2014].

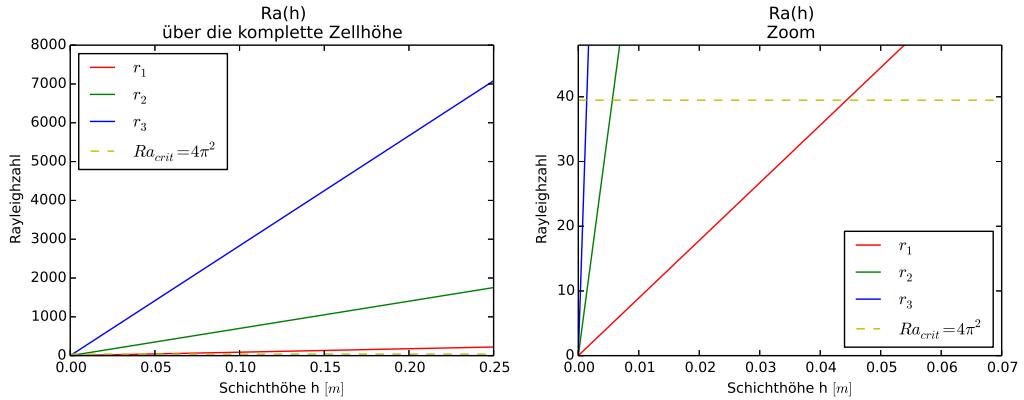


Abbildung 3.4: Abschätzung, ob sich mit dem CO₂ Experiment mit porösem Medium theoretisch konvektive Prozesse, wie Fingerbildung, beobachten lassen. Als Grenzwert gilt $Ra > 4\pi^2$. Ist die diffusiv gebildete Schicht (h) aus gelöstem CO₂ groß genug, ist dieses Kriterium erfüllt. Für D wurde D_{eff} nach Gleichung 2.12 gewählt. Die Indizes an den Porenradien beziehen sich auf die Kugelgrößen in Tabelle 3.3

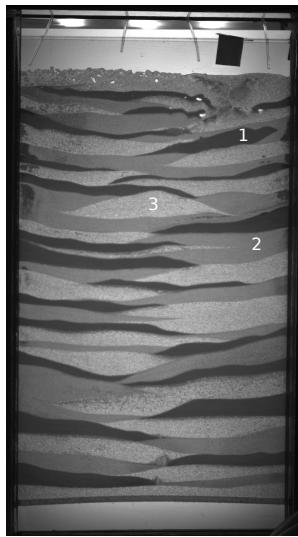


Abbildung 3.5: Die heterogene Struktur des aufgeschütteten porösen Mediums. Die verschiedenen Bereiche unterschiedlicher Kugelgröße lassen sich mit Hilfe von Tabelle 3.3 zuordnen. Diese Aufnahme wurde mit einem vorgesetzten 630 nm-Filter gemacht, wodurch die Ausbreitung besser hervorgehoben wird.

	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].

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

Um Abzuschätzen, ob auch bei diesem Experiment Fingerbildung zu beobachten sein sollt wird wieder die Rayleighzahl berechnet, dieses Mal mit Gleichung 2.15 und in Abhängigkeit der Höhe, der durch die Diffusion entstandenen Schicht aus Wasser mit darin gelöstem CO₂. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4 festgehalten. Man kann erkennen, dass bereits ab relativ dünnen Schichten die kritische Rayleighzah von 4π überschritten wird. Diese Darstellung lässt allerdings keine zeitliche Einschätzung zu. Der Zeitpunkt, wann $Ra = 4\pi$ 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 die 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 die selbe Information: Den Wert eines Pixels, bzw. 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 zu 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 diese Korrektur durch stellt sich heraus, dass die aufgezeichneten Bilder in ihrer Helligkeit schwanken. Bilder die früher aufgezeichnet wurden sind heller, als solche, die später gemacht wurden. Um diesem Effekt entgegenzuwirken wird ein Algorithmus implementiert, der einen Bildbereich betrachtet, 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 konstanter 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 zur Korrektur des Bildes errechnen, da gilt:

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

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

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

Neben der schwankenden Helligkeit fällt auch noch auf, dass die LED-Beleuchtung zu einer Vignettierung der Aufnahme führt, da die Beleuchtung in der Mitte stärker als an den Rändern ist. Ein einfaches Subtrahieren der Bilder führt also zu einer Unterschätzung der absoluten Grauwerte im Außenbereich, bzw. 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:

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

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 der CO₂-Experimente wird beobachtet, dass sich herabsinkende Finger der Wasser-CO₂-Lösung bilden. Deren Position und Länge über den Zeitraum der Messung, bzw. der ersten Minuten, sind interessante 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 3.1) 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 5.1.1 dieser Arbeit diskutiert.

Da das Signal verrauscht ist, wird eine diskrete Fourieranalyse 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 ursprünglichen Raum 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,

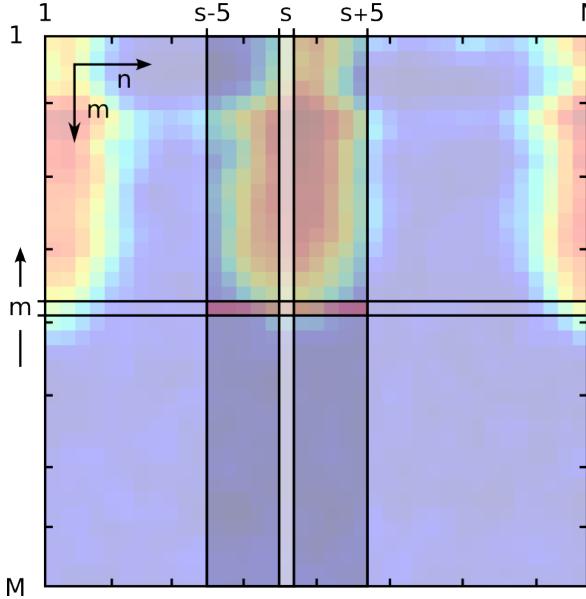


Abbildung 4.1: Graphische Visualisierung der Arrayoperationen, welche zur Detektion und Längenbestimmung der Finger vorgenommen werden. Die Auflösung des Bildes im Hintergrund wurde künstlich heruntergesetzt.

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.

$$m \in (M, \dots, 1)$$

$$\bar{\mathbf{c}}_{sm} = \frac{1}{10} \sum_{i=s-5}^{s+5} \mathbf{c}_{im} \quad (4.8)$$

$$l(m) = \begin{cases} l(m-1) & , \text{ falls } \bar{\mathbf{c}}_{sm} < c_{crit} \\ m & , \text{ falls } \bar{\mathbf{c}}_{sm} = c_{crit} \\ 0 & , \text{ falls } m = 0 \end{cases}$$

Zum leichteren Verständnis wurde eine Skizze in Abbildung 4.1 zu diesem Vorgang angefertigt.

In Abbildung 5.9 und 5.3 sind Beispiele für die Detektion und bestimmte Länge der Finger zu finden.

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 CO₂ - Experiment

In den Abbildungen 5.1 bis 5.12 sind die Ergebnisse des CO₂-Experiments festgehalten. Die Gesamtdauer des Experiments beläuft sich auf 5 h 6 min, der für diese Arbeit interessante Übergang zur Fingerbildung findet nach 9 min statt. Nach ca. 1,5 h wird das Verhalten zunehmend von Vortizitäten auf Zellskala dominiert, weshalb spätestens hier alle in Teil 4 beschriebenen Methoden versagen. Die Vortizitäten auf Zellskala sorgen für Durchmischung, da durch sie die Finger nicht mehr gerade nach unten sinken können, sondern zur Seite drifteten, wo sie wieder nach oben gedrückt werden.

Wie erwartet kann sehr gut die Fingerbildung beobachtet werden. Abbildungen 5.7, 5.8 und 5.10 zeigen ihren zeitlichen Verlauf.

Zur Fingerdetektion wurde, wie beschrieben, eine Fourieranalyse der mittleren Fingerintensitäten durchgeführt (siehe Teil 4.2.1). Die resultierenden Spektren der Wellenzahlen $k(t)$ sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Hier kann man erkennen, dass über den ersten Zeitbereich des Experiments zwischen 9 bis 50 min, ein Abstand von 1,52 cm ($\Rightarrow k = 0,66 \text{ cm}^{-1}$) zwischen den Fingern dominiert und im zeitlichen Verlauf stabil bleibt.

Der zeitliche Verlauf der mit Hilfe dieser Fourieranalyse bereinigten mittleren Fingerintensitäten ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Es wurden alle Signale mit einer Wellenzahl $k > 2 \text{ cm}^{-1}$ als Rauschen eingestuft und ausgefiltert. Hier kann man gut das Wachstum der Finger, in Form der steigenden Amplitude, erkennen, sowie die Bewegung der Finger.

Der Graph 5.3 zeigt die mittlere Länge der Finger im Verlauf der Messung. Für diese Betrachtung wurde der untersuchte Bereich der Hele-Shaw Zel-

le in 9 gleich große Teile aufgeteilt und über die Längen der Finger in diesen Bereichen gemittelt, um zu sehen, ob das Wachstum in verschiedenen Bereichen der Zelle unterschiedlich ist. Hier zeigt sich, was auch in Abbildung 5.7 zu erkennen ist: die Länge der Finger nimmt relativ linear mit verlauf der Zeit zu.

Für generauere Betrachtung des Übergangs vom diffusiven zum konvektiven Vermischungsprozess von Wasser und CO₂ sind in Abbildung 5.10 und 5.11 die ersten 16 min, bzw. 52 min des Experiments gezeigt. Hierfür wurden die originalen Aufnahmen verwendet, da man hier deutlicher den Effekt beobachten kann.

Man kann erkennen, dass im Verlauf des Experiments, zwischen 5 min und 9 min der Übergang stattfindet. Anschließend bilden sich zunächst schnell, ab 24 min etwas langsamer Finger aus. Direkt zu Beginn der Fingerbildung kann man sehen, wie die diffusive Schicht abgesaugt wird, ebenso wie kürzere Finger. Dies wird in Abbildung 5.11 (9 bis 26 min) besonders deutlich. In diesem Zeitraum kann man beobachten, wie rechts und links von dem am größten hervorragenden Finger die diffusive Schicht kleiner wird, bis sie fast wieder reines Wasser an der Wasseroberfläche ist. Nach 24 min ist die obere CO₂ Schicht wieder so dick wie nach 9 min. Nach 39 min sorgen Turbulenzen dafür, dass die Schicht wieder dünner und vom Finger abgeleitet wird.

Letztendlich verschmelzen immer mehr Finger miteinander und es gibt nach einer Stunde immer weniger Finger (siehe z. B. Abbildung 5.12). Diese wandern entlang der Wasseroberfläche. Nach 5 h ist die Zelle sehr gut, wenn auch noch nicht komplett, durchmischt.

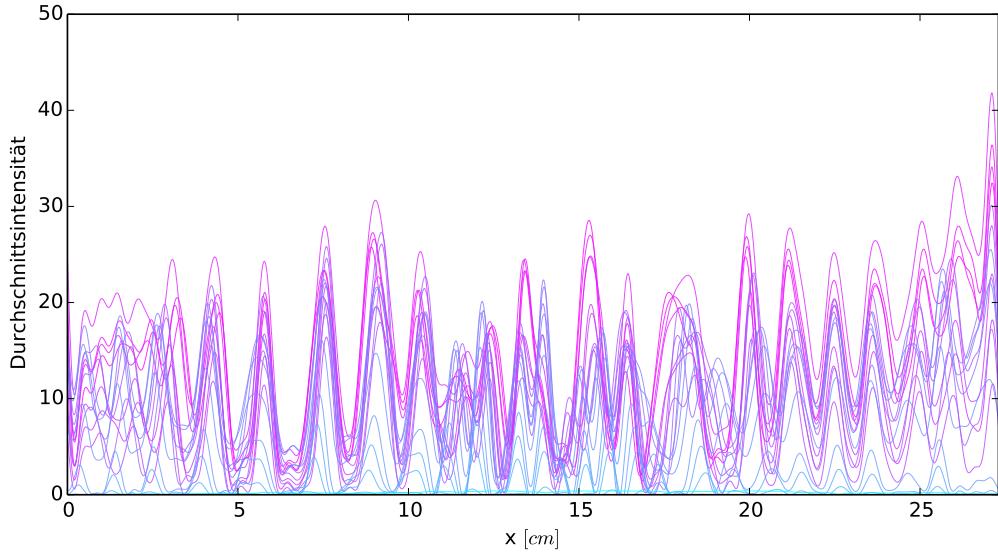


Abbildung 5.1: Die mit Hilfe der diskreten Fourieranalyse vom Rauschen bereinigten mittleren Intensitäten der Finger. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 1 h 24 min (pink).

5.1.1 Diskussion

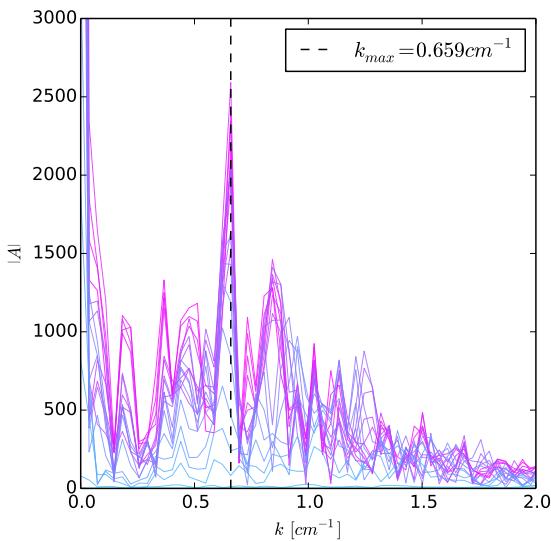
Ein Vergleich der oben gezeigten Ergebnisse mit denen aus anderen Arbeiten zeigen gute Übereinstimmungen. Kneafsy und Pruess [2010] beschreiben in Ihrer Arbeit die CO₂-Sequestration, so wie sie auch hier zu beobachten ist. Auch dort wird der Effekt beobachtet, dass die diffusive Schicht, welche sich zunächst ausbildet, mit Entstehen der Finger dünner wird.

Grund für dieses Verhalten ist die Konvektion des CO₂-haltigen Wassers (siehe Abbildung 5.4).

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 bringt.

Abbildung 5.2: Mit Hilfe der diskreten Fourieranalyse bestimmte Abstände (hier in der Einheit Finger/cm) der Finger. Man kann gut erkennen, dass dieser bei $k \approx 0,66 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Der zeitliche Verlauf ist farblich codiert und geht von 0 min (hellblau) bis 1 h 24 min (pink).



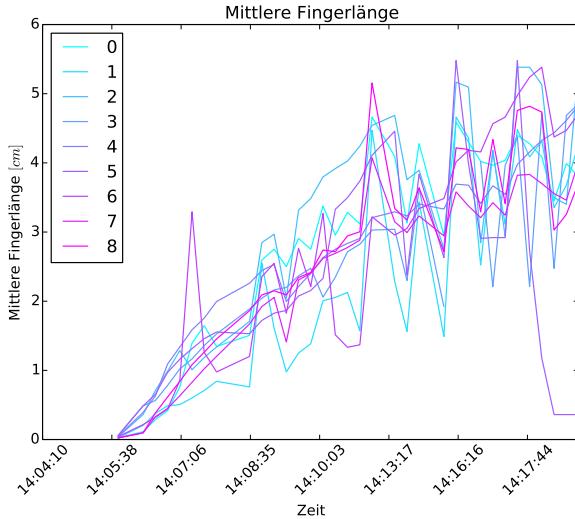


Abbildung 5.3: Länge der detektierten Finger im Verlauf des Experiments. Das Rauschen tritt auf, da die Methode nicht einwandfrei funktioniert. Siehe dazu auch 5.9. Im Zeitraum zwischen 9 bis 40 min liefert sie allerdings relativ verlässliche Ergebnisse.

- Dadurch wiederum gelangt reines Wasser an die Oberfläche, was wiederum die Lösung von CO_2 im Wasser begünstigt.
- Neues CO_2 wird im Wasser gelöst und über die Konvektionskanäle, also die Finger, abtransportiert.

Das Verhalten der Finger, das nach spätestens 50 min zu beobachten ist, lässt sich allerdings damit nicht erklären. Da die Zelle endlich tief ist, entstehen durch die Abwärtsbewegung des gelösten CO_2 Kreisströme in Größenordnung der Zellentiefe. Diese führt dazu, dass die Finger nach außen driften und gelöstes CO_2 wieder nach oben transportiert wird.

Die stabilen Abstände zwischen den Fingern, in den ersten 50 min, lassen sich auch durch die konvektiven Prozesse zu Beginn erklären. Diese wirken stabilisierend auf die Finger, solange keine Turbulenzen 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 Abstand zu Beginn der Fingerbildung.

Damit lässt sich das Experiment insgesamt in drei Phasen gliedern:

- Diffusion (0 min bis 9 min)
- stabile Fingerbildung (9 min bis 60 min)
- Turbulenz (60 min bis zum 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 Vorkehrungen, fehleranfällig macht.

Weitaus größeres Problem ist allerdings 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, aus unverstandenen Gründen, nicht die gewünschten Ergebnisse liefern. Die Helligkeit der Bilder schwankt trotz allem, wenn auch weniger stark. Dennoch führt dies dazu, dass, wie man in Abbildung 5.7 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 mittlere Intensitäten, trotzdem das charakteristische Wellenmuster (siehe Abbildung 5.1) aufweisen. Die Aussagen aus, welche diesen Messungen gewonnen wurden sind somit robuster.

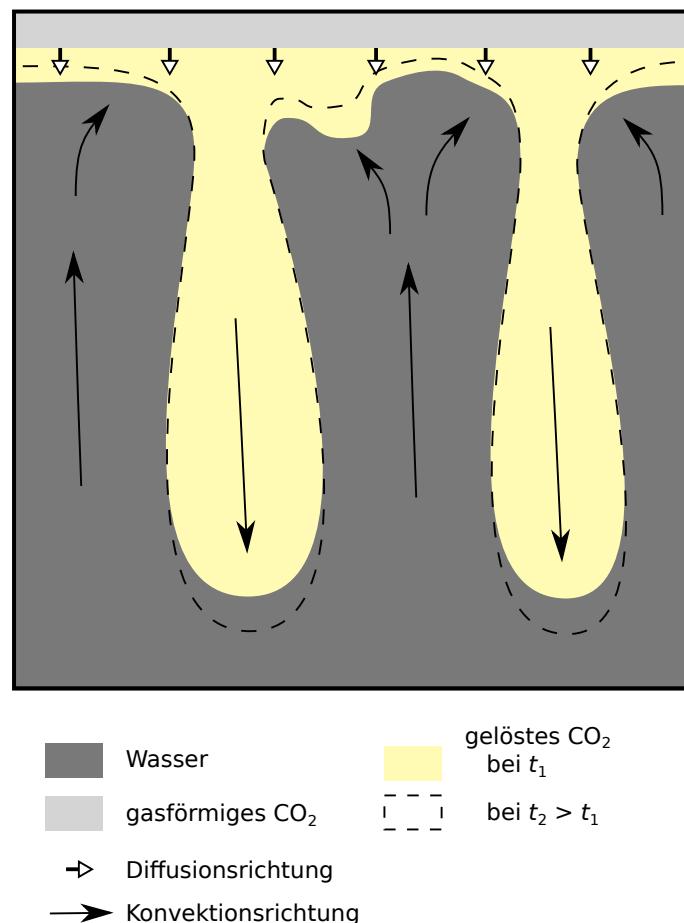


Abbildung 5.4: Interpretation der auftretenden Phänomene, verursacht durch Konvektion und Diffusion

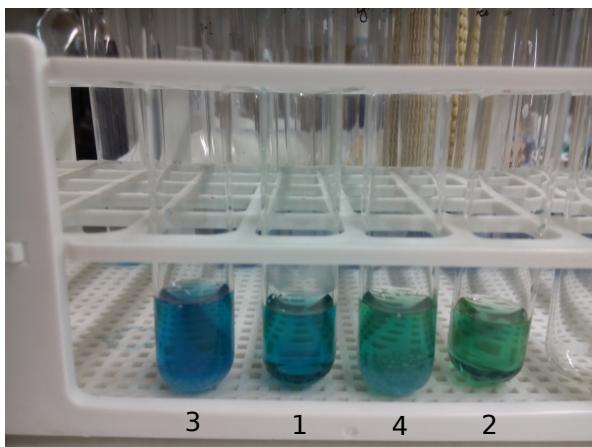


Abbildung 5.6: Farbumschläge des Bromkresol Grün . Bromkresol Grün (1) in neutraler Form, d. h. im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, (2) in Kombination mit gelöstem CO₂ . Man kann sehr gut den Ausschlag ins Gelbe erkennen. (3) mit den Glaskügelchen aus Borosilikatglas, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO₂ .

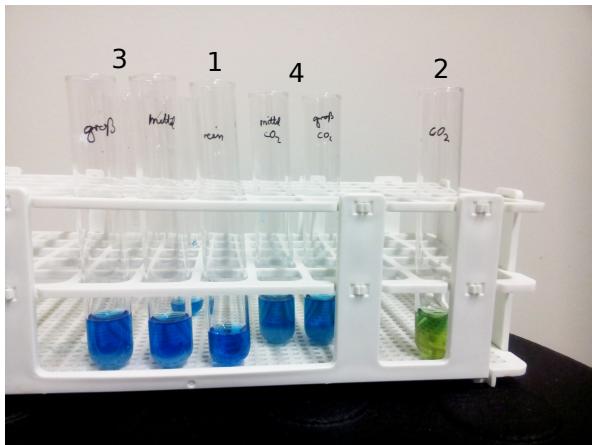


Abbildung 5.5: Farbumschläge des Bromkresol Grün in Verbindung mit verschiedenen Substanzen. Bromkresol Grün (1) in neutraler Form, d. h. im Gleichgewicht mit der umgebenden Luft, (2) in Kombination mit CO₂ . Man kann sehr gut den Ausschlag ins Gelbe erkennen. (3) mit den Glaskügelchen verschiedener Größen, (4) mit Glaskügelchen und gelöstem CO₂ .

5.2 CO₂ - Experiment mit porösem Medium

Der Versuch das CO₂ Experiment in Kombination mit einem porösen Medium durchzuführen ist aufgrund der verwendeten Glaskugeln gescheitert. Es wurde nicht beachtet, dass Glas Wasser durch Ionenaustausch basisch macht. 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]

Dieser Effekt ist durch die große Oberfläche, die die Kugelchen insgesamt haben, nicht zu vernachlässigen und sorgt dafür, dass der benutzte Indikator nur den basischen Farbton annimmt. Das Lösen von CO₂ im Wasser kann diesen Effekt offensichtlich nicht überwiegen.

Zur Verdeutlichung der beschriebenen Phänomene siehe Abbildung 5.5.

Ein angedachter Lösungsansatz mit Glaskugeln, welche dem Wasser gegenüber beständiger sind, wurde aus Zeitgründen nicht umgesetzt. Ein Test der Kugeln aus Borosilikatglas ergab aber vielversprechende Ergebnisse, da der durch das CO₂ hervorgerufene Farbumschlag auch mit Kugeln in der Indikatorlösung beobachtet werden konnte. Siehe dazu Abbildung 5.6.

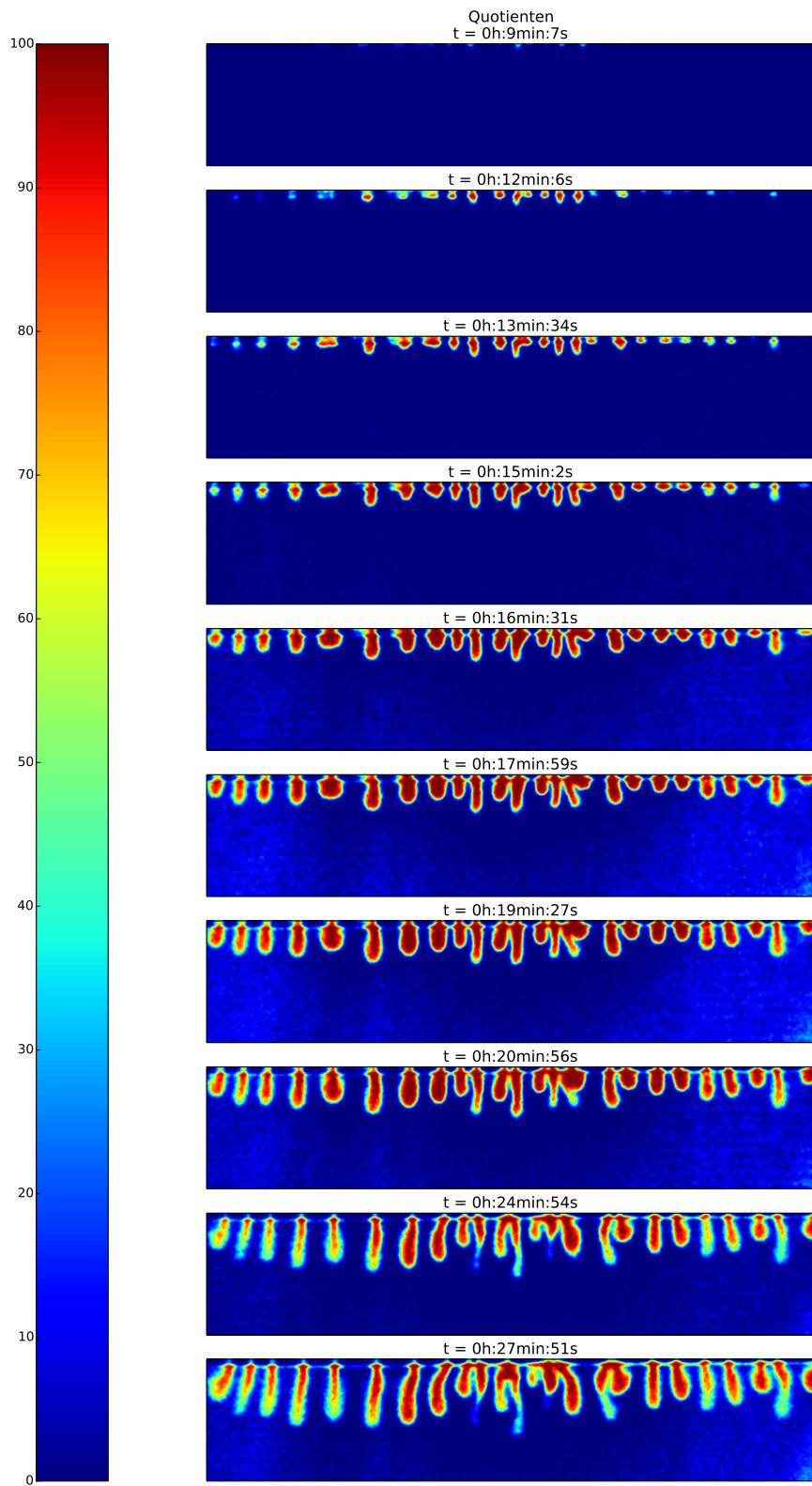


Abbildung 5.7: Fingerbildung Experiment 1. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund (0). Maximale Absorption bekommt den Wert 100 zugewiesen.

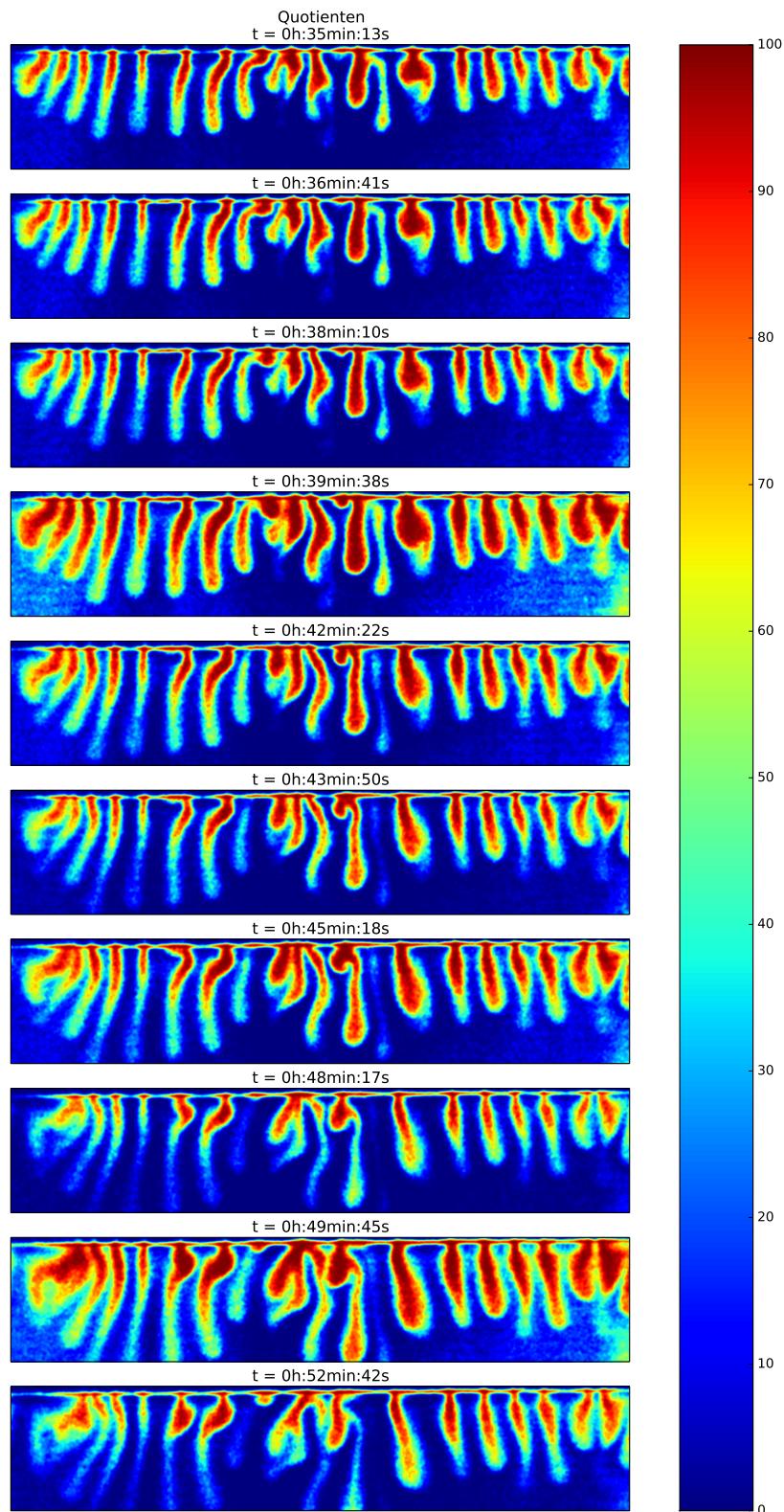


Abbildung 5.8: Fingerbildung Experiment 1. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund (0). Maximale Absorption bekommt den Wert 100 zugewiesen.

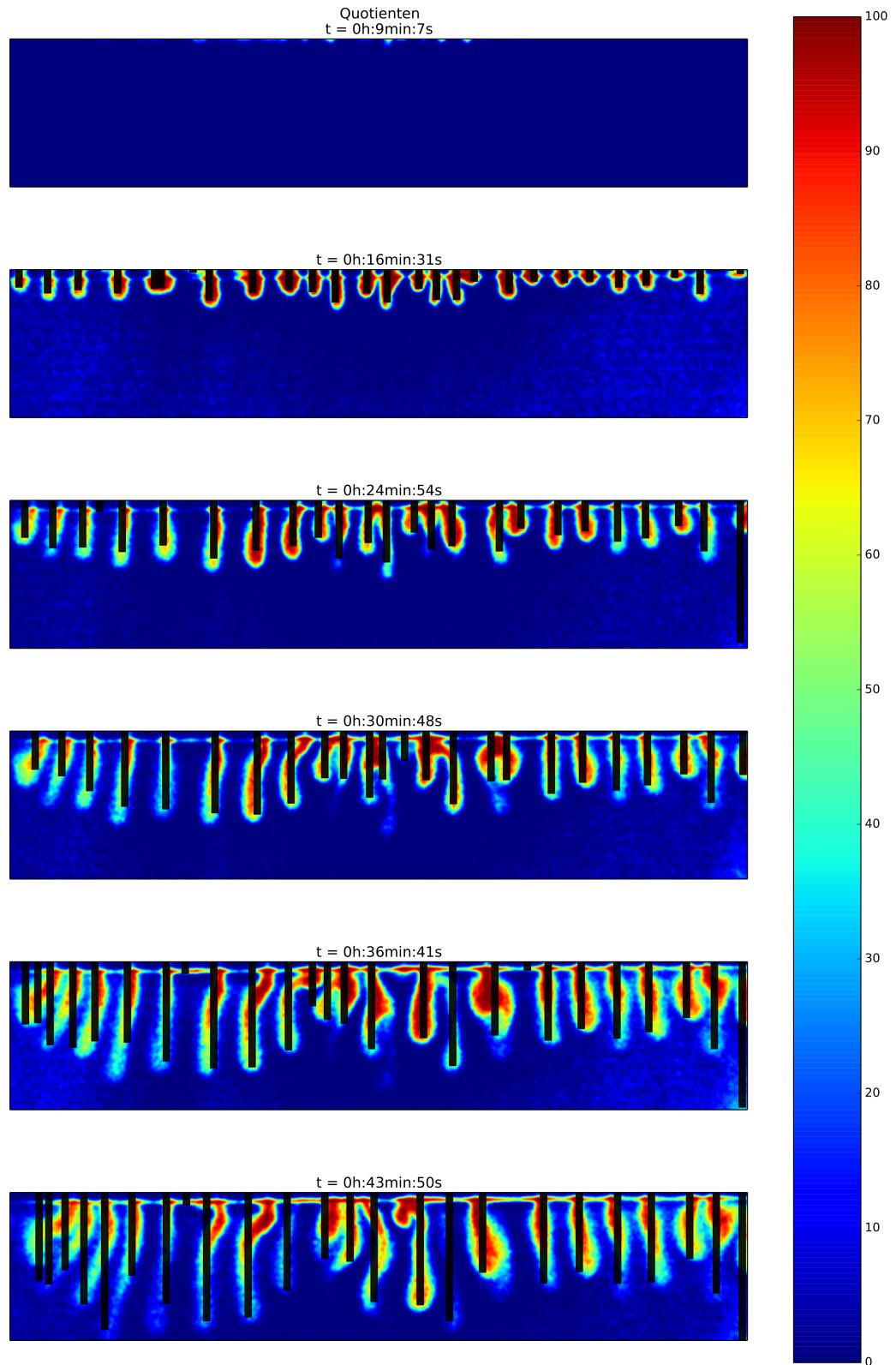


Abbildung 5.9: Abgebildet sind Fingerbildung zusammen mit detektierten Fingerpositionen und -längen zur Demonstration, wie die in Teil 4.2.2 beschriebene Methode funktioniert. Die Farbskala beschreibt die relative Absorption im Bezug auf den Hintergrund (0). Maximale Absorption bekommt den Wert 100 zugewiesen.

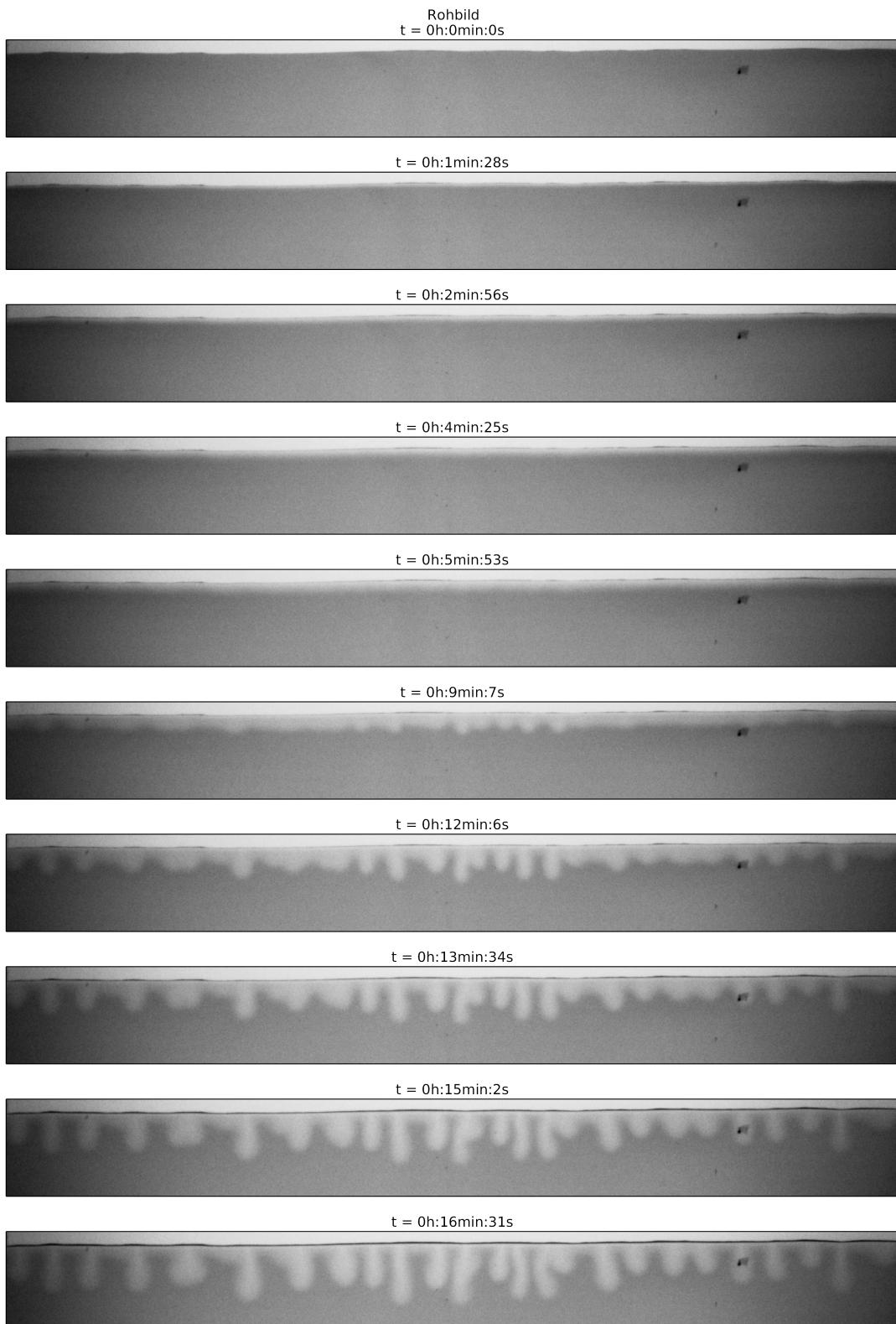


Abbildung 5.10: Fingerbildung Experiment 1. Rohaufnahmen mit erhöhtem Kontrast. Zu erkennen ist der Übergang vom diffusiven zum konvektiven Prozess nach ca. 9 min. Auch kann man beobachten, wie die diffusive Schicht zwischen den Fingern "abgesaugt" wird.

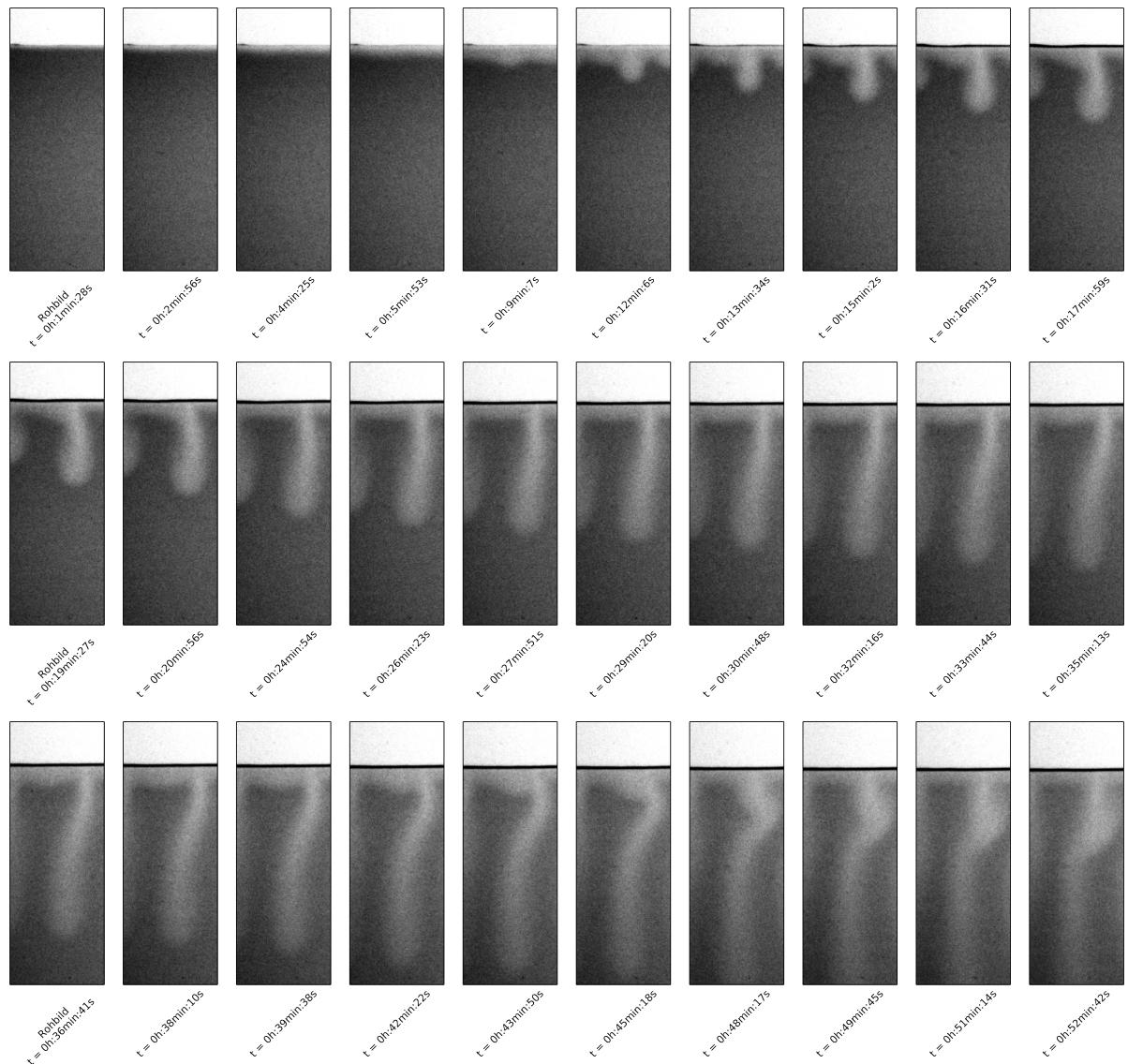


Abbildung 5.11: Entwicklung eines einzelnen Fingers mit der Zeit.

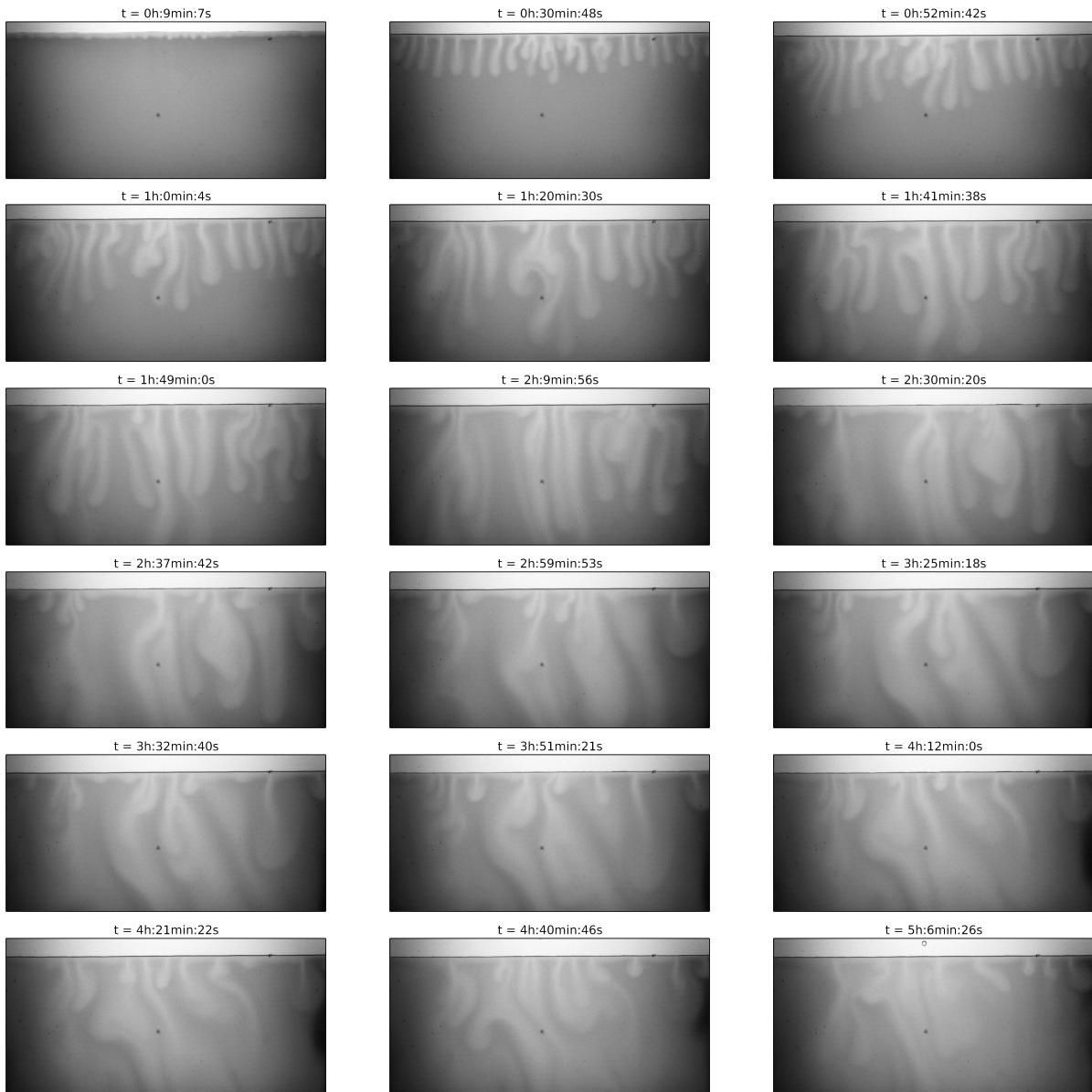


Abbildung 5.12: Überblick über den gesamten Verlauf des Experiments

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. Die Beobachtungen wurden ausführlich beschrieben und versucht zu deuten. Die Experimente wurden in einer Hele-Shaw Zelle durchgeführt, die für eine prinzipiell zweidimensionale Versuchsanordnung sorgt und mit einer Kamera gefilmt. Mit Hilfe von Python wurden die Bilder ausgewertet und die gewonnenen Daten geplottet. Die Auswertungen lassen erkennen, dass sich das Experiment in drei Phasen gliedert: Diffusion (0 min bis 9 min), stabile Fingerbildung (9 min bis 60 min) und Konvektion auf Zellebene (60 min bis zum Ende)

Während der stabilen Fingerbildung wurde beobachtet, dass die Fingern einen Abstand von 1,52 cm zueinander einnehmen und 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 es so nicht mehr nur von der Diffusivität des CO₂ im Wasser abhängt.

Die Detektion der Finger mit der in Teil 4.1 beschriebenen Methode weiß eine gewisse Fehleranfälligkeit auf, was ausführlich diskutiert wird. Für eine Verbesserung der Ergebnisse muss sicher gestellt werden, dass die Helligkeitsstabilisierung der aufgenommenen Bilder zuverlässiger funktioniert.

Ein Versuch das Experiment mit einem porösen Medium durchzuführen ist fehlgeschlagen. Es konnten aber wertvolle Informationen für kommende Versuche dieser Art gewonnen werden. So waren

Kugeln aus Kalk-Natron-Glas ungeeignet für das Experiment, da sie das Wasser basisch machen, wodurch eine Beobachtung der CO₂ Bewegung mit Hilfe des Bromkresol Grün -Indikators unmöglich war. Kugeln aus Borosilikat-Glas hingegen schienen den Indikator nicht so stark zu beeinflussen.

Diese Arbeit gibt nur einen kleinen Einblick in die Thematik der CO₂ - Sequestration. Um ein besseres Verständnis zu bekommen müssen noch einige Fragen beantwortet werden.

Um genauer zu verstehen, wann der Übergang von Diffusion zu Konvektion erfolgt lohnt es sich eine höhere zeitliche Auflösung beim Filmen des Experiments zu wählen.

In dieser Arbeit wurde nur das Verhalten bei einer Rayleighzahl betrachtet. Interessant wäre zu beobachten, wie durch Variation der Rayleighzahl das Verhalten der Finger geändert wird. Ein möglicher Ansatz dazu wäre die Spaltbreite abzuwandeln.

Um wirklich zu verstehen, wie sich CO₂ unter der Erde in Wasser, welches dort inporösem Gestein vorliegt, verhält lohnt es sich das hier vorgestellte CO₂ - Experiment mit einem porösen Medium aus Borosilikat-Glas durchzuführen. Von Interesse wäre hier zu sehen, ob und wie sich Finger ausbilden, d. h. ob die Beschleunigung des Lösungsvorgangs auch dort stattfindet.

Die beschriebenen Methode zur Stabilisierung der Bildhelligkeit muss überarbeitet werden. Offenbar reicht es nicht aus nur einen Messbereich zu wählen und diesen auf der selben Helligkeit, wie die Referenz zu halten. Möglicherweise muss ein zweiter Bereich anderer Helligkeit dazugenommen werden, sodass auch ein Offset neben dem errechneten Faktor einbezogen werden kann.

Sollten die diskutierten Probleme bei Auswertung und Glaskugeln gelöst werden, hat man mit diesen Versuchsaufbauten, sowohl mit als auch

ohne poröses Medium, 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. 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. 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.
- Wikipedia: Grimlock. Bromocresol green — Wikipedia, the free encyclopedia, 2015. URL http://en.wikipedia.org/wiki/Bromocresol_green#/media/File:Bromocresol_green_spectrum.png. [Online; accessed 18-March-2015].
- Steffen Heberle. High resolution lab experiments on solute transport in porous media. 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 P. Quirk J. 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.
- 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, _____