

# Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Feuchteentwicklung von Erdgasen in Gasspeicherkavernen

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)  
vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Kathrin Kadner  
geboren am 05.10.1973 in Grimma

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Volker Köckritz, Freiberg  
Prof. Dr.-Ing. Jørgen Løvland, Trondheim  
Prof. Dr. Hans-Georg Fasold, Essen

Tag der Verleihung: 18.01.2002

I tried to thank you along the way,  
but if I didn't,  
let me thank you now!

Diese Arbeit ist das Ergebnis der Begeisterung und Unterstützung verschiedener Personen und Organisationen, denen ich auf diesem Wege danken möchte. Sie entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau der Technischen Universität Bergakademie Freiberg. Eingebettet ist sie in eine Forschungs Kooperation der Verbundnetz Gas AG Leipzig, der Statoil Stavanger, der Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet Trondheim und der Technische Universität Bergakademie Freiberg, wobei die Finanzierung des Projektes durch die genannten Industriepartner die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte.

An erster Stelle möchte ich hier Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Köckritz danken für die Überlassung des Themas und alle Unterstützung und Freiheit, die er mir die gesamte Zeit über gewährte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jørgen Løvland danke ich sehr für den guten fachlichen und privaten Kontakt während der gesamten Zeit.

Mein Dank gilt natürlich auch allen Diplomanden, Studenten und Kollegen aus Institut und Werkstatt, die in irgendeiner Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Herrn Helmut Schubert, ohne dessen Enthusiasmus und Optimismus bei einer Arbeit, die sich häufig auch über Wochenenden hinzog, eine experimentelle Bearbeitung dieses Themas nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonders danke ich jedoch meiner Familie für ihre Liebe, Geduld und Unterstützung.

---

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Derzeitiger Kenntnisstand</b>	<b>8</b>
3.1	Charakteristik von Kavernen . . . . .	8
3.2	Erfahrungen aus dem Betrieb von Kavernen . . . . .	8
3.2.1	Technische Möglichkeiten zur Verringerung des Wasserdampf- überganges . . . . .	8
3.2.2	Messungen in Kavernen . . . . .	10
3.3	Wassergehalt von Erdgas/Methan über Sole/Wasser . . . . .	14
3.4	Stoffübergang in Kavernen . . . . .	21
3.5	Entwicklung der Strömung in Kavernen . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Lösungsweg</b>	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>35</b>
5.1	Allgemeine Grundlagen . . . . .	35
5.2	Bezug zur Problematik der Gasspeicherung in Kavernen . . . . .	45
5.3	Schlußfolgerungen für diese Arbeit . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen bei Normaldruck</b>	<b>49</b>
6.1	Visualisierung des sich einstellenden Strömungsprofils . . . . .	49
6.1.1	Versuchsaufbau . . . . .	49
6.2	Messung des Temperaturprofils während der Verdunstung . . . . .	51
6.2.1	Versuchsaufbau . . . . .	52
6.2.2	Theoretische Grundlagen . . . . .	53
6.2.3	Ergebnisse . . . . .	54
6.3	Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strö- mungsgeschwindigkeit . . . . .	58
6.3.1	Versuchsaufbau . . . . .	58
6.3.2	Theoretische Grundlagen und Literaturrecherche . . . . .	60
6.3.3	Ergebnisse . . . . .	62
6.3.4	Fehlerbetrachtung . . . . .	66
6.4	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse unter Normaldruck . . . . .	68

---

<b>7 Experimentelle Untersuchungen bei Hochdruck</b>	<b>70</b>
7.1 Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	72
7.2 Messung des Temperaturprofils während der Ausspeisung . . . . .	78
7.3 Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit . . . . .	79
7.3.1 Theoretische Grundlagen . . . . .	80
7.3.2 Ergebnisse . . . . .	81
7.3.3 Fehlerbetrachtung . . . . .	86
<b>8 Auswertung der Meßergebnisse</b>	<b>90</b>
8.1 Die Entwicklung der Strömung bei temperaturtriebener Konvektion	90
8.2 Das Temperaturprofil während der Verdunstung und die konzentrationsgetriebene Konvektion . . . . .	91
8.3 Der Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit . . . . .	91
<b>9 Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>93</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>96</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen</b>	<b>101</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>106</b>
<b>Anlagenverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>A Erdgaszusammensetzung nach Althaus in %</b>	<b>110</b>
<b>B Simulation für Normaldruckmodell Kapitel 6.2</b>	<b>111</b>
B.1 Stickstoff über Wasser . . . . .	111
B.2 Methan über Wasser . . . . .	114
<b>C Versuche bei Normaldruck</b>	<b>117</b>
<b>D detaillierter Aufbau der Hochdruck-Anlage</b>	<b>119</b>
<b>E Bestandteile der Hochdruck-Anlage</b>	<b>120</b>
<b>F Versuche bei Hochdruck</b>	<b>122</b>

---

**G Stoffübergangskoeffizienten bei Hochdruck****123**

---

# 1 Einleitung

Mit der stetig wachsenden Weltbevölkerung steigt auch der Weltprimärenergieverbrauch. So betrug er 1986 10,1 Mrd t SKE und 1998 12,0 Mrd t SKE. Etwa ein fünftel des Energieverbrauches wird durch den Primärenergieträger Erdgas abgedeckt. Auch in Deutschland ging die Entwicklung der Erdgasversorgung seit den sechziger Jahren in rasantem Tempo voran. An dem Gesamtprimärenergieverbrauch von 484 Mio t SKE im Jahre 2000 hatte das Erdgas mit 102 Mio t SKE einen Anteil von 20%. Dieser teilt sich auf die Gebiete der Haushalte und Kleinverbraucher (47%), Industrie (25%), Kraftwerke (13%) und Sonstige (15%). Mit dem steigenden Erdgasbedarf stieg auch die Anforderung an die Sicherung der kontinuierlichen Versorgung. Da zum einen der Bedarf an Erdgas jahres- und tageszeitlichen Schwankungen unterliegt und zum anderen die Versorgung auch bei betrieblichen Störungen im Leitungsnetz aufrecht erhalten werden muß, ist es nötig, eine Bevorratung des Rohstoffes zu gewährleisten. In den sechziger Jahren ging man in Deutschland dazu über, Erdgas in unterirdischen Speichern zu lagern. Diese Untergrundspeicher werden grundsätzlich in drei Kategorien eingeteilt: Kavernen, Aquifere und ehemalige Lagerstätten. Heute ist diese Form der Gaszwischenlagerung Stand der Technik und ein ökonomisch vertretbares Mittel zur Erhöhung der Versorgungssicherheit. Dabei sind die Gaskavernenspeicher infolge ihrer schnellen Verfügbarkeit und hohen Auspeiseleistung besonders effektiv zur Spitzengasabdeckung geeignet.

Die Herstellung von Kavernen erfolgt durch die Aussolung von Salzstöcken, Salzkissen oder Salzsichten. Süßwasser oder gering salzhaltiges Wasser wird über eine Bohrung in die Kaverne gepumpt, wo es sich mehr oder weniger mit Salz sättigt. Die so entstandene Sole wird durch einen zweiten Verbindungsweg in der Bohrung, den Ringraum, durch das Nachpumpen von Süßwasser nach Übertage verdrängt. Da das Salz sowohl leichte als auch schwerer lösliche Verunreinigungen enthält, bilden sich unregelmäßige Kavernenformen aus. Die unlöslichen Bestandteile sammeln sich im Kavernensumpf, wo sie, mit Restsole vermischt, verbleiben. Nach Beendigung der Solphase wird bei der sogenannten Gaserstbefüllung durch Gaseinspeisung die Sole über einen Entleerungsstrang abgefördert. Die vollständige Entfernung der Sole aus der Kaverne ist durch die unregelmäßige Sumpfausbildung im allgemeinen nicht möglich. Im nachfolgenden Betrieb sind freie Soleoberflächen in der Kaverne, vor allem die des Sumpfes, zu erwarten.

Das zu speichernde Erdgas hat, wenn es dem Transportnetz entnommen wird, einen durch das DVGW Arbeitsblatt 260/1 festgelegten Taupunkt von  $\leq -8^\circ\text{C}$  bei 70 bar entsprechend etwa 60 mg Wasser pro Kubikmeter Gas im Normzustand. Diese Anforderung an die Gasqualität wird von den Gasversorgungsunternehmen gesetzt, um

eine Beschädigung des Gasnetzes durch Wasserschläge und Korrosion zu vermeiden und der Bildung von Hydraten im Leitungsnetz vorzubeugen. Über die in der Kaverne nach dem Solprozeß vorhandene Restsole im Sumpf und in Fingern und Taschen an der Kavernenwand nimmt das Erdgas während der Speicherung Wasser bis zum Erreichen des Sättigungszustandes auf. Der Aufsättigungsprozeß ist ein instationärer Gleichgewichtsprozeß. Diese Anreicherung des Erdgases mit Wasserdampf hat zur Folge, daß das Gas vor der Einspeisung in das Transportnetz getrocknet werden muß, um die geforderte Gasqualität einzuhalten. Dies erfordert Trocknungsanlagen obertage, womit ein erheblicher Kostenaufwand verbunden ist. Es ist dabei nicht nur die Anschaffung der Anlagen, sondern auch deren Betrieb ein erheblicher Kostenfaktor. Eine genauere Kenntnis des Stofftransportes in der Kaverne und damit eine Möglichkeit der Simulation der nach einer bestimmten Zeit herrschenden Gaskonditionen ist deshalb von Interesse. Daraus könnten sich eine präzisere Dimensionierung der Trocknungsanlagen auf die maximale Gasfeuchte und genauere Aussagen für deren Betriebsregime ergeben. Die Fahrweise der Kavernen kann so bezüglich des Aktivgases präziser erfolgen und geplant werden.

Der Vorgang der Stoffübertragung in der Kaverne unterliegt dem Einfluß mehrerer Faktoren. Grundlegend ist es ein Zusammenwirken von Diffusion und Konvektion, Wärmeübergang, Wärmeleitung im Gebirge und Gas und dem Zustandsverhalten des Gases. Die thermodynamischen und strömungsmechanischen Prozesse werden beeinflusst durch die Geometrie der Kaverne. Es ergibt sich eine Komplexität des Problems, die erhöht wird durch Betriebsdrücke von bis zu 250 bar. Unter diesen Bedingungen verhält sich das Gas signifikant abweichend vom idealen Gas. Reale Kavernen haben derzeit Höhen von bis zu 500 m und Durchmesser von 50 m und mehr. Es werden Speicher mit bis zu einer Million Kubikmetern Betriebsvolumen erzeugt.

Experimentell können jedoch Versuche nur in Modellen weitaus geringerer Dimensionen durchgeführt werden, da der Bau eines Modells mit realen Maßen nicht realisierbar ist.

## 2 Aufgabenstellung

Das Thema der vorliegenden Dissertation lautet „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Feuchteentwicklung von Erdgasen in Gasspeicherkavernen“. Sie ist Teil des Forschungsprojektes „Phase Transition and Distribution of Water in Caverns“, welches vom Department of Chemical Engineering der NTNU Trondheim und vom Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau der TU Bergakademie Freiberg gemeinsam bearbeitet wurde. Diese Forschungs Kooperation wurde 1995 durch die STATOIL (Norwegen) und die Verbundnetz Gas AG (Deutschland) ins Leben gerufen und von ihnen gefördert.

Ziel dieser Arbeit ist es, detaillierte Aussagen über die thermodynamischen Prozesse bei der Speicherung von Erdgas in Kavernen zu gewinnen. In dieser Arbeit soll dabei sowohl das Strömungsverhalten als auch die Entwicklung von Temperatur und Gasfeuchte untersucht werden, wobei dem Problem des Stoffübergangs in dieser Arbeit die größte Aufmerksamkeit zukommen soll. Es sollen theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Stoffübergang Sole - Erdgas unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden, um diese Erkenntnisse in die Modellierung der Prozesse einbringen zu können. Dabei soll im Besonderen auf die Abhängigkeit des Stoffüberganges von der Strömungsgeschwindigkeit, aber auch von Druck und Temperatur, eingegangen werden. Desweiteren sollen Aussagen über die sich in einer realen Kaverne einstellenden Strömung abgeleitet werden.

---

## 3 Derzeitiger Kenntnisstand

### 3.1 Charakteristik von Kavernen

Die durch Solung in unterirdischen Salzlagerstätten erzeugten Gasspeicher befinden sich, je nach den geologischen Bedingungen, in Teufen von 500 bis 1800 m. Durch den Solprozeß wird die Temperaturverteilung im Gebirge erheblich gestört. Der ursprünglich im Gebirge vorhandene Temperaturgradient, im Steinsalz etwa 0,02 K/m, wird sich in einer Kaverne nicht wieder einstellen, da der Wärmetransport im Gas vorwiegend konvektiv und im Gebirge durch Leitung erfolgt. Bei sehr langen Stillstandszeiten kann die Einstellung eines neuen Temperaturgradienten eintreten. Für das in der Kaverne befindliche Gas bedeutet das, daß es sich im unteren Teil der Kaverne aufwärmt und entlang der Wände nach oben strömt. Triebkraft dieser Strömung ist der Dichteunterschied des Gases. Gleichzeitig bewegt sich im Zentrum der Kaverne das kältere Gas abwärts. Es entsteht eine Zirkulationsbewegung, in welcher turbulente und laminare Zonen enthalten sind. Diese Strömungsbewegung unterstützt den Verdunstungsprozeß des Wassers aus der gesättigten Salzsole und das Gas nimmt Wasser bis zur Sättigung über der NaCl-Sole auf. Dementgegen wirkt die Dichteerhöhung des Gases durch die Wasserdampfanreicherung im unteren Teil der Kaverne. Da aber diese konzentrationsgetriebene Konvektion aufgrund der nur geringen Unterschiede der molaren Massen einen vernachlässigbar kleinen Einfluß hat, wird sich grundsätzlich eine temperaturgetriebene Konvektion einstellen. Der Verdunstungsprozeß entzieht dem Gebirge, dem Sumpf und dem Gas Wärme. Auch dieser Wärmeentzug an der Soleoberfläche führt zu einer höheren Dichte des Gases. Im gesättigten Gas im oberen Teil der Kaverne kann es durch Abkühlung zur Kondensation kommen, wenn die entsprechende Taupunkttemperatur unterschritten wird. Die freie Konvektion in einer Kaverne ist ein komplexer Prozeß, welcher durch viele Faktoren beeinflusst wird.

### 3.2 Erfahrungen aus dem Betrieb von Kavernen

#### 3.2.1 Technische Möglichkeiten zur Verringerung des Wasserdampfüberganges

Zu der Frage der Vermeidung oder zumindest Verringerung des Stoffüberganges von der Sole zum gespeicherten Gas werden seit Jahren Untersuchungen angestrengt. Den Stoffübergang zu vermeiden wird praktisch schwer möglich sein, jedoch würde eine Verringerung des Übergangs schon eine erhebliche Verkleinerung der Trocknungsanlagen und somit eine merkliche Kostenverringerung erzielen.

Die Soleentleerung erfolgt nach dem Solprozeß mittels Gaserstbefüllung, wobei eine möglichst vollständige Verdrängung der Sole angestrebt wird. Da jedoch die gesolten Kavernen im allgemeinen nicht exakt die dafür notwendigen optimalen geometrischen Formen haben, ist dies in der Praxis kaum realisierbar. Häufig bilden sich während des Solprozesses unregelmäßige Ansammlungen und Schüttkegel unlöslicher Bestandteile auf dem Kavernenboden. In [21] wird dargestellt, wie durch das Einbringen eines modifizierten Soleentleerungsstranges eine Verringerung des nicht nutzbaren Kavernenvolumens um 20% erreicht wurde.

Zur Verringerung des Stoffüberganges werden in der Literatur zwei grundlegende Möglichkeiten diskutiert. Die erste Möglichkeit, die Austrocknung der Kaverne durch häufigen Gasumschlag, ist bei größeren Sumpfvolumina schon allein aufgrund der zur Gassättigung benötigten Zeit nicht realisierbar. Nach [22] kann für eine Kaverne mit einem Nutzvolumen von  $300000\text{ m}^3$ , einem Druckspiel von 80 - 200 bar, einer mittleren Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  und einem Sumpfvolumen von  $20000\text{ m}^3$  bei Annahme völliger Sättigung erst nach etwa 300 Speicherzyklen eine Trocknung erzielt werden. Zu der zweiten Möglichkeit, der Abdeckung des Sumpfes mit einem Sperrmedium, wurden intensive Untersuchungen durchgeführt. Ein solches Abdeckmedium muß ein Material mit hoher Viskosität, niedriger Wasserdampf-Diffusionskonstante, guter Verpumpbarkeit, niedrigem Dampfdruck und geringen Kosten sein. Nach [17] werden von der Kavernen Bau- und Betriebs-GmbH seit 1982 Laborversuche zu solchen Medien gemacht, wobei die Ergebnisse aus dem Labor bei Übertragung auf Kavernendimensionen eine merkliche Verringerung des Stoffüberganges erwarten ließen. Pilotversuche zeigten jedoch, daß eine entscheidende Verringerung des Wassergehaltsanstieges erst nach einem Zeitraum von vier Jahren entsprechend drei Vollumschlägen festgestellt werden konnte. Es ist zu vermuten, daß bis dahin noch die Verdunstung des Restwassers aus Taschen und Fingern der Kavernenwand stattfand. Der Vergleich der abgedeckten mit einer nicht abgedeckten Kaverne mit etwa gleicher Vorgeschichte ergab nach dieser Anfangsphase einen Wassergehalt von etwa einem viertel bis fünftel. In der DDR wurden viele Kavernen mit Sumpfabdeckungen ausgerüstet und jahrelang betrieben. Der Wirksamkeitsnachweis war aber infolge mangelnder Feuchtemeßtechnik in der DDR nicht möglich.

Demgegenüber steht die Ansicht, daß die Frage der Gastrocknung sicher geklärt ist, wohingegen die eventuelle Qualitätsveränderung des gespeicherten Gases durch eine Sumpfabdeckung ein hohes Risiko darstellen könnte. [18]

Auch die Kombination von Sumpfabdeckung und Kavernentrocknung wird in der Literatur [27] betrachtet. Dabei wird die Absaugung des feuchten Gases direkt über der abgedeckten Soleoberfläche durch den Soleentleerungsstrang und die Einspeisung

über den Ringraum vorgeschlagen. Damit könnte gesättigtes Gas entnommen werden und die Aufsättigung des trockenen Gases während der Abwärtsbewegung an der Kavernenwand erfolgen. Für den normalen Kavernenbetrieb mit Sumpfabdeckung wären 12 bis 20 Umschläge für eine ausreichende Trocknung der Kavernenwand nötig, wohingegen die Experimente erkennen ließen, daß bei dem vorgeschlagenen Verfahren die gleiche Wirkung schon nach 6 bis 8 Umschlägen erreicht wäre. Mit den aufgeführten Daten ist allerdings nicht belegbar, ob die Verringerung des Wassergehaltes am Bohrlochkopf tatsächlich an der Trocknung der Kavernenwand oder an dem erhöhten Gasdurchsatz lag.

Auch über die Drainierung des Sumpfes wurde von der KBB eine Studie angefertigt, welche ergibt, daß es prinzipiell möglich erscheint. Allerdings ist der Erfolg im Einzelfall von speziellen Parametern wie Porosität und Permeabilität des Sumpfes abhängig.

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, daß die genannten Verfahren eine Verringerung des Stoffüberganges bewirken können, wodurch höhere Entnahmeraten ohne die Gefahr der Hydratbildung möglich werden könnten. In den meisten Fällen ist jedoch eine Einspeisung des Gases in das Transportnetz komplett ohne Trocknung nicht möglich.

### 3.2.2 Messungen in Kavernen

Meßdaten von Feuchtemessungen in realen Kavernen sind selten, da aufgrund der enormen Anforderungen an die Meßgeräte durch den hohen Gasdruck solche Messungen extrem kostenintensiv sind und selten durchgeführt werden. Daten von Temperaturmessungen sind hingegen häufiger zu finden. Prinzipiell muß davon ausgegangen werden, daß durch den Solprozeß das Temperaturfeld im Salz erheblich gestört wird. Nach [59] kann für den Zeitraum der Wiedererwärmung als Überschlagswert etwa das dreifache der Soldauer angesetzt werden. In diesem Zeitraum ist das geothermische Temperaturprofil stark gestört. Häufig findet man in den ersten Jahren nach der Solung einen dem geothermischen entgegengesetzten Temperaturgradienten, wodurch eine Konvektion in der Kaverne stark behindert wird. Nach sehr langer Stillstandszeit könnte sich aber wieder ein Temperaturgradient, der allerdings kleiner als der des ungestörten Gebirges ist, einstellen. Von diesem Zeitpunkt an wird die Temperaturverteilung im Gas nur noch durch die Ein- und Ausspeisevorgänge gestört. Im folgenden soll anhand von Beispielen die Temperatursituation vor und nach der Ausspeisung in der Kaverne kurz dargestellt werden.

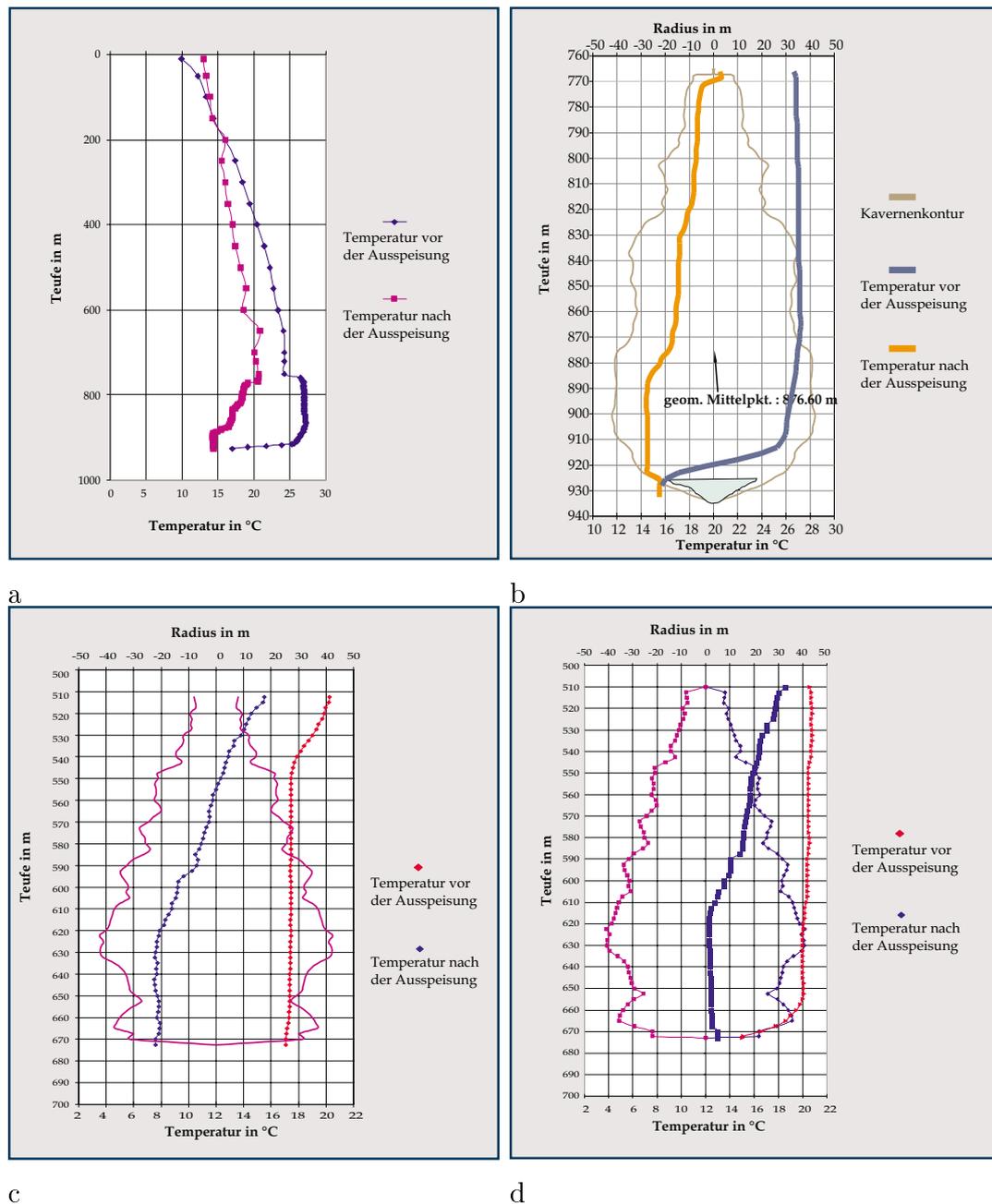


Abbildung 1: Temperaturlogs zweier Kavernen vor und nach dem Ausspeisetest; a: Kaverne 1 mit Förderrohr (BD  $\approx$  4 Jahre), b: Kaverne 1 (BD  $\approx$  6 Jahre), c: Kaverne 2 (BD  $\approx$  1 Jahr), d: Kaverne 2 (BD  $\approx$  3 Jahre), BD = Betriebsdauer

Abbildung 1 zeigt die Temperaturlogs zweier Kavernen jeweils vor und nach der Ausspeisung nach verschiedener Betriebsdauer. Es ist zu sehen, daß sich das Gas natürlich bei der Ausspeisung abkühlt. Die Wiedererwärmung scheint stark von dem Querschnitt der Kaverne in der jeweiligen Höhe abhängig zu sein. Es wird deutlich, daß sich zwar die mittlere Gastemperatur in der Kaverne mit steigender Betriebsdauer der Gebirgstemperatur annähert, die Temperatur direkt über dem Solespiegel jedoch deutlich geringer ist. Abhängig vom Alter der Kaverne kann dies aus der Solphase herrühren, wo das kalte Wasser die Temperaturverteilung im Gebirge nachhaltig gestört hat.

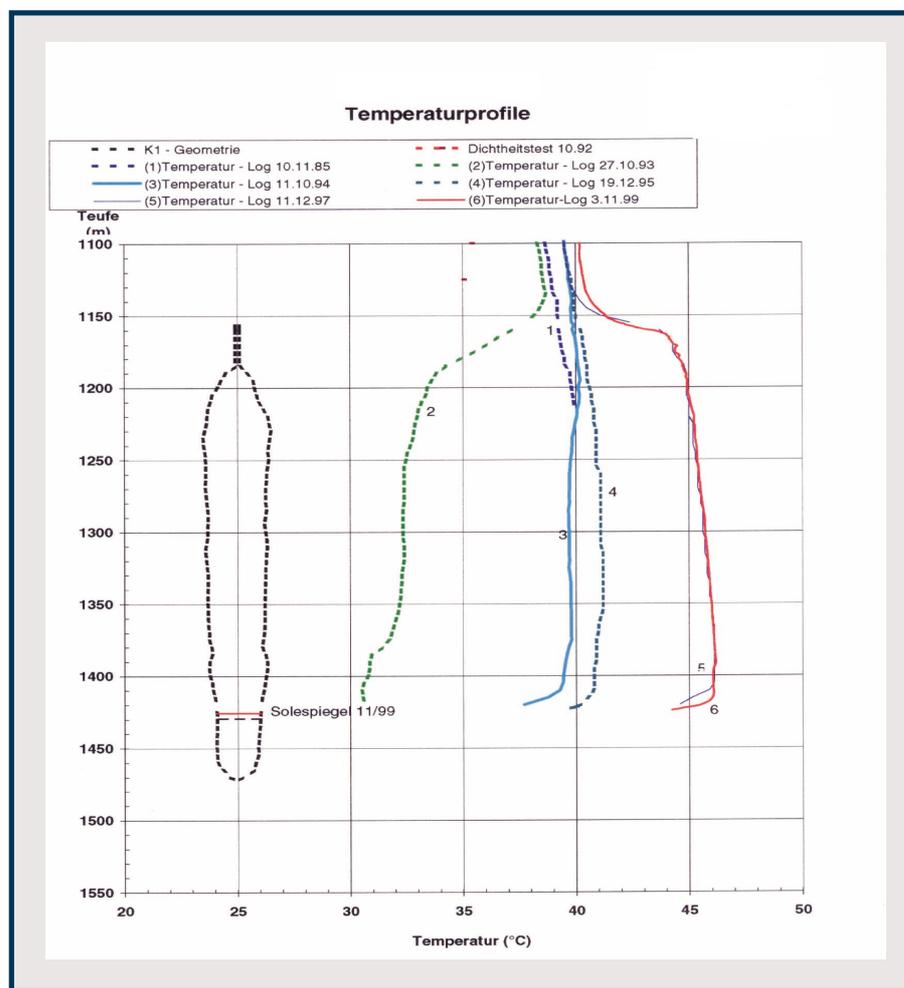


Abbildung 2: Temperaturlog einer Kaverne 3 zu verschiedenen Zeitpunkten

Bei großen Sumpfvolumina erfordert die Erwärmung des Sumpfes durch das Gebirge eine lange Zeit. Bei Kavernen mit kleineren Sumpfvolumina wurden dementsprechend nach gleichen Zeiten höhere Sumpftemperaturen gemessen. Abbildung 2 ist dies besonders deutlich zu entnehmen. Dargestellt sind die Temperaturlogs ei-

ner Kaverne 3 zu verschiedenen Zeitpunkten. Nach einer Betriebsdauer von etwa 7 Jahren ändert sich die mittlere Gastemperatur kaum noch, sie scheint sich dem geothermischen Profil angenähert zu haben. Die Temperatur direkt über der Sumpfoberfläche ist jedoch immer geringer. Es ist also direkt über der Soleoberfläche immer eine Gasabkühlung um einige Grad festzustellen, welche zum einen von der Solphase herrühren kann, aber auch die bei der Verdunstung entzogene Wärmemenge widerspiegeln könnte. Es müssen also, um über die Temperaturverteilung in einer Kaverne Aussagen machen zu können, Material über deren Vorgeschichte und genügend Temperaturmessungen nutzbar sein. Die Feuchteverteilung in der Kaverne ist stark beeinflusst von der Temperaturverteilung. Die ersten Jahre nach der Solung wird der Wasserdampftransport aufgrund des umgekehrten Temperaturgradienten vorwiegend durch Diffusion stattfinden. Eine Konvektionsströmung wird verhindert. Ist die Erwärmung durch das Gebirge erfolgt, wird der Stofftransport aufgrund der sich einstellende Konvektion in der Kaverne schneller geschehen. Jetzt wird aber auch der Stofftransport wieder durch die Ein- und Ausspeiseprozesse beeinflusst. Das Gas kühlt sich während der Ausspeisung durch entnommene Arbeit ab und somit sammelt sich das kalte Gas im unteren Teil der Kaverne direkt über dem Sumpf. Es wird direkt nach einer Ausspeisung die Konvektion durch den absinkenden kalten Gaskern getrieben sein. Danach wird die Konvektion durch das kalte Gas direkt über dem Sumpf stark behindert. Andererseits bildet sich bei der Einspeisung von trockenem warmen Gas im oberen Teil der Kaverne eine warme Gasschicht aus. Auch diese behindert eine temperaturgetriebene Konvektion stark. Insgesamt sind die Temperatur- und Feuchteverteilung in einer Kaverne nach wie vor schwer präzise zu definieren. Sie sind abhängig von Geschichte und Betriebsregime der Kaverne.

### 3.3 Wassergehalt von Erdgas/Methan über Sole/Wasser

Um Aussagen über den zeitabhängigen Wassergehalt des Erdgases in der Kaverne treffen zu können, müssen nicht nur Kenntnisse auf dem Gebiet des zeitlichen Verlaufes des Stoffübergangs bekannt sein, sondern auch auf dem Gebiet des maximalen Feuchtegehaltes des Gases. Dabei muß beachtet werden, daß der Wassergehalt eines Gases über einer salinen Lösung geringer ist, als über reinem Wasser. Abhängig ist der Wassergehalt über Sole von den enthaltenen Salzen und dem Sättigungsgrad der Lösung. In diesem Kapitel soll als Sole nur NaCl-Lösung betrachtet werden, da dieses Salz der Hauptkomponente im Speicherhorizont entspricht. Das Problem des Wassergehaltes von Erdgas oder Methan über reinem Wasser ist gut erforscht. Für Normaldruck kann zur Ermittlung des Sättigungsdampfdruckes die Antoine-Gleichung nach [49] verwendet werden:

$$\ln p_{dwS} = 133,32 \left( K_1 - \frac{K_2}{K_3 + T} \right) \quad (1)$$

mit den folgenden Konstanten für Wasser im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C

$$K_1 = 18,3036 \quad K_2 = 3816,44 \quad K_3 = -46,13$$

Ein weiteres, beim Vergleich mit Meßwerten aus der Literatur genauer erscheinendes Verfahren zur Ermittlung des Dampfdruckes über Wasser nach Reid et al., zitiert in [25], verwendet die folgende Beziehung:

$$\ln \left( \frac{p_{dwS}}{p_c} \right) = (1 - x)^{-1} (K_1 x + K_2 x^{1,5} + K_3 x^3 + K_4 x^6) \quad (2)$$

mit

$$x = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (3)$$

und

$$\begin{aligned} K_1 &= -7,76451 & K_2 &= 1,45838 & K_3 &= -2,77580 \\ K_4 &= -1,23303 & p_c &= 22,12 \text{ MPa} & T_c &= 647,3 \text{ K} \end{aligned}$$

Gleichung (2) wurde zur Ermittlung des Sättigungsdampfdruckes unter Normaldruck im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendet.

Für höhere Druckbereiche sind in der Literatur mehrere Dampfdruckdiagramme zu finden. [37] enthält ein Diagramm nach *Huntington*, welches den maximal möglichen Wasserdampfgehalt pro Kubikmeter trockenem Methan im Normzustand in Abhängigkeit von Druck und Temperatur darstellt. In [10] ist eine graphische Darstellung

des Wasserdampfgehaltes von Süßgas L über Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu finden. Einen Überblick über die in der Literatur zu findenden Diagramme gibt [14]. Der Vergleich zeigt, daß die einzelnen Werte Abweichungen von durchschnittlich 3 % voneinander aufweisen. Für den niedrigen Temperaturbereich, -40 bis 10 °C , ist die Menge des im Kubikmeter trockenen Erdgases im Normzustand enthaltenen Wassers bei Sättigung unter Veränderung der Prozeßgrößen Abbildung 3 zu entnehmen. Ihnen liegen der Literatur [39] entnommene experimentelle Werte zugrunde.

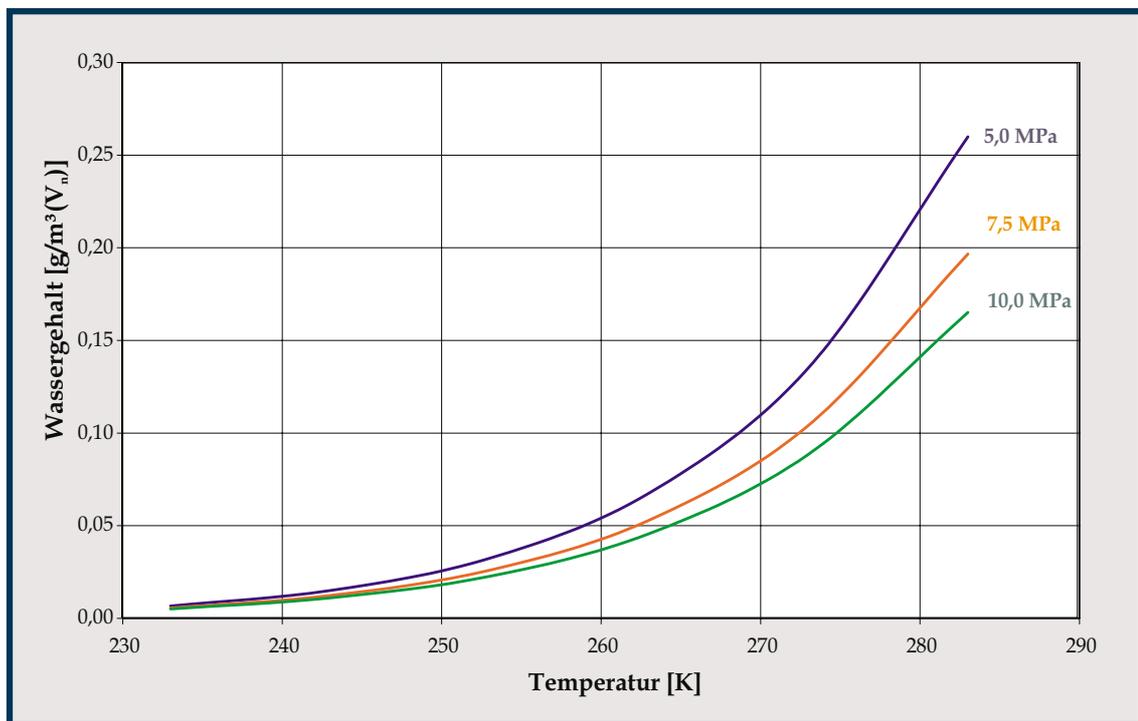


Abbildung 3: Wassergehalt von Erdgas über Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen nach [39]

Der Einfluß von Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck für den Wassergehalt über reinem Wasser bei kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Gasmischen wurde in [1] untersucht. Die dabei ermittelten maximalen Wassergehalte von sieben verschiedenen Erdgasen sind zusammengefaßt in Abbildung 4 dargestellt. Die Zusammensetzung der einzelnen für die Experimente verwendeten Erdgase E1 - E7 sind in Anhang A zusammengefaßt. In seiner Arbeit stellt *Althaus* fest, daß im Bereich 40 bis 100 bar das kohlendioxidreichere Erdgas einen deutlich höheren Gehalt an Wasser aufweist und im Bereich unter 15 bar kaum eine signifikante Auswirkung der Gaszusammensetzung auf den Verlauf der Wassergehaltskurven festzustellen ist. In [53] ist für Temperaturen zwischen -40 °C und 48,9 °C und Drücke von 13,8 bar

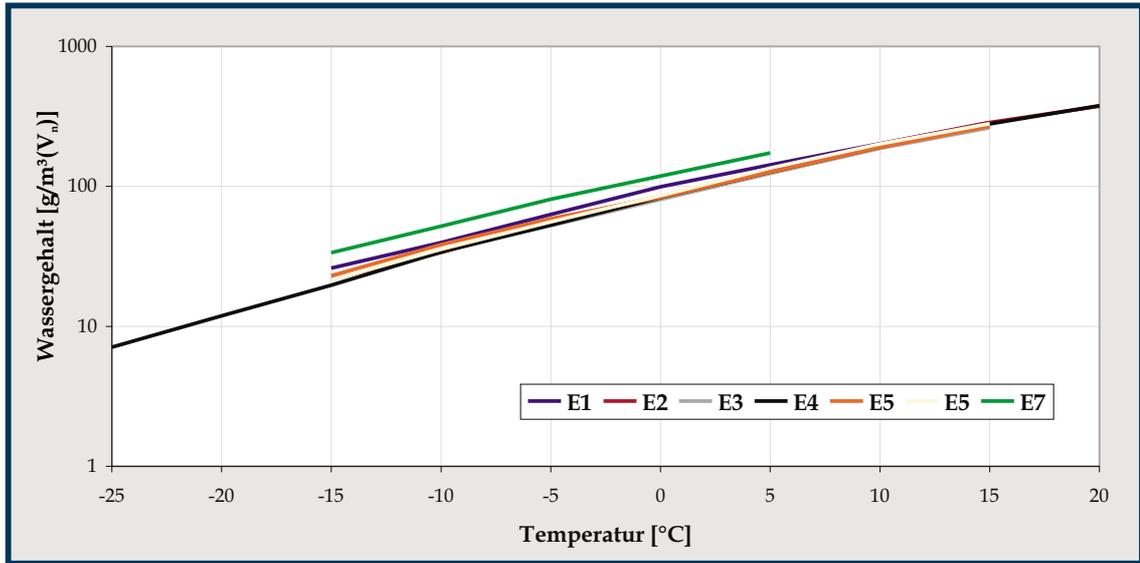


Abbildung 4: Wassergehalt verschiedener Erdgasen bei 60 bar nach [1]

bis 138 bar ein Berechnungsalgorithmus von *Kobayashi, Song und Sloan* für den Wassergehalt von Kohlenwasserstoffen angegeben. Dieser Berechnungsalgorithmus ist in einem dem Buch beigelegten Computerprogramm verarbeitet. [14] präsentiert eine Gleichung zur rechnerischen Bestimmung des Wassergehaltes basierend auf einer der Literatur zu entnehmenden Kurve nach *Behr*. Auf SI-Einheiten transformiert lautet die Gleichung wie folgt:

$$\begin{aligned}
 1,7 \cdot 10^{-4} (\ln(X_n)) &= K_1 + K_2 \left(\frac{1,8}{T}\right)^2 + K_3 \left(\frac{1,8}{T}\right)^3 + K_4 (\ln(1,45E-4p)) \quad (4) \\
 &+ K_5 (\ln(1,45 \cdot 10^{-4}p))^2 + K_6 (\ln(1,45 \cdot 10^{-4}p))^3 \quad (5) \\
 &+ K_7 \left(\ln\left(2,61 \cdot 10^{-4} \frac{p}{T}\right)\right)^2 + K_8 \left(\ln\left(2,61 \cdot 10^{-4} \frac{p}{T}\right)\right)^3
 \end{aligned}$$

Die Konstanten  $K_1 - K_8$  werden durch Anpassung an die zugrunde gelegte Kurve ermittelt. Für das in [14] gewählte Beispiel von *McCarthy, Boyd und Reid* [42] wurden die folgenden Werte bestimmt:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= 13,293150 & K_2 &= -4261306 & K_3 &= 662351880 & K_4 &= 1,8362996 \\
 K_5 &= -0,36872304 & K_6 &= 0,016793440 & K_7 &= 0,1751796 & K_8 &= 0,0086638038
 \end{aligned}$$

Es ist davon auszugehen, daß der Wassergehalt von Gasen über reinem Wasser als hinreichend genau erforscht gelten kann. Mit Hilfe der bisher genannten und weiteren in der Literatur zu findenden Diagrammen und Berechnungsvorschriften kann dieser mit guter Genauigkeit bestimmt werden. Für die vorliegende Aufgabenstellung muß jedoch auch die Verminderung des Wassergehaltes durch die Salinität der

Lösung beachtet werden. In [29] ist ein Diagramm nach *McKetta et al.* für den Wasserdampfgehalt von Erdgas enthalten, welches durch ein Korrekturdiagramm nach *Katz* (Abbildung 5) für den Einfluß der Salinität ergänzt ist. Es beinhaltet Werte verschiedener Salze im Bereich 0 bis 40% Massenkonzentration.

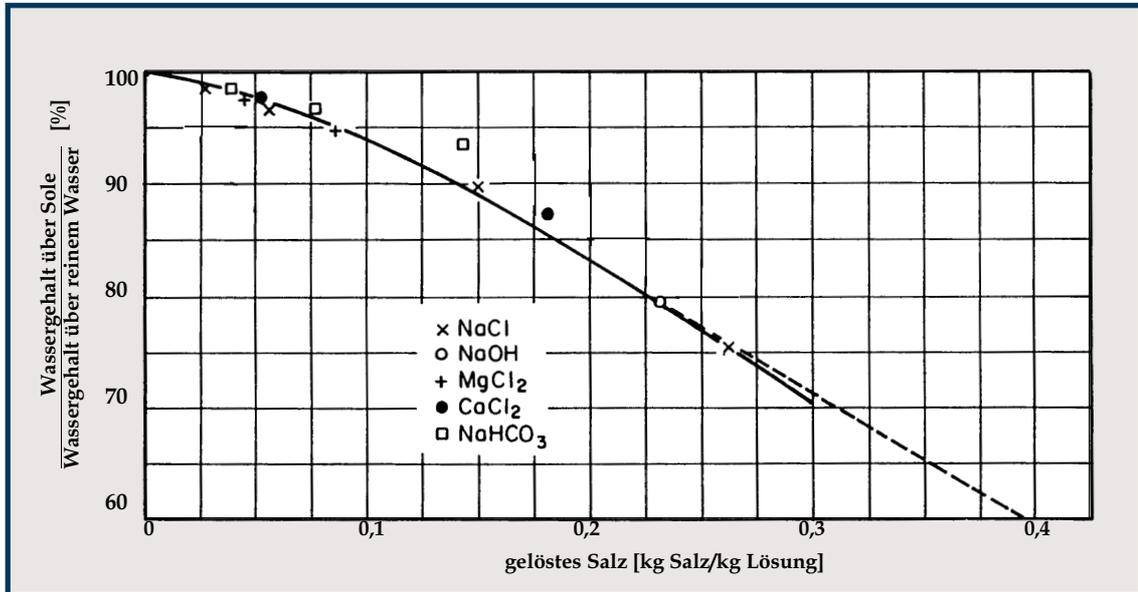


Abbildung 5: Einfluß der Konzentration der Lösung auf den Korrekturfaktor nach [29]

Auch in [6] findet man eine Gleichung zur Korrektur des Wassergehaltes über Salzlösung gegenüber reinem Wasser. Auf SI-Einheiten umgerechnet lautet sie

$$\frac{X_{n,s}}{X_{n,w}} = 1 - 1,13 c_m^{1,266} \quad (6)$$

Für Normaldruck wird im VDI Wärmeatlas [58] für Gase über gesättigter NaCl-Lösung zur Berechnung der Dampfdruckerniedrigung im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C die folgende Approximationsgleichung mit einem Fehler von weniger als 5 % empfohlen:

$$p_{dsS} = 8,3028 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5180,7}{T}} \quad (7)$$

Es soll der so ermittelte Dampfdruck mit den nach Gleichung (1) und (2) berechneten Wasserdampfdrücken verglichen werden. Dargestellt werden in Abbildung 6 die nach Gleichung (7), (1) und (2) ermittelten Dampfdrücke und die der Wasserdampf Tafel [20] entnommenen Werte.

Die damit ermittelte relative Feuchte über Sole beträgt zwischen 73,3 % und 78,7 %. Die Auswirkung des für Gleichung (7) angegebenen Fehlers von 5 % ist als Fehler-

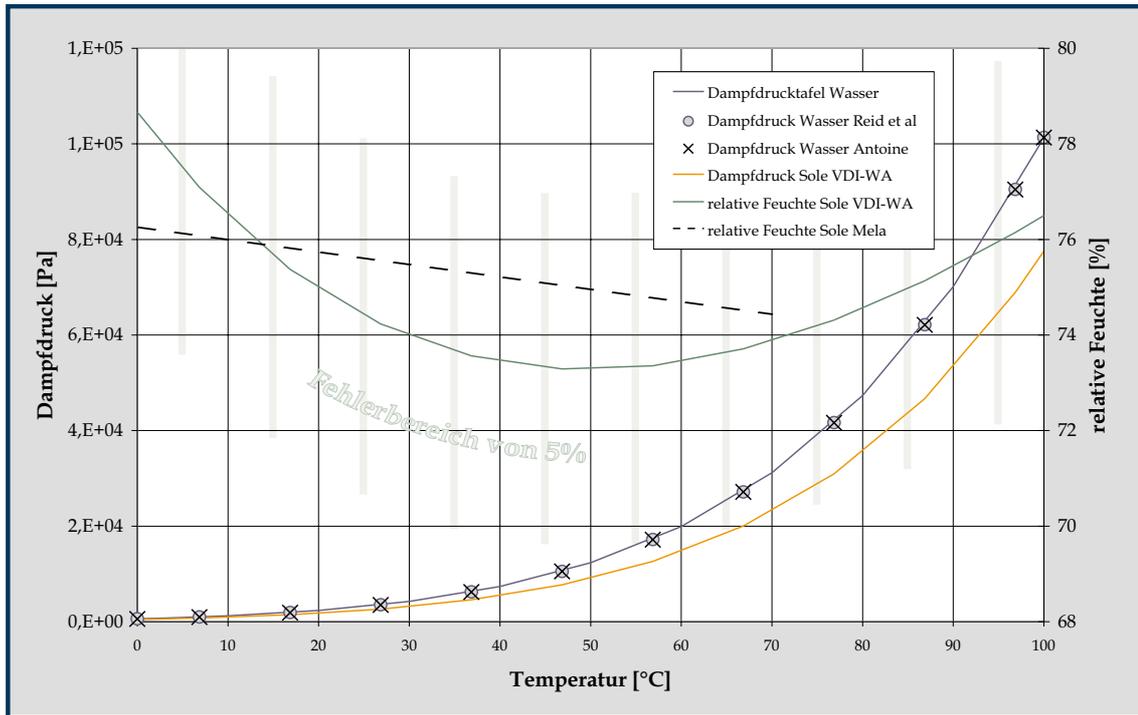


Abbildung 6: Vergleich der Dampfdrücke nach Gleichung (7), (1) und (2) und der Wasserdampf tafel [20] für Normaldruck

bereich um diese Kurve aufgetragen. Zusätzlich wurde eine Kurve der Firma *MELA Greiz* eingetragen, mit deren Hilfe die Kalibrierung der Feuchtesensoren über gesättigter NaCl-Sole erfolgt. Für die relative Feuchte zeigt sich, daß sie über NaCl-Lösung im Bereich von 75% liegt. Allerdings unterscheiden sich die einzelnen Wert um bis zu 3,3% und die Tendenz der beiden Kurven ist verschieden. Während die Kurve der Firma *Mela Greiz* mit steigender Temperatur linear fällt, zeigt die nach Gleichung (7) ermittelte Kurve von einem Anfangswert bei 0°C mit 78,7% ausgehend ein Minimum bei 50°C von 73,3% und steigt danach bis 100°C wieder auf 76,5%.

Zur Berechnung der Dampfdruckerniedrigung für Gase über ungesättigter NaCl-Lösung werden in [58] für verschiedene Konzentrationen der Lösung die folgenden Approximationsgleichungen empfohlen:

$c_m = 26 \text{ g/kg}$  im Temperaturbereich 0 - 110 °C

$$p_{ds} = 11,2163 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5188,8}{T}} \quad (8)$$

$c_m = 160 \text{ g/kg}$  im Temperaturbereich 50 - 100 °C

$$p_{dsS} = 7,2641 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5067,8}{T}} \quad (9)$$

$c_m = 250$  g/kg im Temperaturbereich 0 - 110 °C

$$p_{dsS} = 9,8010 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5195,0}{T}} \quad (10)$$

$c_m = 360$  g/kg im Temperaturbereich 50 - 100 °C

$$p_{dsS} = 7,9118 \cdot 10^{10} e^{-\frac{5163,7}{T}} \quad (11)$$

Die durch Gleichung (8) - (11) beschriebenen Kurven wurden auf den Wassergehalt in Methan umgerechnet und sind in Abbildung 7 dargestellt. Vergleichsweise dazu sind Meßwerte aus [58] und die mit dem Computerprogramm *Wetgas* [34] ermittelten Werte aufgetragen. Dieses Programm zur Berechnung thermodynamischer Kennwerte von Gasen wurde im Rahmen des Projektes, in dem auch diese Arbeit lief, entwickelt. Die damit ermittelten Werte werden in diesem Kapitel mit Werten aus der Literatur verglichen.

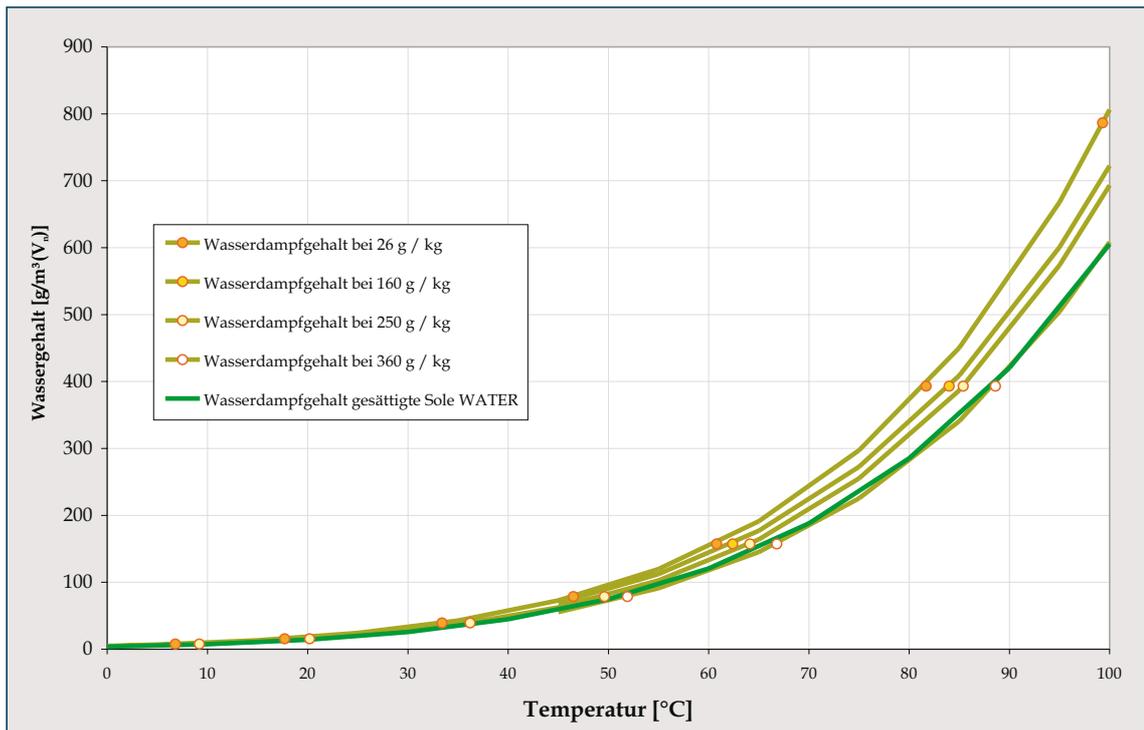


Abbildung 7: Wasserdampfgehalt über NaCl-Lösung bei unterschiedlicher Konzentration nach [58] und bei Sättigung mit *Wetgas* berechnet

Wie bereits Abbildung 7 zu entnehmen ist, ist der Dampfdruck und somit der Wasserdampfgehalt auch abhängig von der Konzentration der Lösung. Die Berechnung des Dampfdruckes als Funktion davon erlauben die beiden folgenden Gleichungen [58]:

25 °C im Konzentrationsbereich 134 - 359 g/kg

$$p_{dsS} = p_{dwS} - 16,63 c_m - 0,161 c_m^2 + 0,00049 c_m^3 \quad (12)$$

100 °C im Konzentrationsbereich 26 - 392 g/kg

$$p_{dsS} = p_{dwS} - 398 c_m - 13,33 c_m^2 + 0,164 c_m^3 \quad (13)$$

Die Abhängigkeit des daraus resultierenden Wasserdampfgehaltes in Methan von der Konzentration ist Abbildung 8 zu entnehmen.

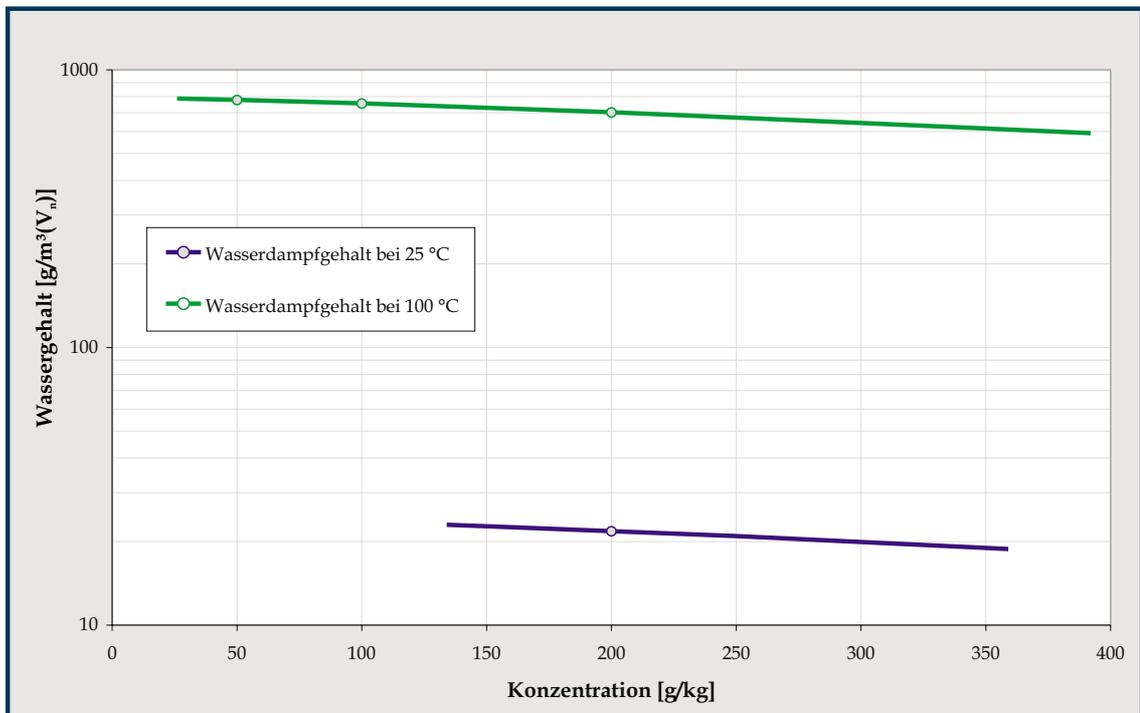


Abbildung 8: Wasserdampfgehalt über ungesättigter NaCl-Lösung bei unterschiedlicher Temperatur der Lösung nach [58]

Experimentelle Untersuchungen zur Feuchte von Methan unter Druck über gesättigter NaCl-Lösung wurden auch von *Walden* unternommen. Dabei wurde die relative Feuchte von Methan über Sole bei Drücken bis 100 bar und Temperaturen bis 65 °C gemessen. Es wurden drei Versuchsreihen bei 25 °C, 45 °C und 65 °C durchgeführt. Die dabei ermittelten Wasserdampfgehalte sind, wieder im Vergleich zu den mit *Wetgas* ermittelten Werten, in Abbildung 9 und 10 dargestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung der Werte zu sehen. Die Abweichung zwischen Meßwerten und Computerprogramm liegt bei maximal 9,2%, wobei die größere Differenz vor allem

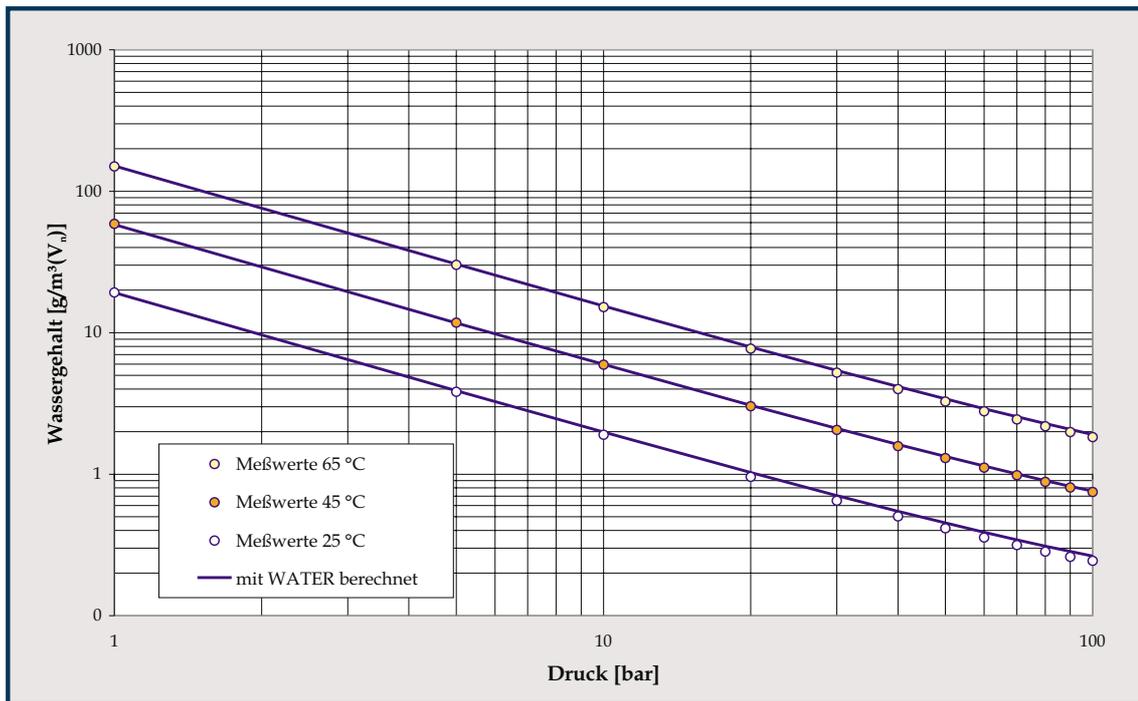


Abbildung 9: Wasserdampfgehalt über gesättigter NaCl-Lösung in Abhängigkeit vom Druck nach [59] und mit *Wetgas* berechnet

im Hochdruckbereich zu finden ist. Dies kann aus einem erhöhten Meßfehler der Feuchtesensoren im Hochdruckbereich resultieren.

Anhand der bisher vorgestellten Kenntnisse kann gesagt werden, daß der Feuchtegehalt von Methan bei Sättigung mit steigender Temperatur steigt und mit steigendem Druck und steigender Salinität der Lösung sinkt. Abhängig ist er zudem von der Gaszusammensetzung, er sinkt mit steigendem Molekulargewicht des Gases. Über gesättigter NaCl-Lösung liegt der Partialdampfdruck gemäß den in der Literatur zu findenden Werten unter Normaldruck bei etwa 75% des Partialdampfdruckes über reinem Wasser. Der Wassergehalt von Erdgas über Wasser unter Normaldruck und höheren Drücken kann als gut erforscht angesehen werden. Demgegenüber sind die Kenntnisse für Erdgas über Sole bei hohen Drücken nicht so tiefgehend untersucht. Es wurden verschiedene empirische Gleichungen und einige Meßwerte aus der Literatur vorgestellt.

### 3.4 Stoffübergang in Kavernen

Die Stoffübertragung des Wasserdampfes in das Gas erfolgt in der Kaverne sowohl aus dem Sumpf als auch aus Fingern und Taschen der Kavernenwand. Sie ist stark beeinflusst durch die Geometrie und die Strömungsverhältnisse in der Kaverne. Ohne

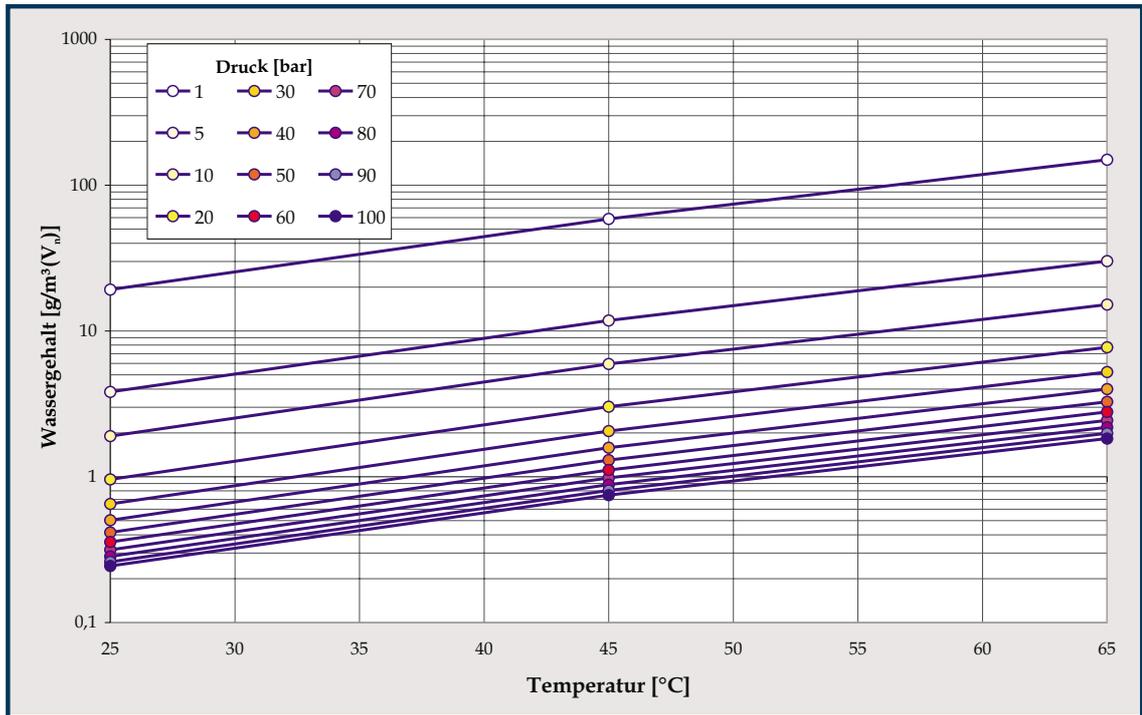


Abbildung 10: Wasserdampfgehalt über gesättigter NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur nach [59]

Konvektion würden durch unterschiedliche Konzentrationen der einzelnen Bestandteile nur Diffusionsströme auftreten, deren Intensität durch den Diffusionskoeffizienten charakterisiert wird. Bereits in [19] wird beschrieben, daß die Diffusion für den Stofftransport in Kavernen eine Rolle spielt. Für binäre Gemische unter niedrigem bis mäßigem Druck sind in der Literatur empirische Gleichungen zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bekannt.

Im VDI Wärmeatlas [58] wird zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Gasgemischen bei niedrigem Druck ein Ausdruck nach *Fuller, Schettler und Giddings* empfohlen.

$$D_{AB} = \frac{0,01013 T^{1,75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \left[ (\sum v_D)_1^{1/3} + (\sum v_D)_2^{1/3} \right]^2} \quad (14)$$

Die Diffusionsvolumina  $v_D$  betragen für Methan 24,42 und für Wasser 12,7, womit sich für Methan - Wasser ergibt

$$D_{Methan-Wasser} = 1,269 \cdot 10^{-4} \frac{T^{1,75}}{p} \quad (15)$$

Auch von *Chapman und Enskog* wurde eine Gebrauchsgleichung zur Bestimmung des

Diffusionskoeffizienten eines binären Gasgemisches unter geringem Druck entwickelt [48].

$$D_{AB} = \frac{0,0266T^{3/2}}{pM_{AB}^{1/2}\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (16)$$

mit

$$M_{AB} = \frac{2}{1/M_A + 1/M_B} \quad (17)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (18)$$

Die charakteristischen Lennard-Jones-Weglängen  $\sigma$  sind für verschiedene Stoffe in [48] zu finden. Für Methan beträgt  $\sigma$  3,758 Å und für Wasser 2,641 Å.  $\Omega_D$  wird nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\Omega_D = \frac{K_1}{(T^*)^{K_2}} + \frac{K_3}{\exp(K_4T^*)} + \frac{K_5}{\exp(K_6T^*)} + \frac{K_7}{\exp(K_8T^*)} \quad (19)$$

mit

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{AB}} = \frac{k_B T}{(\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,06036 & K_2 &= 0,15610 & K_3 &= 0,19300 & K_4 &= 0,47635 \\ K_5 &= 1,03587 & K_6 &= 1,52996 & K_7 &= 1,76474 & K_8 &= 3,89411 \end{aligned}$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann Konstante ist und  $\epsilon$  die charakteristische Lennard-Jones-Energie. Das Verhältnis  $\epsilon/k$  kann wiederum [48] entnommen werden. Für Methan beträgt es 148,6 Å und für Wasser 809,1 Å.

Damit sollen nur einige der Berechnungsmethoden des Diffusionskoeffizienten unter geringem Druck genannt sein. Im Bereich niedriger bis mäßiger Drücke ist diese Bestimmung gut erforscht. Eine Zusammenstellung der mit den genannten Verfahren ermittelten Ergebnisse ist in Tabelle 1 gegeben. Vergleichsweise wurden dazu die mit dem Computerprogramm *Wetgas* ermittelten Werte aufgetragen. Dieses von *Vonka* und *Løvland* entwickelte Computerprogramm erlaubt die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Gas-Wasser- Gemischen bei in Kavernen herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen unter Verwendung der Vonka-Redlich-Kwong und der Patal-Teja Zustandsgleichung. Es wurde im Rahmen des Projektes *Water in Caverns* entwickelt.

Es ist ersichtlich, daß die mittels *Wetgas* und dem Verfahren nach *Fuller et al.* ermittelten Koeffizienten eine sehr geringe Abweichung von den experimentellen Werten

Temperatur		Druck MPa	Diff.koeff.	Diff.koeff.	Diff.koeff.	Diff.koeff.
K	°C		exp. [57] $10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$	<i>Wetgas</i> $10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$	Fuller et al. $10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$	Chapman et al. $10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$
297,80	24,65	0,1	0,251	0,265	0,271	0,208
307,50	34,35	0,1	0,292	0,280	0,287	0,222
313,00	39,85	0,1	0,278	0,289	0,296	0,230
323,00	49,85	0,1	0,297	0,306	0,312	0,245
328,60	55,45	0,1	0,331	0,315	0,322	0,254
333,00	59,85	0,1	0,313	0,322	0,329	0,261
352,10	78,95	0,1	0,356	0,355	0,363	0,291

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten Methan - Wasser bei Normaldruck

zeigen. Der mittlere Fehler liegt hier bei etwa 4 %. Es ist jedoch auch ersichtlich, daß einige in der Literatur zu findende Verfahren, wie zum Beispiel das nach *Chapman und Enskog*, zumindest in diesem Prozeßgrößenbereich mit einem mittleren Fehler von 19 % keine gute Übereinstimmung erzielen.

Die Änderung von Druck und Dichte hat im Niederdruckbereich einen nur sehr geringen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten. Bei höheren Drücken ist dies nicht mehr der Fall. Aus der Literatur sind nur wenige experimentelle Studien des Diffusionsverhaltens bekannt. Unter geringem Druck ändert sich der Diffusionskoeffizient entgegengerichtet dem Druck, wie aus den Gleichungen (14) und (16) ersichtlich ist. Unter hohem Druck ist das Produkt  $pD$  jedoch nicht mehr konstant. Es nimmt mit steigendem Druck ab.

Zur Berechnung wurde von Takahashi [48] ein sehr einfaches Verfahren auf der Basis weniger experimenteller Daten entwickelt. Dabei wird von der folgenden Korrelation ausgegangen:

$$\frac{D_{ABP}}{D_{AB,nd}p_{nd}} = f(T_r, p_r) \quad (21)$$

mit

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (22)$$

und

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (23)$$

Die mit Gleichung (21) beschriebene Funktion wird aus dem in Abbildung 11 dargestellten Diagramm abgelesen.

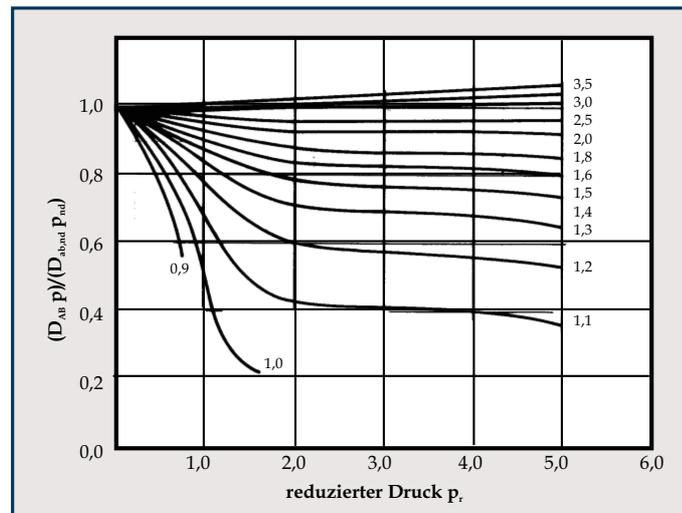


Abbildung 11: Korrelation für den Druck- und Temperatureinfluß auf den Diffusionskoeffizienten nach *Takahashi* [48]

Ein weiteres Verfahren zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten unter Druck wird in [58] angegeben. Auf seine Darstellung soll hier verzichtet werden, da es im höheren Druckbereich doch sehr große Abweichungen von den mit *Wetgas* und nach *Takahashi* ermittelten Werten aufweist. In Tabelle 2 sind alle ermittelten Werte dargestellt.

In [19] wurde für das System eines Zylinders mit einer Höhe von 215 m und einem geometrischen Volumen von  $500.000 \text{ m}^3$  für 300 bar und  $80^\circ\text{C}$  der Stofftransport Wasser in Methan durch reine Diffusion berechnet. Ergebnis war, daß die Konzentration am oberen Teil des Zylinders nach einem Jahr noch immer null ist.

Der bisher betrachtete binäre Diffusionskoeffizient gilt aber nur für ruhende Medien. Sobald dies nicht mehr gegeben ist, muß der Stoffübergangskoeffizient als die den Stofftransport beschreibende Größe beachtet werden. Er hängt ab vom Strömungszustand, von den Eigenschaften der Fluide, von der Geometrie des betrachteten Systems und natürlich vom Diffusionskoeffizienten. Auch in [19] wurde die Beschreibung des Stofftransportes in einer Kaverne mit Hilfe des Stoffübergangskoeffizienten vorgeschlagen. Der Stoffübergangskoeffizient, beschrieben in Abhängigkeit vom Temperaturgradienten nach *Janssen und Warmoeskerken*, wurde verwendet, um eine Modellrechnung durchzuführen. Es wurde die Konzentration zwischen zwei Platten mit dem Abstand von 200 m und einem Temperaturgradienten von 1 K nach verschiedenen Zeiten berechnet. Allerdings erfolgte diese Rechnung nur für das System Octadekan-Methan. Deutlich wurde, daß der Stoffübergang durch die freie Konvektion sehr stark beschleunigt wird.

Temperatur		Druck MPa	Diff.koeff.	Diff.koeff.	Diff.koeff.
K	°C		<i>Wetgas</i> $10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$	Takahashi $10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$	Dawson et al. $10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$
283,15	10,00	0,1	0,24300	0,24300	0,24500
283,15	10,00	1,0	0,02380	0,02400	0,02460
283,15	10,00	10	0,00201	0,00204	0,00249
283,15	10,00	20	0,00098	0,00098	0,00123
298,15	25,00	0,1	0,26600	0,26600	0,26900
298,15	25,00	1,0	0,02610	0,02640	0,02690
298,15	25,00	10	0,00229	0,00231	0,00273
298,15	25,00	20	0,00112	0,00114	0,00135
313,15	40,00	0,1	0,29000	0,29000	0,29300
313,15	40,00	1,0	0,02850	0,02890	0,02930
313,15	40,00	10	0,00257	0,00255	0,00297
313,15	40,00	20	0,00127	0,00127	0,00148

Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten Methan - Wasser bei höheren Drücken

Um gemessene Stoffübergangskoeffizienten für die Modellierung eines Systems verwenden zu können, sollten dazu jeweils möglichst viele Eigenschaften der Meßanlage bekannt sein.

In [59] und [28] wurden Stoffübergangskoeffizienten für Methan über gesättigter Sole bei Drücken bis 100 bar und Temperaturen bis 50 °C gemessen. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Es können bei diesen Meßwerten aber nur wenige Aussagen zu den herrschenden Strömungsbedingungen gemacht werden. Die Versuche wurden in einem geschlossenen System unter konstantem Druck und Temperatur durchgeführt. Die die Strömung charakterisierenden Kennzahlen sind jedoch nicht bekannt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten auch für höhere Drücke Berechnungsmöglichkeiten zu finden sind. Es sind jedoch gerade im Bereich hoher Drücke kaum experimentelle Werte des Stoffübergangskoeffizienten Methan - Wasser bzw. Methan - Sole zu finden. Außerdem kann bei diesen wenigen Daten keinerlei Aussage über die herrschende Strömungsgeschwindigkeit gemacht werden.

Medium	Temperatur °C	Druck bar	Stoffübergangskoeffizient $10^{-3}$ m/s
Methan	43,0	50	1,1-1,3
Methan	36,0	100	0,86-0,95
Methan	46,0	100	0,81-0,88
Methan	44,0	50	1,24-1,46
Methan	40,0	50	1,07-1,22
Methan	44,3	50	1,22-1,41
Methan	47,0	50	1,23-1,34
Methan	44,8	100	0,81-0,91
Methan	44,2	100	0,94-1,15
Methan	45,9	100	0,88-1,01

Tabelle 3: Stoffübergangskoeffizienten Methan - Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen [59], [28]

### 3.5 Entwicklung der Strömung in Kavernen

Die Entwicklung der Strömung in einer Kaverne ist von vielen Faktoren abhängig. Sie wird durch die gegebenen Temperatur- und Konzentrationsunterschiede getrieben und vom Ein- und Ausspeisevorgang beeinflusst. Hier soll der Zeitraum zwischen Ein- und Ausspeisung des Gases betrachtet werden.

Nach einer entsprechend langen Betriebszeit der Kaverne wird sich das Temperaturprofil im Gas dem geothermischen Profil des Gebirges annähern. Gut sichtbar ist dies in Abbildung 2, Seite 12. Nach einer Betriebszeit von etwa 5 Jahren herrscht im Gas im Ruhezustand annähernd das geothermische Temperaturprofil des umgebenden Salzes. Vermutlich wird sich in der Kaverne durch die Wärmezufuhr aus dem Gebirge in Wandnähe eine Aufwärtsströmung einstellen. Im oberen Bereich der Kaverne kann sich aufgrund einer geringeren Gebirgstemperatur die Richtung des Wärmetransportes umkehren und das gekühlte Gas würde sich im Zentrum der Kaverne abwärts bewegen. Es stellt sich dadurch eine Zirkulation des Gases in der Kaverne ein. Dabei erfolgt der Stofftransport von Wasserdampf aus dem Sumpf und von der Kavernenwand in das Gas solange, bis der Sättigungszustand erreicht ist. Dieser Prozeß benötigt Wärme, welche dem Gebirge, dem Sumpf und dem Gas entzogen wird. Im oberen Teil ist wiederum eine Umkehrung des Prozesses möglich. Gesättigtes Gas steigt auf, erreicht kühlere Regionen und es könnte zur Kondensation des Wasserdampfes in Form von Nebelbildung kommen, wenn der Wasserdampfgehalt sich dem Sättigungspunkt nähern würde. Dementgegen wirkt der niedrigere Druck im oberen Teil der Kaverne. Diese barometrische Druckdifferenz liegt bei einer Kaverne mit einer Höhe von 500 m in der Größenordnung von 10 bar. Dadurch ist im oberen Teil der Kaverne wieder ein größerer Wasserdampfgehalt möglich. Diese Zusammenhänge zwischen Druck, Temperatur und Wasserdampfgehalt sind bereits in den Abbildungen 9 und 10 für Methan dargestellt.

Möglich wäre auch die Bildung eines Doppelwirbels, da im oberen Bereich der Kaverne die Wärme vom Gas in das Gebirge abgeführt wird. Es kühlt sich ab und könnte sich am oberen Teil der Kavernenwand nach unten bewegen.

Grundsätzlich ist die Charakterisierung der in einer Kaverne herrschenden Strömungsbedingungen schwierig, da keinerlei veröffentlichte Studien über Berechnungen zu doppel-diffusiven Strömungen in Hohlräumen dieser Größenordnung in der Literatur zu finden sind. Eine doppel-diffusive Strömung eines Fluides entsteht, wenn zwei Komponenten, wie Wärme- und Stoffübergang, unterschiedlichen Einfluß auf dessen Dichte haben. Bei dem betrachteten System der Kaverne ist dies der Fall. Die Dichte des Gases verringert sich durch die Erwärmung, sie ändert sich jedoch auch durch die Wasserdampfaufnahme aus dem Sumpf. Der aufgenommene Wasserdampf

hat eine molare Masse von etwa 18 g/mol. Bei reinem Methan würde sich bei Wasserdampfaufnahme die Dichte erhöhen, da Methan eine molare Masse von 16 g/mol hat. Für Erdgas wird dieser Prozeß keinen so gravierenden Einfluß haben, da dessen molare Masse zwischen 17,5 g/mol (Erdgas H) und 18,5 g/mol (Erdgas L) liegt.

In [30] werden die Transportprozesse in einer zweidimensionalen quadratischen Kammer, gefüllt mit einem binären inkompressiblen Fluid mit thermophysikalisch konstanten Eigenschaften, betrachtet. Die Strömung soll stationär und laminar sein und die Dichte als Funktion der Temperatur und Konzentration nur im Auftriebsterm der Momentengleichung veränderlich. Zwei gegenüber liegende Wände werden mit verschiedenen jeweils konstanten Temperaturen und Konzentrationen angenommen und die verbleibenden zwei Wände sollen adiabat und impermeabel sein. Kenngröße für das Verhältnis zwischen Auftrieb durch Temperatur- und Konzentrationsunterschiede ist  $B$ .

$$B = \frac{\beta_C \Delta C'}{\beta_T \Delta T'} \quad (24)$$

Es wurde ein aus Energie-, Konzentrations-, Wirbeltransport- und Stromlinienfunktion bestehendes mathematisches Modell aufgestellt und gelöst und unter Variierung der Auftriebskenngröße  $B$  und der Lewiszahl  $Le$  die sich entwickelnden Strömungsbedingungen modelliert. Wie in Abbildung 12 dargestellt, gibt die Kenngröße  $B$  dabei Auskunft, ob die beiden Auftriebsströmungen gleich- ( $B < 0$ ) oder entgegengerichtet ( $B > 0$ ) sind.

Je nach dem, ob der temperatur- oder der konzentrationsgetriebene Auftrieb überwiegt, entwickelt sich eine Strömung im Uhrzeigersinn oder entgegen dem Uhrzeigersinn. Die Berechnungen ergaben, daß der Umkehrpunkt von thermal- zu konzentrationsgetriebener Strömung, das heißt der Umschlag der Strömungsrichtung, für  $Le = 0,1$  bei  $B \approx 0,55$  und für  $Le = 10$  bei  $B \approx 1,25$  liegt. Für  $Le = 1$  liegt der Umschlagpunkt bei  $B = 1$ . Am Umschlagpunkt direkt sind Auftrieb durch Temperatur- und Konzentrationsunterschied gleich, weshalb die resultierende Auftriebskraft null ist und die Strömung stagniert. Für den Wärme- und Stofftransport dominiert in diesem Fall die Diffusion. Weiterhin stellten die Autoren fest, daß die Veränderung des Neigungswinkels der Gravitation einen sehr starken Einfluß auf die Entwicklung der Strömung hat.

In Hinblick auf das Problem der natürlichen Konvektion wurden auch von Krepper [35] Berechnungen und Experimente zur Entwicklung der Temperatur- und Geschwindigkeitsverteilung in Flüssigkeits-Tanks gemacht. Ziel der Forschung war es, die Aufheizung des Behälters unter dem Einfluß eines externen Feuers zu untersuchen. Der experimentelle Teil zur Prüfung der errechneten Ergebnisse erfolgte in

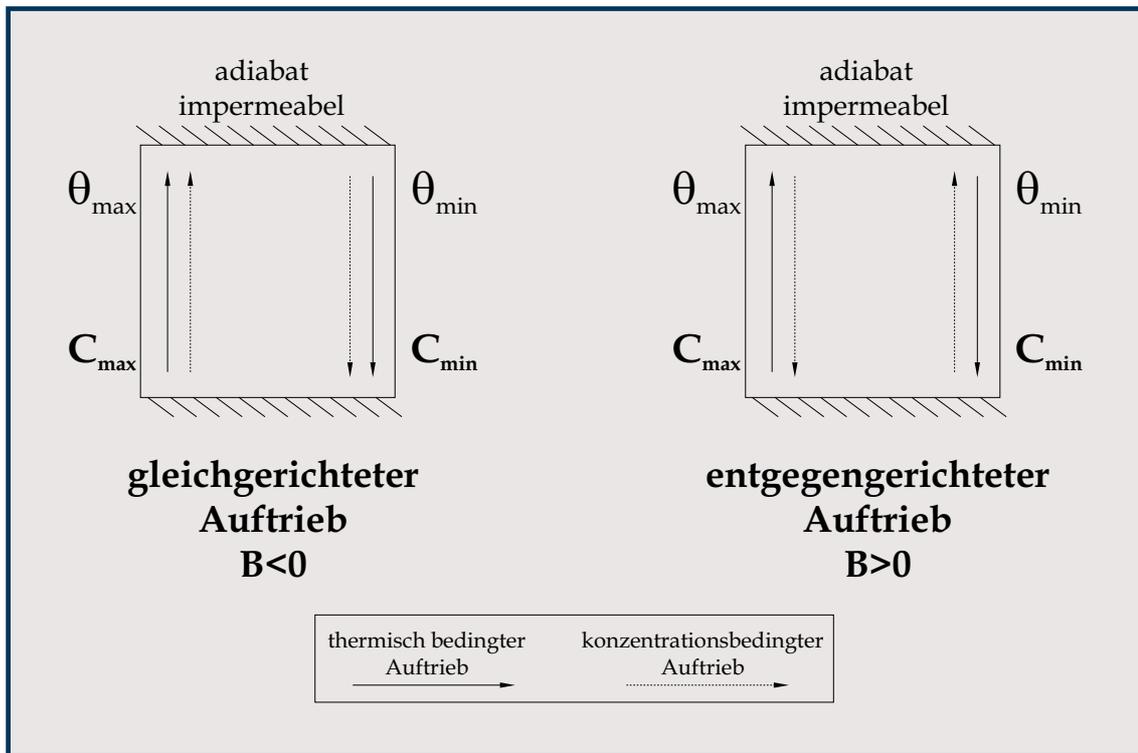


Abbildung 12: entgegen- oder gleichgerichtete Auftriebsströmungen [30]

einem zylindrischen Tank, dessen Höhe und Durchmesser 250 mm betragen. Beheizt wurde dieser Zylinder gleichmäßig durch die Mantelfläche mit einer 4 kW Heizung. Im Behälter waren Sensoren angebracht zur Messung der Temperatur und des Gasanteiles. Die Versuche wurden mit Wasser durchgeführt. Während der Versuche konnte schon nach wenigen Minuten die Bildung einer Grenzschicht mit einer bis zu 10 K höheren Temperatur festgestellt werden. Für die Berechnung wurde ein zweidimensionales numerisches Modell aus Energie-, Momenten- und Massenerhaltungsgleichung erstellt. Für dieses Modell gelten die Vereinfachungen, daß Dampf nur in gesättigter Form vorliegt, daß die Dichteänderung nur den Volumenänderungsterm der Momentengleichung beeinflusst und daß die entstehenden Blasen mit einer konstanten Geschwindigkeit aufsteigen. Trotz dieser Vereinfachungen wurden für die meisten Fälle gute Ergebnisse erzielt. Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, erzwingt die aus der Mantelbeheizung resultierende Dichteänderung eine deutliche Zirkulation.

Das Ergebnis ist ein stabiler Wirbel, welcher die warme Flüssigkeit in Wandnähe an die Oberfläche bringt. Auch die bei den Experimenten gemessenen Temperatursprünge in den verschiedenen Höhenebenen bekräftigen dadurch, daß sie von oben nach unten zeitlich kurz hintereinander auftreten, daß ein solcher Wirbel entsteht.

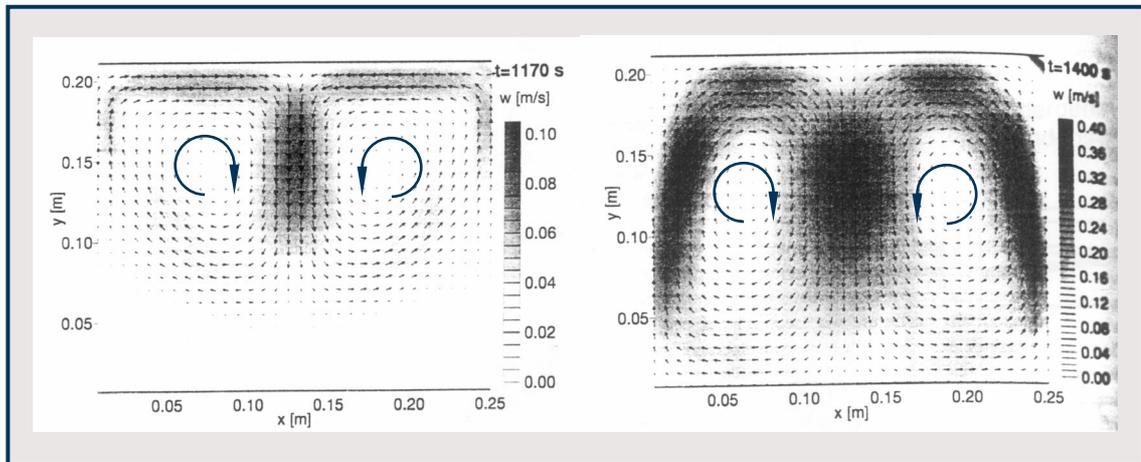


Abbildung 13: berechnete Strömungsgeschwindigkeitsverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten nach Krepper [35]

Die beiden vorgestellten Studien von [30] und [35] beschäftigen sich zwar mit doppel-diffusiven Strömungen, beschränken sich aber zum einen auf Flüssigkeiten und zum anderen auf Räume weitaus geringerer Dimension.

Die Problematik der Strömung in Kavernen ist Thema einer 1994 verfaßten Dissertation von *Thaule* [55]. Die Arbeit beinhaltet die Analyse der thermophysikalischen und strömungsmechanischen Vorgänge in einer zylindrischen Gaskaverne und deren Umsetzung in ein Computerprogramm zur Simulation. Dabei betrachtet er nur den Ausspeisevorgang. Auch in seinem Vortrag [56] geht *Thaule* auf dieses Thema ein und stellt das entwickelte Program *Vectors* vor. Es erlaubt die Berechnung der Gaseigenschaften unter verschiedenen Bedingungen in der Kaverne. Dabei wird die Kaverne aus Bereichen verschiedener Durchmesser und Höhen übereinander zusammengesetzt und die Rechnung schließt zusätzlich den Ausspeisestrang und das umgebende Gebirge ein.

Zum Problem der sich entwickelnden Strömung in der Kaverne wurden von *Thaule* Rechnungen mit dem am Institut für angewandte Thermodynamik in Trondheim, Norwegen entwickelten *Kameleon II* - Computercode durchgeführt. Dieses Modell setzt die ideale Geometrie eines Zylinders voraus. Für einen Zylinder mit der Höhe von 600 m und einem Radius von 17 m berechnet er die Entwicklung der Strömungsgeschwindigkeit unter Annahme der Radialsymmetrie. Die höchsten Geschwindigkeiten treten in Wandnähe und über der Sumpfoberfläche auf. Es bilden sich zwei große Wirbel, deren Trennlinie etwa 250 m oberhalb des Sumpfes liegt. Der obere Wirbel endet bei etwa 400 m und darüber beschreibt der Autor die Strömung als chaotisch. Mit Hilfe der Rechnungen entwickelt er turbulente Diffusionsparameter,

durch welche der Transportmechanismus des Wassers in der Kaverne beschrieben wird. Für das Programm *Vectors* entwickelt er eine mathematische Formulierung, die sowohl für den Zeitpunkt der Ausspeisung als auch für die Stillstandszeit gelten soll. Dabei geht er davon aus, daß Kondensation von Wasser nur im Zentrum der Kaverne stattfindet und am Kavernenkopf Wasser nur durch Ausspeisung entnommen wird. Um die freie Konvektion zu charakterisieren, greift er auf die Rayleigh-Zahl zurück. Diese wird üblicherweise mit der totalen Länge oder Höhe des betrachteten Systems gebildet. Für den vorliegenden Fall geht er aber davon aus, daß diese Größen nicht relevant für das System sind. Der Durchmesser der Kaverne ist sehr viel größer als die Grenzschichtdicke an der Wand und durch die Ausbildung der komplizierten Strömungsstrukturen wird nie die komplette Höhe der Kaverne relevant. Aus diesem Grunde setzt er, in Anlehnung an die mit *Kameleon* berechneten Werte, die charakteristische Länge mit 0,5 m fest. In diesem Abstand von der Wand ist die Geschwindigkeit im Hauptteil der Kaverne null. Das Zentrum der Kaverne, eingeschlossen durch diese Schicht, wird als Kern bezeichnet. Innerhalb dieses Kerns ist von einer sehr geringen Gasbewegung auszugehen.

Diese von *Thaule* gemachten Vereinfachen erlaubten erst die Berechnung von Kennzahlen zur Beschreibung dieses Systems. Unter Verwendung der realen Dimensionen scheitern sämtliche kriteriellen Gleichungen an den geometrischen Verhältnissen.

## 4 Lösungsweg

Im vorangegangenen Kapitel wurde zusammenfassend dargestellt, daß zu den mit dem Stofftransport während der Erdgasspeicherung in Kavernen zusammenhängenden Problemen einige Beiträge in der Literatur zu finden sind. Allerdings sind sie weitestgehend auf Studien für das Verhalten unter Normaldruck und bei geringen Abmessungen der Apparatur beschränkt. Es sind keinerlei Aussagen über die Entwicklung einer Strömung in derart großen Hohlräumen zu finden.

Programme zur Simulation der Temperaturentwicklung in den verschiedenen Phasen des Kavernenbetriebes sind bereits vorhanden. Eine Implementierung des Stoffüberganges in solche Rechenprogramme ist bisher jedoch selten geschehen. Erste Ansätze sind dazu in [55] zu finden. Das entwickelte Program *Vectors* ist ein eindimensionales Modell. Die Kaverne wird in Schichten eingeteilt und für jede Schicht die Prozeßgrößen für deren Massenmittelpunkt berechnet. Auf längere Sicht muß es, unter Beachtung der Weiterentwicklung der Computertechnik, Ziel sein, eine reale Kaverne mittels FEM modellieren zu können. Momentan sind die vorhandenen Rechenkapazitäten dafür allerdings zu gering. Deshalb sollte der nächste Schritt eine zweidimensionale Berechnung des Problem sein. Dabei muß aber nach wie vor die Rotationssymmetrie der Kaverne vorausgesetzt werden. Für die Berechnungen des Wasserdampfgehaltes in der Kaverne ist es unabdingbar, Aussagen über den von der Strömung abhängigen Stoffübergangskoeffizienten zu haben. [19] ist zu entnehmen, daß nach dem derzeitigen Stand die Beschreibung des Stoffüberganges in der Kaverne nur durch den Stoffübergangskoeffizienten erfolgen kann. Andere Lösungswege sind auch in der Literatur nicht zu finden.

Aus diesem Grunde soll Ziel dieser Arbeit die Ermittlung von Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit sein. Diese können dann in Form einer Korrelation in entsprechende Rechenprogramme eingefügt werden.

Es wird davon ausgegangen, daß in der Kaverne das Modell der ebenen überströmten Platte für große Teile der Kavernenoberfläche gelten soll. Nur in der Mitte des Sumpfes, dem Staupunkt des nach unten strömenden kälteren Gases wird es zu einer Prallströmung kommen. Im folgenden sollen sich die Untersuchungen auf das Modell der ebenen Platte beschränken.

Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten soll unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen erfolgen. Letztendlich soll der Zusammenhang zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten und der Reynolds-Zahl bzw. der Sherwood- und der Reynolds-Zahl dargestellt werden.

Für die Berechnung der benötigten thermodynamischen Größen des Gases unter den betrachteten Bedingungen wird das bereits erwähnte Programm *Wetgas* heran-

gezogen. Dieses von *Vonka* und *Løvland* entwickelte Computerprogramm erlaubt die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Gas-Wasser- Gemischen unter den in Kavernen herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen unter Verwendung der Vonka-Redlich-Kwong und der Patal-Teja Zustandsgleichung.

## 5 Theoretische Grundlagen

### 5.1 Allgemeine Grundlagen

Der Vorgang der Feuchteentwicklung in Kavernen ist ein Problem der Stoffübertragung, wobei es sich um den Stoffübergang bei überwiegend thermisch getriebener freier Konvektion handelt.

Die Beschreibung solcher Transportvorgänge erfolgt durch die folgenden grundlegenden Gleichungen:

- Energiebilanz
- Massenbilanz
- Impulsbilanz
- Zustandsgleichungen
- Wärmetransportgleichungen
- Stofftransportgleichungen

#### *Die Energiebilanz*

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt das Prinzip der Erhaltung der Energie. Es lautet die Bilanzgleichung in differentieller Form wie folgt:

$$\frac{dU}{dt} = \int_{V(t)} \frac{\partial u \rho}{\partial t} dV + \int_{A(t)} \rho w u dA = \dot{Q} + P \quad (25)$$

mit

$$\dot{Q} = \int_{A(t)} \dot{q} dA \quad (26)$$

$$P = \int_{A(t)} \dot{\omega} dA \quad (27)$$

Es ergibt sich nach [5] die Energiegleichung unter Beachtung der Dissipation

$$\rho \frac{du}{dt} = -\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial x_i} - \frac{\partial \dot{\omega}_i}{\partial x_i} + \phi_D \quad (28)$$

Eine andere Form der Energiegleichung ist die Enthalpieform, die für praktische Rechnungen im allgemeinen vorteilhafter ist. Es ergibt sich dabei mit

$$h = u + pv \quad (29)$$

die Energiegleichung zu

$$\rho \frac{dh}{dt} = -\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{dp}{dt} + \phi_D \quad (30)$$

*Die Massenbilanz*

Die Massenbilanzgleichung lautet wie folgt

$$\frac{dM}{dt} = \int_{V(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{V(t)} \frac{\partial \rho w_i}{\partial x_i} dV \quad (31)$$

Daraus ergibt sich nach [5] für ein abgeschlossenes System die Kontinuitätsgleichung wie folgt

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial w_i}{\partial x_i} = 0 \quad (32)$$

Die Erhaltung der Masse gilt auch für ein Stoffgemisch, das heißt, die Masse jeder Stoffkomponente bleibt erhalten. Angewandt auf die Stoffkomponenten soll es als *Stoffhaltungsgesetz* bezeichnet werden. Wenn keine chemischen Reaktionen auftreten, bleibt die Stoffmenge im betrachteten System konstant. Andernfalls muß eine Zu- oder Abnahme bestimmter Komponenten unter Beachtung der stöchiometrischen Verhältnisse berücksichtigt werden. Für die Erhaltung der Stoffmenge unter Beachtung der durch Stoffübergang zu- oder abgeführten Masse gilt in x-Richtung:

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \frac{\partial \dot{m}_{jx}}{\partial x} - \tilde{m} = 0 \quad (33)$$

Gleichung (33) ist die allgemeine Form der Stoffhaltungsgleichung für eine Komponente j. Hier soll davon ausgegangen werden, daß nur Ströme durch Diffusion und Konvektion bedeutsam sind. Es gilt für die Massenstromdichte einer Komponente A mit dem Massenanteil  $c_m$  in x-Richtung im binären Gemisch:

$$\dot{m}_A = -\rho D_{AB} \frac{\partial c_{mA}}{\partial x} + \rho_A w_x \quad (34)$$

Die allgemeine Formulierung des Stoffhaltungsgesetzes für die Komponente A bei Diffusion und Konvektion in x-Richtung stellt Gleichung (35) dar.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_{AB} \frac{\partial c_{mA}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_A w_x) - \tilde{m} = 0 \quad (35)$$

*Die Impulsbilanz*

Das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit eines strömenden Fluides ist dessen Impuls. Die Impulsänderung ist die resultierende der auf ein Element wirkenden Massen- und Oberflächenkräfte. Es gilt:

$$\frac{dI_i}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho w_i dV = F_i \quad (36)$$

Es ergibt sich, unter Bilanzierung der Druck- Schubspannungs- und Schwerkraft, die allgemeine Bewegungsgleichung

$$\rho \frac{dw_i}{dt} = \rho(T) g_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (37)$$

Für die Berechnung freier Konvektionsströmungen soll eine Vereinfachung, die sogenannte Oberbeck-Boussinesq-Approximation, getroffen werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Dichteänderung lediglich eine Funktion der Temperatur ist. Durch Entwicklung in einer Taylorreihe um die Referenztemperatur  $T_0$  bis zum zweiten Glied

$$\rho(T) = \rho(T_0) + \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_0 (T - T_0) \quad (38)$$

und unter Einführung des isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta_T = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (39)$$

ergibt sich

$$\frac{\rho(T) - \rho(T_0)}{\rho(T_0)} = -\beta_T (T - T_0) \quad (40)$$

Die Dichte wird also in allen Termen der Bewegungsgleichung außer dem Auftriebsterm als konstant betrachtet.

*Der Wärmetransport*

Der Wärmetransport kann in den Transport durch Strahlung, Leitung und durch Konvektion unterschieden werden, wobei Leitung und Konvektion an einen stofflichen Träger gebunden sind. Im Gegensatz dazu wird bei der Strahlung ein solcher nicht benötigt. Im folgenden sollen nur Wärmeleitung und Konvektion betrachtet werden, da der Transport durch Strahlung für das betrachtete System eine untergeordnete Rolle spielt.

Der konvektive Wärmeübergang ist an die Bewegung von Stoffteilchen gebunden, womit er nur in fluiden Stoffen möglich ist. Unterschieden wird der Wärmeübergang bei freier und erzwungener Konvektion. Die freie Konvektion wird durch Temperatur- und damit verbundene Dichteunterschiede ausgelöst, wogegen die erzwungene Konvektion eine von außen z.B. durch eine Pumpe aufgeprägte Strömung ist. Für beide ist die Wärme- und Stoffübertragung in großem Maße von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Für den konvektiven Wärmeübergang gilt

$$\dot{q} = \alpha (T_w - T_g) \quad (41)$$

wobei der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  eine Funktion vieler Einflußfaktoren ist. Direkt an der Kavernenwand befindet sich im Gas eine laminare Unterschicht, in der der Wärmetransport durch Leitung erfolgt. Vollständig beschrieben wird dieser Vorgang der Wärmeleitung durch das 1. Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung.

$$\dot{q} = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (42)$$

Es gilt also direkt an der Wand

$$\alpha (T_w - T_g) = -\lambda \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (43)$$

Für die Wärmeausbreitung im umgebenden Gebirge unter Annahme konstanter Wärmeleitfähigkeit gilt die Wärmeleitgleichung in der Form

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} \quad (44)$$

### *Der Stofftransport*

Der Vorgang des Stofftransportes in Fluiden ist dem des Wärmetransportes vollkommen analog. Die treibende Kraft kann dabei eine Differenz in Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsgradienten sein. In den meisten Fällen ist der Stofftransport durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufen.

In Analogie zum Wärmetransport gibt es auch hier wieder zwei prinzipielle Mechanismen. Der konvektive Stofftransport analog zum konvektiven Wärmetransport und die Diffusion analog zur Wärmeleitung. Das heißt, in ruhenden Medien und Festkörpern erfolgt der Stofftransport durch reine Diffusion und in bewegten Medien zusätzlich durch Konvektion. Für die übergangende Stoffmenge in Gasen gilt analog zur konvektiven Wärmeübertragung nach [58] unter niedrigem Druck

$$\dot{m} = \frac{\beta}{R_w T Z} (p_{dS} - p_d) \quad (45)$$

Für Systeme unter hohem Druck ist die Triebkraft nicht mehr die Differenz der Dampfdrücke, sondern der Fugazitäten.

$$\dot{m} = \frac{\beta}{R_w T Z} (f_{wS} - f_w) \quad (46)$$

Analog zum Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  hat man so den Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  definiert. Von ihm ist es abhängig, wie schnell der Konzentrationsausgleich vor sich geht. Der Stoffübergangskoeffizient ist wiederum abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, den Stoffeigenschaften und der Geometrie des Systems.

Für den rein diffusiven Stoffübergang gilt das Ficksche Gesetz, welches dem Grundgesetz der Wärmeleitung analog ist.

$$\dot{m} = -\frac{D}{R_w T Z} \frac{\partial p_d}{\partial r} \quad (47)$$

Da in der laminaren Unterschicht einer Strömung der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt, gilt mit  $\delta$  als Grenzschichtdicke

$$\dot{m} = -\frac{D}{R_w T Z} \frac{\Delta p_d}{\delta} = \frac{\beta}{R_w T Z} \Delta p_d \quad (48)$$

Daraus ergibt sich Gleichung (49)

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (49)$$

Ersichtlich ist daraus die direkte Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  vom Diffusionskoeffizienten  $D$  und von der Grenzschichtdicke  $\delta$ . Dabei ist aber die Bestimmung der Grenzschichtdicke nicht möglich. Grundsätzlich ist von der Viskosität des Fluides, von der Strömungsgeschwindigkeit und von der Lauflänge abhängig. Ihre Definition ist willkürlich, da der Übergang von der Grenzschicht in die Außenströmung asymptotisch ist. Sie ist, gerade für Systeme, deren Geometrie und Strömungsbedingungen nicht genau bekannt sind, nicht zu berechnen.

Zusätzlich ist der Stoffübergang von Widerständen an der Phasengrenzfläche abhängig. Analog zur Wärmeübertragung können sich Schichten bilden, die den Übergang behindern oder fördern. Für das betrachtete System der Kaverne kann der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche zum Beispiel durch Kristallbildung oder Verunreinigung beeinflusst werden.

Der experimentell zu ermittelnde Stoffübergangskoeffizient soll also den Stoffübergang aus dem Kavernensumpf beschreiben und als empirischer Wert auch sämtliche

Beeinflussungen durch Hemmschichten an der Phasengrenzfläche beinhalten.

### Die Ähnlichkeitskennzahlen

Zur Systematisierung von Versuchen und zum Studieren von physikalischen Systemen an Modellen werden Ähnlichkeitskennzahlen verwendet. Es werden also die Berechnungen des Wärme- und Stofftransportes so weit wie möglich in dimensionsloser Form dargestellt. Sind die Ähnlichkeitskennzahlen von Modell und Realität gleich, so sind auch Geometrie und physikalische Vorgänge ähnlich. Den Wärme- und Stoffübergang beschreiben die folgenden Kennzahlen:

$$\text{Prandtl-Zahl} \quad Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (50)$$

$$\text{Schmidt-Zahl} \quad Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (51)$$

$$\text{Lewis-Zahl} \quad Le = \frac{\lambda}{\rho c_p D} = \frac{a}{D} = \frac{Sc}{Pr} \quad (52)$$

erzwungene Konvektion

$$\text{Reynolds-Zahl} \quad Re = \frac{w L_{ch}}{\nu} = \frac{w \rho L_{ch}}{\eta} \quad (53)$$

$$\text{Peclet-Zahl} \quad Pe = Re Pr = \frac{w L_{ch}}{a} = \frac{\rho c_p w L_{ch}}{\lambda} \quad (54)$$

$$\text{Nusselt-Zahl} \quad Nu = f(Re, Pr) = \frac{\alpha L_{ch}}{\lambda} = \frac{\dot{q} L_{ch}}{\lambda \Delta T} \quad (55)$$

$$\text{Sherwood-Zahl} \quad Sh = f(Re, Sc) = \frac{\beta L_{ch}}{D} = \frac{\dot{m} L_{ch}}{\rho D \Delta C} \quad (56)$$

freie Konvektion

$$\text{Grashof-Zahl} \quad Gr = \frac{g \beta \Delta T L_{ch}^3}{\nu^2} \quad (57)$$

$$\text{Grashof-Zahl Stoffübergang} \quad Gr' = \frac{g \Delta \rho L_{ch}^3}{\rho \nu^2} \quad (58)$$

$$\text{Rayleigh-Zahl} \quad Ra = Gr Pr = \frac{g \beta \Delta T L_{ch}^3}{\nu a} \quad (59)$$

$$\text{Nusselt-Zahl} \quad Nu = f(Gr, Pr) = \frac{\alpha L_{ch}}{\lambda} = \frac{\dot{q} L_{ch}}{\lambda \Delta T} \quad (60)$$

$$\text{Sherwood-Zahl} \quad Sh = f(Gr', Sc) = \frac{\beta L_{ch}}{D} = \frac{\dot{m} L_{ch}}{\rho D \Delta C} \quad (61)$$

*Die Zustandsgleichungen*

Für reine Stoffe ist der Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen  $p$ ,  $V$  und  $T$  durch die Zustandsgleichung gegeben. In der einfachsten Form ist es das ideale Gasgesetz, Gleichung (62), welches unter den Annahmen gilt, daß keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen vorhanden ist und die Teilchen ein vernachlässigbares Eigenvolumen haben. Deshalb kann diese Gleichung nur für Fluide niedriger Dichte verwendet werden.

$$pv = RT \quad (62)$$

Für reale Gase wird der Realgasfaktor  $Z$  eingeführt.

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (63)$$

Daraus wurde weitere Zustandsgleichungen für die Beschreibung des Zustandsverhaltens realer Gase entwickelt. Im Jahre 1949 wurde nach [2] von *O. Redlich* und *J. N. S. Kwong* die folgende Zustandsgleichung veröffentlicht

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} \quad (64)$$

Dabei gilt für die Faktoren  $a$  und  $b$

$$a = \left(0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}\right) \quad (65)$$

$$b = \left(0,08664 \frac{RT_c}{p_c}\right) \quad (66)$$

Für den betrachteten Zustandsbereich liefert die Gleichung nach Redlich-Kwong den technischen Anforderungen genügend genaue Ergebnisse. Eine Weiterentwicklung stellt Gleichung (67) nach *Patel-Teja* und *Vonka-Redlich-Kwong* dar, welche in dem bereits genannten Program *Wetgas* verwendet wird.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)} + \frac{2RT}{1 + \sqrt{\frac{ARTK}{p_{ds}v}} + 1} - \frac{RT}{v} \quad (67)$$

$K$  stellt hier die Gleichgewichtskonstante der assoziierenden Komponenten dar.

$$\ln K = \frac{\Delta s}{R} - \frac{\Delta h}{RT} \quad (68)$$

$b$  wird nach Gleichung (66) und  $a$  wie folgt ermittelt:

$$a = \left(0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}\right) \exp \left[ \sum_{k=1}^n a_k \left( \left( \frac{T}{T_c} \right)^{z_k} - 1 \right) \right] \quad (69)$$

Dabei beschreiben  $n$  Koeffizienten  $a_k$  den Parameter  $a$ , wobei zu jedem Koeffizienten ein Exponent  $z_k$  gehört.

Nennenswert von den entwickelten Zustandsgleichungen ist außerdem die *Peng-Robinson* Gleichung (70), welche ursprünglich für die Beschreibung von Erdgas-Kondensat-Systemen entwickelt wurde und später zum Standardwerkzeug in vielen anderen Bereichen wurde.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (70)$$

Dabei gilt

$$a = \left(0,45724 \frac{(RT_c)^2}{p_c}\right) \quad (71)$$

$$b = \left(0,07780 \frac{RT_c}{p_c}\right) \quad (72)$$

### *Das Phasengleichgewicht*

Unter dem Phasengleichgewicht ist der Gleichgewichtszustand eines Systemes zu verstehen. Im hier vorliegenden System ist das Gleichgewicht erreicht, wenn der Aufsättigungsprozeß abgeschlossen ist. Dieses Gleichgewicht im System Gas - Flüssigkeit ist eben dann erreicht, wenn sich die gleiche Menge Moleküle aus der Flüssigkeit in den Gasraum bewegt wie aus dem Gasraum in die Flüssigkeit. Die Bewegung der Moleküle von der flüssigen zur Gasphase ist durch ihre Anziehungskraft untereinander erschwert. Nur wenn die senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche liegende mittlere Geschwindigkeitskomponente von einem Molekül deutlich überschritten wird, kann es die Flüssigkeit verlassen. Demgegenüber werden aber auch aus dem Gasraum auf die Oberfläche stoßende Moleküle eingefangen. Der Dampfdruck hängt also ab von der Zahl der Moleküle, die die Flüssigkeit auf einer begrenzten Oberfläche verlassen. Diese wiederum ist abhängig von der Art der Flüssigkeit, also der Bindung der Moleküle in der Flüssigkeit, und der Temperatur. Der Dampfdruck einer Lösung ist nach [9] immer niedriger als der des reinen Lösungsmittels bei gleicher Temperatur. Die Dampfdruckerniedrigung ist proportional dem Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes.

Das Program *Wetgas* basiert auf einem kompletten Gleichungssystem zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes. Damit ist die Berechnung des Wasserdampfgehaltes im Sättigungszustand über Wasser oder gesättigter Sole möglich. Die Beschreibung des Modells soll hier nur in Kurzform erfolgen. Sie ist vorwiegend [38] und [60] entnommen. Randbedingung ist, daß die Lösung aus Wasser und NaCl als eine Komponente angesehen werden kann, deren Dampfdruck und molares Volumen sich von reinem Wasser unterscheidet. Die Phasenzustände werden einzeln beschrieben, sind jedoch durch die Gleichgewichtsbedingung miteinander verknüpft. Es soll gelten

$$f_g(T, p, x_g) = f_l(T, p, x_l) \quad (73)$$

wobei  $x_g$  und  $x_l$  die Stoffmengenanteile in Gas und Wasser sind. Es werden weiterhin die folgenden Annahmen zur Vereinfachung der Berechnung gemacht:

- keine Lösung von NaCl in der Gasphase
- keine Lösung des Gases in der Flüssigphase
- die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist nicht druckabhängig
- die Flüssigkeit ist inkompressibel

Zitiert in [60] soll für die flüssige Phase gelten

$$f_l(T, p, x_l) = f_l(T, p_{ds}, x_l)\Theta \quad (74)$$

wobei  $\Theta$  der Poynting-Faktor ist. Unter der Bedingung der Inkompressibilität hat er die folgende Form:

$$\ln \Theta = \int_{p_{ds}}^p \frac{v}{RT} dp \approx \frac{v(p - p_{ds})}{RT} \quad (75)$$

An der Phasengrenze ist die gesättigte Salzlösung im Gleichgewicht mit der darüber liegenden mit Wasserdampf gesättigten Grenzschicht,  $x=1$ . Es gilt also

$$f_l(T, p_{ds}, x_l) = f_{wg}(T, p_{ds}) \quad (76)$$

wobei  $f_{wg}$  die Fugazität des reinen Wassers in der Gasphase ist.

Zur Beschreibung der Fugazitäten soll, zitiert in [60], gelten:

für die Gasphase

$$f_g = x_g \Phi_{wg} p \quad (77)$$

für die Flüssigphase

$$f_l = p_{ds} \Theta \Phi_{wl} \quad (78)$$

Dabei ist  $\Phi_{wg}$  die Fugazität des Wassers im Gas und  $\Phi_{wl}$  die Fugazität des Wassers in der Flüssigkeit. Die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten für die Flüssigphase erfolgt in *Wetgas* für den Bereich 0 bis 100°C und unter der Annahme eines im Vergleich zum Systemdruck geringen Sättigungsdampfdruckes nach folgender Gleichung:

$$\ln \Phi = \frac{B p_{ds}}{RT} \quad (79)$$

mit

$$B = -4324,3 + \frac{0,3417E07}{T} - \frac{0,738E09}{T^2} \quad (80)$$

Für die Gasphase wird zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten die Funktion der freien Helmholtz-Energie herangezogen. Mit ihr ergibt sich, zitiert in [60], für den Fugazitätskoeffizienten:

$$\ln \Phi_j = \frac{1}{RT} \left. \frac{\partial A^E}{\partial n_j} \right|_{T,v,n_j} \quad (81)$$

Dabei bedeutet  $A^E$  die freie Helmholtz-Energie und  $n_j$  steht für die jeweilige Komponente.

## 5.2 Bezug zur Problematik der Gasspeicherung in Kavernen

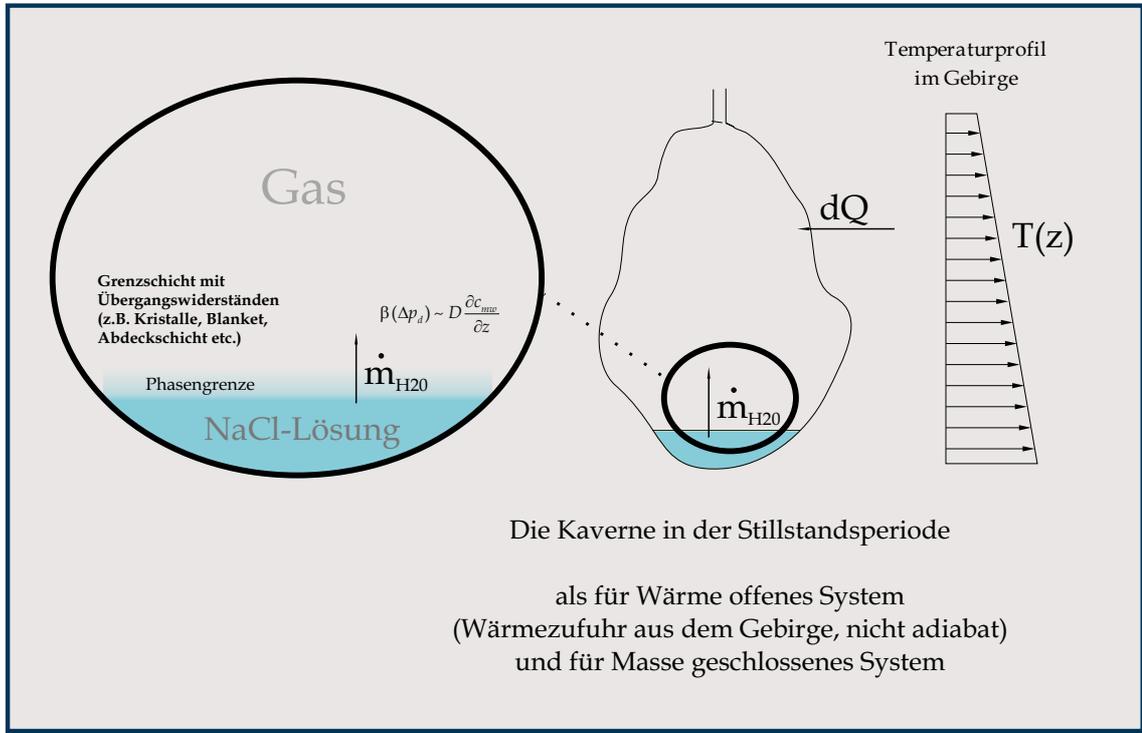


Abbildung 14: thermodynamische Vorgänge in einer Kaverne während der Stillstandsperiode

Die bisherigen allgemeinen theoretischen Betrachtungen sollen nun für das System der Kaverne spezialisiert werden. Dabei muß sowohl die Entwicklung der Temperatur als auch die der Feuchte betrachtet werden. In ein zukünftig zu entwickelndes Programm zur Berechnung der thermodynamischen Vorgänge in einer Kaverne müssen die folgenden Gleichungen implementiert werden.

### Die Energiebilanz

Ausgehend von Gleichung (30) ergibt sich mit

$$\dot{q}_i = -\lambda \frac{dT}{dx_i} \quad (82)$$

$$\rho \frac{dh}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial p}{\partial t} + \phi_D \quad (83)$$

Mit

$$dh = c_p dT - \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad (84)$$

ergibt sich die Temperaturform der Energiegleichung

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{T}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{dt} + \phi_D \quad (85)$$

Nach [31] ist

$$T ds = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (86)$$

und weiterhin mit Einführung des Isentropenkoeffizienten

$$\eta_{is} = \frac{T}{c_p} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (87)$$

ergibt sich

$$T ds = c_p dT - \eta_{is} c_p dp \quad (88)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (85)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \rho \eta_{is} c_p \frac{dp}{dt} + \phi_D \quad (89)$$

Zusätzlich muß für das System der Kaverne gerade unter dem Aspekt des Stofftransportes in die Energiebilanz noch die bei Verdampfung bzw. Kondensation freiwerdende bzw gebundene Energie  $\phi_{ph}$  beachtet werden. Damit gilt

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \rho \eta_{is} c_p \frac{dp}{dt} + \phi_D + \phi_{ph} \quad (90)$$

#### *Wärmeübergang an der Kavernenwand*

Für die Bestimmung des Wärmeübergangs sollen die Eigenschaften der Strömungsgrenzschicht zu Hilfe genommen werden. Die aus dem Gebirge an die Wandoberfläche transportierte Energie wird auf das direkt an der Wandoberfläche anliegende Gas übertragen. Für diesen Fall der Wärmeübertragung kann man den Wärmestrom im Gebirge gleich dem Wärmestrom setzen, der von der Oberfläche an das Fluid abgegeben wird.

$$\dot{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T_W - T_g) \quad (91)$$

#### *Wärmetransport im Gebirge*

Da es sich bei einer Kaverne nicht um ein adiabates System handelt, muß für den Wärmeaustausch die Wärmetransportgleichung im Gebirge einbezogen werden.

Es gilt also Gleichung (44)

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} \quad (44)$$

#### *Die Massenbilanz*

Die Massenbilanzen der in der Kaverne enthaltenen Komponenten lauten in z-Richtung: Erhaltung der Masse des Gases

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g w_z) = 0 \quad (92)$$

Erhaltung der Masse des Wasserdampfes

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_v w_z) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_{gv} \frac{\partial c_{mv}}{\partial z} \right) + \tilde{m} \quad (93)$$

Erhaltung der Masse des Wassers

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_w w_z) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho D_{gw} \frac{\partial c_{mw}}{\partial z} \right) - \tilde{m} \quad (94)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  soll den Stofftransport des Wassers aus dem Sumpf in das Gas beschreiben. Er muß also in Gleichung (94) eingefügt werden. Nach [40] gilt für den örtlichen Stoffübergangskoeffizienten an der Grenzfläche

$$\beta(x) = - \frac{D_{gw} \frac{\partial C_w}{\partial z} |_{z=0}}{\Delta C_w} \quad (95)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Stoffstromdichte und die Konzentrationsdifferenz überall an der Phasengrenzfläche gleich ist, ist der örtliche gleich dem mittleren Stoffübergangskoeffizienten. Direkt an der Phasengrenzfläche,  $z = 0$ , soll damit gelten:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_w w_z) = - \frac{\partial}{\partial z} (\beta \Delta C_w) - \tilde{m} \quad (96)$$

#### *Die Impulsbilanz*

Die Impulsbilanz unter Beachtung der Konvektion lautet

$$\frac{\partial \rho w}{\partial t} + \frac{\partial (\rho w^2)}{\partial x_i} = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \rho g_i \quad (97)$$

#### *physikalische Kennwerte*

Im Rahmen des Forschungsprojektes *Water in Caverns* wurde ein Programm zur

Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Gas-Wasser-Gemischen entwickelt [34]. Dieses durch *Løvland* und *Vonka* entwickelte Programm *Wetgas* verwendet für nicht-assoziierende und nicht-polare Kohlenwasserstoffe eine modifizierte Redlich-Kwong-Gleichung mit temperaturabhängigem Attraktionsterm von *Vonka et al* 1993. Für die Komponente Wasser wurde eine Zustandsgleichung unter Beachtung der physikalischen und chemischen Anteile verwendet. Für den physikalischen Teil wurde die Patal-Teja Zustandsgleichung angewendet und für den chemischen Teil eine Erweiterung von *Vonka et al* eingeführt. Die Beachtung des chemischen Anteils, der Assoziation, ermöglicht es, eine bessere Beschreibung des Dampfdruckes und der Eigenschaften der Gasphase von Komponenten wie Wasser zu finden.

### 5.3 Schlußfolgerungen für diese Arbeit

Ziel soll es sein, zukünftig ein Programm zur Berechnung der thermodynamischen Vorgänge in einer Kaverne zu entwickeln. Dazu müssen sowohl die Temperatur- als auch die Feuchteentwicklung einbezogen werden. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich hauptsächlich auf den Stoffübergang des Wassers aus dem Sumpf in das Gas. Für die Berechnung dieses Stoffübergangs müssen Kenntnisse über den Stoffübergangskoeffizienten gewonnen werden. Dazu sollen experimentelle Untersuchungen vorgenommen werden, um den benötigten mittleren Stoffübergangskoeffizienten zu ermitteln. Dieser kann dann mit Hilfe von Gleichung (96) in das entwickelte Programm implementiert werden.

## 6 Experimentelle Untersuchungen bei Normaldruck

Um die Kenntnisse über die Stofftransport- und Strömungsvorgänge in der Kaverne zu vertiefen, sind Experimente nötig, welche es gewährleisten, daß die relevanten Parameter unter genau definierten Bedingungen gemessen werden können. Im Bereich höherer Drücke sind solche Experimente mit sehr hohem Aufwand verbunden. Drei Versuchsreihen wurden deshalb unter Normaldruckbedingungen durchgeführt. So ließ sich die erforderliche Anlagentechnik merklich vereinfachen. Gegenstand der Versuchsreihen waren die folgenden Punkte:

- die Visualisierung des sich einstellenden Strömungsprofils
- die Messung des Temperaturprofils während der Verdunstung
- Die Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

In den folgenden Abschnitten werden die jeweiligen Versuche, ihre Hintergründe und Ergebnisse im einzelnen erklärt.

### 6.1 Visualisierung des sich einstellenden Strömungsprofils

Um Aussagen über die in einem Kavernenmodell stattfindende Strömung machen zu können, wurde ein aus Plexiglas bestehender Behälter entworfen, für den im Hinblick auf die geometrische Ähnlichkeit zur realen Kaverne die in Kapitel 7 für das Hochdruckmodell dargestellten Betrachtungen gelten. Die Kennzahlen für das hier betrachtete Modell sind in Tabelle 6, Seite 71 zu finden. Das Plexiglasmodell sollte zur Veranschaulichung bzw. Sichtbarmachung der herrschenden Strömungsbedingungen dienen.

#### 6.1.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage besteht aus einem doppelwandigen Plexiglaszylinder, dessen Ringraum in vier Kammern unterteilt wurde. Dieser Ringraum kann mit Wasser gefüllt und mittels Thermostaten beheizt werden. Als Gas im inneren Zylinder wurde Stickstoff benutzt. An der Zylinderwand wurde ein thermischer Gradient von etwa 20 K/m angelegt. Die Visualisierung der Strömungslinien im Gas wurde mit verschiedenen Hilfsmitteln versucht. Darunter waren Jod und Brom, Trockeneis, und Theaternebel. Mit all diesen Mitteln konnten im Gas keine deutlichen Stromlinien sichtbar gemacht werden. Mit Hilfe des Theaternebels war aber die Aufwärtsströmung nahe der Wand und die Abwärtsströmung des Gases in der Behältermitte

sichtbar. Photographien davon sind in Abbildung 15 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich das Gas an der Kavernenwand nach oben bewegt und in der Kavernenmitte nach unten. Unter Beachtung der gleichen Volumina der sich in entgegengesetzter Richtung bewegend Gasströme muß der Radius  $r_i$  des abwärts gerichteten Gasstromes etwa  $0,707r_a$  entsprechen. Dabei ist  $r_a$  der Radius des Behälters, also der äußere Radius der Wandströmung.

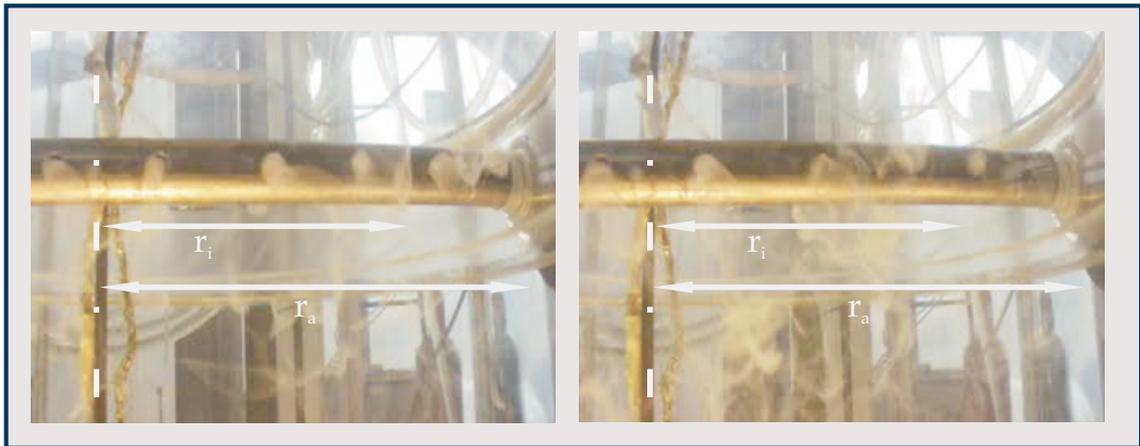


Abbildung 15: Visualisierung der Strömung mit Theaternebel

In Abbildung 15 ist zu sehen, daß dies bei der beobachteten Strömung etwa übereinstimmt. Eine Visualisierung einer längeren Strömungslinie war nicht möglich, da der Nebel sich sehr schnell verteilte. Aufwendigere Verfahren zur Beobachtung von Strömungen in Gasen wurden aus Zeit- und Kostengründen nicht angewandt. Im Anschluß an die Versuche mit Gas wurden Versuche mit Schwebkörpern in Wasser im gleichen Behälter gemacht. Die bereits erwähnten und in Tabelle 6, Seite 71 zusammengefaßte Ähnlichkeitsbetrachtung zeigt, daß auch Wasser als strömendes Medium im Bereich der erstrebten Kennzahlen liegt. Die mit Wasser beobachtete Strömung kann allerdings nur schematisch dargestellt werden, da aufgrund der Erblindung des Plexiglasbehälters keine Photographien möglich waren. In Abbildung 16 ist das beobachtete Strömungsprofil schematisch dargestellt.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich innerhalb eines zylindrischen oder zylinderähnlichen Behälters unter Aufprägung eines thermischen Gradienten eine Zirkulation einstellt. Das sich an der Wand erwärmende Gas steigt dort nach oben, kühlt sich im oberen Teil des Behälters ab und strömt damit in der Mitte wieder abwärts. Innerhalb dieses großen Wirbels wird es zu örtlichen kleineren Wirbeln kommen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich wie erwartet im Behälter eine Zirkulation einstellt. Die Visualisierung einer Gasströmung stellte sich als außerordentlich

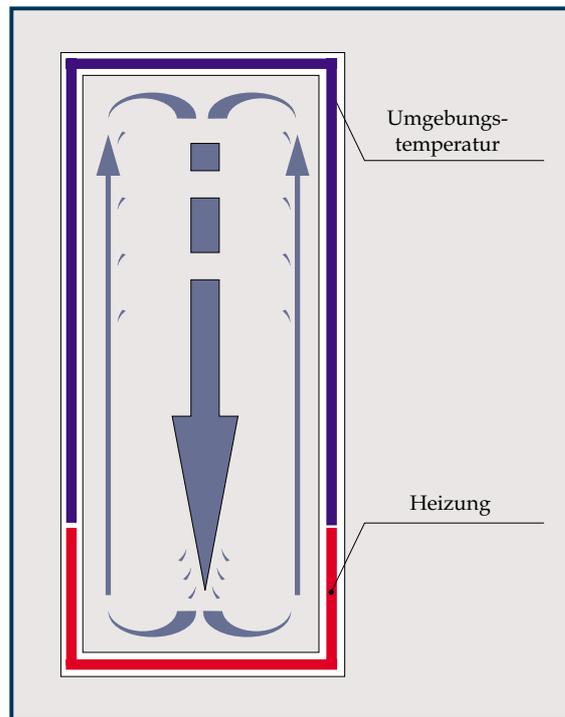


Abbildung 16: schematische Darstellung der beobachteten Strömung mit Schwebkörpern in Wasser

kompliziert dar. Vorhandene oder innerhalb einer realen Finanzierung anschaffbare Gerätschaften zur Visualisierung wurden nicht gefunden. Aus diesem Grunde wurden die Versuche anschließend mit Wasser durchgeführt. Dabei konnte mittels Schwebkörpern die Zirkulation beobachtet werden. Da die Oberflächen des Plexiglasbehälters jedoch aufgrund einer chemischen Reaktion total und homogen erblindeten, konnten keine weiteren Versuche gemacht werden.

## 6.2 Messung des Temperaturprofils während der Verdunstung

In einem Normaldruckmodell sollte die sich während des Verdunstungsprozesses einstellende Temperaturverteilung im Gas gemessen werden. Daraus sollte, beziehend auf die in Abbildung 1 dargestellte Temperaturverteilung in einer realen Kaverne, der Einfluß der Verdunstungskühlung auf die Temperaturverteilung untersucht werden. Ziel dieser Experimente ist es, Erkenntnisse zu gewinnen, ob in realen Kavernen die anhaltend geringen Temperaturen direkt über dem Sumpf aus der dem Gas durch Verdampfung entzogenen Enthalpie resultieren. Da jedoch reale Sumpfvolumina von bis zu  $20.000 \text{ m}^3$  experimentell schwer nachbildbar sind, sollte

für die Versuche ein weitaus kleineres Modell verwendet werden.

### 6.2.1 Versuchsaufbau

Für die Durchführung der Experimente wurde ein Zylinder aus Plexiglas mit einem Durchmesser von 162 mm gebaut, in welchem sich fünf Temperatur- und zwei Feuchtesensoren befinden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 17 dargestellt.

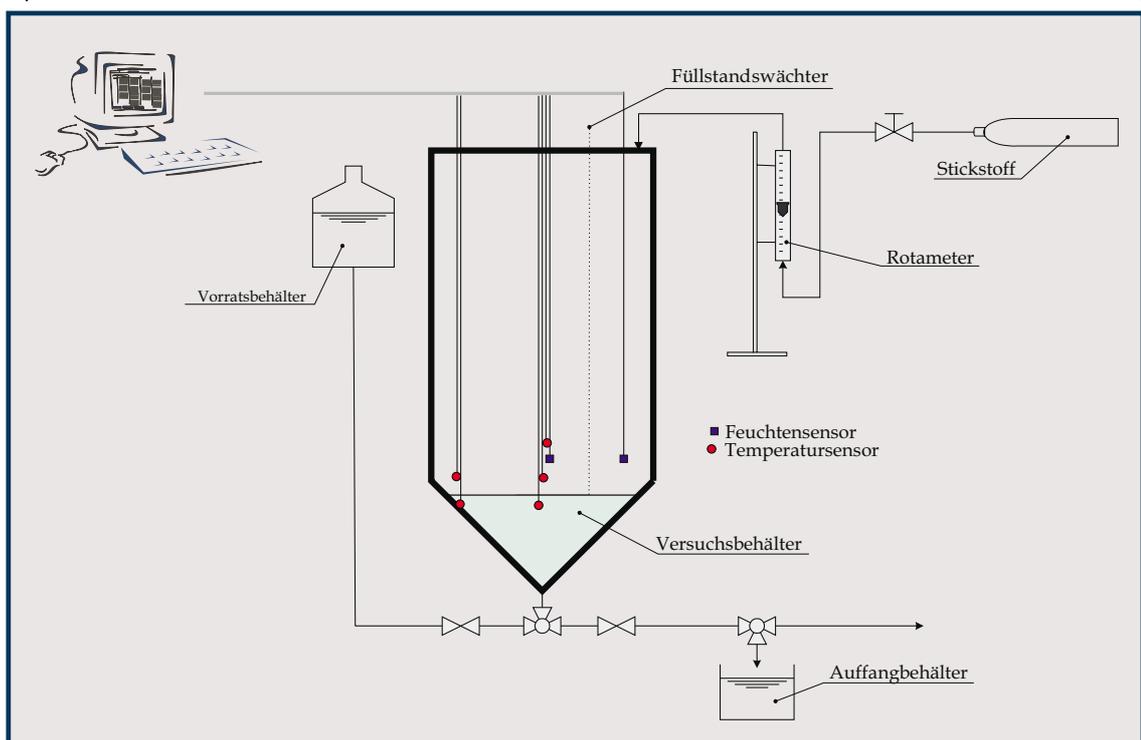


Abbildung 17: Versuchsaufbau zur Messung des Temperaturprofils während der Verdunstung

Die Höhenlage der Sensoren konnte variiert werden. Dieser Behälter wurde wiederum durch einen weiteren Plexiglaszylinder weitestgehend von der Umgebungstemperatur isoliert. Im so entstandenen Ringraum befand sich Luft. Zu Beginn der Versuche wurde der Behälter durch Spülung mit Stickstoff aus Gasflaschen getrocknet und anschließend mit trockenem Stickstoff gefüllt. Die Volumenstrom wurde mittels eines Durchflußmessers, einem sogenannten Rotameter, kontrolliert. Nach der Trocknung und Füllung mit Stickstoff wurde die Flüssigkeit von unten eingefüllt und während der sofort einsetzenden Verdunstung die Temperaturen und die relative Gasfeuchte erfaßt. Dabei betrug das eingefüllte Flüssigkeitsvolumen  $0,36 \text{ E-}3 \text{ m}^3$  und das darüber befindliche Stickstoffvolumen  $4,4 \text{ E-}3 \text{ m}^3$ .

### 6.2.2 Theoretische Grundlagen

Der Wärmehaushalt des Sumpfes in einer Kaverne wird beeinflusst durch die durch die Verdunstung entzogene und die vom Gebirge zugeführte Wärme. Zusätzlich laufen aber auch innerhalb der Sole Prozesse ab, die Wärme freisetzen oder benötigen. Bei der Lösung von Salz in Wasser wird durch Dissoziation der Kristalle Wärme frei, es ist also eine exothermer Prozeß. Gleichzeitig werden aber die dissoziierten Ionen mit Wassermolekülen umhüllt, es erfolgt die sogenannte Hydratation. Dazu wird Energie benötigt, es ist ein endothermer Prozeß. Beim Prozeß der Verdunstung von gesättigter Sole läuft dieser Prozeß entgegengesetzt ab. Die Ionen lösen sich aus dem Wasser und das Salz kristallisiert aus. Dementsprechend ist der Energiefluß der einzelnen Prozesse genau umgekehrt. Abbildung 18 zeigt alle den Wärmehaushalt des Sumpfes beeinflussenden Faktoren.

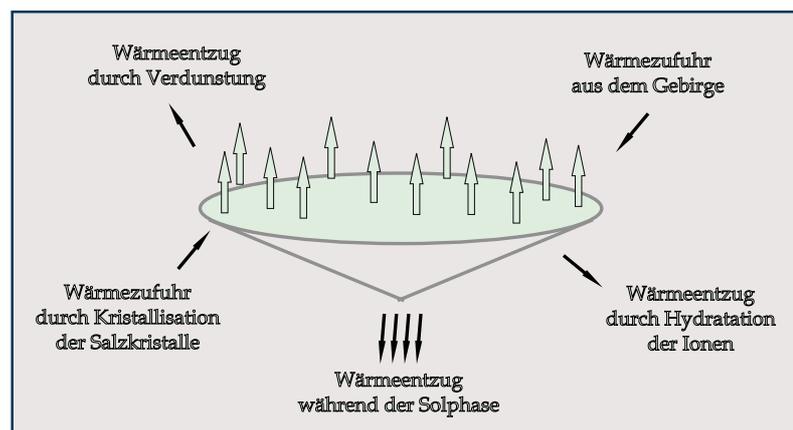


Abbildung 18: die den Wärmehaushalt der Sole beeinflussenden Faktoren

Nach [4] hat NaCl eine Lösungsenthalpie von 3,89 kJ/mol. Unter Beachtung der Molmasse von NaCl von 58,4 g/mol und der maximalen Lösungsmenge des Salzes von 359,2 g/kg<sub>w</sub> beträgt die entzogene Wärmemenge -23,9 kJ/kg<sub>w</sub>. Gegenüber der Verdampfungsenthalpie des Wassers von -2260 kJ/kg<sub>w</sub> ist das ein vernachlässigbar kleiner Anteil.

Wenn die Verdunstung in Stickstoff über Wasser innerhalb sehr kurzer Zeit bis zur Sättigung stattfinden würde, sich das Wasser gleichmäßig abkühlen würde und keine Wärme von außen zugeführt würde, könnte theoretisch eine Temperaturdifferenz von 1,2 K im Wasser gemessen werden.

Über der Flüssigkeitsoberfläche kühlt sich also das Gas während der Verdunstung ab. Desweiteren wird sich seine Dichte ändern. Da Stickstoff eine Molmasse von 28 g/mol und Wasser eine Molmasse von 18 g/mol hat, hat das mit Wasserdampf angereicherte Gas eine geringere Dichte. Aufgrunddessen wird es sich nach oben bewegen.

Insgesamt wird es vermutlich zu einer durch Temperaturunterschiede getriebenen Konvektion an der Behälterwand und zu einer durch Konzentrationsunterschiede getriebenen Konvektion in der Mitte des Behälters kommen.

Im Gegensatz dazu wird in einer realen Kaverne die Strömung durch den Aufsättigungsprozeß mit Wasser anders beeinflusst. Da Methan eine Molmasse von 16 g/mol hat, erhält es bei Anreicherung mit Wasser eine geringfügig größere Dichte. Das etwas schwerere Gas ist nicht bestrebt, sich von der Sumpfoberfläche nach oben zu bewegen. Es wird die Wasserdampfanreicherung in einer Kaverne damit der temperaturgetriebenen Konvektion schwach entgegen wirken.

Am intensivsten wird jedoch die Temperatur des Sumpfes in der Kaverne durch den Solprozeß beeinflusst. Durch die lange Solphase mit Wasser, welches im allgemeinen eine weitaus geringere Temperatur als das Gebirge hat, wird der Wärmehaushalt um die Kaverne erheblich gestört. Die Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichtes und die Erwärmung des Sumpfes zieht sich über sehr lange Zeiträume hin.

### 6.2.3 Ergebnisse

Die Entwicklung der relativen Feuchte im Gas wurde mit zwei kapazitiven Feuchte-sensoren, einem in der Mitte und einem in Wandnähe des Behälters, gemessen. Die unteren zwei Temperatursensoren befanden sich direkt in der Flüssigkeitsoberfläche, die beiden mittleren 1,5 cm darüber und der höchste Temperatursensor befand sich 3 cm über der Oberfläche. Die Höhe der Feuchtesensoren wurden variabel auf 19 cm, 12 cm, 5 cm und 1,5 cm über der Flüssigkeitsoberfläche eingestellt. Die Gesamthöhe der Gassäule über der Flüssigkeit beträgt 26 cm.

Zwei typische Meßkurven der relativen Feuchte für Wasser und Sole sind in Abbildung 19 dargestellt.

Die Versuche wurden nicht bis zur vollen Sättigung des Gases durchgeführt, da die Temperaturentwicklung im Gas und an der Soleoberfläche Ziel der Untersuchungen waren. Dieser Vorgang war besonders in der Anfangsphase, also bei einer besonders großen Partialdruckdifferenz und daraus folgender größerer Verdunstungsgeschwindigkeit zu beobachten.

Abbildung 19 ist zu entnehmen, daß die Feuchteentwicklung im Gasraum erheblichen Schwankungen unterliegt. Es kann also nicht von einer gleichmäßigen Verteilung des Wasserdampfes im Gas ausgegangen werden. Sowohl bei Wasser als auch bei Sole wurden diese Schwankungen vor allem in der Anfangsphase beobachtet. Deutlich wurde, daß sie bei den Versuchen über Wasser stärker ausgeprägt waren. Weiterhin wurden diese Schwankungen bei größerem Abstand der Feuchtesensoren von der

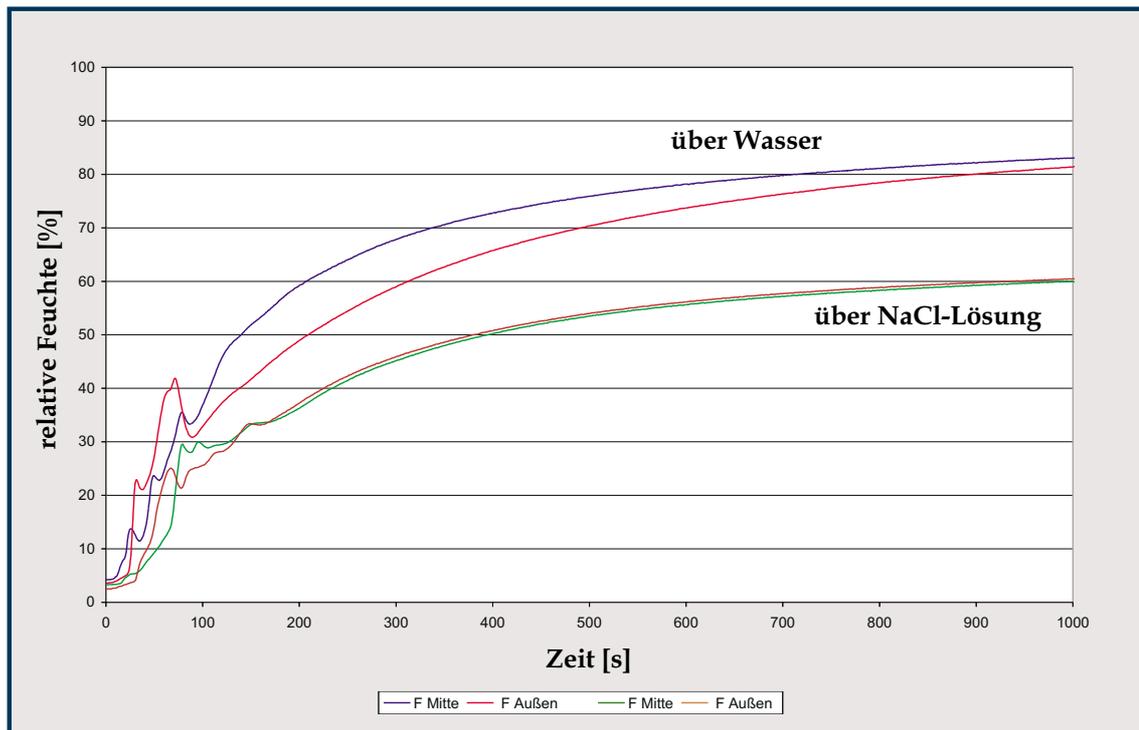


Abbildung 19: Typische Meßkurven der relativen Feuchte über Wasser und Sole

Flüssigkeitsoberfläche ausgeprägter gemessen.

Diese Schwankungen der lokalen relativen Feuchte sind vermutlich ausgelöst durch die Ablösung des gesättigten Gases von der Flüssigkeitsoberfläche. Durch die geringere Dichte des mit Wasserdampf angereicherten Gases wird es bestrebt sein, sich aufwärts zu bewegen. Ob dies durch eine stetige Aufwärtsbewegung oder durch einzelne ablösende Wolken, Abbildung 20, geschieht, kann daraus nicht erkannt werden. Anschließend an diese anfängliche Ablösung in der Mitte durch die starke Verdunstung wird bei Näherung an die Sättigungskonzentration die alleinige temperaturgetriebene Aufwärtsströmung des Gases an der Wand vermutet.

Obwohl das Gas im betrachteten System nicht ständig ganz vermischt ist, soll für die Versuche nach der folgenden Gleichung, deren Herleitung in Kapitel 7.3.1 dargestellt ist, der Stoffübergangskoeffizient ermittelt werden.

$$\beta = \frac{V}{At} \frac{-\phi_{max}}{\phi_0 - \phi_{max}} \ln \left( \frac{1}{1 - \frac{\phi(t)}{\phi_{max}}} \right) \quad (98)$$

Damit wurden sowohl über Wasser als auch über Sole mittlere Stoffübergangskoeffizienten um  $7 \text{ E-}04 \text{ m/s}$  ermittelt. Es ist aber zu beachten, daß dieser Wert nicht als gesichert gelten kann, da wie bereits erwähnt, die Geltungsbedingung für Gleichung (98), daß das Gas über der Flüssigkeit ständig gleichmäßig durchmischt ist, nicht

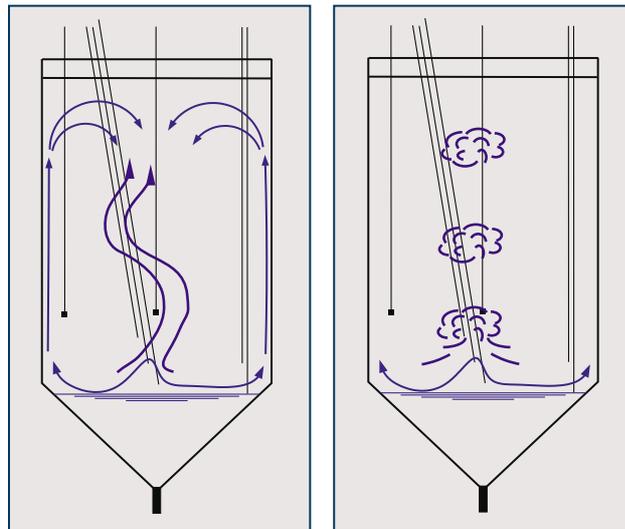


Abbildung 20: mögliche Ablöseformen des mit Wasserdampf angereicherten Stickstoffes

erfüllt ist.

Die Temperaturverteilung im Gasraum unterlag auch, ähnlich der relativen Feuchte, erheblichen Schwankungen. Dabei wurden vor allem bei dem höheren Temperatursensor in der Mitte des Behälters starke Schwankungen gemessen. Die beiden tieferen Sensoren zeigten nicht so starke Schwankungen an.

Die Temperatur in der Sole wurde mit zwei Sensoren direkt unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche erfaßt. Es wurde also kein Temperaturprofil in der Sole, sondern nur die Temperatur direkt an der Oberfläche gemessen. Ein Sensor befand sich in der Mitte und einer in Wandnähe des Behälters. Es wurden Versuche mit Stickstoff über Sole und mit Stickstoff über Wasser durchgeführt. Die Temperaturmessungen in den Flüssigkeiten ergaben das in Abbildung 21 dargestellte reproduzierbare Grundverhalten.

In Abschnitt 1 von Abbildung 21 messen die Sensoren die Gastemperatur des im Behälter befindlichen Stickstoffes. Nach der Trocknung des Behälters mit Stickstoff beginnt der Versuch mit dem Einfüllen der Flüssigkeit. Abschnitt 2 zeigt, daß die Sensoren die etwas niedrigere Flüssigkeitstemperatur messen. Danach erfolgt in Abschnitt 3 die Abkühlung der Flüssigkeit durch den stattfindenden Verdunstungsprozeß. Deutlich war, daß die Temperatur in der Mitte des Behälters bei fast allen Versuchen deutlich unter der in Wandnähe lag. Der maximale Temperaturunterschied lag bei allen Versuchen bei etwa 0,2 bis 0,3 K. Dabei wird die Erwärmung der Flüssigkeit durch die Umgebung eine Rolle spielen. Desweiteren wurde in der Mitte in den meisten Fällen eine stärkere Schwankung der Temperatur aufgezeichnet. Zurückzuführen ist dies auf die vermutete schwankende Verdunstung durch das

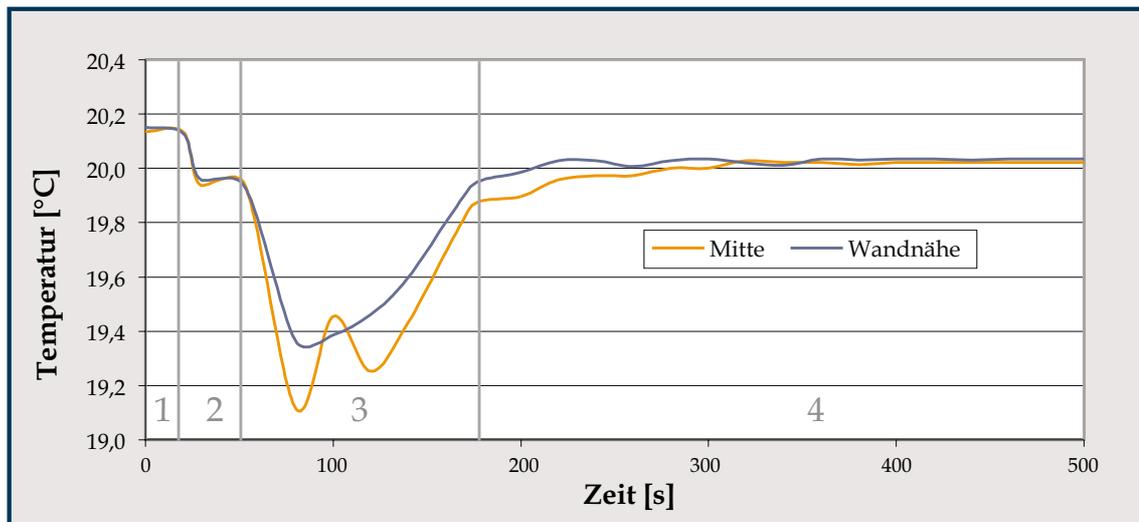


Abbildung 21: Temperaturmessung in der Flüssigkeitsoberfläche

Ablösen von gesättigtem Gas von der Flüssigkeitsoberfläche. Es kühlt sich also das Gas durch die Verdunstung ab, bis es direkt über der Flüssigkeitsoberfläche gesättigt ist. Die Verdunstungsrate wird geringer, die Oberfläche wird durch Wärmezufuhr aus der Flüssigkeit erwärmt. Dann löst sich das gesättigte Gas von der Oberfläche, der Verdunstungsprozeß wird wieder stärker und die Oberfläche kühlt sich weiter ab. Dementsprechend wurden auch in Wandnähe in der Flüssigkeit meist nicht so starke Temperaturschwankungen gemessen. Allerdings muß gesagt werden, daß nicht alle Versuche diesem Grundverhalten entsprachen. Bei einigen Messungen kam es auch zu Schwankungen im Wandbereich. In Abschnitt 4 ist das Gas im Behälter gesättigt, die Verdunstung kommt zum Erliegen und die Oberflächentemperatur nähert sich wieder der Flüssigkeitstemperatur zu Beginn an. Der Vergleich der Temperaturentwicklung von Versuchen über Wasser und Sole ergab keine charakteristischen Unterschiede. Aufgrund der höheren Partialdruckdifferenz von Stickstoff über Wasser als über Sole wurde eine stärkere Abkühlung infolge stärkerer Verdunstung erwartet. Dies konnte mit der vorhandenen Meßanlage nicht gemessen werden. Zudem wurde erwartet, daß die Wiedererwärmung der Oberfläche aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit (ca. 10 %) von Sole gegenüber Wasser länger dauert. Auch dies konnte nicht nachgewiesen werden.

Um die in diesem Kapitel genannten Vermutungen über die Ausbildung der Strömung im Modell erhärten zu können, sollten Simulationsrechnungen mit Fluent erfolgen. Diese Rechnungen wurden durch Herrn Dr. Ingo Riehl vom Institut für Fluidmechanik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Dabei wurde von einer mit Wasserdampf gesättigten Grenzschicht über der Flüssigkeitsoberfläche ausge-

gangen und sämtliche Wände als adiabat angenommen. Gerechnet wurde für eine konstante Temperatur an jeder Stelle des Behälters. Das heißt, im System kann sich keine thermische sondern nur eine konzentrationsgetriebene Konvektion einstellen. Die Rechnungen erfolgten für Stickstoff über Wasser und zusätzlich für Methan über Wasser. Die jeweiligen Stoffwerte entnimmt Fluent einer dem Programm hinterlegten Datenbank und paßt sie über Mischungsregeln der Gaszusammensetzung an. Die Ergebnisse sind in Anlage B zusammengestellt.

Es ist sehr gut ersichtlich, daß es bei dem Prozeß der Wasserdampfaufsättigung des Stickstoffs in der Anfangsphase zu stark konzentrationsgetriebener Konvektion kommt. Es kommt dabei zu Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 0,016 m/s, wobei sich ein oberer und ein unterer Wirbel einstellt. Die Größe der Wirbel ist jedoch nicht konstant. An der Feuchteverteilung im Gasraum ist der Einfluß der Konvektion gut zu sehen. Nach einem Zeitraum von 240 s nimmt die Konvektion aufgrund der nun geringeren Dichteunterschiede stark ab und ab 600 s ist nur noch eine langsame Gasströmung vorhanden. Es ist im Gasraum ab diesem Zeitpunkt noch eine Zirkulation in Form eines großen Wirbels zu finden.

Im Vergleich dazu erfolgt die Aufsättigung des Methans nahezu ohne konzentrationsgetriebene Konvektion. Die Aufsättigung erfolgt ohne Durchmischung des Gasraumes durch Konvektion. Die auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten sind um ein Vielfaches geringer, als bei Stickstoff. Es ist also zu vermuten, daß in realen Erdgaskavernen keine konzentrationsgetriebe, sondern nur temperaturgetriebene Konvektion herrscht.

### **6.3 Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit**

Der Stoffstrom von der Sole in das Erdgas ist eine komplizierte Funktion der Geschwindigkeit, der Gas- und Soletemperatur bzw. -konzentration, der Geometrie der durch- oder umströmten Objekte, der Oberflächenbeschaffenheiten, der Prozeßgrößen und der Stoffwerte. Mittels dieser ersten Versuchsreihe sollte vorrangig die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Strömungsgeschwindigkeit des überströmenden Gases untersucht werden.

#### **6.3.1 Versuchsaufbau**

Die Versuchsanordnung besteht grundlegend aus einem langen Kanal mit Gaszuleitung und einem überströmten Behälter mit Sole bzw. Wasser. Um eine möglichst laminare hydro- und thermodynamisch ausgebildete Strömung zu haben, wurde der

Kanal sehr lang ausgeführt. Der Versuchsaufbau ist in den Abbildungen 22 und 23 dargestellt. Als Versuchsgas wurde Stickstoff verwendet, da aufgrund der freien Ausströmung des Gases am Ende des Kanals die Verwendung von Methan bzw. Erdgas zu gefährlich gewesen wäre.

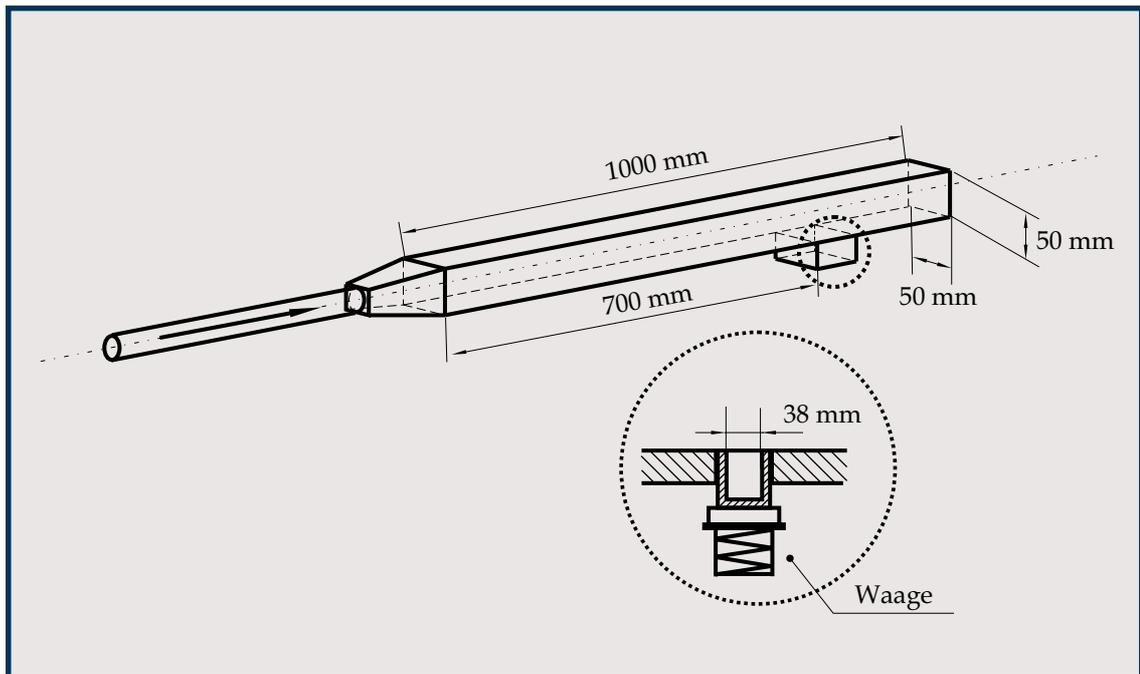


Abbildung 22: Kanal zur Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

Der Flüssigkeitsbehälter, ein Becher aus Plexiglas mit quadratischer Grundfläche, wurde auf einer Waage plaziert, um die Massendifferenz des verdunsteten Wassers als Funktion der Zeit messen zu können. Die Flüssigkeitsoberfläche wurde so in den Kanal eingebracht, daß die Strömung möglichst wenig gestört wird. Als Flüssigkeiten wurden Wasser und gesättigte NaCl-Lösung verwendet. Das Strömungsmedium Stickstoff wurde einer Gasflasche entnommen und über das in Abbildung 23 dargestellte Leitungssystem in den Kanal geleitet. Der Volumenstrom wird durch ein Nadelventil geregelt und mit Hilfe von drei Rotametern im Meßbereich von 0 bis 800 l/h gemessen.

Vor Beginn der Versuche erfolgte eine Kalibrierung der Rotameter gegen ein Präzisions Flowmeter SF-1100, dessen Genauigkeit vom Hersteller mit  $\pm 0,05\%$  angegeben wird. Dabei ergaben sich die in Tabelle 4 zusammengestellten Korrekturkurven.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde zusätzlich zu den Rotametern mit dem Flowmeter gemessen und diese Werte direkt für die Auswertung verwendet. Mittels dieser Strömungsmeßgeräte können Geschwindigkeiten ab 0,08 m/s realisiert werden. Die

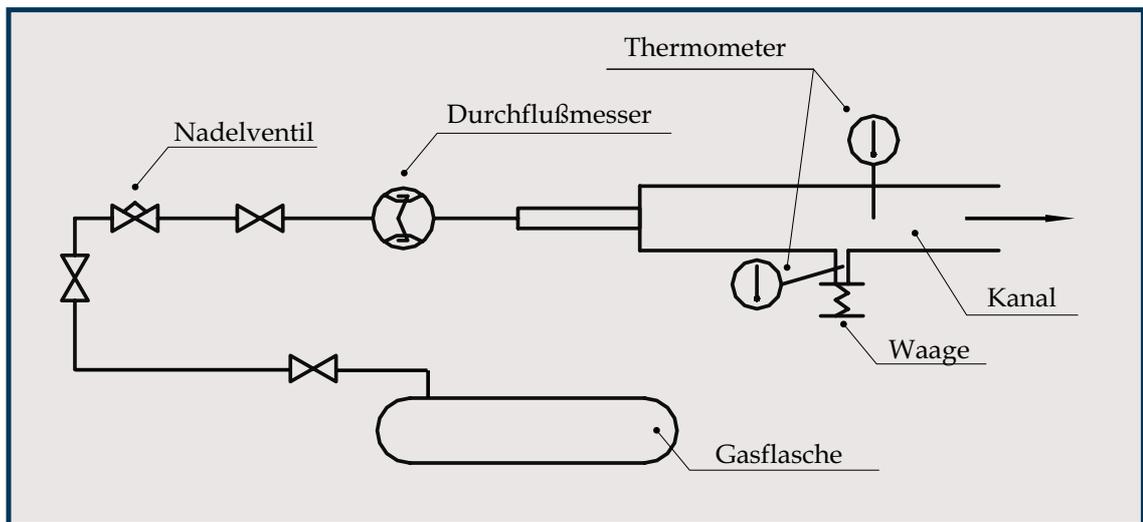


Abbildung 23: Schematischer Versuchsaufbau der Apparatur

Rotameter	Korrekturkurve
Meßbereich 0 - 30 l/h	$\dot{V} = 0,8832\dot{V}_{gem} + 2,1804$
Meßbereich 20 - 220 l/h	$\dot{V} = 0,9038\dot{V}_{gem} + 9,2688$
Meßbereich 100 - 800 l/h	$\dot{V} = 0,9003\dot{V}_{gem} + 2,1905$

Tabelle 4: Korrekturkurven der Durchflußmeßgeräte

Temperatur wurde sowohl im Kanal als auch im Flüssigkeitsbehälter gemessen. Desweiteren wurde der Luftdruck und die Luftfeuchte erfaßt.

### 6.3.2 Theoretische Grundlagen und Literaturrecherche

Für die Ausbildung der Strömungsbedingungen vor der Flüssigkeitsoberfläche gilt die Charakteristik der Kanalströmung. Es gilt, daß die Dicke der Grenzschicht mit dem Abstand zum Einlauf wächst. Wenn sich die Grenzschichten berühren, ändert sich das Geschwindigkeitsprofil nicht mehr und man spricht von einer ausgebildeten Strömung.

Für die Berechnung der hydrodynamischen Einlaufänge werden von verschiedenen Autoren verschiedene Formeln angegeben, wobei sie immer von der auf die Kanalbreite bezogenen Reynoldszahl  $Re_k$  abhängig ist. Für den vorliegenden Fall der Kanalströmung ist die maximale Einlaufänge mit 0,7m vorgegeben und es soll daraus auf die maximale Reynolds -Zahl bzw. Strömungsgeschwindigkeit geschlossen werden. In Tabelle 5 sind die Formeln zweier Autoren und die Ergebnisse für den

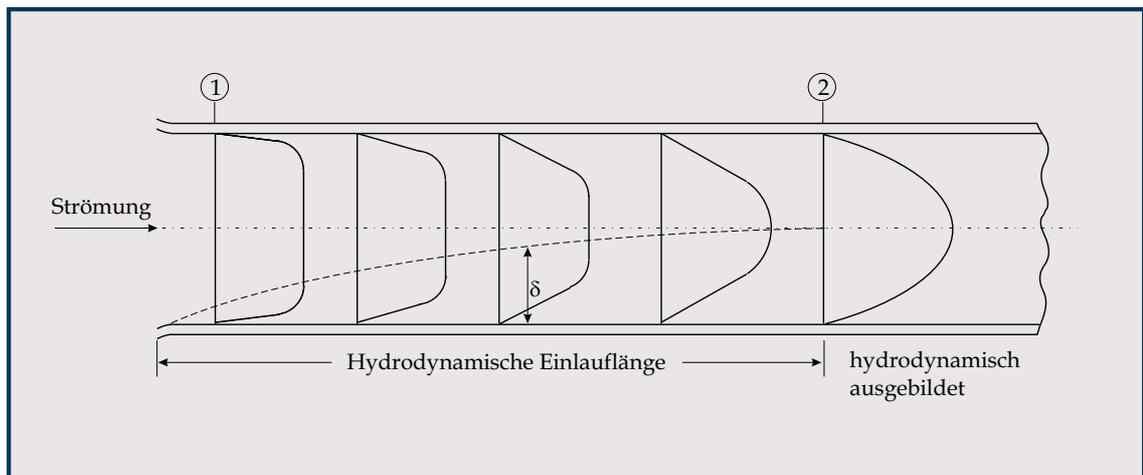


Abbildung 24: Entwicklung der Geschwindigkeitsverteilung

vorliegenden Fall zusammengefaßt.

Autor	Formel	maximale Reynolds- Zahl	maximale Geschwin- digkeit	maximaler Volumen- strom
Kakac und Yener (1995)	$Re_k = \frac{l_e}{0,09h_k}$	156	$0,048 \frac{m}{s}$	$432 \frac{l}{h}$
Schlichting (1963)	$Re_k = \frac{l_e}{0,08h_k}$	175	$0,054 \frac{m}{s}$	$486 \frac{l}{h}$

Tabelle 5: maximale Geschwindigkeit bei Einhaltung der hydrodynamischen Einlauf-  
länge

Es ist zu sehen, daß die ermittelten maximalen Strömungsgeschwindigkeiten im gleichen Bereich liegen. Für die Versuchsanlage bedeutet dies, daß sie im Bereich von Reynolds-Zahlen bis zu etwa 160 zu betreiben ist. Die charakteristische Länge des Kanals  $h_k$  entspricht dessen Höhe, da die Querschnittsfläche des Kanals quadratisch ist. Die Versuche sollten bei möglichst geringen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt werden, um in den Bereich kleiner Reynolds-Zahlen zu kommen. Beginnend bei  $5l/h$  wurde der Volumenstrom schrittweise auf  $800l/h$  erhöht. Es mußte aber festgestellt werden, daß bei Reynolds-Zahlen unter 50 der Abtransport des gesättigten Gases zu gering ist, wodurch schon im Bereich vor dem Flüssigkeitsbehälter ein Wasserdampfanteil gemessen wurde. Daraus und aus der hydrodynamischen Einlauf-  
länge resultierend, muß für die Versuchsanlage der Meßbereich auf Reynolds-Zahlen von 50 bis 160 eingeschränkt werden. Die in die Gasströmung eingebrachte Flüs-

sigkeitsoberfläche soll als ebene Platte betrachtet werden, welche von einem Gas überströmt wird. Für die längs angeströmte ebene Platte würde sich das Geschwindigkeitsprofil nach Abbildung 25 ausbilden.

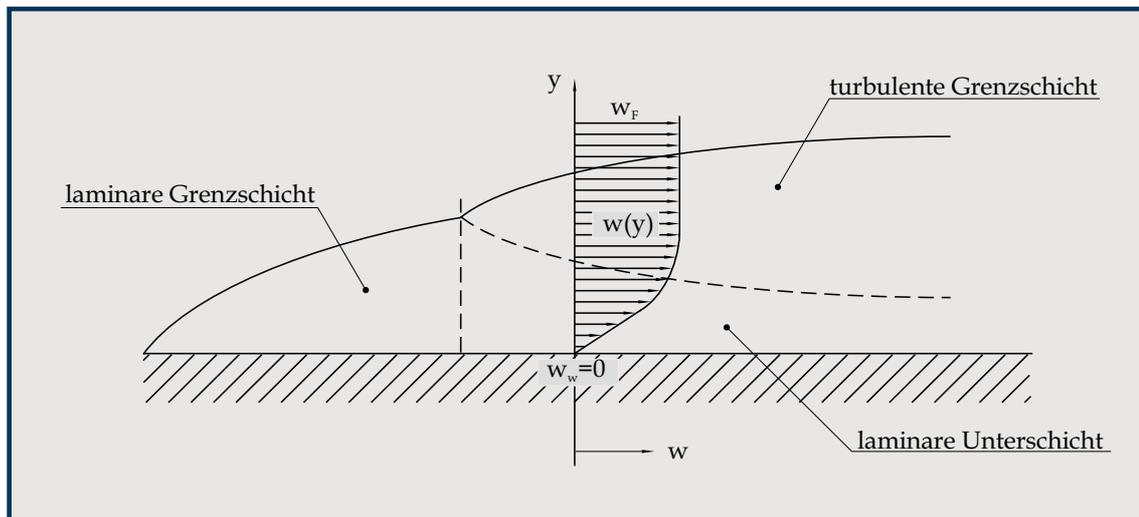


Abbildung 25: Grenzschichtentwicklung entlang einer längs angeströmten ebenen Platte

Außerhalb dieser Grenzschicht kann die Strömung laminar oder turbulent sein. Für den allgemeinen Fall der turbulenten Strömung bildet sich zunächst eine laminare Grenzschicht aus, die in einer bestimmten kritischen Entfernung in eine turbulente Grenzschicht umschlägt. Trotzdem bleibt aber eine laminare Unterschicht direkt an der Oberfläche vorhanden. Innerhalb dieser laminaren Unterschicht kann aufgrund der fehlenden Mischbewegung der Wärme- und Stofftransport nur durch Leitung bzw. Diffusion erfolgen. Im vorliegenden Fall ist die Kanalströmung aber schon ausgebildet und die Platte wird nur so weit in den Kanal eingebracht, daß sie exakt mit der Kanalwand abschließt. Dadurch wird die ausgebildete Kanalströmung auch über der Platte erhalten und es muß sich nur noch die Konzentrationsgrenzschicht ausbilden.

### 6.3.3 Ergebnisse

Mit der vorgestellten Versuchsanordnung wurden zwei Versuchreihen durchgeführt. In der ersten Versuchreihe wurden Stoffübergangskoeffizienten im Reynoldszahlbereich von 2 bis 200 ermittelt. Innerhalb einer zweiten Versuchreihe wurde eine Verifizierung der Anlage bzw. der Berechnungsgrundlagen vorgenommen. Es wurde mittels eines Feuchtesensors ermittelt, daß bei  $Re < 50$  die Geschwindigkeit des Gases so gering ist, daß sich im Gasstrom bereits vor der Flüssigkeitsoberfläche

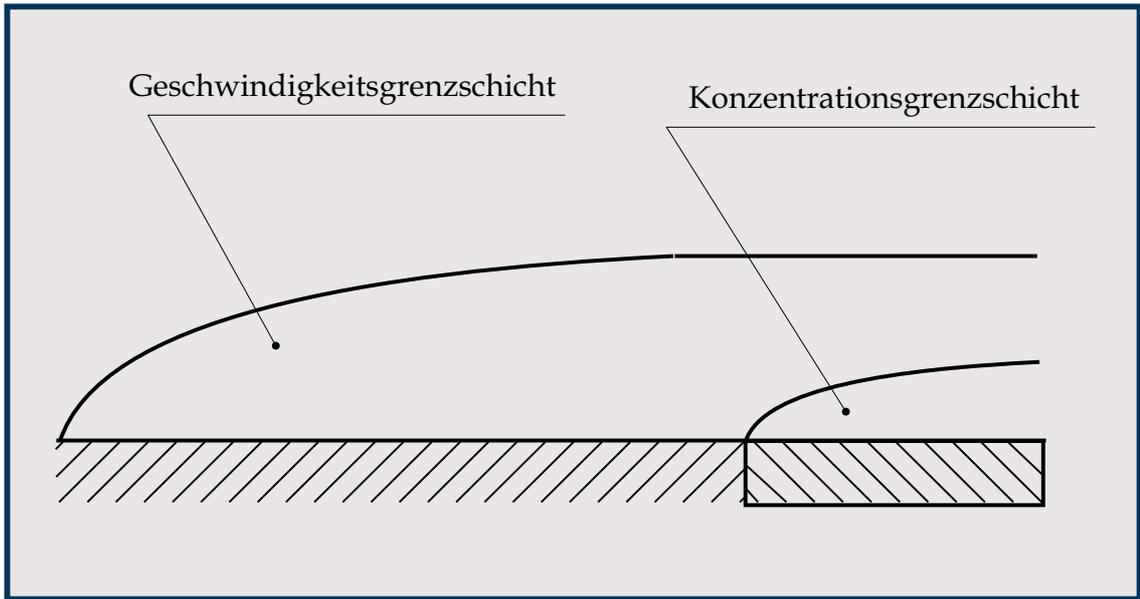


Abbildung 26: Entwicklung der Konzentrationsgrenzschicht entlang der überströmten ebenen Platte

Wasserdampf durch Diffusion befindet. Aus diesem Grunde wurden nur noch Stoffübergangskoeffizienten im Bereich  $Re$  50 bis 200 ermittelt. Eine Zusammenstellung aller Versuche ist Anlage C zu entnehmen. Nach [58] lautet für den Stoffübergang der Ansatz

$$\dot{M} = \frac{\beta A}{R_w T} (p_{dS} - p_d) \quad (99)$$

Es ist, wie in Abbildung 26 dargestellt, mit der Ausbildung einer Konzentrationsgrenzschicht zu rechnen, wodurch sich die Partialdruckdifferenz mit dem überstrichenen Weg verringert. Aus diesem Grunde soll für die Auswertung die Annahme gemacht werden, daß der die Flüssigkeitsoberfläche überstreichende Gasstrom komplett gemischt sei. Das heißt, die Partialdampfdruckdifferenz als Triebkraft des Stoffübergangs sinkt während des Überströmens der Flüssigkeitsoberfläche. Für diesen Fall soll gelten:

$$\beta = \frac{\dot{M} R_w T}{A \left( p_{dS} - \frac{p_d}{2} \right)} \quad (100)$$

wobei  $p_d/2$  der Mittelwert des Partialdampfdruckes über der überströmten Flüssigkeit ist. Der Partialdampfdruck am Ende der überströmten Fläche ergibt sich zu

$$p_d = \frac{x p}{x + \frac{R_g}{R_w}} \quad (101)$$

mit  $x = \frac{m_w}{m_g}$  Der übergegangene Massenstrom  $\dot{M}$  ergibt sich aus der gewogenen Massendifferenz der Flüssigkeit pro Zeiteinheit. Als Temperatur wird die zu Beginn und Ende des Versuches gemessene Temperatur der Flüssigkeit verwendet. Von einer linearen Temperaturentwicklung während des Versuches ausgehend, soll gelten:

$$T(t) = T_a + \frac{T_e - T_a}{t_{ges}} t \quad (102)$$

Die Oberfläche  $A$  beträgt  $0,00144\text{m}^2$  und der Partialdampfdruck über Wasser bei Sättigung  $p_{ds}$  wird nach Gleichung (2) errechnet. Für die Überströmung von gesättigter NaCl-Lösung wird als Sättigungspartialdampfdruck 75% dessen von reinem Wasser angenommen. Der Partialdampfdruck am Ende der überströmten Platte  $p_d$  ergibt sich aus der übergegangenen Wassermasse. Damit ergaben sich die in Abbildung 27 und 28 dargestellten Resultate.

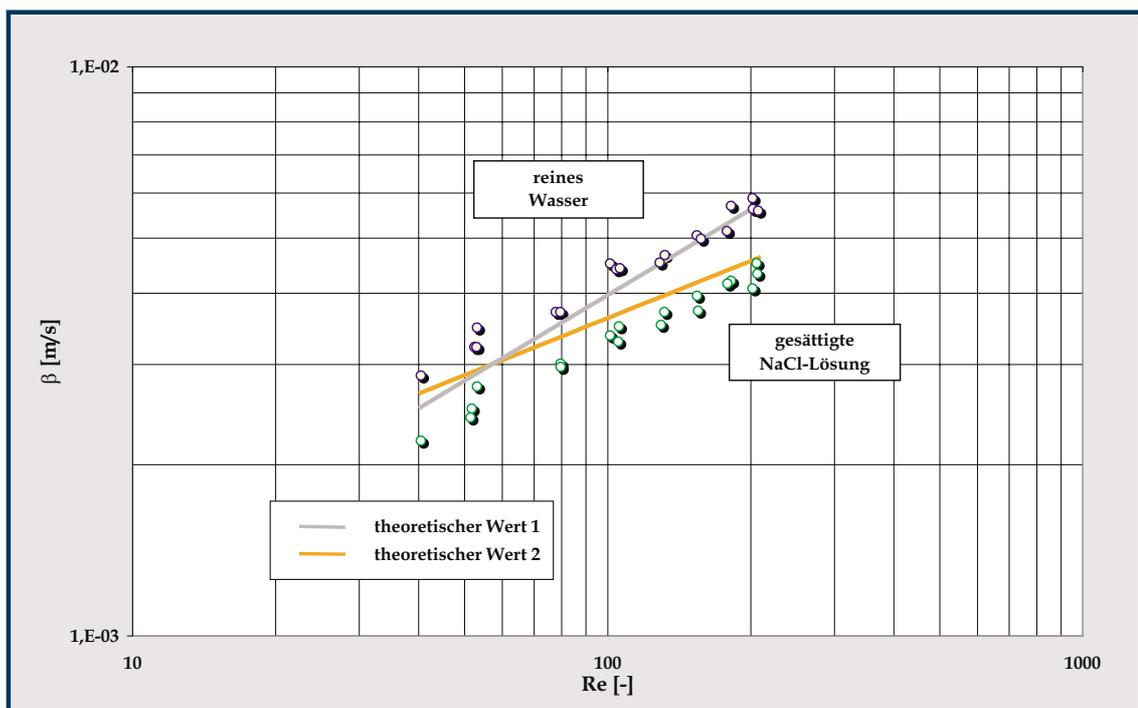


Abbildung 27: Stoffübergangskoeffizient versus Reynolds-Zahl, theor. Wert 1 über Gleichung (104), theor. Wert 2 über Gleichung (103)

In Abbildung 27 wurde der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  über der nach Gleichung (53) ermittelten Reynolds-Zahl aufgetragen. Zur Berechnung der Reynolds-Zahl wurde die mittlere, sich aus dem Volumenstrom ergebende, Strömungsgeschwindigkeit im Kanal verwendet. Es ist ersichtlich, daß der Stoffübergangskoeffizient von der Reynoldszahl abhängig ist. Er betrug bei Sole  $2,2\text{ E-}03$  bis  $4,6\text{ E-}03\text{ m/s}$  und bei Wasser

2,9 E-03 bis 5,9 E-03 m/s. Im Vergleich dazu wurde der theoretischer Stoffübergangskoeffizient von Wasser in Stickstoff für die vorliegende Versuchsanordnung von [47] in folgender Formel entwickelt:

$$\beta = 1,165D \left( \frac{2w}{DL_{ch}H_k} \right)^{1/3} \quad (103)$$

Diese Gleichung wurde hergeleitet unter den Bedingungen, daß das Geschwindigkeitsprofil über der Flüssigkeit ausgebildet und in Nähe der Platte laminar ist, daß Diffusion nur senkrecht zur Platte wirksam ist und daß Konvektion nur in Richtung des Gasflusses existiert. Der ermittelte Wert wurde als theoretischer Wert 2 in Abbildung 27 eingetragen. Es ist ersichtlich, daß die Werte nach Gleichung (103) im Bereich höherer Reynolds-Zahlen von den experimentell ermittelten Werten abweichen. Desweiteren wurde zum Vergleich die folgende, sich aus der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübergang ergebende Gleichung für die angeströmte ebene Platte herangezogen.

$$Sh = 0,644Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (104)$$

Da Gleichung (104) für die freie angeströmte ebene Platte gilt und die hier betrachtete Platte sich in einem Kanal befindet, unterliegen die so ermittelten Werte einem Fehler. Der sich damit ergebende Stoffübergangskoeffizient wurde trotzdem zum Vergleich als theoretischer Wert 1 in Abbildung 27 aufgetragen.

Die Darstellung der Ergebnisse in Form von dimensionslosen Kennzahlen ergibt das in Abbildung 28 abgebildete Diagramm. Es ist die Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von der Reynolds-Zahl dargestellt, die Schmidt-Zahl kann unter Normaldruck als konstant angesehen werden .

Die mittels Gleichung (104) ermittelten Werte wurde in Abbildung 28 als theoretischer Wert 1 bezeichnet. Es muß allerdings davon ausgegangen werden, daß die so ermittelten theoretischen Werte für Sherwood-Zahl und Stoffübergangskoeffizient einem Fehler unterliegen, da das Modell der angeströmten ebenen Platte von einer Ausbildung der Geschwindigkeits- und Konzentrationsgrenzschicht am Anfang der Platte ausgeht. Im vorliegenden Fall ist jedoch die Geschwindigkeitsgrenzschicht bereits ausgebildet. Desweiteren wurde für den nach Gleichung (103) ermittelten Stoffübergangskoeffizienten die Sherwood-Zahl berechnet und als theoretischer Wert 2 in Abbildung 28 eingetragen. Aus den in den Versuchen ermittelten Meßwerten wurden die folgenden Korrelationen für den Bereich von  $50 \leq Re \leq 210$  ermittelt:

Stickstoff über reinem Wasser:

$$Sh_w = 0,9206Re^{0,411} \quad (105)$$

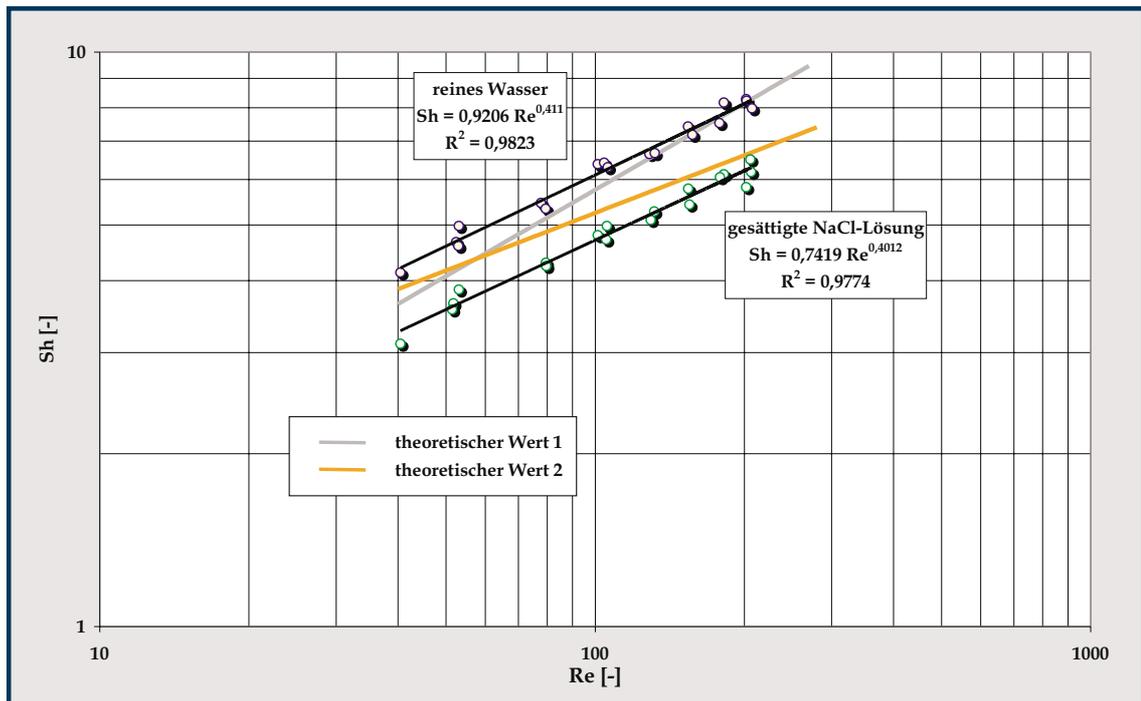


Abbildung 28: Sherwood-Zahl versus Reynolds-Zahl, theor. Wert 1 über Gleichung (104), theor. Wert 2 über Gleichung (103)

Stickstoff über gesättigter NaCl-Lösung:

$$Sh_s = 0,7419 Re^{0,4012} \quad (106)$$

Abbildung 28 ist zu entnehmen, daß die ermittelten experimentellen Werte von beiden theoretischen Kurven abweichen. Die über Sole ermittelten Werte liegen unterhalb der über Wasser ermittelten. Dieser geringere Stoffübergangskoeffizient über Sole könnte durch sich an der Phasengrenzfläche bildende Hemmschichten verursacht werden. Die Auskristallisation von Salz an der Soleoberfläche könnte den Stoffübergang behindern.

### 6.3.4 Fehlerbetrachtung

Im folgenden soll der Einfluß der Fehler der einzelnen Meßgrößen auf das Ergebnis untersucht werden. Der Fehler eines Rechenergebnisses setzt sich nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz aus systematischen und zufälligen Fehlern zusammen. Systematische Fehler sind solche, die in das Endergebnis immer mit einem festen Betrag und vor allem immer in einer Richtung eingehen. Als ein solcher Fehler wurde im vorliegenden Fall die Größe der Verdunstungsfläche,  $A$ , bestimmt. Zufällige Fehler können in Betrag und Richtung unterschiedlich auftreten. Sie gehen

in die Fehlerrechnung als gemittelter Wert ein. Für die Versuchsanlage waren das Fehler in der Temperaturmessung, in der Messung des übergegangenen Massenstromes und der Berechnung des Sättigungspartialdampfdruckes. Es ergibt sich also für den Gesamtfehler des Ergebnisses unter der Annahme der Gültigkeit von Gleichung (100):

$$\Delta\beta = \sqrt{\left(\frac{\partial\beta}{\partial T}\Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial\dot{M}}\Delta\dot{M}\right)^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial p_{dS}}\Delta p_{dS}\right)^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial p_d}\Delta p_d\right)^2} + \left|\frac{\partial\beta}{\partial A}\Delta A\right| \quad (107)$$

Es gilt also, ausgehend von Gleichung (100) für die einzelnen Terme

$$\frac{\partial\beta}{\partial T} = \frac{\dot{M}R_w}{A(p_{dS} - \frac{p_d}{2})} \quad (108)$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\dot{M}} = \frac{R_w T}{A(p_{dS} - \frac{p_d}{2})} \quad (109)$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial p_{dS}} = -\frac{\dot{M}R_w T}{A(p_{dS} - \frac{p_d}{2})^2} \quad (110)$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial p_d} = \frac{\dot{M}R_w T}{2A(p_{dS} - \frac{p_d}{2})^2} \quad (111)$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial A} = -\frac{\dot{M}R_w T}{A^2(p_{dS} - \frac{p_d}{2})} \quad (112)$$

und

$$\Delta T = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial T_a}\Delta T_a\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial T_e}\Delta T_e\right)^2} = \sqrt{\left(\left(1 - \frac{t}{t_{ges}}\right)\Delta T_a\right)^2 + \left(\frac{t}{t_{ges}}\Delta T_e\right)^2}$$

$$\Delta T_a = \Delta T_e = 0,5 \text{ K}$$

$$\Delta\dot{M} = 2\%$$

$$\Delta p_{dS} = 1\%$$

$$\Delta p_d = \frac{\partial p_d}{\partial x}\Delta x = \frac{p\left(x + \frac{R_g}{R_w}\right) - px}{\left(x + \frac{R_g}{R_w}\right)^2}\Delta x$$

$$\Delta x = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial m_w} \Delta m_w\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial m_g} \Delta m_g\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{m_g} \Delta m_w\right)^2 \left(-\frac{m_w}{m_g^2} \Delta m_g\right)^2}$$

$$\Delta m_w = 2 \%$$

$$\Delta m_g = 1 \%$$

$$\Delta A = \left| \frac{\partial A}{\partial L} \Delta L \right| = 2L \Delta L$$

$$\Delta L = 0,001 \text{ m}$$

Mit den genannten Gleichungen wurden die Fehler des Gesamtergebnisses ermittelt. Die verwendeten Einzelfehler sind Maximalwerte, das heißt, der reale Fehler des Ergebnisses liegt unterhalb der so ermittelten 7-8 %.

## 6.4 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse unter Normaldruck

Im Rahmen dieser Arbeit waren drei Versuchsreihen unter Normaldruck geplant. Sie sollten die Visualisierung der Strömung in einem zylindrischen Behälter, die Untersuchung der Verdunstungskühlung und die Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit beinhalten. Die zum ersten Punkt, der Visualisierung der Strömung, geplanten Versuche konnten nur in sehr geringem Umfang durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind zwar nicht quantitativ nutzbar, sie bestätigen aber die in der Literatur gefundenen Beobachtungen und Annahmen.

Die Versuchsreihe zur Messung der Verdunstungskühlung wurde unter Messung der relativen Gasfeuchte und der Temperaturen im Gasraum und direkt in der Flüssigkeitsoberfläche durchgeführt. Die Auswertung ergab, daß sich die Flüssigkeit kurzzeitig um etwa 0,2 bis 0,3 K abkühlt. Dabei konnten keine Unterschiede zwischen der Verdunstung von Wasser und der von Sole festgestellt werden. Die Entwicklung der relativen Feuchte und der Temperaturen im Gasraum ließen deutlich auf ein Aufwärtströmen des mit Wasserdampf angereicherten Stickstoffes in der Mitte des Behälters in der Anfangsphase der Versuche schließen. Die mittels Fluent durchgeführten Rechnungen bestätigten diese Vermutungen. Sie zeigten auch, daß dieses Verhalten bei Methan nicht zu erwarten ist. Abschließend wurden für die Versuche nach Gleichung (98) die mittleren Stoffübergangskoeffizienten ermittelt. Sie

betragen sowohl für Wasser als auch für Sole  $7 \text{ E-}04 \text{ m/s}$ . Dabei muß aber beachtet werden, daß dieser Wert nicht fehlerfrei ist, da die für Gleichung (98) geforderten Geltungsbedingungen nicht erfüllt sind.

Die dritte Versuchsreihe zur Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases lieferte Ergebnisse im Bereich  $50 \leq \text{Re} \leq 200$ . Es wurde der Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl gemessen. Er betrug bei Sole  $2,2 \text{ E-}03$  bis  $4,6 \text{ E-}03 \text{ m/s}$  und bei Wasser  $2,9 \text{ E-}03$  bis  $5,9 \text{ E-}03 \text{ m/s}$ . Der Stoffübergangskoeffizient über Sole war also geringer als der über Wasser. Ursache dafür könnten Hemmschichten an der Phasengrenzfläche sein. Während der Verdunstung kristallisiert Salz an der Grenzfläche aus, welches den Stoffübergang behindern kann. Durch die Kristallbildung wird die für den Stoffübergang aktive Phasengrenzfläche verringert. Während der Versuche wurden solche auf der Oberfläche schwimmenden Salzkristalle beobachtet. Desweiteren ist durch den geringeren Sättigungsdampfdruck über Sole eine geringere Triebkraft für den Stoffübergang als über Wasser vorhanden. Es wurde eine Reduzierung des Stoffübergangskoeffizienten um eben diese Differenz von 25 % erwartet, welche sich bestätigte. Es konnte eine klare Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Reynolds-Zahl gemessen werden. Für das Verhältnis der dimensionslosen Kennzahlen  $Sh$  zu  $Re$  wurden aus den ermittelten Meßwerten zwei Korrelationen aufgestellt.

Auch unter Beachtung des ermittelten Fehlers des Ergebnisses wird deutlich, daß die experimentellen Werte von den theoretischen abweichen. Im Bereich höherer Reynolds-Zahlen weicht der theoretische Wert nach Gleichung (103) bis zu 20 % ab. Ursache dafür wird sein, daß das verwendete Modell nicht exakt dem der überströmten ebenen Platte entspricht. Die überströmte Platte befindet sich in einem Kanal, wobei sich die Seitenwände des Kanals direkt neben der Platte befinden. Die Strömung wird an den Seitenwänden abgebremst und eine komplette gleichmäßige Überströmung der Fläche ist nicht mehr gegeben.

Zu den nach Gleichung (104) ermittelten theoretischen Werten zeigen die experimentellen Werte eine geringere Abweichung. Allerdings gilt auch diese nicht exakt für den vorliegenden Fall, da hier vorausgesetzt wird, daß sich das Geschwindigkeits- und das Konzentrationsprofil erst zu Beginn der Platte ausbildet.

## 7 Experimentelle Untersuchungen bei Hochdruck

Die beste Möglichkeit der experimentellen Ermittlung physikalischer Kennwerte sind Untersuchungen am zu betreffenden Objekt selbst. In den Fällen, wo dies nicht möglich ist, werden Modelle als Bindeglieder zwischen Theorie und Experiment verwendet. Physikalisch-technische Modelle bezeichnet man als homolog, wenn Original und Modell die gleichen physikalischen Grundqualitäten aufweisen. Sie unterscheiden sich quantitativ in der Erscheinungsform. Analog hingegen können Modelle sein, die zwar unterschiedliche Grundqualitäten jedoch gemeinsame Struktur- und Funktionseigenschaften zeigen. Sie stellen die zu untersuchenden Eigenschaften mit völlig anderen Mitteln heraus. Betrachtet man nur die geometrische Ähnlichkeit, müssen bei Original und Modell alle entsprechenden Strecken in demselben Verhältnis zueinander stehen. Für Kavernenmodell und reale Kaverne mit Hinblick auf den Stoffübergang Sumpf-Gas bedeutet das, daß das Verhältnis  $H$  zu  $d$  gleich sein soll.

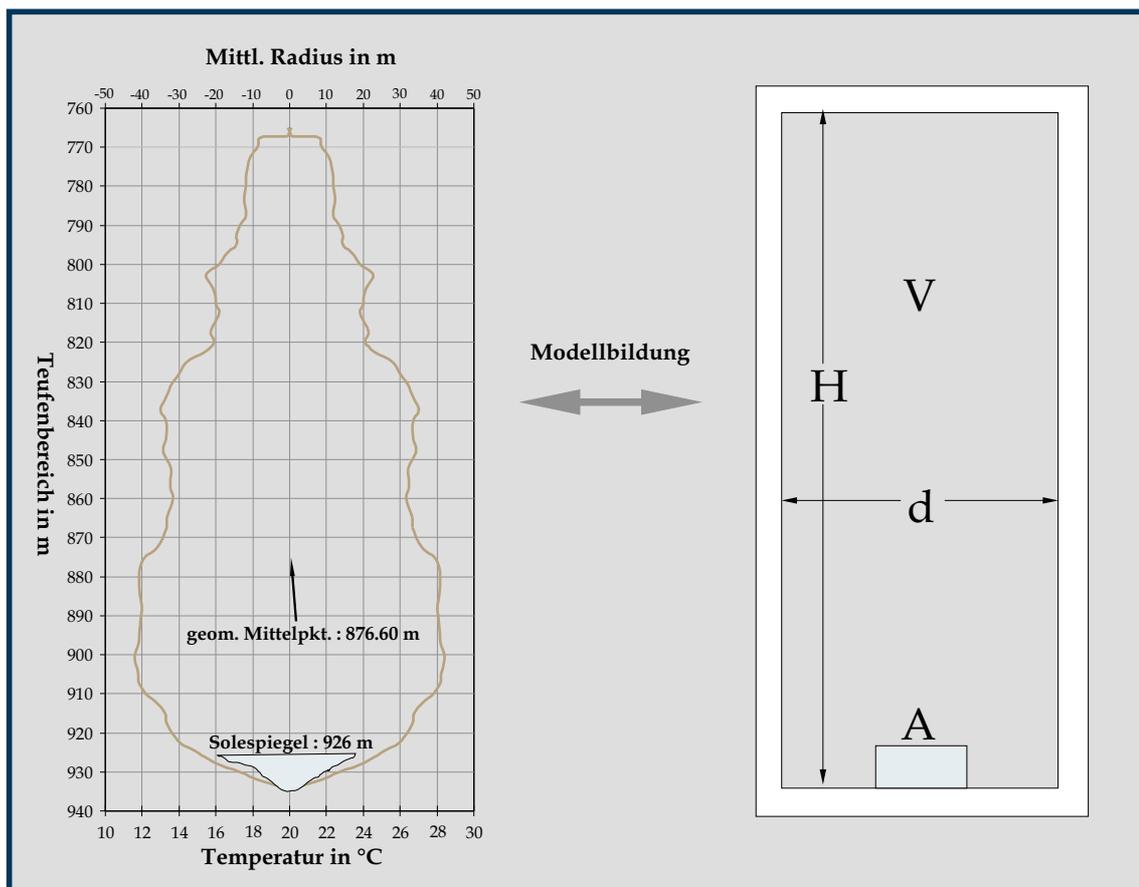


Abbildung 29: Modellbildung von einer realen Kaverne

Einige für reale Kavernen typische geometrische Eigenschaften sind [59] zu entnehmen. Entsprechend der Geometrie der meisten realen Kavernen sollte also für das zu

bildende Modell  $H/d$  zwischen 2 und 10 sein. Die bereits vorhandene Versuchsanlage hat einen Innendurchmesser von 360 mm und eine Höhe von 1000 mm. Damit ergibt sich ein Verhältnis  $H/d$  von 2,8. Der maximale Innendruck darf 100 bar betragen. Außerhalb der geometrischen Ähnlichkeit von Modell und realem Objekt sollten auch deren maßgebliche physikalische Kenngrößen ähnlich sein. Dazu wurden die sogenannten Ähnlichkeitskennzahlen, Gleichungen (50-61) in Kapitel 5, verglichen. Diese ermittelten Kennzahlen sind in Tabelle 6 dargestellt. Dabei wurde für das Beispiel der realen Kaverne eine Gesamthöhe von 500 m gewählt. Als charakteristische Länge wurde jedoch im ersten Fall eine Grenzschichtdicke von 0,5 m nach [55] und im zweiten Fall die tatsächliche Höhe verwendet.

Stoffwerte	Normaldruckbehälter		Hochdruckbehälter		Kaverne	
	Stickstoff 50 °C 1 bar	Wasser 50 °C 1 bar	Methan 27 °C 100 bar	Methan 45 °C 50 bar	Methan 27 °C 200 bar	Methan 27 °C 200 bar
$\lambda$ [W/mK]	0,0276	0,6440	0,0451	0,0402	0,0618	0,0618
$\eta$ [E+5 Pa s]	1,90	0,547	1,38	1,25	1,91	1,91
$\beta_T$ [E+3 1/K]	3,10	0,457	5,91	4,13	6,07	6,07
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1,04	988,03	75,20	32,60	155,29	155,29
$c_p$ [J/kg K]	1042,0	4181,0	2980,6	2557,6	3410,0	3410,0
$\nu$ [E+7 m <sup>2</sup> /s]	181	5,54	1,83	3,85	1,23	1,23
$Pr$ [ - ]	0,7161	3,5541	0,9100	0,7953	1,0528	1,0528
$L_{ch}$ [m]	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	500
$\Delta T$ [K/m]	20,0	1,0	1,0	1,0	0,012	0,012
$Gr$ [ E-9 ]	1,86	3,19	1730	273	2950	2,95E12
$Ra$ [ E-9 ]	1,33	19,6	1570	217	3110	3,11E12

Tabelle 6: Vergleich der Kennzahlen für die Versuchsanordnungen und die reale Kaverne

Es ist Tabelle 6 zu entnehmen, daß die Nachbildung einer realen Kaverne durch ein Modell sehr schwierig ist. Stark abhängig ist es von der Entscheidung, ob als charakteristische Länge für die reale Kaverne die Grenzschichtdicke oder die tatsächliche Höhe verwendet wird. Unter Verwendung der Grenzschichtdicke können mit dem vorhandenen Modell ähnliche Kennzahlen erreicht werden. Jedoch ist nicht abzuschätzen, welchen Fehler diese Annahme birgt. Aus diesem Grunde soll nach wie vor die Zielstellung sein, eine Kaverne in Realgröße mittels FEM simulieren zu können. Momentan ist dies jedoch in einer vertretbaren Rechenzeit nicht möglich. Da die Übertragung des gesamten Modells auf die reale Kaverne erheblichen

Schwierigkeiten und Fehlern unterliegt, soll hier nur ein Teilsystem betrachtet werden. Untersucht werden soll der Stoffübergangskoeffizient an der Sumpfoberfläche in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des überströmenden Gases.

In der realen Kaverne wird unter dem Einfluß des geothermischen Temperaturprofils eine Zirkulation des Gases vermutet. Diese erzeugt in der Mitte des Sumpfes eine Prallströmung und anschließend eine nahezu parallele Überströmung des Sumpfes bis zur Wand. Dort wird die Gasströmung wieder nach oben gelenkt. Dargestellt ist dies schematisch in Abbildung 30.

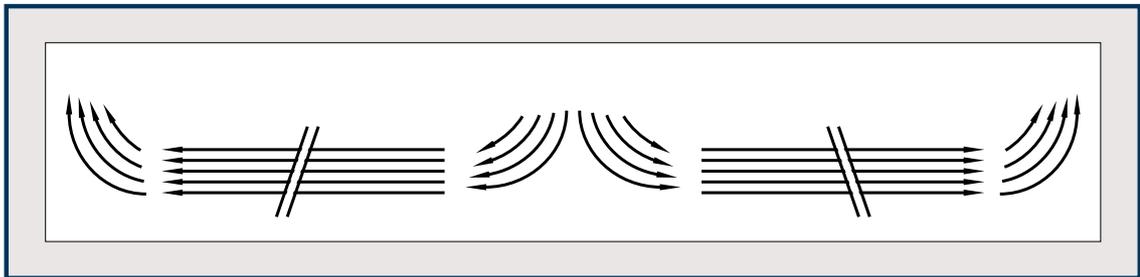


Abbildung 30: Ausbildung der Gasströmung direkt über der Sumpfoberfläche

Es wird also angenommen, daß der größte Teil des Sumpfes so vom Gas überströmt wird, daß das Modell der ebenen überströmten Platte gilt. Nur im Bereich in Wandnähe und direkt im Zentrum gilt dies nicht. Da der Hauptanteil der Strömung in der Kaverne dem über eine ebene Platte entspricht, wurde bei dem Umbau der Versuchsanlage eine solche Strömung des Gases erzwungen. Im folgenden soll der prinzipielle Aufbau der Anlage dargestellt werden.

## 7.1 Aufbau der Versuchsanlage

Das Kernstück der Versuchsanlage ist ein Stahlzylinder,  $d_{\text{innen}} = 360 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{außen}} = 445 \text{ mm}$ ,  $H = 1000 \text{ mm}$ , der an beiden Öffnungen mit Stahldeckeln verschlossen ist. Ausgelegt wurde er auf einen maximalen Innendruck von 100 bar und Temperaturen bis  $60^\circ\text{C}$ . Der prinzipielle Aufbau der Anlage ist in Abbildung D dargestellt. Eine detailliertere Darstellung der Anlage ist in Anlage D zu finden.

Die Rekonstruktion beinhaltet vor allem die Verbesserung der Beheizung der Anlage. Um verschiedene Versuchstemperaturen einstellen zu können, wurde der Stahlzylinder mit PVC-Schläuchen umwickelt, durch welche aus mittels Sensoren geregelten Thermostaten beheiztes Wasser strömt. Dieses Heizsystem wurde in vier Schichten geteilt, um auch Temperaturgradienten einstellen zu können. In früheren Versuchsreihen wurden Temperaturverluste an Halterung, Deckel und Boden des Modells als problematisch identifiziert. Aus diesem Grunde wurden die Halterung und die

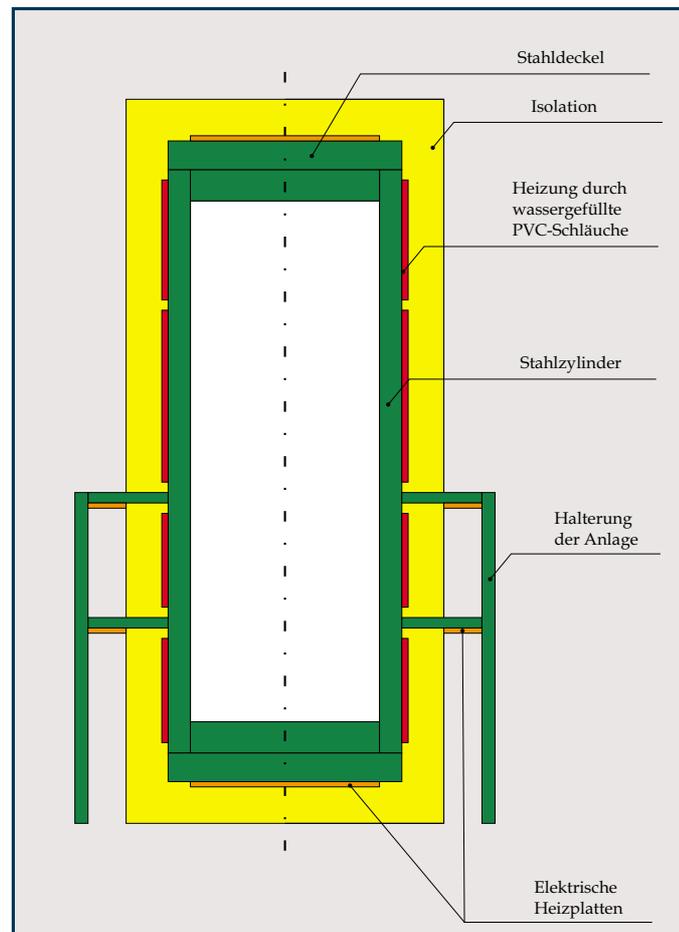


Abbildung 31: prinzipieller Aufbau der Versuchsanlage nach der Rekonstruktion

Deckel der Anlage durch Sensoren geregelt mit elektrischen Heizplatten beheizt, um so Wärmebrücken zu verhindern. Damit konnten sämtliche Schwankungen der Temperatur in der Anlage eliminiert werden. Die gesamte Versuchsanlage ist eingebettet in ein komplexes Netz aus Sensoren, Datenübertragungs- und Auswertungseinheiten. Die bei einem Versuch gewonnenen Daten werden mit Hilfe eines PC in festzulegenden Zeitschritten gespeichert. Das System der Meßsensoren in der gesamten Anlage besteht aus 38 PT100 innen und außen angebrachten Temperatursensoren, einem Drucksensor und vier kombinierten Feuchte- und Temperatursensoren der Firma VAISALA. Für die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten war vor allem die zeitliche Entwicklung der relativen Feuchte und deren Maximalwert von Bedeutung. Während früherer Experimente ergab sich, daß die Meßwerte der Feuchtesensoren unter hohem Druck und hoher Luftfeuchte als nicht gesichert gelten könnten. Deshalb wurde in [59] ein temperatur- und druckabhängiger Korrekturfaktor  $K_f$  für die VAISALA Sensoren ermittelt.

$$K_f = 0,989279 + (-0,956012p + p^{0,993183}) 156,7473 \left( \left( \frac{T}{273,15} \right)^{-0,01369322} - 0,996164 \right) \quad (113)$$

Angeschlossen ist das in Abbildung 32 dargestellte Leitungssystem zur Befüllung mit dem jeweiligen Versuchsgas und zum Entleeren des Behälters. Die Erklärung der Nummerierung ist der Teiletabelle in Anlage E zu entnehmen.

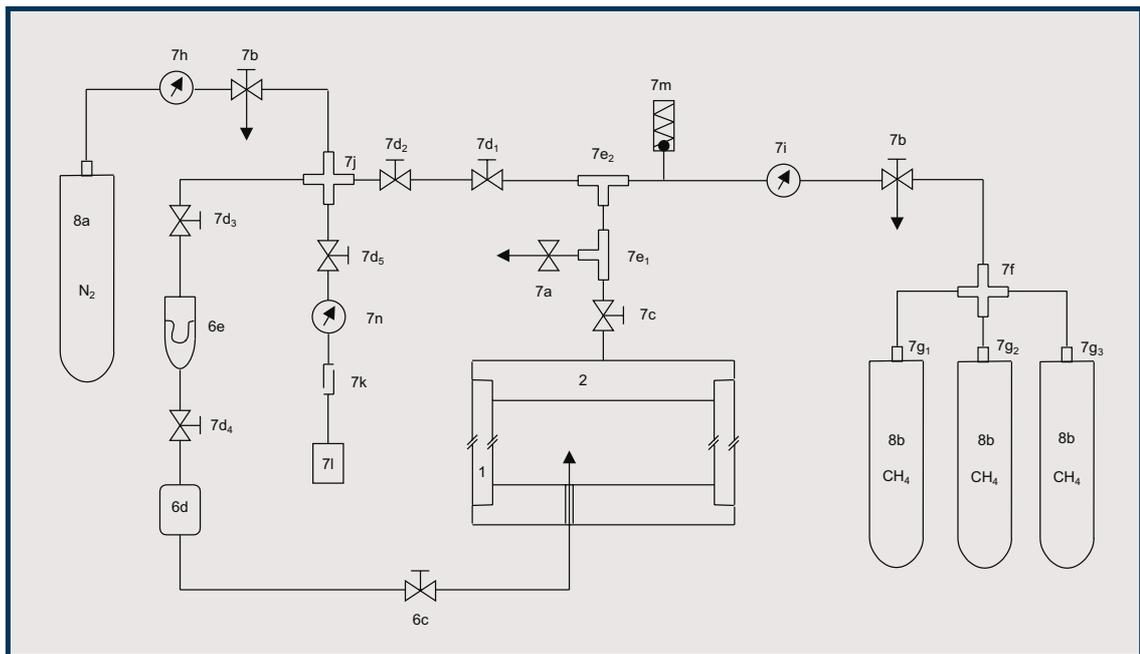


Abbildung 32: Leitungssystem zum Befüllen und Entleeren der Versuchsanlage

Als Versuchsgas wurde je nach Experiment Stickstoff oder Methan aus Gasflaschen verwendet.

Ziel der Arbeit ist es, den Stoffübergangskoeffizienten auch unter Hochdruck im Kavernenmodell in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zu messen. Zu diesem Zweck wurde ein Strömungskanal entwickelt und in die Anlage eingebaut. Der Kanal mit einer quadratischen Querschnittsfläche von  $0,038 \times 0,038$  m wurde aus V2A-Stahl gefertigt und mittels Federfüßen in der Apparatur befestigt. Im hinteren Drittel des Kanales befindet sich die überströmte Flüssigkeitsoberfläche, ein Becher, welcher mit Wasser oder Sole gefüllt werden kann. Zur Erzeugung der benötigten Gasbewegung wurde am Ende des Kanales ein Ventilator angebracht, welcher das Gas durch den Kanal saugt. Dieser Ventilator ist über die Drehzahl steuerbar. Abbildung 33 zeigt seinen Aufbau.

Für die Auswertung der Meßergebnisse ist aber nicht nur die Erzeugung einer Strömung, sondern vielmehr die Messung der Strömungsgeschwindigkeit wichtig. Die

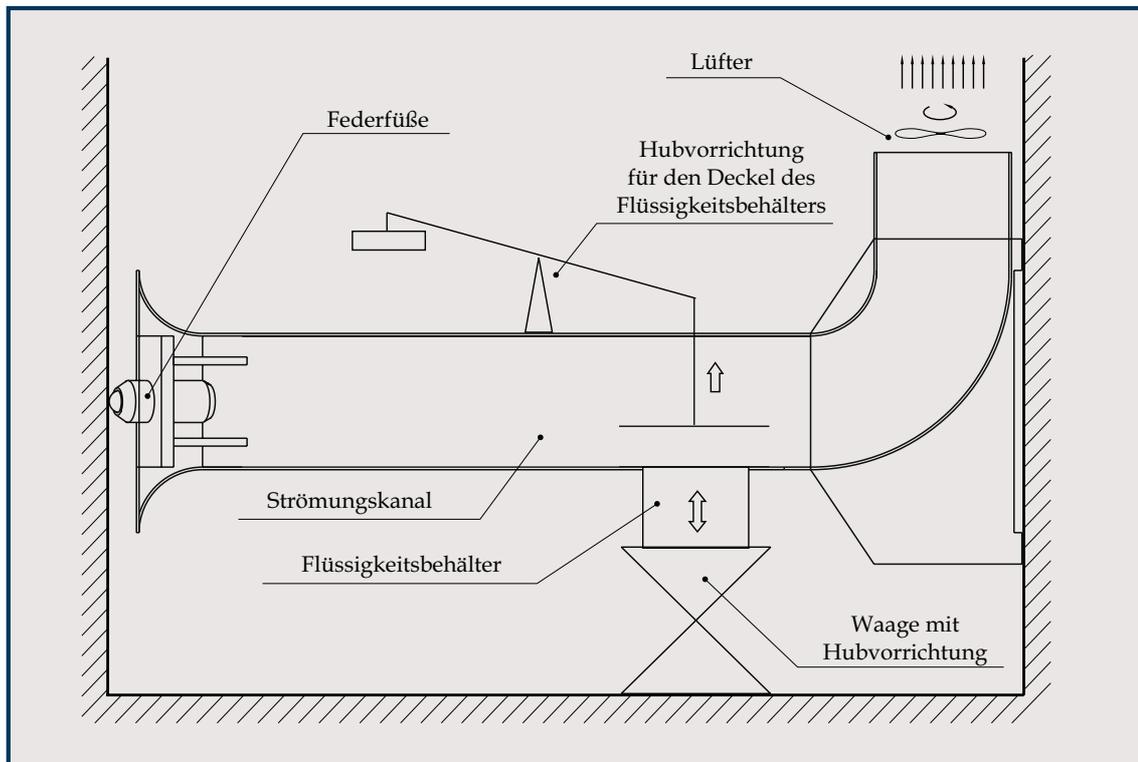


Abbildung 33: Aufbau des Strömungskanales

Quantifizierung der gesamten in der Versuchsanlage vorliegenden Strömungen ist unter den gegebenen Voraussetzungen praktisch unmöglich. Aus diesem Grund sollte in der vorliegenden Arbeit nur die direkt für den Stoffübergang wichtige Geschwindigkeit des Gases beim Überströmen des Flüssigkeitsbehälters gemessen werden.

Dazu sollte anfänglich das Verfahren der Differenzdruckmessung verwendet werden. An kommerziell erwerbbareren Differenzdruckaufnehmern mit einer hohen Genauigkeit wurde nur einer der Firma Honeywell gefunden. Dieser mißt im Bereich 0 bis 69 mbar mit einer Genauigkeit von 1,5%. Die unter Normaldruck aufgenommenen Meßpunkte verschiedener Differenzdrücke sind in Abbildung 34 dargestellt. Zusätzlich ist in dieser Abbildung die dem jeweiligen Staudruck entsprechende Strömungsgeschwindigkeit unter Druck eingetragen.

Es wird deutlich, daß der Geschwindigkeitsbereich von bis zu 1,5 m/s, der durch den Lüfter erreicht werden kann, meßtechnisch schwer zu erfassen ist. Der Meßbereich liegt für die maximale Geschwindigkeitsdifferenz selbst bei 100 bar nur bei 0,2 V, was bei einem Gesamtmeßbereich des Gerätes von 6 V nicht erfassbar ist.

Aus diesem Grunde wurde ein weiteres Verfahren der Differenzdruckmessung nach [11] umgesetzt. Das Gerät mißt zwischen zwei Kammern, getrennt durch eine Membran, anhand der Auslenkung der Membran den Differenzdruck. Das Maß für den

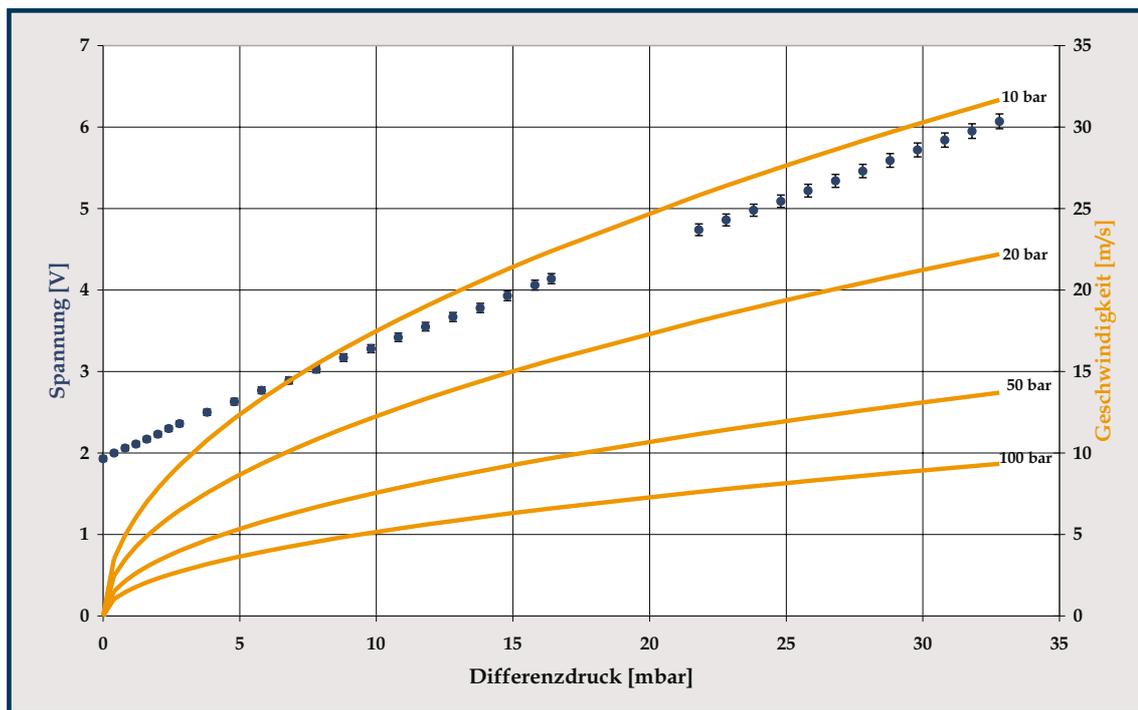


Abbildung 34: Meßkurve des Differenzdruckaufnehmers 142PC01D

Differenzdruck ist also die Auslenkung der Membran. Die Auslenkung der Membran selbst wurde durch die Reflexion eines Laserstrahles gemessen. Mit einer äußerst empfindlichen Membran konnten so sehr gute Ergebnisse im Bereich niedrigster Differenzdrücke erreicht werden. Das Verfahren ist also prinzipiell gerade für die Messung von Strömungsgeschwindigkeiten aufgrund seiner hohen Genauigkeit sehr geeignet. Für den vorliegenden Fall konnte das System jedoch nicht verwendet werden, da die zum Gerät gehörige Optoelektronik nicht hochdruckfest war.

Das Verfahren der Messung der Strömungsgeschwindigkeit über die Abkühlung eines umströmten Widerstandes ist hinreichend bekannt unter dem Namen der Hitzdraht-Anemometrie. Der Meßwiderstand wird auf eine Temperatur aufgeheizt, die deutlich über der Strömungstemperatur liegt und die zur Gewährleistung dieser konstanten Temperatur erforderliche Heizleistung ist ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit. Das Prinzip dieser Meßtechnik sollte mit einfachen Mitteln in der Versuchsanlage umgesetzt werden. Kompliziert war dabei jedoch, daß es sich hier um eine kontrollierte Leistungsmessung handeln sollte. Es sollte ein eindeutiger Widerstand mittels einer kontrollierten und gemessenen Leistung aufgeheizt werden. Aus diesem Grunde wurde ein PT100, dessen Widerstand bekannt war, als Hitzdraht und ein PT 1000 zur Messung der Referenztemperatur eingesetzt. Aus der über den PT 100 abgegebenen Heizleistung  $\dot{Q}$  soll anhand folgender Gleichungen auf die Strömungs-

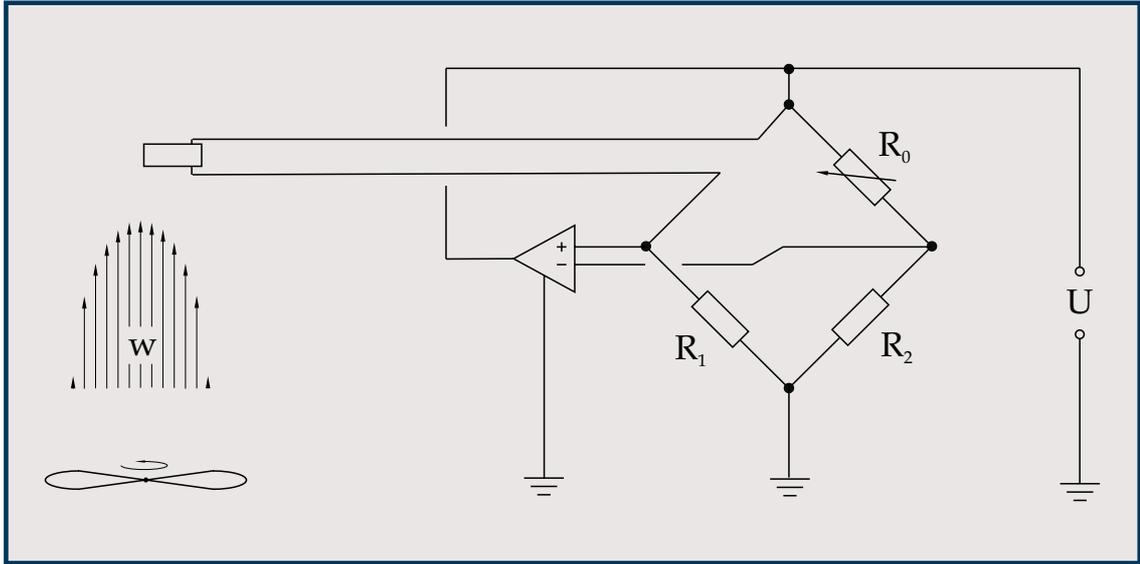


Abbildung 35: Messung der Strömungsgeschwindigkeit über die Leistungsabgabe eines PT 100

geschwindigkeit geschlossen werden.

$$\dot{Q} = \alpha \Delta T A = \frac{U_{el}^2}{R_{el}} \quad (114)$$

Nach Gleichung (55) gilt:

$$Nu = \frac{\alpha L_{ch}}{\lambda} = \frac{\dot{Q} L_{ch}}{\Delta T A \lambda} \quad (115)$$

Für die angeströmte Platte soll gelten:

$$Nu_{lam} = 0,664 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (116)$$

Obwohl Gleichung (116) für die laminar angeströmte ebene Platte entwickelt wurde, zeigte sich bei der Kalibrierung der Meßmethode mit dieser Korrelation die beste Übereinstimmung. Aufgründessen soll sie hier verwendet werden. Damit ergibt sich mit Gleichung (53) folgende Gleichung zur Abschätzung der mittleren laminaren Strömungsgeschwindigkeit im eingebauten Kanal:

$$w = \left( \frac{\dot{Q} L_{ch}}{0,664 Pr^{1/3} \lambda \Delta T A} \right)^2 \cdot \frac{\nu}{L_{ch}} \quad (117)$$

Die Kalibrierung des Verfahrens erfolgte bei Normaldruck und Umgebungstemperatur im Strömungskanal gegen ein Ultraschall- Wirbel- Frequenzmeßgerät. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt.

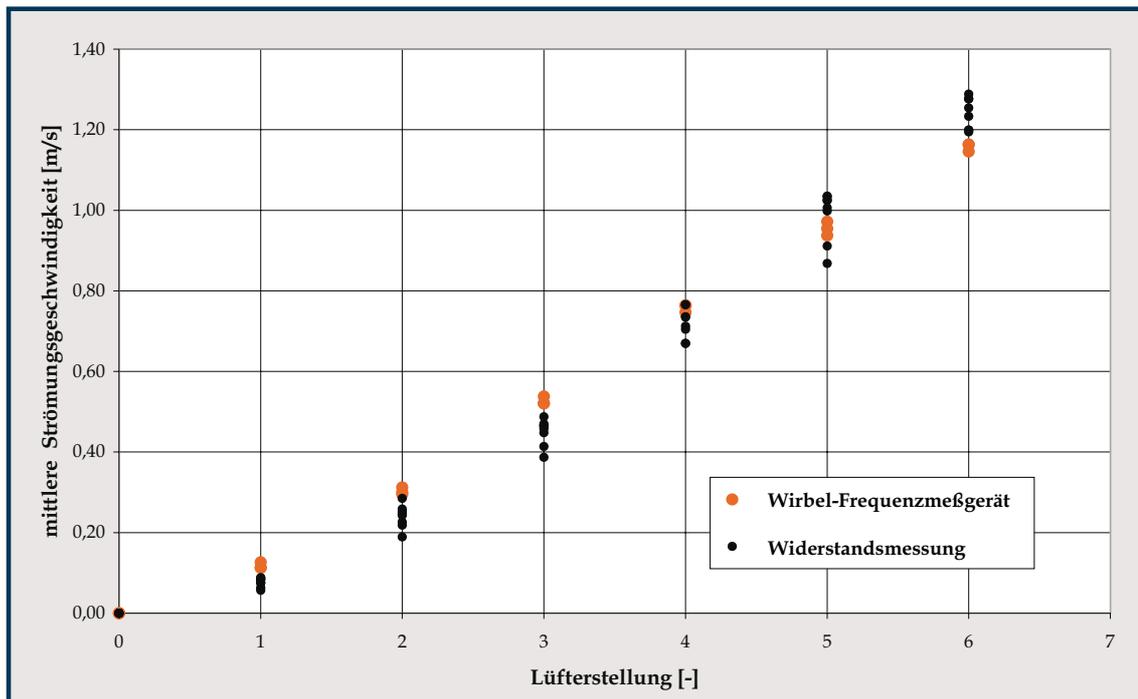


Abbildung 36: Kalibrierung der Widerstandsmessung gegen ein Wirbel - Frequenzmeßgerät

Es ist ersichtlich, daß unter Anpassung der charakteristischen Länge und der Übertragungsfläche eine sehr gute Übereinstimmung erreicht werden konnte.

## 7.2 Messung des Temperaturprofils während der Ausspeisung

Es werden im folgenden die Versuche zur Messung des geschwindigkeitsabhängigen Stoffübergangskoeffizienten in der Hochdruckanlage ausgewertet. Zuvor soll jedoch kurz auf einen zusätzlichen Versuch zur Verdeutlichung der Temperaturentwicklung des Gases während der Ausspeisung eingegangen werden. Zusätzlich zu Messungen zur Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten wurden auch Temperaturmessungen zur Visualisierung des Gasverhaltens beim Ausspeiseprozess durchgeführt. Im folgenden ist eine solche Messung kurz vorgestellt. Die im Modell befindlichen 26 Temperatursensoren messen ständig die Gastemperatur. Daraus ergab sich für den durchgeführten Ausspeisetest mit Methan von 20 bar auf Normaldruck das in Abbildung 37 dargestellte Temperaturprofil.

Es gut sichtbar, daß selbst bei so geringen Druckdifferenzen wie hier 20 bar die Abkühlung bei der Ausspeisung erheblich ist. Sie resultiert aus der dem System entnommenen Arbeit. Es erfolgte eine Abkühlung von bis zu 19 K. Gut zu sehen ist

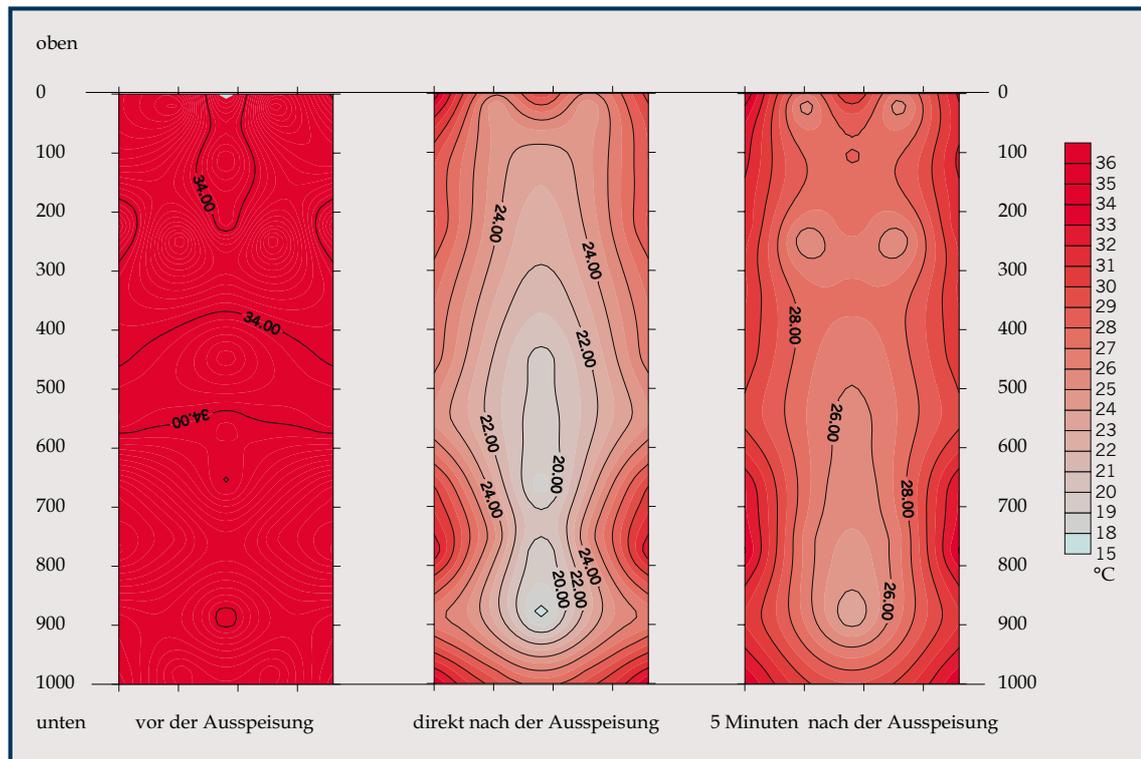


Abbildung 37: Temperaturentwicklung im Gas während und nach der Ausspeisung

auch, daß das kalte Gas in der Mitte sofort nach unten fällt. Dieser Effekt führt in realen Kavernen dazu, daß das kalte Gas über dem Kavernensumpf liegt und es aufgrunddessen anfänglich zu keiner temperaturgetriebenen Konvektion kommt. Dieser in der Arbeit bereits diskutierte Aspekt wird in Abbildung 37 deutlich. Der Konvektionsprozeß wird erst durch eine Erwärmung des Gases durch das Gebirge in Gang gesetzt. Im hier beschriebenen Ausspeisetest geht dieser Vorgang sehr schnell vor sich, da das Gasvolumen sehr gering ist und die Wände des Behälters ständig beheizt werden.

### 7.3 Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

Die Versuche bei Hochdruck zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten wurden bei 30°C und verschiedenen Drücken für Stickstoff und Methan über Wasser und Sole gemessen. Eine Zusammenstellung der einzelnen durchgeführten Versuche ist Anlage F zu entnehmen. Es wurden Druck, Temperatur, relative Feuchte, verdunstete Wassermasse und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases gemessen.

### 7.3.1 Theoretische Grundlagen

Ausgewertet wurde für die einzelnen Versuche der Verlauf der relativen Feuchte und der verdunsteten Wassermasse. Dazu wurde ein Verfahren verwendet, welches [34] entnommen ist. Verwendet wird Gleichung (46), wo unter Beachtung der herrschenden hohen Drücke als treibende Kraft für den Stoffübergang die Fugazität eingeführt wurde.

$$\dot{M}(t) = \beta \frac{A}{R_w T Z} (f_{wS} - f_w(t)) \quad (118)$$

Mit Gleichung (77) ergibt sich

$$\dot{M}(t) = \beta \frac{A \Phi}{R_w T Z} (p_{wS} - p_w(t)) \quad (119)$$

Es gilt weiterhin

$$\dot{M}(t) = \frac{dm}{dt} = \frac{V}{R_w T Z} \frac{dp}{dt} \quad (120)$$

Aus Gleichung (119) und (120) ergibt sich

$$\frac{p_{wS} - p_w(t)}{p_{wS} - p_{w0}} = e^{-\frac{A \beta \Phi t}{V}} \quad (121)$$

Für die relative Feuchte gilt

$$\phi(t) = \frac{p_w(t)}{p_{wS}} \quad \text{und} \quad \phi_0 = \frac{p_{w0}}{p_{wS}} \quad (122)$$

Daraus folgt

$$\phi(t) = 1 - e^{-\frac{A \beta \Phi t}{V}} + \phi_0 e^{-\frac{A \beta \Phi t}{V}} \quad (123)$$

Dabei soll die Änderung des Fugazitätskoeffizienten während des Aufsättigungsprozesses als vernachlässigbar klein angesehen werden. Es ergibt sich somit ein konstanter Stoffübergangskoeffizient.

Um den Effekt der verschiedenen Sättigungspartialdampfdrücke über Wasser und Sole zu berücksichtigen, wird die maximale relative Feuchte eingeführt.

$$\phi(t) = \phi_{max} \left[ 1 - e^{-\frac{A \beta \Phi t}{V}} \right] + \phi_0 e^{-\frac{A \beta \Phi t}{V}} \quad (124)$$

Nach Umstellen ergibt sich für die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta = \frac{V}{A t \Phi} \frac{-\phi_{max}}{\phi_0 - \phi_{max}} \ln \left( \frac{1}{1 - \frac{\phi(t)}{\phi_{max}}} \right) \quad (125)$$

Weiterhin soll aus dem zeitlichen Verlauf der verdunsteten Wassermasse ebenfalls der Stoffübergangskoeffizient ermittelt werden. Analog zu Gleichung (122) soll gelten

$$\phi(t) = \frac{m_w(t)}{m_{wS}} \quad \text{und} \quad \phi_0 = \frac{m_{w0}}{m_{wS}} \quad (126)$$

womit sich zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten die folgende Gleichung ergibt

$$\beta = \frac{V}{A t \Phi} \ln \left( \frac{1 + \frac{m_{w0}}{m_{wS}}}{1 - \frac{m_w(t)}{m_{wS}}} \right) \quad (127)$$

wobei  $m_{w0} = 0$  ist.

Eine weitere Abschätzung des Stoffübergangskoeffizienten ergibt sich durch die logarithmische Darstellung der Terme

$$\frac{1}{1 - \frac{\phi(t)}{\phi_{max}}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{1 - \frac{m_w(t)}{m_{wS}}} \quad (128)$$

Idealisiert würde deren Verlauf einer Gerade entsprechen. Diese Gerade wurde näherungsweise ermittelt und der entsprechende Stoffübergangskoeffizient berechnet. Die so gefundenen Stoffübergangskoeffizienten sind in Anlage G zusammengestellt. Als theoretischer Vergleichswert soll jeweils der sich aus Gleichung (129) [58] unter Annahme der Analogie zwischen Wärme- und Stoffaustausch für überströmte Einzelkörper nach *Gnielinski* ergebende Stoffübergangskoeffizient aufgetragen werden.

$$Sh = Sh_{min} + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (129)$$

mit

$$\begin{aligned} Sh_{min} &= 0 \quad \text{für die überströmte Platte} \\ Sh_{lam} &= 0,664\sqrt{Re}\sqrt[3]{Pr} \\ Sh_{turb} &= \frac{0,037Re^{0,8}Pr}{1 + 2,443Re^{-0,1}(Pr^{2/3} - 1)} \end{aligned}$$

### 7.3.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Experimente sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Die Abbildungen 38 bis 40 stellen den Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Reynoldszahl bei Normaldruck, 10 bar und 30 bar dar. Gemessen wurde über einen möglichst großen Bereich der Reynolds-Zahl, um die Ergebnisse besser auswerten zu können. Die minimale und maximale Geschwindigkeit wurden durch die technische Anlage begrenzt.

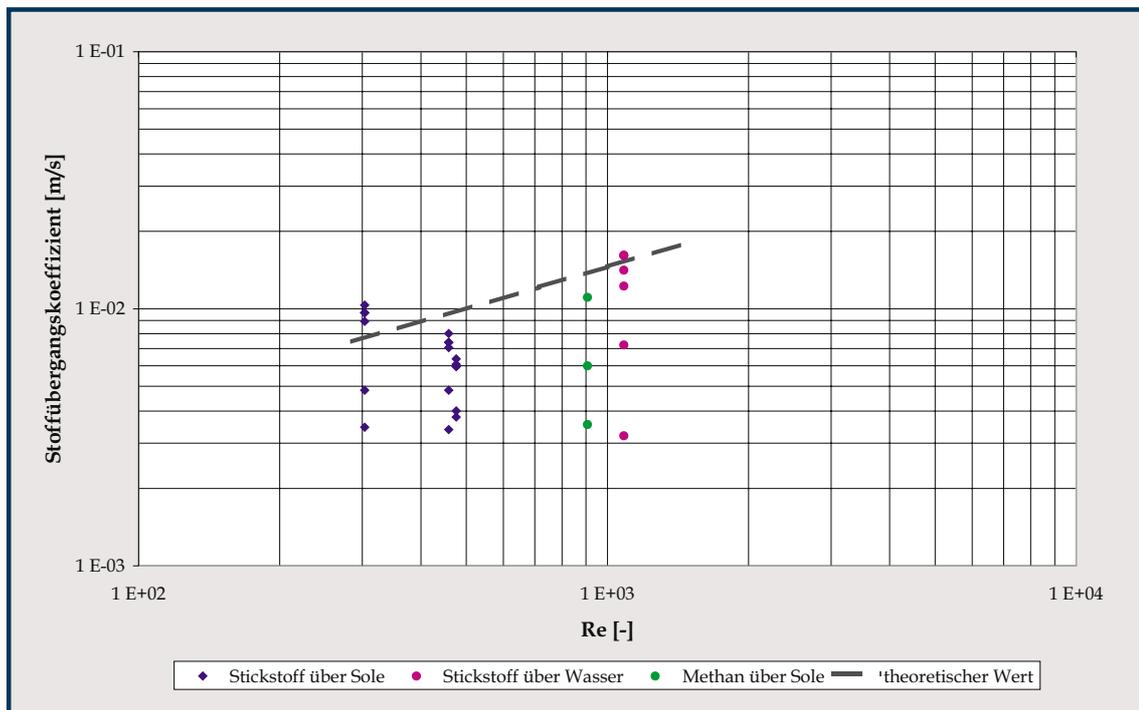


Abbildung 38: Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl bei Normaldruck

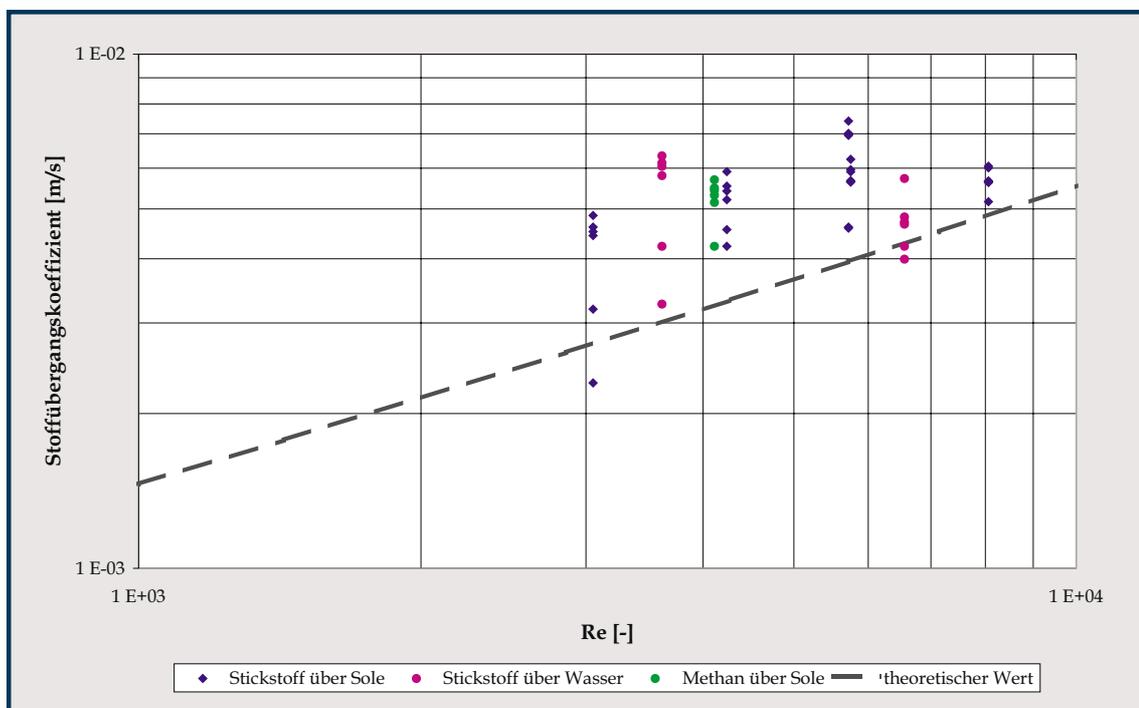


Abbildung 39: Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl bei 10 bar

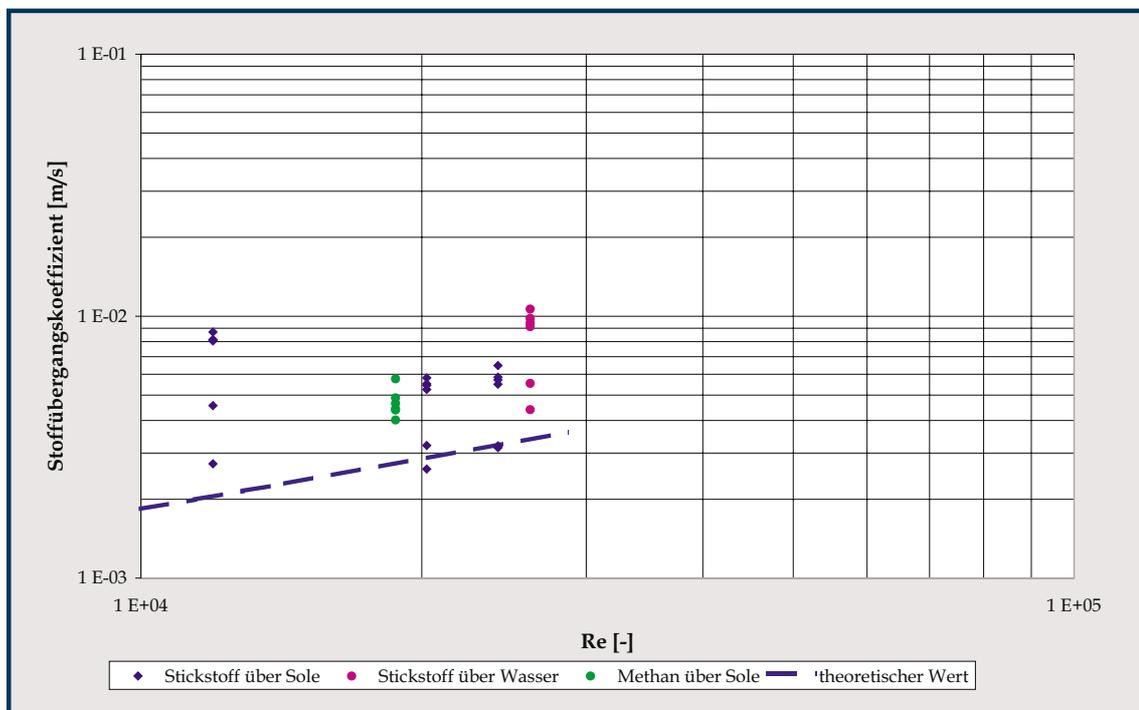


Abbildung 40: Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl bei 30 bar

Es zeigt sich, daß die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten starken Schwankungen unterliegen. Sie weichen bis zu 50 % voneinander ab. Auch die durch den theoretischen Wert vorgegebene Tendenz eines steigenden Stoffübergangskoeffizienten bei steigender Reynolds-Zahl ist nicht zu erkennen. In Abbildung 41 wurden alle bei verschiedenen Drücken ermittelten Stoffübergangskoeffizienten über der Reynolds-Zahl aufgetragen.

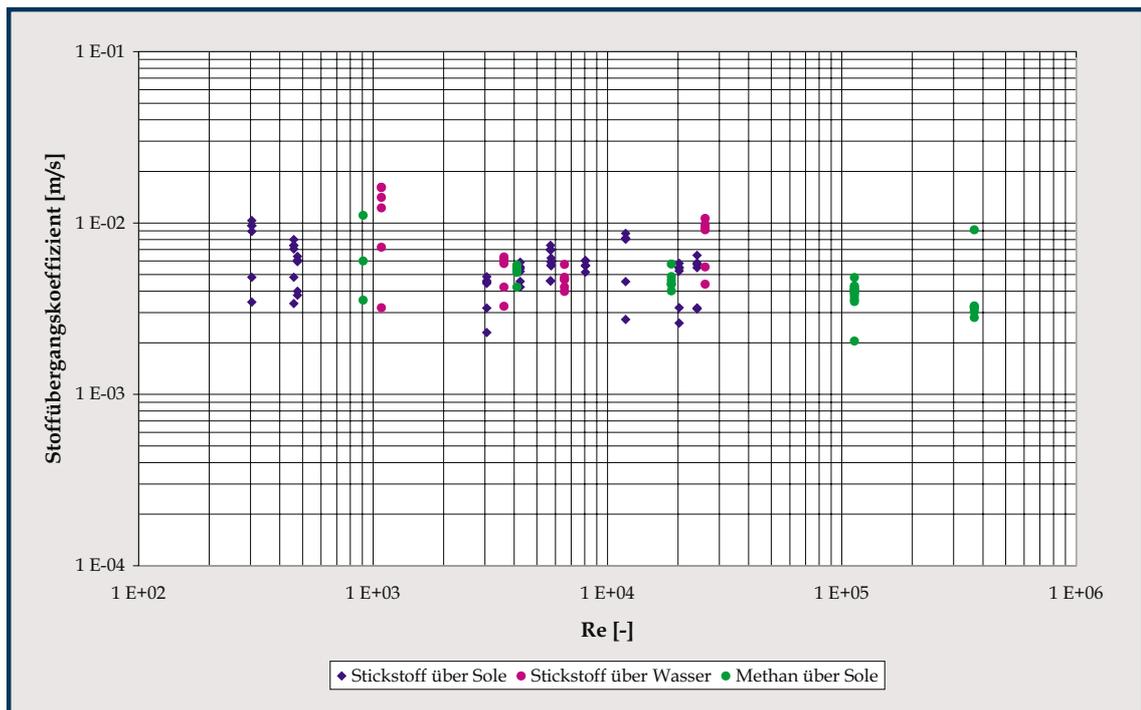


Abbildung 41: Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl für alle Drücke

Es wird deutlich, daß die bei verschiedenen Drücken gemessenen Stoffübergangskoeffizienten alle in der gleichen Größenordnung liegen. Sie betragen zwischen 0,002 und 0,016 m/s. Mit den veränderten Prozeßgrößen, in diesem Fall dem Druck, ändert sich auch der Diffusionskoeffizient als Einflußgröße auf den Stofftransport. Es soll deshalb im folgenden Diagramm die Sherwood-Zahl, in deren Berechnung nach Gleichung (56) der Diffusions- und der Stoffübergangskoeffizient einfließt, über der Peclet-Zahl aufgetragen werden. In die Peclet-Zahl geht nach Gleichung (54) die Prandtl-Zahl als Stoffgröße ein.

Aus Abbildung 42 ist gut zu entnehmen, daß die gewonnenen Meßwerte zwar Fehlern unterliegen, sich jedoch tendenziell wie die theoretische Kurve nach Gleichung (129) verhalten. Zusätzlich wurden die in Kapitel 6 unter Normaldruck ermittelten Stoffübergangskoeffizienten aufgetragen. Es wird deutlich, daß die für Normaldruck ermittelte Differenz von 25 % zwischen den Stoffübergangskoeffizienten über Wasser

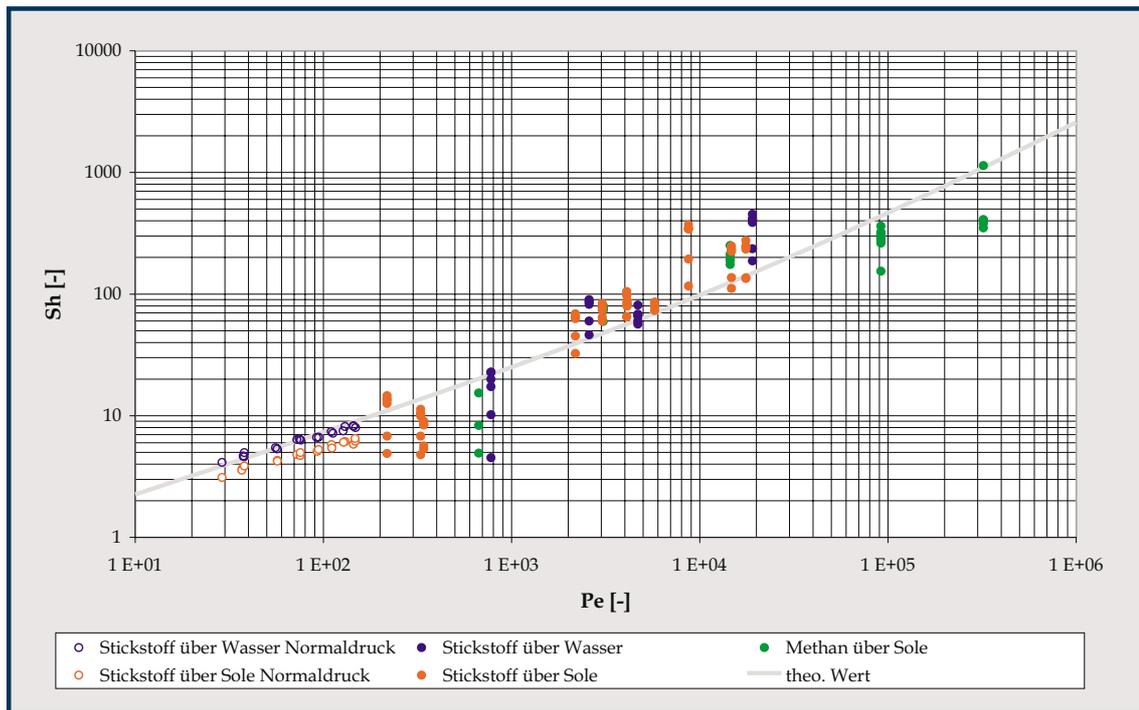


Abbildung 42: Sherwood-Zahl über der Peclet-Zahl für alle Drücke

und Sole unter Hochdruck nicht nachgewiesen werden konnte.

### 7.3.3 Fehlerbetrachtung

Die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten und dessen Darstellung als Sherwood-Zahl über der Peclet-Zahl bei Hochdruck wird durch die in Abbildung 43 zusammengefaßten Fehlerquellen beeinflusst.

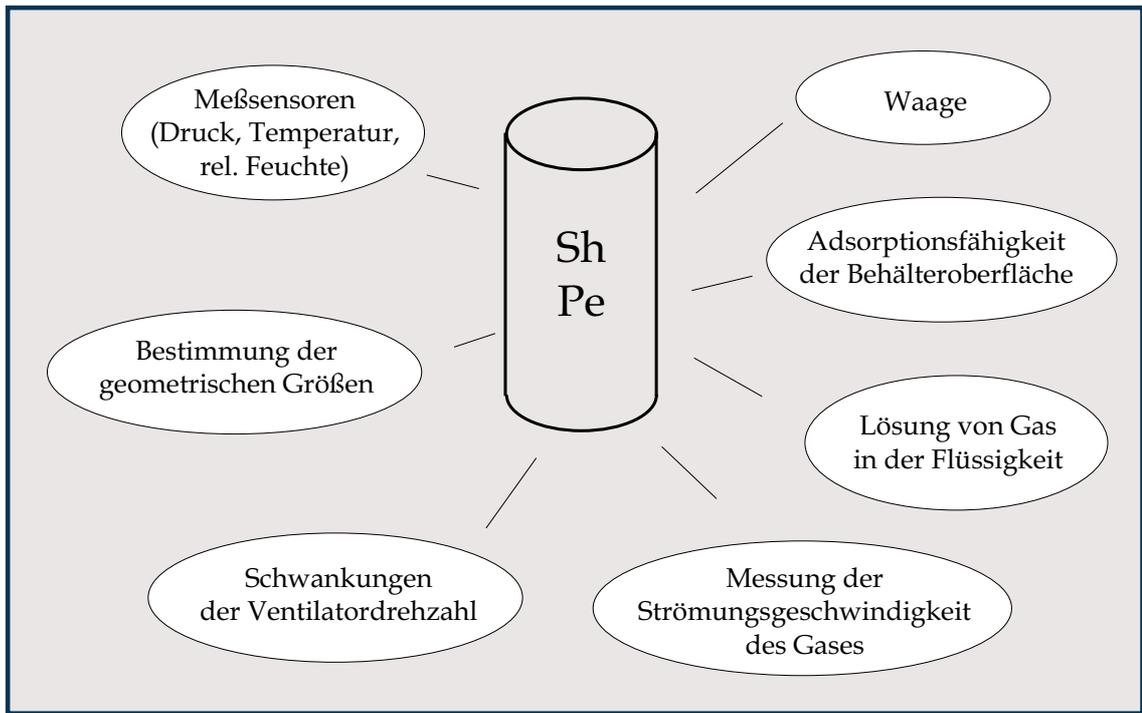


Abbildung 43: Fehlerquellen für die Ermittlung der Sherwood- und der Peclet-Zahl

Aus der Berechnung der Sherwood-Zahl nach Gleichung (56) folgt für deren Gesamtfehler Gleichung (130)

$$\Delta Sh = \left| \frac{\partial Sh}{\partial \beta} \Delta \beta \right| + \left| \frac{\partial Sh}{\partial D} \Delta D \right| + \left| \frac{\partial Sh}{\partial L_{ch}} \Delta L_{ch} \right| \quad (130)$$

Die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten erfolgte nach den Gleichungen (125) und (127). Damit ergibt sich nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung der Gesamtfehler nach Gleichung (132). Er setzt sich zusammen aus den systematischen und den zufälligen Fehlern, von denen das Ergebnis beeinflusst wird. Im vorliegenden Fall werden jedoch alle Fehler als systematische betrachtet, da sie keinerlei statistischen Schwankungen unterliegen.

$$\begin{aligned} \Delta \beta &= \left| \frac{\partial \beta}{\partial V} \Delta V \right| + \left| \frac{\partial \beta}{\partial A} \Delta A \right| + \left| \frac{\partial \beta}{\partial \phi(t)} \Delta \phi(t) \right| \\ &+ \left| \frac{\partial \beta}{\partial \phi_{max}} \Delta \phi_{max} \right| + \left| \frac{\partial \beta}{\partial \phi_0} \Delta \phi_0 \right| + \left| \frac{\partial \beta}{\partial \Phi} \Delta \Phi \right| \end{aligned} \quad (131)$$

bzw. für Gleichung (127)

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \left| \frac{\partial\beta}{\partial V} \Delta V \right| + \left| \frac{\partial\beta}{\partial A} \Delta A \right| + \left| \frac{\partial\beta}{\partial m_w(t)} \Delta m_w(t) \right| \\ &+ \left| \frac{\partial\beta}{\partial m_{wS}} \Delta m_{wS} \right| + \left| \frac{\partial\beta}{\partial \Phi} \Delta \Phi \right| \end{aligned} \quad (132)$$

Für die einzelnen Fehlergrößen soll gelten:

- $\Delta V$

Das geometrische Volumen des geschlossenen Behälters beträgt  $0,102\text{m}^3$ . Mit dem Einbau von Meßgeräten, Kabeldurchführungen, Strömungskanal und Ventilator verringert sich das tatsächliche Gasvolumen. Es soll hier ein geschätzter Fehler von  $0,0005\text{m}^3$  angesetzt werden.

- $\Delta A = 2L_{ch} \Delta L_{ch}$

Der Fehler der Verdunstungsoberfläche ergibt sich, da sie quadratisch ist, aus dem Fehler der gemessenen charakteristischen Länge  $L_{ch}$ , der mit  $0,0005\text{m}$  angenommen werden soll.

- $\Delta\phi(t), \Delta\phi_{max}, \Delta\phi_0$

Für die verwendeten Feuchtesensoren der Firma VAISALA wurde vom Hersteller eine Genauigkeit von 2% angegeben.

- $\Delta\Phi$

Der Fugazitätskoeffizient wurde mit dem bereits beschriebenen Programm *Wetgas* berechnet. Da keine Aussage zur Genauigkeit der Rechnergebnisse gefunden werden konnte, wurde der Fehler auf 0,001 geschätzt.

- $\Delta m_w(t), \Delta m_{wS}$

Den Gesamtfehler in der Messung der Flüssigkeitsmasse beeinflussen mehrere Einzelfehler. Die Lösung von Methan in Sole wurde bereits in [28] betrachtet. Es ergab sich für 100 bar, daß sich maximal  $0,028\text{g}$  Methan pro  $100\text{g}$  Sole lösen könnten. Für den hier relevanten Maximaldruck von 83 bar ergeben sich etwa  $0,02\text{g}$  pro  $100\text{g}$  Sole, wobei pro Versuch etwa  $50\text{g}$  Sole eingefüllt wurden. Für die Versuche mit Stickstoff über Sole und Wasser wird angenommen, daß die

Löslichkeit des Gases geringer ist, da sie bei geringeren Drücken stattfanden. Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit ist stark vom Druck abhängig. Desweiteren wurde der Fehler durch die Adsorptionsfähigkeit der Behälteroberfläche betrachtet. Zur Ermittlung des Einflusses der Adsorptionsfähigkeit der Innenoberfläche des Zylinders wurde ein Versuch durchgeführt, wo das Gewicht einer Stahlplatte mit der gleichen Oberflächenbehandlung wie der Zylinder bei steigender Gasfeuchte gemessen wurde. Es wurde die in Abbildung 44 dargestellte Kurve ermittelt. Daß die Gewichts-differenz keinen Endwert annimmt, obwohl das im Modell befindliche Gas bereits längst gesättigt ist und lokale Kondensation durch gleichmäßige Beheizung ausgeschlossen wurde, deutet darauf hin, daß nicht die Oberfläche Wasserdampf adsorbiert, sondern die Waage bei steigender Feuchte einer Drift unterliegt. Es kann der Fehler in Abhängigkeit von der Versuchsdauer entnommen werden. Dieser Fehler wird in die Fehlerrechnung einbezogen. Für die durchschnittliche Versuchsdauer von einem Tag soll also ein Fehler von 0,02 g gelten.

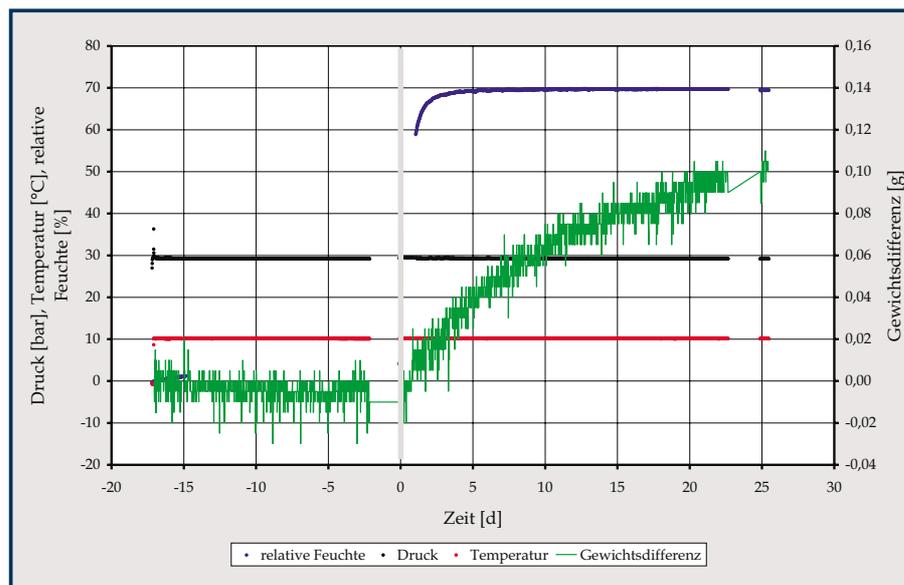


Abbildung 44: Einfluß der Gasfeuchte auf die Meßwerte der Waage

Der Meßfehler der Waage wurde vom Hersteller mit 0,003 g angegeben. Im Vergleich zu den bisher genannten Fehlern wird dieser Wert als vernachlässigbar klein angesehen. Es ergibt sich also ein maximaler Gesamtfehler für die Werte der Waage von 0,03 g.

- $\Delta D$

Für den mit dem Program *Wetgas* berechneten Diffusionskoeffizienten wurde

ein Fehler von  $0,0001 \text{ cm}^2/\text{s}$  angenommen.

Mittels dieser Einzelfehler wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt. Für den Stoffübergangskoeffizienten ergab sich dabei für alle Versuche ein mittlerer Fehler von etwa 10 %, woraus sich für die Sherwood-Zahl ein Fehler von etwa 11 % ergibt.

Außerdem ist zu beachten, daß auch die ermittelte Peclet-Zahl einem nicht unerheblichen Fehler unterliegt. Dessen Größenordnung konnte jedoch rechnerisch nicht ermittelt werden, da die einzelnen eingehenden Fehlergrößen, wie Schwankung der Ventilator-drehzahl und Meßungenauigkeit der Geschwindigkeitsmessung, nicht quantifizierbar waren.

---

## 8 Auswertung der Meßergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente sowohl unter Normaldruck als auch unter Hochdruck durchgeführt. Sie beinhalteten die Untersuchung der sich entwickelnden Strömung in einem beheizten zylindrischen Behälter, der Temperatur- und Feuchteverteilung im Gas während des Verdunstungsprozesses und des strömungsabhängigen Stoffübergangskoeffizienten. Die Versuche wurden mit Stickstoff und Methan als Versuchsgase durchgeführt.

### 8.1 Die Entwicklung der Strömung bei temperaturgetriebener Konvektion

Ziel dieser Experimente mit Stickstoff war die Visualisierung der sich im Gas einstellenden Strömungsverhältnisse bei temperaturgetriebener Konvektion. Dazu wurde ein beheizbarer Plexiglas-Zylinder gebaut, der mit Stickstoff befüllt wurde. Die sich entwickelnde Strömung im Gas während der Beheizung des unteren Drittels der Mantelfläche des Zylinders konnte nicht visualisiert werden. Versuche mit Schwebkörpern und verschiedenen chemischen Stoffen erzeugten keine Stromlinien, anhand derer der Verlauf der Gasströmung nachvollzogen werden konnte. Aus diesem Grunde wurde anschließend als Versuchsmedium Wasser verwendet, wo unter zu Hilfenahme von Schwebkörpern die Strömungsbewegung gut sichtbar gemacht werden konnte. Da die Aufzeichnung dieser Stromlinien aufgrund einer chemischen Reaktion des Plexiglases mit nachfolgender Erblindung nicht möglich war, wurden die Ergebnisse schematisch dargestellt. Es wurde eine starke Aufwärtsbewegung des Wassers in einer dünnen Schicht in Wandnähe und die Abwärtsbewegung im Zentrum des Zylinders beobachtet.

Der durchgeführte Versuch zur Messung des Temperaturprofils während der Ausspeisung von Methan zeigte sehr deutlich die daraus resultierende Beeinflussung der Temperaturbedingungen im Gasraum. Die Ausspeisung erfolgte von 20 bar auf Normaldruck, wobei eine Abkühlung des Gases um bis zu 19 K im Zentrum des Behälters gemessen wurde. Der kalte Kern des Gases bewegt sich während der Ausspeisung schnell nach unten. Anschließend wurde die Wiedererwärmung des Gases durch die angrenzenden Wände beobachtet. Es konnte dieser auch in realen Kavernen beobachtete Effekt deutlich dargestellt werden.

## 8.2 Das Temperaturprofil während der Verdunstung und die konzentrationsgetriebene Konvektion

Die Versuchsanlage zur Messung des Temperaturprofils im Gas während des Verdunstungsprozesses wurde mit Stickstoff betrieben. Anhand der so gewonnenen Temperatur- und Feuchtedaten wurde auf die Bewegung im Gasraum geschlossen. Eine Aufwärtsbewegung des gesättigten Gases zu Beginn des Verdunstungsprozesses in der Mitte des Behälters wurde vermutet. Anhand einer Simulation mit Fluent wurde diese Vermutung erhärtet. Der mit Wasserdampf gesättigte Stickstoff strömt zu Beginn des Verdunstungsprozesses in der Mitte des Behälters nach oben. Nachdem das Gas eine gewisse Sättigung erreicht hat, ist diese Aufwärtsströmung in der Mitte nicht mehr dominierend. Das Gas strömt auch an den Behälterwänden aufwärts. Es stellt sich keine stabile Strömung ein. Während der Verdunstung war eine Abkühlung direkt über der Flüssigkeit um etwa 0,3 K meßbar. Da diese Versuche aufgrund der Explosionsgefahr nicht mit Methan durchgeführt werden konnten, sind sie kaum auf reale Kavernen übertragbar. Aufgrund des Verhältnisses der molaren Massen von Methan mit 16,04 g/mol zu Wasser mit 18,02 g/mol im Vergleich zu Stickstoff mit 28,01 g/mol gegenüber Wasser würde sich keine konzentrationsgetriebene Konvektion in der Mitte des Behälters entwickeln. Im Gegenteil, die Wasserdampfanreicherung würde einer Konvektion entgegen wirken. Da die Differenz der molaren Massen bei Methan und Wasser jedoch sehr gering ist, wird sich eine fast reine temperaturgetriebene Konvektion einstellen. Dies wurde durch die Simulation mit Fluent belegt. Für Methan über Wasser wurden allein durch konzentrationsgetriebene Konvektion sehr geringe Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt.

## 8.3 Der Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

Die Messung des Stoffübergangskoeffizienten erfolgte bei Normaldruck und bei höheren Drücken sowohl mit Stickstoff als auch mit Methan.

An der Normaldruckapparatur wurde über die Ausströmung von technisch trockenem Stickstoff aus Gasflaschen in einen Kanal der Stoffübergangskoeffizient beim Überströmen einer Flüssigkeitsoberfläche ermittelt. Er wurde berechnet aus der gemessenen Massendifferenz des Flüssigkeitsbehälters. Es ergaben sich für Reynolds-Zahlen zwischen 40 und 200 Stoffübergangskoeffizienten von 2,2 E-03 bis 4,6 E-03 m/s über Sole und 2,9 E-03 bis 5,9 E-03 m/s über Wasser. Es konnte eine klare Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Reynolds-Zahl nachgewiesen werden. Für diesen Bereich wurden Sherwood-Zahlen von 3 bis 6,5 für Sole und 4 bis 8,2 für Was-

ser ermittelt. Weiterhin wurde ein deutlicher Unterschied zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten über reinem Wasser und dem über Sole ermittelt. Das Verhältnis entsprach etwa 75 %. Ursache dafür könnten Hemmschichten an der Soleoberfläche sein. Es wurde während der Versuche mit Sole Kristallbildung auf der Flüssigkeitsoberfläche beobachtet.

Unter Hochdruck wurden die Versuche zur Messung des geschwindigkeitsabhängigen Stoffübergangskoeffizienten in einem Kanal innerhalb einer Hochdruckapparatur durchgeführt. Ein Ventilator erzeugte die Strömung und die Geschwindigkeit wurde im Kanal gemessen. Die Versuche wurden bei Normaldruck, 10 bar, 30 bar, 50 bar und 83 bar durchgeführt. Aufgrund einer Überbelastung der Anlage konnte bei 83 bar nur ein Versuch durchgeführt werden. Der ermittelte Stoffübergangskoeffizient lag bei allen Versuchen im Bereich von 0,002 bis 0,016 m/s. Eine klare Abhängigkeit von der Reynoldszahl konnte hier nicht nachgewiesen werden. Auch bei der getrennten Darstellung des Stoffübergangskoeffizienten für die einzelnen Drücke ließ sich eine Tendenz nicht erkennen. Die Darstellung in Form der Sherwood-Zahl zeigt jedoch ein weitaus klareres Verhalten. Die Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von der Peclet-Zahl konnte deutlich gezeigt werden. Die so ermittelten Werte stimmen gut mit den der Literatur entnommenen theoretischen Werten überein. Es wurden unter Hochdruck für Peclet-Zahlen von 200 bis 300.000 Sherwood-Zahlen von 5 bis 1100 ermittelt. Ein Unterschied zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten über Sole und über Wasser konnte bei diesen Versuchen aber nicht gemessen werden. Kristallbildung wurde bei den Versuchen mit Sole nur am Boden des Flüssigkeitsbehälters beobachtet. Auf der Flüssigkeitsoberfläche wurden kaum Kristalle gefunden.

Durch die Darstellung der Ergebnisse in Form der dimensionslosen Kennzahlen  $Sh$  über  $Pr$  können sie trotz unterschiedlicher Versuchsbedingungen bei Druck und Temperatur verglichen werden. Es wird deutlich, daß die experimentellen Ergebnisse mit Werten aus der Literatur gut übereinstimmen.

## 9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Inhalt dieser Arbeit waren experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Feuchteentwicklung von Erdgasen in Gasspeicherkavernen. Sie wurde an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg am Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau bearbeitet. Ziel war es, die thermodynamischen Vorgänge bei der Erdgas-speicherung in Kavernen zu untersuchen und vor allem auf dem Gebiet des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit Erkenntnisse zu gewinnen.

Es wurde die derzeitig zu diesem Thema verfügbare Literatur recherchiert. Dabei ergab sich, daß nach dem heutigen Stand des Wissens der Stofftransport in einer Kaverne vom Sumpf in das Gas nur durch den Stoffübergangskoeffizienten charakterisiert werden kann.

Es wurden mehrere Versuchsreihen unter Normal- und Hochdruck durchgeführt. Unter Normaldruck wurde die Entwicklung der Strömung in einem Behälter unter dem Einfluß von temperatur- und konzentrationsgetriebener Konvektion untersucht. Die durch Beheizung der Zylinderwände erzeugte temperaturgetriebene Konvektion in einem mit Wasser gefüllten Zylinder erzeugte einen stabilen Wirbel. Das Wasser strömte an der Behälterwand in einer dünnen Schicht mit hoher Geschwindigkeit nach oben und in der Mitte mit geringerer Geschwindigkeit nach unten. Der Einfluß der konzentrationsgetriebenen Konvektion wurde am System Stickstoff-Wasser untersucht. Es zeigte sich eine starke Beeinflussung der Strömung durch den Stofftransport, welche durch Rechnungen mittels Fluent bestätigt wurde. Für das System Methan-Wasser wird eine solche konzentrationsgetriebene Konvektion nicht erwartet. Auch diese Vermutung wurde wiederum durch Rechnungen mit Fluent erhärtet. Ein Ausspeisetest mit Methan aus dem Hochdruckmodell zeigte, daß für die Phase der Ausspeisung die Strömung in der Kaverne sehr stark durch den nach unten fallenden kalten Gaskern beeinflusst wird. Dieser Effekt konnte deutlich nachvollzogen werden.

Weiterhin wurde die Entwicklung der Oberflächentemperatur der Sole bzw. des Wassers während der Verdunstung untersucht. Es wurde eine Abkühlung der Soleoberfläche um bis zu 0,3 K gemessen. Dabei war kein Unterschied zwischen Sole und Wasser zu finden.

Hauptteil der Experimente war die Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Diese wurde bei Normal- und bei Hochdruck durchgeführt. Unter Normaldruck wurde der Stoffübergangskoeffizient im Bereich  $40 \leq Re \leq 200$  gemessen. Es konnte eine klare Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Reynoldszahl nachgewiesen werden. Der Stoffübergangs-

koeffizient über reinem Wasser war größer als über gesättigter Sole. Ursache dafür könnten Hemmschichten an der Flüssigkeitsoberfläche sein.

Unter Hochdruck erfolgten die Messungen bei 30 °C und verschiedenen Drücken. Die Darstellung erfolgte hier in Form der Sherwood-Zahl über der Peclet-Zahl, um den Einfluß des Druckes auf die thermodynamischen Eigenschaften zu berücksichtigen. Die Versuche wurden im Bereich  $200 \leq Pe \leq 300.000$  durchgeführt. Hier konnte die Abhängigkeit der Sherwood-Zahl von der Peclet-Zahl klar nachgewiesen werden. Der Vergleich mit theoretischen Formulierungen aus der Literatur ergab eine gute Übereinstimmung. Ein Unterschied der Stoffübergangskoeffizienten über Wasser und Sole konnte hier nicht gefunden werden. Dies kann an dem größeren Fehler der unter Hochdruck ermittelten Ergebnisse, resultierend aus der nicht genauen Messung der Strömungsgeschwindigkeit, liegen. Möglich wäre jedoch auch, daß bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten die Hemmschicht, resultierend aus dem Salz in der Flüssigkeit, einen geringeren Einfluß auf den Stoffübergang hat. Außer Acht gelassen werden soll jedoch auch nicht, daß die Experimente bei Normaldruck in einem offenen und die Experimente bei Hochdruck in einem geschlossenen System stattfanden. Die verschiedenen Formen der Auswertung können Ursache für unterschiedliche Ergebnisse sein. Gleichung (125), Seite 80, läßt keinen Unterschied zwischen Wasser und Sole für den Stoffübergangskoeffizienten zu. Bei Gleichung (100), Seite 63, dagegen geht der Unterschied der Sättigungsdampfdrücke in das Ergebnis für den Stoffübergangskoeffizienten ein.

Zukünftig sollten weitere Messungen unter Hochdruck durchgeführt werden, um die Ergebnisse statistisch zu sichern. Dabei wird eine Verbesserung der Apparatur zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit empfohlen. Dies könnte durch die Verwendung von im Handel erhältlichen Hitzdrahtanemometern erreicht werden, welche eine höhere Genauigkeit als das verwendete Meßsystem aufweisen. Dabei ist jedoch auf deren Hochdruckfestigkeit zu achten. Zu rechnen ist dabei mit höheren Kosten und der ständigen Notwendigkeit der Kalibrierung dieser Systeme. Die Hochdruckanlage selbst wurde so erweitert, daß sie den Meßanforderungen voll und ganz entspricht und sollte deshalb auch zukünftig für thermodynamische Untersuchungen ‚Feuchte- und Temperaturverteilung betreffend, genutzt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen keine Lösung des Problems der Transportvorgänge in einer Kaverne dar. Vor allem, da sie sich vorwiegend auf Untersuchungen bei erzwungener Konvektion beschränken. Sie sollen ein weiterer Schritt zum Verständnis der thermodynamischen Vorgänge in diesem System sein. Die Anwendbarkeit der Ergebnisse auf das System der realen Kaverne, wo die Gaszirkulation durch freie Konvektion erzeugt wird, kann nur durch den Vergleich von Simulation

und Prozeßdatenmessung in einer Kaverne geprüft werden. Die hier unter geringen Geschwindigkeiten ermittelten Ergebnisse sollen erste Werte für solche Simulationsrechnungen sein.

Der nächste Schritt sollte die Entwicklung eines Programmes zur zweidimensionalen Berechnung der Vorgänge bei der Erdgasspeicherung in Kavernen sein. Die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten bzw. die sich ergebenden Korrelationen zu ihrer Beschreibung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit sollen Hilfsmittel sein, dabei den Stofftransport vom Sumpf in den Gasraum zu beschreiben. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse von dem hier verwendeten Modell auf reale Kavernen kann mit dem derzeitigen Stand der Technik nicht nachgewiesen werden. Eine komplette Lösung für die Berechnung des Stofftransportes in einer Kaverne kann hier nicht gegeben werden. Zur weiteren Untersuchung des Problems würden zukünftig mehr Messungen der Feuchteverteilung in realen Kavernen mit unterschiedlichen Randbedingungen weiterhelfen. Erst mit den dann möglichen Rechnungen für die jeweilige Kaverne kann eine klare Übertragbarkeit der mit Hilfe von Modellen ermittelten Stoffübergangskoeffizienten nachgewiesen werden. Bis dahin sind die hier ermittelten experimentellen Ergebnisse als gute Annäherung an das Problem zu sehen.

## Literaturverzeichnis

- [1] Althaus, K.: Messung und Berechnung von Wassergehalten kohlenwasserstoffhaltiger Gasgemische, Fortschritts-Bericht VDI-Reihe 3 Nr. 590, VDI Verlag, Düsseldorf 1999, ISBN 3-18-359003-4
- [2] Assael, M. J.; Trusler; J. P. M.; Tsolakis, T. F.: Thermophysical Properties of Fluids - An Introduction to their Prediction, Imperial College Press, 1996, ISBN 1-86094-009-9
- [3] ASTM Designation D 1142-90: Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point Temperature
- [4] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1996, ISBN 3-527-29275-6
- [5] Baehr, H. D.; Stephan, K.: Wärme- und Stoffübertragung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 3-540-55086-0
- [6] Beggs, H. D.: Gas Production Operations, Oil & Gas Consultants International Inc., Tulsa 1991, ISBN 0-930972-06-6
- [7] Bohl, W.: Technische Strömungslehre, Kamprath-Reihe, Vogel Verlag, Würzburg 1998, ISBN 3-8023-1740-8
- [8] Bradley, H. B.: Petroleum Engineering Handbook, Second Printing, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, USA, 1989, ISBN 1-55563-010-3
- [9] Brdička, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie, 5. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1965
- [10] Campbell, J. M.: Gas Conditioning and Processing Vol. 1: The Basic Principles, Campbell Petroleum Series, Norman Okl. 1992
- [11] Chaves, H.: persönliche Mitteilungen
- [12] Coulson, J. M.; Richardson, J. F.: Chemical Engineering, Vol 1: Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer, Butterworth-Heinemann, 2000, ISBN 0-7506-4444-3
- [13] Elsner, N.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik, Bd. 1 Energielehre und Stoffverhalten, Akademie-Verlag-Berlin, 1993, ISBN 3-05-501390-5

- 
- [14] Flanigan, O.: Underground Gas Storage Facilities, Design and Implementation, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1995, ISBN 0-88415-204-9
- [15] Förster, S.; Köckritz, V.: Aufschluß und Gewinnung flüssiger und gasförmiger Rohstoffe, Reihe: Fördertechnik, Formelsammlung, 3. Auflage, Bergakademie Freiberg, Sektion Geotechnik und Bergbau
- [16] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. natrium, Verlag Chemie, Berlin 1928
- [17] Gomm, G.; Quast, P.: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Speicherung von Erdgas in Salzkavernen - Planung, Bau und Betriebserfahrungen -, Erdöl-Erdgas-Kohle 106, Heft 2, Februar 1990, S. 69/74
- [18] Görling, H.: Betriebserfahrungen über den Erdgassalzkavernenspeicher der EWE in Huntorf, Erdöl-Erdgas-Zeitschrift 94 (1978), S. 311/317
- [19] Gregorowicz, J.; Peters, C. J.; de Swaan Arons, J.; Friedrichs, G.; Jaeschke, M.: Phenomena related to the storage of natural gas in underground caverns, Fluid Phase Equilibria 117 (1996), S. 249/256
- [20] Groß, U.: Technische Thermodynamik I/1, Aufgabensammlung, Vorlesungsskript TU Bergakademie Freiberg, unveröffentlicht
- [21] Grote, H. W.; Schmidt, T.: Gaserstbefüllung einer Gasspeicherkaverne - Besondere technische Maßnahmen zur Realisierung der maximalen Soleauslagerung, gwf gas/erdgas 130 (1989) Nr. 5, S. 238/242
- [22] Haddenhorst, H.-G.; Lorenzen, H.; Meister, F.; Schaumberg, G.; Vicanek, J.: Hochdruck-Erdgas-Speicherung in Salzkavernen (II. Teil), Erdöl-Erdgas-Zeitschrift 90 (1974), S. 197/204
- [23] Hanack, K: Development of a computer model to simulate the water evaporation and condensed process in idealized gas storage caverns, Diplomarbeit, NTNU Trondheim, 2000
- [24] Hanel, B.: Einführung in die konvektive Wärme- und Stoffübertragung, Verlag Technik GmbH Berlin, 1990, ISBN 3-341-00756-3
- [25] Holten, G.: Mass transfer from water to natural gas, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 1999

- [26] Huke, L.; Rückert, S.: Experimentelle Untersuchungen zum Stoffübergang von Wasser aus gesättigter NaCl-Lösung in Stickstoff bei Normaldruck, Projektarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 1998
- [27] Jensen, P.; Wesnaes, K.; Todt, U. E.: New Technique on Hydrate Formation Prevention by Drying of Solution Mined Salt Caverns for Gas Storage, IGU/A10 - 94, 19th World Gas Conference, Milan, 1994
- [28] Kadner, K.: Untersuchungen zur Feuchteentwicklung von Methan bei Drücken bis 100 bar und Temperaturen bis 45°C im Kavernenmodell, Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 1997
- [29] Katz, D. L.; Lee, R. L.: Natural gas Engineering - Produktion and Storage, McGraw - Hill Publishing Company, 1990, ISBN 0-07-033352-1
- [30] Keanton, J.; de Vahl Davis, G.; Leonardi, E.: A Numerical Study of Double-diffusive Convection, 3rd European Thermal Sciences Conference, Pisa, 2000
- [31] Köckritz, V.: Wärmeübertragungs- und Strömungsvorgänge bei der Förderung und Speicherung von gasförmigen Medien - Ein Beitrag zur mathematischen Modellierung des Druck- und Temperaturverhaltens in Fördersonden und Speicherkavernen, Dissertation , Freiberg, Juli 1979
- [32] Köckritz, V.; Walden, S.: Mechanical Integrity And Operation Of Natural Gas Storage And Transport, Pre-project 3: Phase Transition And Distribution Of Water In The Caverns, Freiberg, Trondheim, Februar 1995
- [33] Köckritz, V.; Walden, S.: Mechanical Integrity And Operation Of Natural Gas Storage And Transport, Project 1: Phase Transition And Distribution Of Water In The Caverns - Status Report 1995, Freiberg, Dezember 1995
- [34] Köckritz, V.; Walden, S.: Mechanical Integrity And Operation Of Natural Gas Storage And Transport, Project 1: Phase Transition And Distribution Of Water In The Caverns - Status Report 1996, Freiberg, Januar 1997
- [35] Krepper, E.; Aszódi, A.: Experimental and Numerical Investigation of One and Two Phase Natural Convection in Large pools, 3rd European Thermal Sciences Conference, Pisa, 2000
- [36] Kretzschmar, H.-J.; Holst, K.-E.; Klafki, M.: Sol- und Betriebstechnologie des Gaskavernenspeichers Bernburg, gwf-gas/erdgas 126 (1985), Heft 9, S. 519/525
- [37] Laurien, H.: Taschenbuch Erdgas, R. Oldenbourg Verlag München 1970

- [38] Løvland, J.; Vonka, P.; Köckritz, V.; Walden, S.; Gautestad, C.: Water Content of Methane in equilibrium with Saturated NaCl Solutions, Poster at First European Congress of Chemical Engineering, Firenze 4-7 May 1997
- [39] Makogon, J. F.: Hydrates of Hydrocarbons, Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1997, ISBN 0-87814-718-7
- [40] Mersmann, A.: Stoffübertragung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1986, ISBN 3-540-15920-7
- [41] McCain, W. D., Jr.: The Properties Of Petroleum Fluids, Second Edition, Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1990, ISBN 0-87814-335-1
- [42] McCarthy, E. L.; Boyd, W. L.; Reid, L. S.: trans. AIME, 189, 1950, pp. 241-242
- [43] Müller, E.; Seifert, J.: Untersuchungen zur Messung von Verdunstungskühlung und Strömungsgeschwindigkeit von Gasen, Projektarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2001
- [44] Nixdorf, J.; Öllrich, L. R.: Erdgashydrate - Vom Störenfried zum Hoffnungsträger ?, Erdöl-Erdgas-Kohle 111, Heft 11, November 1995, S. 458/462
- [45] Nixdorf, J.; Benke, K.; Öllrich, L. R.: Vermeidung von Hydratbildung beim Ausspeichern aus Gaskavernen, gwf gas/erdgas 138 (1997) Nr. 1, S. 32/40
- [46] Petersen, H.: Betriebliche und wirtschaftliche Erfahrungen bei der Untertagespeicherung von Hochdruckerdgas in Salzkavernen, Erdöl-Erdgas-Zeitschrift 96 (1980), S. 226/235
- [47] Poplsteinova, J.: Literature Survey of Interfacial Mass Transfer Model Concepts, Department of Chemical Engineering NTNU, Norway, 1998
- [48] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Company, 1987, ISBN 0-07-051799-1
- [49] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K.: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977
- [50] Schade, H.; Kunz, E.: Strömungslehre - Mit einer Einführung in die Strömungsmesstechnik, de Gruyter Verlag, Berlin, 1989, ISBN 3-11-011873-4
- [51] Schlichting, H.: Grenzschicht-Theorie, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1965, ISBN 3-540-55744-X

- 
- [52] Schlünder, E.-U.: Einführung in die Stoffübertragung, Thieme Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1984, ISBN 3-13-657401-X
- [53] Sloan, E. D.: Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, Inc. 1990, ISBN 0-8247-8296-8
- [54] Slot-Petersen, C.; Jensen, P.; van Pijkeren, G.; Becker, H.: Hydrate Formation During Salt Cavity Natural Gas Storage Operations: Status from a Long Term High Rate Withdrawal Test in Denmark, IGU/A7 - 91, 18th World Gas Conference, Berlin, 1991
- [55] Thaule, S. B.: Computational Analysis of Thermophysical and Flow Characteristics in a cylindrical Gas Cavern, Dissertation, Trondheim University, 1994, ISBN 82-7119-758-4
- [56] Thaule, S. B.: Computational Analysis of Thermophysical and Flow Characteristics in Gas Caverns, Vortrag XLVII. Berg- und Hüttenmännischer Tag 1996, Freiberg
- [57] Vargaftik, N.B.; Vinogradov, Y.K.; Yargin, V.S.: Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases, begell house, 1996, ISBN 1-56700-063-0
- [58] VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, VDI Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Springer Verlag, Berlin, 1997, 8. Auflage, ISBN 3-540-62719-7
- [59] Walden, S.: Untersuchungen zur Entwicklung des Wasserdampfgehaltes in Erdgasspeicherkavernen, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1998
- [60] Westby, A.: Water Content of Natural Gas, Diplomarbeit, NTNU Trondheim, 1998

## Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
$a$	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2/\text{s}$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$Ar$	Archimedes-Zahl	1
$c$	spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
$c_m$	Massenkonzentration	$\text{kg Salz}/\text{kg Wasser}$
$c_p$	spezifische isobare Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
$C$	Stoffmengenkonzentration	$\text{kg}/\text{m}^3$
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$D$	binärer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$E$	Energie	$\text{J}$
$f$	Fugazität	$\text{Pa}$
$F$	Kraft	$\text{N}$
$F_A$	Auftriebskraft	$\text{N}$
$g$	Erdbeschleunigung	$\text{m}/\text{s}^2$
$Gr$	Grashof-Zahl	1
$Gr'$	Grashof-Zahl für den Stoffübergang	1
$h$	spezifische Enthalpie	$\text{J}/\text{kg}$
$H$	Höhe	$\text{m}$
$H$	Enthalpie	$\text{J}$
$\dot{H}$	Enthalpiestrom	$\text{J}/\text{s}$
$I$	Impuls	$\text{kg m}/\text{s}$
$k$	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$
$K$	Konstante	$\text{m}$
$L$	Länge	$\text{m}$
$L_{ch}$	charakteristische Länge	$\text{m}$
$Le$	Lewis-Zahl	1
$m$	Masse	$\text{kg}$
$\dot{m}$	Massenstromdichte	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$
$\tilde{m}$	Stoffübergangsmassenstrom	$\text{kg}/(\text{m}^3 \text{s})$
$M$	molare Masse	$\text{kg}/\text{mol}$
$\dot{M}$	Massenstrom	$\text{kg}/\text{s}$
$Nu$	Nußelt-Zahl	1
$p$	Druck	$\text{Pa}$
$p_c$	kritischer Druck	$\text{Pa}$

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
$p_d$	Partialdampfdruck	Pa
$p_{stau}$	Staudruck	Pa
$P$	Leistung	W
$Pe$	Peclet-Zahl	1
$Pe'$	Peclet-Zahl für den Stoffübergang	1
$Pr$	Prandtl-Zahl	1
$Q$	Wärme	J
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$\dot{q}$	Wärmestromdichte	W/m <sup>2</sup>
$r$	radiale Koordinate	m
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/(kg K)
$R_{el}$	elektrischer Widerstand	$\Omega$
$R_g$	spezielle Gaskonstante des Gases	J/(kg K)
$R_w$	spezielle Gaskonstante von Wasser	J/(kg K)
$R$	Radius	m
$Ra$	Rayleigh-Zahl	1
$Ra'$	Rayleigh-Zahl für den Stoffübergang	1
$Re$	Reynolds-Zahl	1
$s$	spezifische Entropie	J/(kg K)
$S$	Entropie	J/K
$Sc$	Schmidt-Zahl	1
$Sh$	Sherwood-Zahl	1
$St$	Stanton-Zahl	1
$St'$	Stanton-Zahl für den Stoffübergang	1
$t$	Zeit	s
$T$	Temperatur	K
$T_c$	kritische Temperatur	K
$u$	spezifische innere Energie	J/kg
$U$	Innere Energie	J
$U_{el}$	elektrische Spannung	V
$v$	spezifisches Volumen	m <sup>3</sup> /kg
$v_D$	Diffusionsvolumen	1
$V$	Volumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$w$	Geschwindigkeit	m/s

Zeichen	Bedeutung	SI-Einheit
$w_0$	Bezugsgeschwindigkeit	m/s
$w_m$	mittlere Geschwindigkeit	m/s
$W$	Arbeit	J
$\dot{W}$	Leistungsdichte	W/m <sup>3</sup>
$x$	Koordinate	m
$x_j$	Stoffmengenanteil der Komponente j	1
$X$	Wassergehalt	g/m <sup>3</sup>
$y$	Koordinate	m
$z$	axiale Koordinate	m
$Z$	Realgasfaktor	1
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> K)
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	(m/s)
$\beta_T$	thermischer Volumenausdehnungskoeffizient	1/K
$\beta_C$	stofflicher Volumenausdehnungskoeffizient	1
$\gamma_j$	Aktivitätskoeffizient der Komponente j	1
$\delta$	Grenzschichtdicke	m
$\epsilon$	Lennard-Jones-Energie	Å
$\zeta$	Volumenviskosität	Pa s
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\eta_{is}$	Isentropenkoeffizient	1
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(mK)
$\mu$	chemisches Potential	G
$\mu^*$	chemisches Standard-Potential	G
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Lennard-Jones-Wellenlänge	Å
$\tau$	Schubspannung	N/m <sup>2</sup>
$\xi$	Massenanteil	1
$\phi$	relative Feuchte	%
$\phi_D$	Dissipationsleistung	W/m <sup>3</sup>
$\phi_{ph}$	Phasenübergangsleistung	W/m <sup>3</sup>
$\Phi$	Fugazitätskoeffizient	1
$\dot{\omega}$	Leistungsdichte	W/m <sup>2</sup>

## Indices

Zeichen	Bedeutung
a	Anfang
A	Stoff A
AB	binäres Gemisch
B	Stoff B
c	kritisch
ch	charakteristisch
e	Ende
ein	Einlauf
el	elektrisch
f	Fluid
g	Gas
gem	gemessen
ges	gesamt
G	Gleichgewicht
hd	Hochdruck
i	in Richtung der kartesischen Koordinaten
j	Komponente j
k	Kanal
l	Lösung
lam	laminar
max	Maximum
min	Minimum
n	Normzustand (273,15 K; 101325 Pa)
nd	Normdruck
ph	Phasenwechsel
s	Sole
S	Sättigungszustand
turb	turbulent
v	Wasserdampf
w	Wasser
W	Wand
x, y, z	in Richtung der kartesischen Koordinaten
0	Zustand an der Stelle $x=0$ oder zum Zeitpunkt $t=0$
$\infty$	Zustand im Unendlichen

## Tabellenverzeichnis

1	Diffusionskoeffizienten Methan - Wasser bei Normaldruck . . . . .	24
2	Diffusionskoeffizienten Methan - Wasser bei höheren Drücken . . . . .	26
3	Stoffübergangskoeffizienten Methan - Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen [59], [28] . . . . .	27
4	Korrekturkurven der Durchflußmeßgeräte . . . . .	60
5	maximale Geschwindigkeit bei Einhaltung der hydrodynamischen Ein- lauflänge . . . . .	61
6	Vergleich der Kennzahlen für die Versuchsanordnungen und die reale Kaverne . . . . .	71

## Abbildungsverzeichnis

1	Temperaturlogs zweier Kavernen vor und nach dem Ausspeisetest; a: Kaverne 1 mit Förderrohr (BD $\approx$ 4 Jahre), b: Kaverne 1 (BD $\approx$ 6 Jahre), c: Kaverne 2 (BD $\approx$ 1 Jahr), d: Kaverne 2 (BD $\approx$ 3 Jahre), BD = Betriebsdauer . . . . .	11
2	Temperaturlog einer Kaverne 3 zu verschiedenen Zeitpunkten . . . . .	12
3	Wassergehalt von Erdgas über Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen nach [39] . . . . .	15
4	Wassergehalt verschiedener Erdgasen bei 60 bar nach [1] . . . . .	16
5	Einfluß der Konzentration der Lösung auf den Korrekturfaktor nach [29] . . . . .	17
6	Vergleich der Dampfdrücke nach Gleichung (7), (1) und (2) und der Wasserdampf tabel [20] für Normaldruck . . . . .	18
7	Wasserdampfgehalt über NaCl-Lösung bei unterschiedlicher Konzentration nach [58] und bei Sättigung mit <i>Wetgas</i> berechnet . . . . .	19
8	Wasserdampfgehalt über ungesättigter NaCl-Lösung bei unterschiedlicher Temperatur der Lösung nach [58] . . . . .	20
9	Wasserdampfgehalt über gesättigter NaCl-Lösung in Abhängigkeit vom Druck nach [59] und mit <i>Wetgas</i> berechnet . . . . .	21
10	Wasserdampfgehalt über gesättigter NaCl-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur nach [59] . . . . .	22
11	Korrelation für den Druck- und Temperatureinfluß auf den Diffusionskoeffizienten nach <i>Takahashi</i> [48] . . . . .	25
12	entgegen- oder gleichgerichtete Auftriebsströmungen [30] . . . . .	30
13	berechnete Strömungsgeschwindigkeitsverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten nach Krepper [35] . . . . .	31
14	thermodynamische Vorgänge in einer Kaverne während der Stillstandsperiode . . . . .	45
15	Visualisierung der Strömung mit Theaternebel . . . . .	50
16	schematische Darstellung der beobachteten Strömung mit Schwebkörpern in Wasser . . . . .	51
17	Versuchsaufbau zur Messung des Temperaturprofils während der Verdunstung . . . . .	52
18	die den Wärmehaushalt der Sole beeinflussenden Faktoren . . . . .	53
19	Typische Meßkurven der relativen Feuchte über Wasser und Sole . . . . .	55
20	mögliche Ablöseformen des mit Wasserdampf angereicherten Stickstoffes . . . . .	56
21	Temperaturmessung in der Flüssigkeitsoberfläche . . . . .	57

22	Kanal zur Messung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit . . . . .	59
23	Schematischer Versuchsaufbau der Apparatur . . . . .	60
24	Entwicklung der Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	61
25	Grenzschichtentwicklung entlang einer längsangeströmten ebenen Platte . . . . .	62
26	Entwicklung der Konzentrationsgrenzschicht entlang der überströmten ebenen Platte . . . . .	63
27	Stoffübergangskoeffizient versus Reynolds-Zahl, theor. Wert 1 über Gleichung (104), theor. Wert 2 über Gleichung (103) . . . . .	64
28	Sherwood-Zahl versus Reynolds-Zahl, theor. Wert 1 über Gleichung (104), theor. Wert 2 über Gleichung (103) . . . . .	66
29	Modellbildung von einer realen Kaverne . . . . .	70
30	Ausbildung der Gasströmung direkt über der Sumpfoberfläche . . . . .	72
31	prinzipieller Aufbau der Versuchsapparatur nach der Rekonstruktion . . . . .	73
32	Leitungssystem zum Befüllen und Entleeren der Versuchsapparatur . . . . .	74
33	Aufbau des Strömungskanales . . . . .	75
34	Meßkurve des Differenzdruckaufnehmers 142PC01D . . . . .	76
35	Messung der Strömungsgeschwindigkeit über die Leistungsabgabe eines PT 100 . . . . .	77
36	Kalibrierung der Widerstandsmessung gegen ein Wirbel-Frequenzmeßgerät . . . . .	78
37	Temperaturentwicklung im Gas während und nach der Ausspeisung . . . . .	79
38	Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl bei Normaldruck . . . . .	82
39	Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl bei 10 bar . . . . .	82
40	Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl bei 30 bar . . . . .	83
41	Stoffübergangskoeffizient über der Reynolds-Zahl für alle Drücke . . . . .	84
42	Sherwood-Zahl über der Peclet-Zahl für alle Drücke . . . . .	85
43	Fehlerquellen für die Ermittlung der Sherwood- und der Peclet-Zahl . . . . .	86
44	Einfluß der Gasfeuchte auf die Meßwerte der Waage . . . . .	88
45	Zeitschritt Stickstoff nach 10 s . . . . .	111
46	Zeitschritt Stickstoff nach 30 s . . . . .	111
47	Zeitschritt Stickstoff nach 60 s . . . . .	112
48	Zeitschritt Stickstoff nach 120 s . . . . .	112
49	Zeitschritt Stickstoff nach 240 s . . . . .	112
50	Zeitschritt Stickstoff nach 600 s . . . . .	113
51	Zeitschritt Stickstoff nach 1800 s . . . . .	113
52	Zeitschritt Stickstoff nach 3600 s . . . . .	113

---

53	Zeitschritt Methan nach 10 s . . . . .	114
54	Zeitschritt Methan nach 30 s . . . . .	114
55	Zeitschritt Methan nach 60 s . . . . .	115
56	Zeitschritt Methan nach 120 s . . . . .	115
57	Zeitschritt Methan nach 240 s . . . . .	115
58	Zeitschritt Methan nach 600 s . . . . .	116
59	Zeitschritt Methan nach 1800 s . . . . .	116
60	Zeitschritt Methan nach 3600 s . . . . .	116

## Anlagenverzeichnis

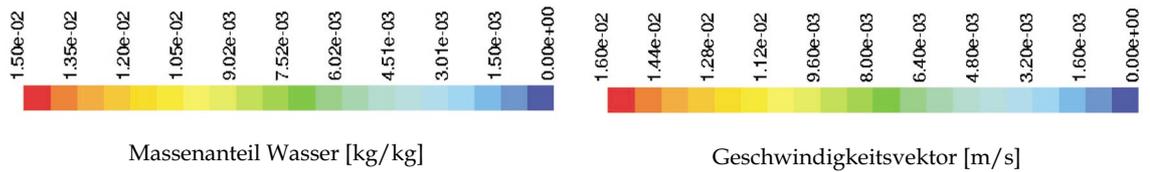
<b>A Erdgaszusammensetzung nach Althaus in %</b>	<b>110</b>
<b>B Simulation für Normaldruckmodell Kapitel 6.2</b>	<b>111</b>
B.1 Stickstoff über Wasser . . . . .	111
B.2 Methan über Wasser . . . . .	114
<b>C Versuche bei Normaldruck</b>	<b>117</b>
<b>D detaillierter Aufbau der Hochdruck-Anlage</b>	<b>119</b>
<b>E Bestandteile der Hochdruck-Anlage</b>	<b>120</b>
<b>F Versuche bei Hochdruck</b>	<b>122</b>
<b>G Stoffübergangskoeffizienten bei Hochdruck</b>	<b>123</b>

## A Erdgaszusammensetzung nach Althaus in %

Komponente	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Helium	0,015	0,028	0,152	0,004	0,043	0,038	
Wasserstoff					<0,001		
Sauerstoff					<0,001		
Stickstoff	0,840	1,938	0,912	4,863	0,800	10,351	1,499
Kohlendioxid	0,109	0,851		0,167	1,732	1,291	25,124
Methan	98,197	93,216	88,205	86,345	84,339	83,847	70,144
Ethan	0,564	2,915	8,360	6,193	8,724	3,460	2,520
Propan	0,189	0,715	1,763	1,550	3,286	0,657	0,394
2-Methylpropan	0,029	0,093	0,293	0,214	0,311	0,093	0,067
n-Butan	0,038	0,135	0,441	0,314	0,584	0,126	0,074
2,2-Dimethylpropan	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001	0,006	0,003
2-Methylbutan	0,007	0,029	0,020	0,061	0,080	0,031	0,029
n-Pentan	0,006	0,027	0,004	0,067	0,082	0,030	0,022
C6+	0,007	0,049		0,064	0,049	0,069	0,118

## B Simulation für Normaldruckmodell Kapitel 6.2

### B.1 Stickstoff über Wasser



Massenanteil H<sub>2</sub>O, Geschwindigkeitsvektoren, Stromlinien

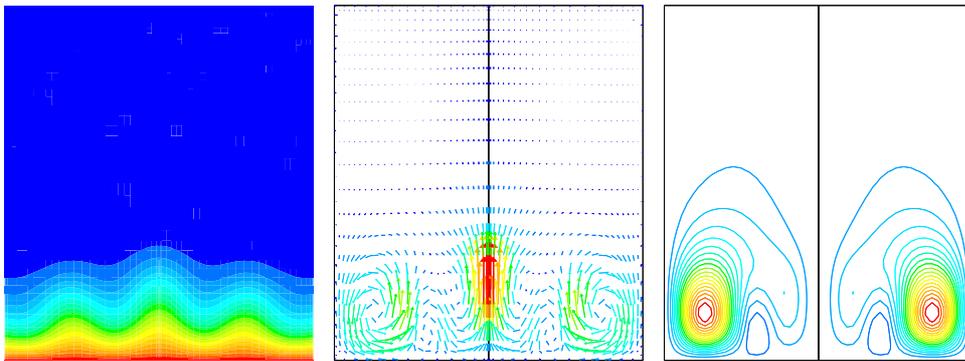


Abbildung 45: Zeitschritt Stickstoff nach 10 s

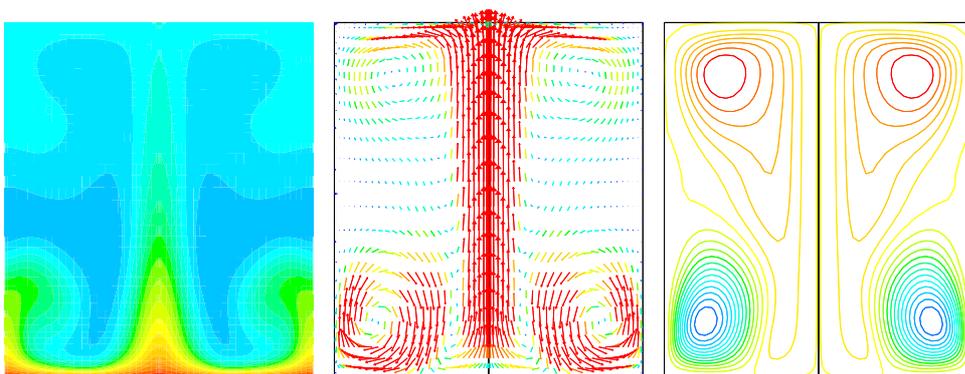


Abbildung 46: Zeitschritt Stickstoff nach 30 s

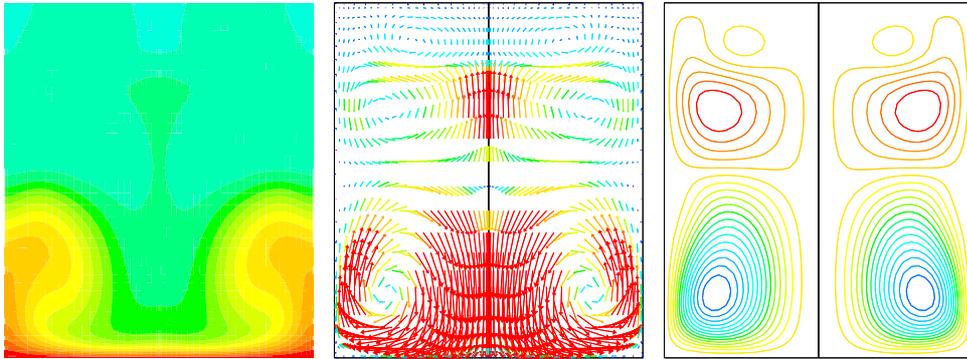


Abbildung 47: Zeitschritt Stickstoff nach 60 s

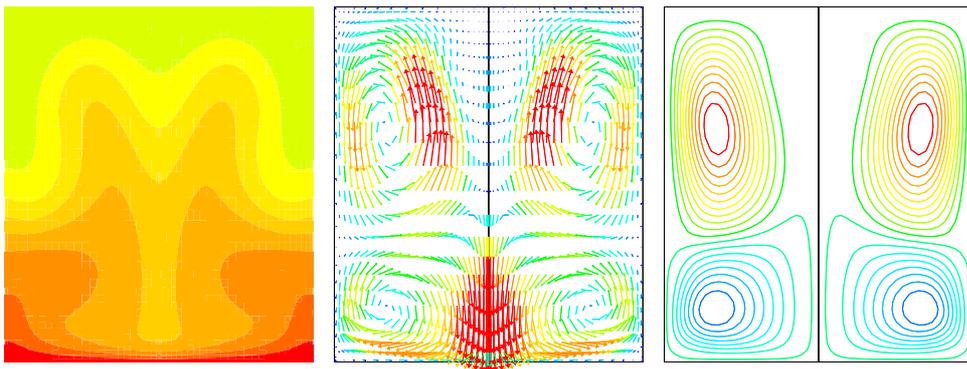


Abbildung 48: Zeitschritt Stickstoff nach 120 s

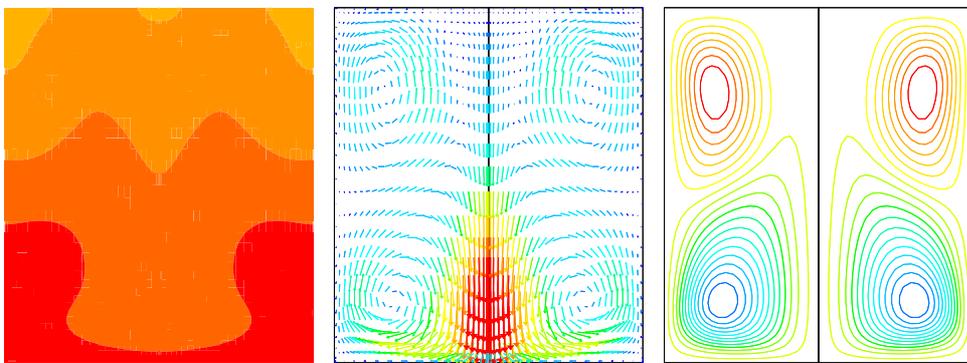


Abbildung 49: Zeitschritt Stickstoff nach 240 s

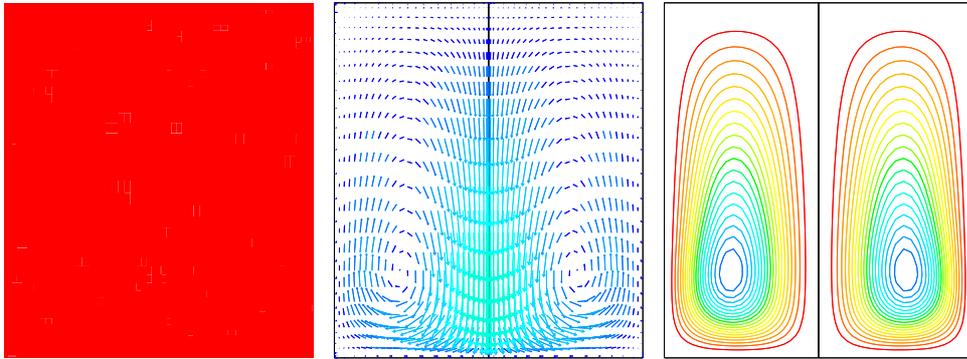


Abbildung 50: Zeitschritt Stickstoff nach 600 s

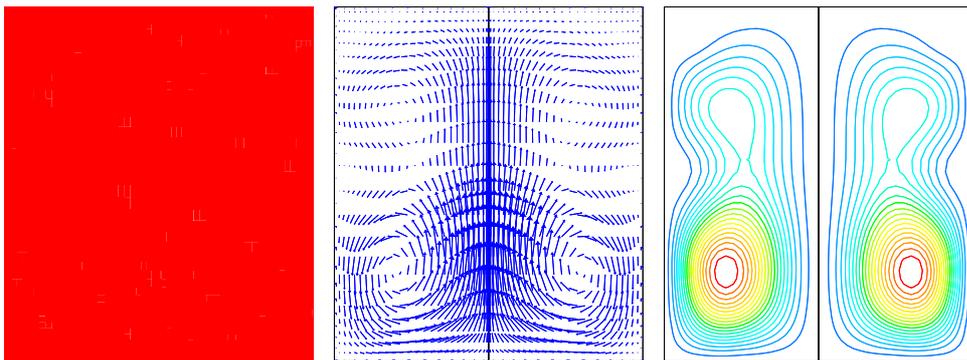


Abbildung 51: Zeitschritt Stickstoff nach 1800 s

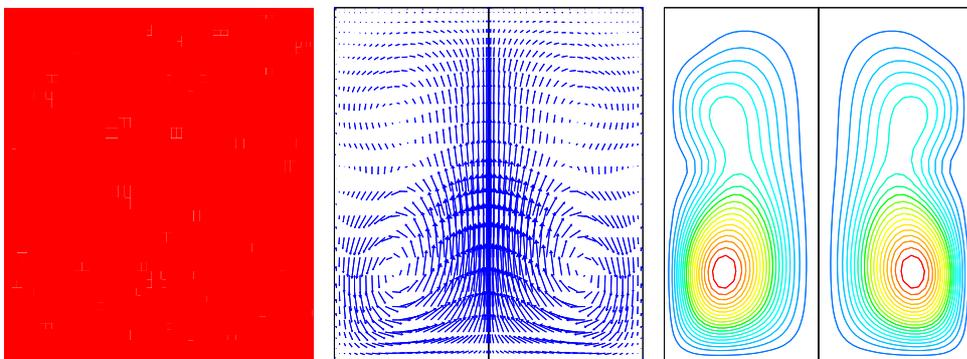
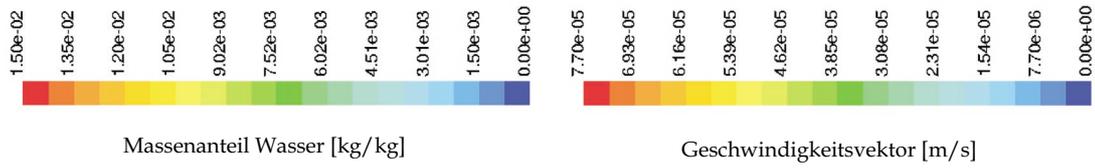


Abbildung 52: Zeitschritt Stickstoff nach 3600 s

## B.2 Methan über Wasser



Massenanteil H<sub>2</sub>O, Geschwindigkeitsvektoren, Stromlinien

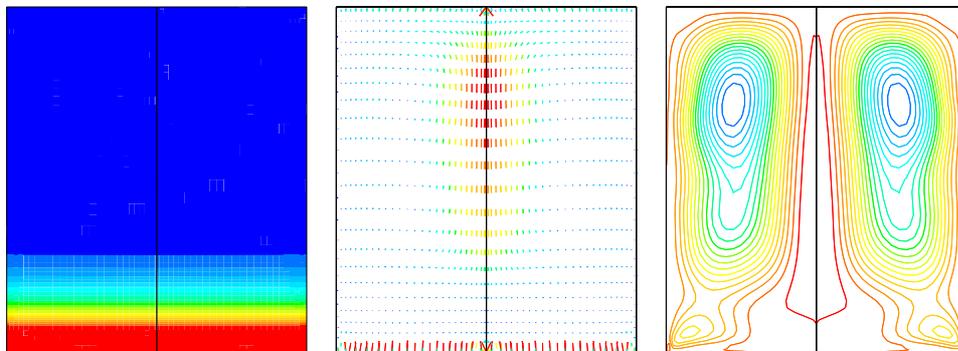


Abbildung 53: Zeitschritt Methan nach 10 s

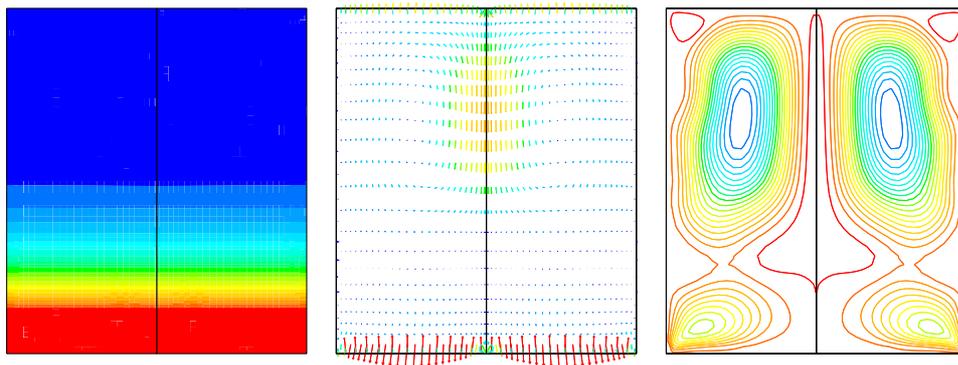


Abbildung 54: Zeitschritt Methan nach 30 s

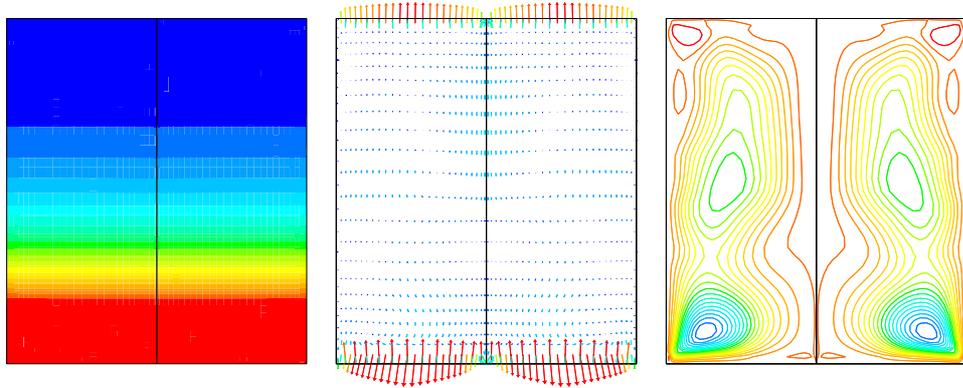


Abbildung 55: Zeitschritt Methan nach 60 s

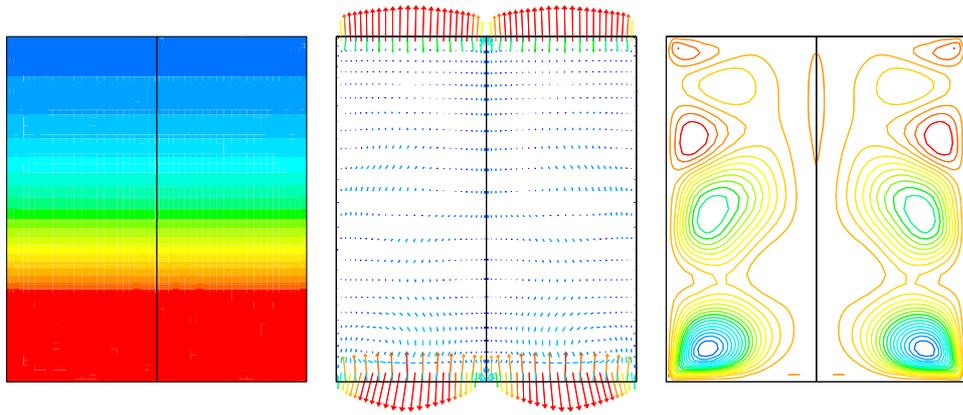


Abbildung 56: Zeitschritt Methan nach 120 s

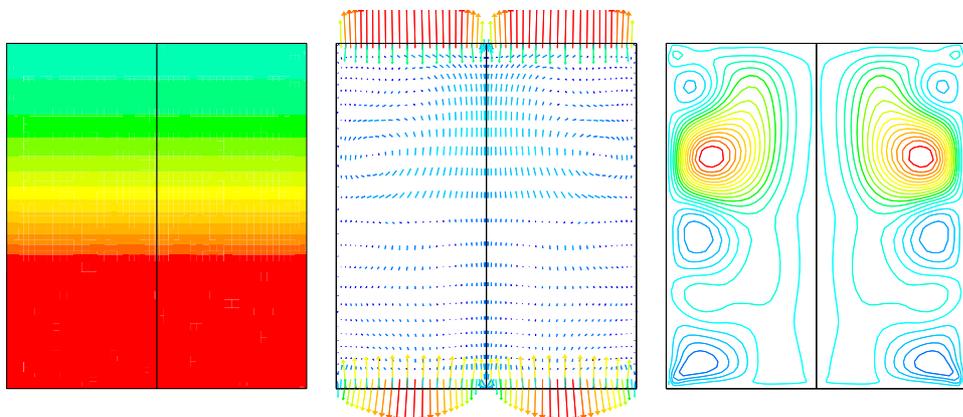


Abbildung 57: Zeitschritt Methan nach 240 s

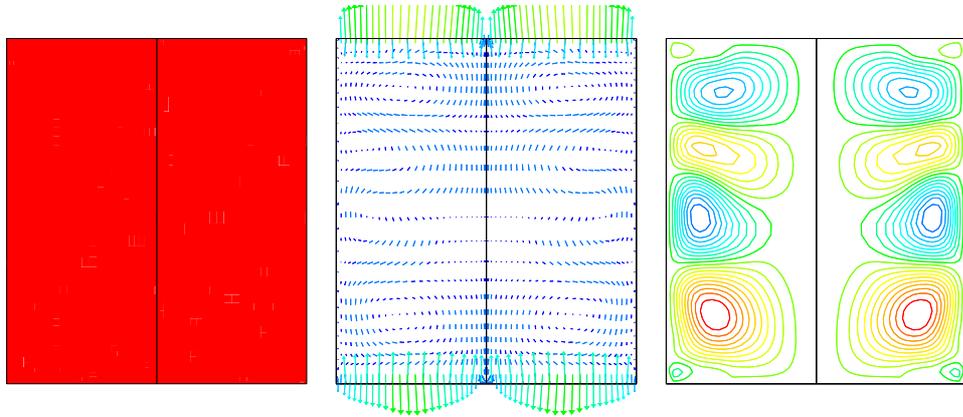


Abbildung 58: Zeitschritt Methan nach 600 s

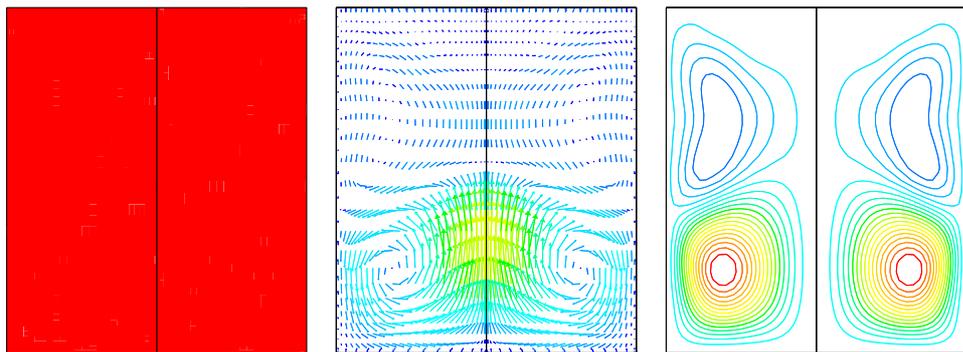


Abbildung 59: Zeitschritt Methan nach 1800 s

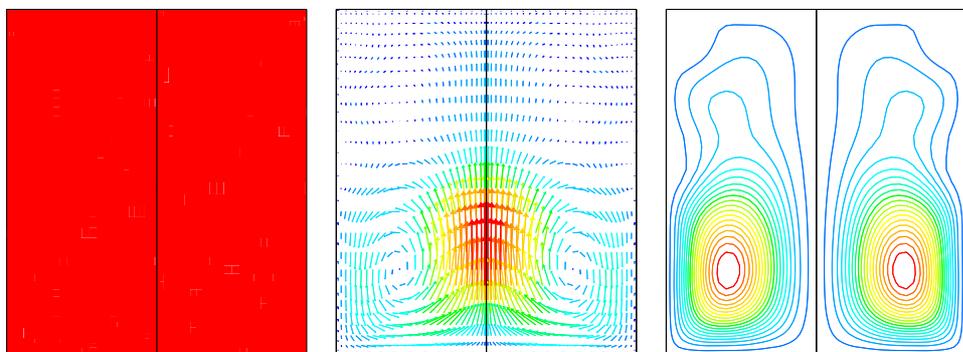


Abbildung 60: Zeitschritt Methan nach 3600 s

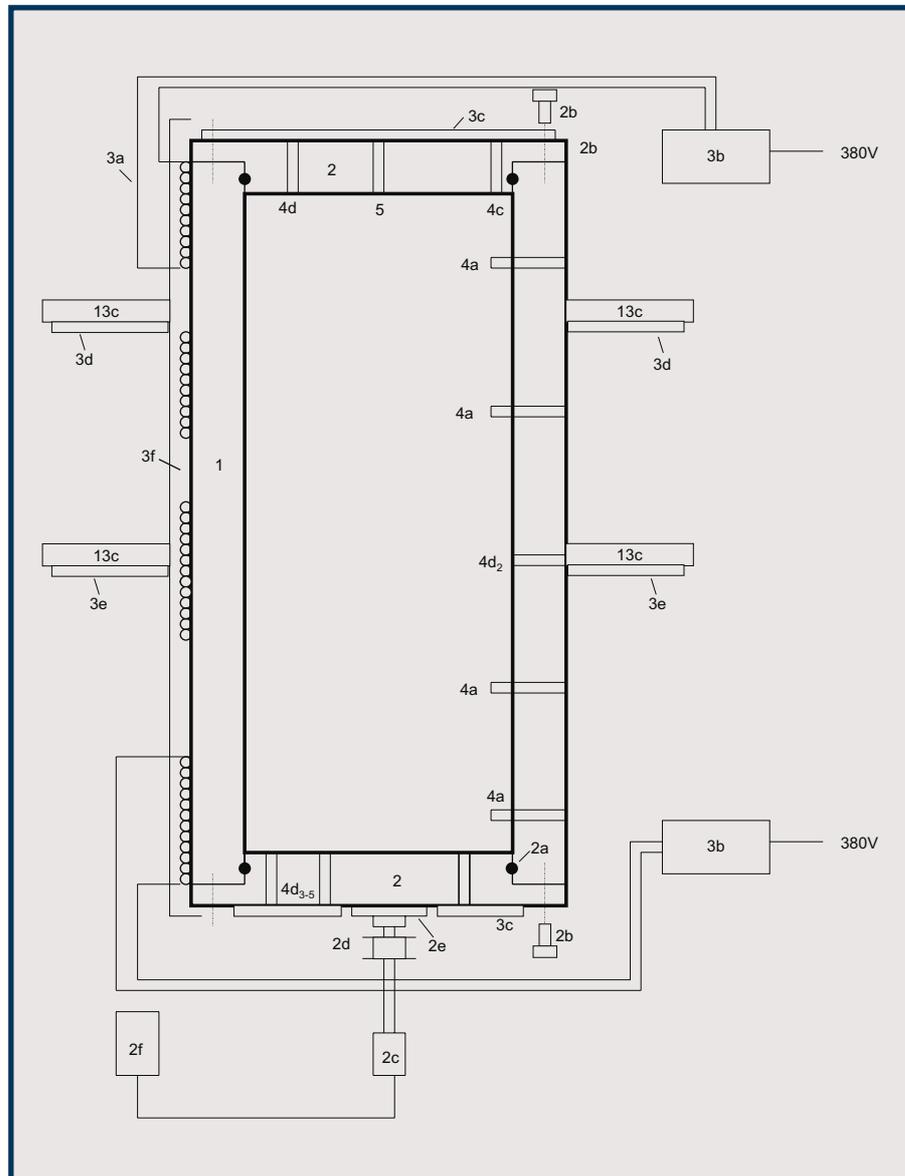
## C Versuche bei Normaldruck

Nr.	Medium	Flüssigkeit	mittlere Temperatur °C	Volumenstrom l/h		Stoffübergangskoeff. m/s
				Rotometer	korrigiert	
1	Stickstoff	Sole	22,0	5	6,6	7,75E-04
2	Stickstoff	Sole	21,1	10	110,	9,04E-04
3	Stickstoff	Sole	21,3	20	19,8	1,16E-04
4	Stickstoff	Sole	20,7	30	28,7	1,18E-03
5	Stickstoff	Sole	20,3	50	54,5	1,29E-03
6	Stickstoff	Sole	23,2	80	81,6	1,65E-03
7	Stickstoff	Sole	22,1	100	99,6	1,73E-03
8	Stickstoff	Sole	22,5	150	144,8	2,20E-03
9	Stickstoff	Sole	23,0	200	190,0	2,75E-03
10	Stickstoff	Sole	20,4	400	362,3	3,37E-03
11	Stickstoff	Sole	20,0	800	722,5	4,08E-03
12	Stickstoff	Wasser	21,2	5	6,6	1,72E-03
13	Stickstoff	Wasser	20,9	10	11,0	1,77E-03
14	Stickstoff	Wasser	22,2	20	19,8	1,92E-03
15	Stickstoff	Wasser	22,0	30	28,7	1,80E-03
16	Stickstoff	Wasser	22,8	50	54,5	1,89E-03
17	Stickstoff	Wasser	22,4	80	81,6	2,12E-03
18	Stickstoff	Wasser	21,9	100	99,6	2,22E-03
19	Stickstoff	Wasser	20,3	150	144,8	2,87E-03
20	Stickstoff	Wasser	21,4	200	190,0	3,48E-03
21	Stickstoff	Wasser	21,8	400	362,3	4,51E-03
22	Stickstoff	Wasser	22,1	800	722,5	5,88E-03
23	Stickstoff	Wasser	19,8	200	191,3	3,22E-03
24	Stickstoff	Wasser	19,5	300	283,5	3,71E-03
25	Stickstoff	Wasser	19,9	400	379,9	4,41E-03
26	Stickstoff	Wasser	18,8	500	469,0	4,53E-03
27	Stickstoff	Wasser	19,7	600	561,4	5,06E-03
28	Stickstoff	Wasser	19,8	700	649,3	5,15E-03
29	Stickstoff	Wasser	20,1	800	736,7	5,63E-03
30	Stickstoff	Wasser	20,3	200	193,1	3,22E-03
31	Stickstoff	Wasser	19,6	300	289,7	3,71E-03

Nr.	Medium	Flüssigkeit	mittlere Temperatur °C	Volumen- strom l/h		Stoffüber- gangskoeff. m/s
				Rotometer	korrigiert	
32	Stickstoff	Wasser	20,0	400	386,7	4,43E-03
33	Stickstoff	Wasser	19,6	500	480,9	4,67E-03
34	Stickstoff	Wasser	19,6	600	572,9	4,99E-03
35	Stickstoff	Wasser	19,3	700	662,7	5,70E-03
36	Stickstoff	Wasser	19,9	800	755,6	5,59E-03
37	Stickstoff	Sole	20,6	200	188,7	2,51E-03
38	Stickstoff	Sole	20,6	300	290,0	3,01E-03
39	Stickstoff	Sole	20,3	400	383,7	3,29E-03
40	Stickstoff	Sole	20,1	500	472,0	3,52E-03
41	Stickstoff	Sole	20,5	600	561,6	3,96E-03
42	Stickstoff	Sole	20,6	700	662,7	4,21E-03
43	Stickstoff	Sole	20,3	800	752,4	4,33E-03
44	Stickstoff	Sole	19,4	200	187,5	2,42E-03
45	Stickstoff	Sole	20,6	300	290,3	2,97E-03
46	Stickstoff	Sole	20,9	400	384,9	3,50E-03
47	Stickstoff	Sole	23,1	500	479,7	3,71E-03
48	Stickstoff	Sole	20,1	600	564,8	3,73E-03
49	Stickstoff	Sole	20,2	700	651,2	4,16E-03
50	Stickstoff	Sole	20,5	800	749,8	4,52E-03

## D detaillierter Aufbau der Hochdruck-Anlage

Die Erklärung der Numerierung ist der Teiletabelle in Anlage E zu entnehmen.



## E Bestandteile der Hochdruck-Anlage

lfd. Nr.	Bauteil	Stück	Material	Grenzwerte
1	Hydraulikzylinder	1	St 52, hartverchromt	150 bar
2	Deckel	2	St 52-3, verchromt	
2a	Präzisions-O-Ring	2	Viton	
2b	Zyl. Schrauben M 24x90	36	Stahl	
2c	Hydraulikzylinder für Vertikalbewegung des unteren Deckels	1		
2d	Distanzstück zur Hubbegrenzung	1		
2e	Flansch	1		
2f	Hydraulische Handpumpe	1		700 bar
3	Beheizung			
3a	PVC-Schlauch		PVC	
3b	Thermostat	4	C6CS	20 - 300°C
3c	Deckelbeheizung	2		230 V, 2000 W
3d	Halteschellenheizung oben	2		230 V, 1500 W
3e	Halteschellenheizung unten	2		230 V, 600 W
3f	Außenisolierung		Eurobatex	
4	Meßsensoren			
4a	VAISALA Feuchte-/Temperatursensoren inkl. Elektronik	4		180°C, 100 bar
4b	PT 100 Temperatursensoren	40		
4c	Bohrung mit Drucksensor	1		0 - 100 bar
4d	Kabeldurchführung mit 24 Kontakten	5	Edelstahl, PTFE, Teflon	200 bar
5	zentrale Bohrung im oberen Deckel	1		
7	Leitungssystem			
7a	Kugelhahn	1	Messing	
7b	3-Wege-Hahn	2	Messing	
7c	Kugelhahn	1	Edelstahl	
7d	Kugelhahn	5	Messing	
7e	T-Stück	1	Messing	
7f	Kreuzverschraubung	1	Edelstahl	
7g	Übergang Gasflaschenanschluß	3	Edelstahl	
7h	Druckminderer $N_2$	1		
7i	Druckminderer $CH_4$	1		
7j	Kreuzverschraubung	1	Messing	
7k	Schnellschlußkupplung	1		
7l	Vakuumpumpe	1		

lfd. Nr.	Bauteil	Stück	Material	Grenzwerte
7m	Sicherheitsventil	1	Stahl/Messing	105 bar Öffnungsdruck
7n	Vakuummanometer	1		
8	Gasflaschen			
8a	Gasflasche $N_2$	1	Stahl	200 bar
8b	Gasflasche $CH_4$	3	Stahl	200 bar
9	Steuerelektronik			
10	Anzeige- / Bedientafel für elektr. Heizung			
11	Steckdosentafel			
12	Transformator	2		
13	Gestell			

## F Versuche bei Hochdruck

Nr.	Medium	Flüssigkeit	Druck	Temperatur	Lüfter
1	Stickstoff	Sole	10	30	3,0
2	Stickstoff	Sole	10	30	3,0
3	Stickstoff	Sole	1	30	3,0
4	Stickstoff	Sole	30	30	3,0
5	Stickstoff	Sole	10	30	4,0
6	Stickstoff	Sole	1	30	4,0
7	Stickstoff	Sole	30	30	4,0
8	Stickstoff	Sole	10	30	2,0
9	Stickstoff	Sole	1	30	2,0
10	Stickstoff	Sole	30	30	2,0
11	Stickstoff	Sole	10	30	2,0
12	Stickstoff	Wasser	10	30	2,0
13	Stickstoff	Wasser	10	30	3,0
14	Stickstoff	Wasser	1	30	4,0
15	Stickstoff	Wasser	30	30	3,0
16	Methan	Sole	10	30	3,0
17	Methan	Sole	30	30	3,0
18	Methan	Sole	1	30	3,0
19	Methan	Sole	50	30	3,0
20	Methan	Sole	83	30	3,0
21	Methan	Sole	50	30	X <sup>1)</sup>
22	Methan	Sole	50	30	3,0

1) X - Lüfter defekt

## G Stoffübergangskoeffizienten bei Hochdruck

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	Reynolds-Zahl -	Stoffübergangs- koeffizient m/s	ermittelt aus
1	30	10	5747,6	0,005673 0,005656 0,005963 0,005639 0,005907 0,006244	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
2	30	10	5718,1	0,007015 0,006972 0,007411 0,006953 0,004589 0,004610	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
3	30	1	475,8	0,005958 0,006077 0,006386 0,005987 0,003790 0,004004	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
4	30	30	24130,9	0,005716 0,005850 0,006478 0,005494 0,003149 0,003198	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
5	30	10	8060,7	0,005627 0,005641 0,006054 0,005668 0,006010 0,005164	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	Reynolds-Zahl -	Stoffübergangs- koeffizient m/s	ermittelt aus
6	30	1	458,7	0,007059 0,007406 0,008013 0,007395 0,003388 0,004820	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
7	30	30	20239,3	0,005252 0,005517 0,005816 0,005443 0,003208 0,002608	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
8	30	10	3053,3	0,004437 0,004519 0,004858 0,004609 0,002294 0,003191	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
9	30	1	303,5	0,008937 0,009650 0,010337 0,009636 0,003459 0,004820	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
10	30	30	11946,1	0,008044 0,008154 0,008700 0,008084 0,002734 0,004554	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	Reynolds-Zahl -	Stoffübergangs- koeffizient m/s	ermittelt aus
11	30	10	4240,5	0,005209 0,005539 0,005911 0,005420 0,004558 0,004231	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
12	30	10	3614,9	0,005807 0,006143 0,006345 0,006049 0,003264 0,004231	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
13	30	10	6557,5	0,004825 0,005731 0,004670 0,004717 0,003994 0,004231	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
14	30	1	1083,7	0,014133 0,012268 0,016115 0,016176 0,003206 0,007230	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
15	30	30	26125,9	0,009120 0,009824 0,010644 0,009417 0,004402 0,005543	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	Reynolds-Zahl -	Stoffübergangs- koeffizient m/s	ermittelt aus
16	30	10	4112,4	0,005318 0,005435 0,005699 0,005495 0,005148 0,004231	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
17	30	30	18741,5	0,004387 0,004644 0,004878 0,004424 0,005766 0,004015	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
18	30	1	906,2	0,011094 - - - 0,003548 0,006006	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
19	30	50	113159,3	0,003583 0,004228 0,003901 0,003743 0,002046 0,003481	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
20	30	83	367408,2	0,003042 0,003184 0,003281 0,003246 0,009128 0,002807	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log

Versuch	Temperatur °C	Druck bar	Reynolds-Zahl -	Stoffübergangs- koeffizient m/s	ermittelt aus
21	30	50	-	- - - - - -	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log
22	30	50	113159	0,004095 0,004065 0,004297 0,003902 0,004812 0,004064	Feuchte 1 Feuchte 2 Feuchte 3 Feuchte 4 Waage log