

Wissenschaftlicher Bericht

Nr. 9/2007 LH² 15/07

Numerische Modellierung von Mehrphasenströmungs- und Transport- prozessen bei der Sequestrierung von CO₂ in geologischen Formationen

Teilprojekt des Verbundvorhabens CO₂TRAP

Bearbeiter: M. Onur Dogan, M.Sc.
Projektleiter: Dr.-Ing H. Class
Prof. Dr.-Ing. Rainer Helmig
Auftraggeber: GEOTECHNOLOGIEN - BMBF
Forschungsvorhaben: 03G0614B
Berichtstand: Abschlussbericht (01.11.2005 – 30.4.2007)

(Mehmet Onur Dogan, M.Sc.)

(Dr.-Ing Holger Class)

(Prof. Dr.-Ing Rainer Helmig)

Stuttgart, Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbemerkungen und Einordnung des Projekts	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens	2
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Beginn des Vorhabens .	3
2	Darstellung der Arbeiten und der erzielten Ergebnisse	4
2.1	Modellkonzept: Erweiterung um Adsorption/Desorption	4
2.2	Großskalige Simulation einer CO ₂ -Injektion in einer Zerrüttungszone .	11
2.3	Numerische Untersuchungen zur Abdichtungseffizienz des Deckgesteins	22
2.4	Ausblick - Verlinkung im Gesamtprojekt CO ₂ -TRAP	25
	Literaturverzeichnis	28

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modellkonzept: Phasen, Komponenten und physikalische Prozesse. . .	5
2.2	Langmuir-Isothermen für Adsorption von jeweils nur einer Komponente.	6
2.3	Langmuir-Isothermen für ein Methan/Kohlendioxid-System mit konkurrierender Adsorption bei konstantem Gesamtgasdruck und konstanter Temperatur.	7
2.4	Modellgebiet der Adsorptions-/Desorptions-Studie. Ein zu 100% Methan enthaltendes Kohleflöz mit anfänglichem Überdruck von 2 bar interagiert mit der umgebenden Gasphase, die anfänglich nur Kohlendioxid enthält.	8
2.5	Adsorptions-/Desorptions-Studie: Molenbruch von Methan nach 100 Tagen ohne Berücksichtigung von Adsorption.	9
2.6	Adsorptions-/Desorptions-Studie: Molenbruch von Methan nach 100 Tagen mit Berücksichtigung von Adsorption gemäß Gl. (2.2), wobei ausschließlich Methan adsorbieren kann.	10
2.7	Adsorptions-/Desorptions-Studie: Molenbruch von Methan nach 100 Tagen mit Berücksichtigung von Adsorption gemäß Gl. (2.3), wobei Methan und Kohlendioxid adsorbieren können.	11
2.8	Vergleich des Verlaufs der adsorbierten Mengen Methan bzw. Kohlendioxid über die Zeit.	12
2.9	Motivation für die großskalige numerische Simulation: Zerrüttungszone im Kohlebergwerk (DMT GmbH)	12
2.10	Prinzipskizze: Permeabilitätsverteilung und Abmessungen.	13
2.11	Nach Leverett Ansatz skalierte Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen für die Flöze und die Zerrüttungszone	15

2.12	CO ₂ -Sättigung im Modellgebiet nach 60 Jahren.	16
2.13	CO ₂ -Molenbruch in der freien Gas im Modellgebiet nach 60 Jahren. .	16
2.14	Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Zerrüttungszone. .	18
2.15	Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Flöz 1.	19
2.16	Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Flöz 2.	20
2.17	Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Flöz 3.	21
2.18	Modellgebiet an der Grenze zwischen Reservoir (lower layer) und Deckschicht (cap-rock): Prinzipskizze und Zoom in den für die Un- tersuchungen verwendeten 1D-Ausschnitt.	22
2.19	CO ₂ -Sättigungsfront bei Variation der Permeabilität.	23
2.20	CO ₂ -Sättigungsfront bei Variation der Porosität.	24
2.21	CO ₂ -Diffusionsexperiment von <i>Busch et al.</i> (2007) (3): Aufbau.	26
2.22	CO ₂ -Diffusionsexperiment von <i>Busch et al.</i> (2007) (3): Kumulativer CO ₂ -Fluss durch die Probe.	26

1 Vorbemerkungen und Einordnung des Projekts

1.1 Aufgabenstellung

Das in diesem Bericht beschriebene Projekt stellt ein Teilprojekt des CO₂-TRAP Forschungsverbundes dar, welches von Prof. Clauser, RWTH Aachen, koordiniert wird. CO₂-TRAP beschäftigt sich mit der Entwicklung und Bewertung von neuen innovativen Strategien zur Speicherung und dauerhaften Immobilisierung von CO₂ in geologischen Formationen, wobei ein Schwerpunkt auf der CO₂ Speicherung in stillgelegten Kohlezechen liegt. Die numerische Modellierung der physikalischen Prozesse, insbesondere der hydraulischen Vorgänge während und nach der Injektion von CO₂ in untertägige ehemalige Abbaugelände ist dabei von großer Bedeutung, um Aussagen über den Verbleib des CO₂ sowie alle weiteren geophysikalischen und geochemischen Prozesse treffen zu können.

Im Rahmen dieses Teilprojekts sollte im Wesentlichen das Mehrphasen-Ausbreitungsverhalten während der Injektion modelliert werden. Dies sollte unter Berücksichtigung von Adsorptions-/Desorptionsvorgängen zwischen Kohlendioxid, Methan und Kohle erfolgen, um die Grundlage für weitere Implementierungen für Konstitutivbeziehungen zu erarbeiten, die in den anderen Teilprojekten experimentell bestimmt werden. CO₂-TRAP umfasst Arbeiten an drei Schwerpunkten:

1. Technologie I: *mineral trapping*
Ausfällungsreaktionen von Calciumkarbonat bei vorhandenen Sulfaten.

2. Technologie II: *physical trapping*

Sorptive Speicherung von Kohlendioxid an residueller Kohle und Rückstände aus dem Kohlebergbau in stillgelegten Bergwerken.

3. *Sealing efficiency of reservoir cap-rocks*

Untersuchung der erforderlichen Eigenschaften der überliegenden Abdeckschichten, um eine nachhaltige Abdichtung der als Speicher genutzten Reservoirs gegenüber einem Durchdringen von gasförmigem und überkritischem CO₂ zu gewährleisten.

Die Arbeiten des vorliegenden Teilprojekts sind dabei den Schwerpunkten 2 (physical trapping) und 3 (sealing efficiency) zuzuordnen.

1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Das Projekt ist eingebunden in den CO₂-TRAP Verbund. Die in diesem Teilprojekt erzielten Ergebnisse sind nur bedingt eigenständig und sind im Kontext des Gesamtverbundes zu betrachten, wobei teilweise die geplanten Ziele erst nach Abschluss dieses Teilprojekts in den anderen Teilprojekten erreicht werden können.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Bzgl. Planung und Ablauf sind keine wesentlichen Änderungen gegenüber dem Projektantrag zu nennen. Details siehe unten bei der detaillierten Beschreibung der erzielten Ergebnisse.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand vor Beginn des Vorhabens

Die numerischen Simulationen im vorliegenden Teilprojekt wurden mit einem Modul des Mehrphasen-Mehrkomponenten-Simulators MUFTE-UG (1) durchgeführt, welches in der Arbeit von *Bielinski* (2006) (2) beschrieben ist. Dieses Modul musste im Rahmen des Projekts erweitert werden, um Adsorptions- und Desorptionsprozesse berücksichtigen zu können. Die hier implementierten Ansätze wurden im Wesentlichen aus *Yang* (1986) (11) entnommen.

2 Darstellung der Arbeiten und der erzielten Ergebnisse

Nachfolgend sind die während der Projektlaufzeit durchgeführten Arbeiten beschrieben. Es wurde zunächst eine Modellerweiterung vorgenommen, um Adsorption und Desorption berücksichtigen zu können (Kap. 2.1). Der hierbei verwendete Langmuir-Ansatz wurde gemeinsam mit den Projektpartnern in Aachen (Littke/Krooss/Busch) ausgewählt. Ein weiterer Abschnitt (Kap. 2.2) beschäftigt sich mit der großskaligen Umsetzung einer numerischen Simulation der CO₂-Injektion in eine durch Kohleabbau zerrüttete Formation. Schließlich werden in Kap. (2.3) noch einige numerische Untersuchungen zur Abdichtungseffizienz von Deckgesteinen beschrieben.

2.1 Modellkonzept: Erweiterung um Adsorption/Desorption

Abbildung 2.1 zeigt schematisch das Mehrphasen–Mehrkomponenten Modellkonzept bestehend aus den beiden Fluidphasen Wasser und Gas sowie den Komponenten Wasser, Methan und CO₂. Die Feststoffphase ist als starr angenommen und in den Bilanzgleichungen nicht berücksichtigt außer in den Konstitutivbeziehungen für die hydraulischen Eigenschaften (absoluten und relative Permeabilität, Kapillardruck, Porosität) und für die Adsorptionsmodelle. Details zu den zu Grunde liegenden Modellannahmen sowie eine ausführlichere Beschreibung geben z.B. *Class et al.* (2002)



Abbildung 2.1: Modellkonzept: Phasen, Komponenten und physikalische Prozesse.

(4), *Helmig* (1997) (6) oder *Ebigbo et al.* (2006) (5).

Die Massenbilanzgleichungen werden pro Komponente formuliert und können unter Berücksichtigung des für Mehrphasensysteme erweiterten Darcy-Gesetzes wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial (\sum_{\alpha} \phi \varrho_{\text{mol},\alpha} x_{\alpha}^{\kappa} S_{\alpha} + m_{\text{ad},\alpha}^{\kappa})}{\partial t} - \sum_{\alpha} \nabla \cdot \left\{ \frac{k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} \varrho_{\text{mol},\alpha} x_{\alpha}^{\kappa} \mathbf{K} (\nabla p_{\alpha} - \varrho_{\text{mass},\alpha} \mathbf{g}) \right\} \\ & - \sum_{\alpha} \nabla \cdot (D_{\text{pm},\alpha}^{\kappa} \varrho_{\text{mol},\alpha} \nabla x_{\alpha}^{\kappa}) - q^{\kappa} = 0 \end{aligned} \quad (2.1)$$

mit $\kappa \in \{\text{Komponenten}\}$, $\alpha \in \{\text{Phasen}\}$

Die Dimension der Massenerhaltungsgleichungen ist $[\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})]$. In Gleichung (2.1) bezeichnet ϕ die Porosität, x den Molenbruch, S die Phasensättigung, m die an der Kohlematrix sorbierte Menge, k_r die relative Permeabilität, μ die dynamische Viskosität, p den Phasendruck, \mathbf{K} den Permeabilitätstensor, \mathbf{g} den Gravitationsvektor, D_{pm} den Diffusionskoeffizienten im porösen Medium und q einen Quell-/Senkterm. Das Gleichungssystem wird ergänzt durch algebraische Beziehungen, (i) dass die Summe der Phasensättigungen gleich eins ergibt, und (ii) dass die Differenz der Phasendrucke dem Kapillardruck p_c entspricht, welcher sich im Allgemeinen durch eine stark nichtlineare Funktion der Sättigung ergibt.

Die am Feststoff (Kohle) adsorbierte Gasmenge kann z.B. mit Hilfe der folgenden

Langmuir-Isotherme (11) beschrieben werden:

$$m_{\text{ad}} = m_{\infty} \frac{K p_g}{1 + K p_g} \cdot \rho_{\text{coal}} \quad (2.2)$$

Der Verteilungskoeffizient K ist je nach adsorbierender Komponente zu bestimmen. In Einkomponentensystemen entspricht p_g dem Gasdruck. Sind mehrere Komponenten in der Gasphase, jedoch nur eine davon adsorbierend, dann steht p_g für den Partialdruck dieser Komponente und der erweiterte Langmuir Ansatz muss verwendet werden.

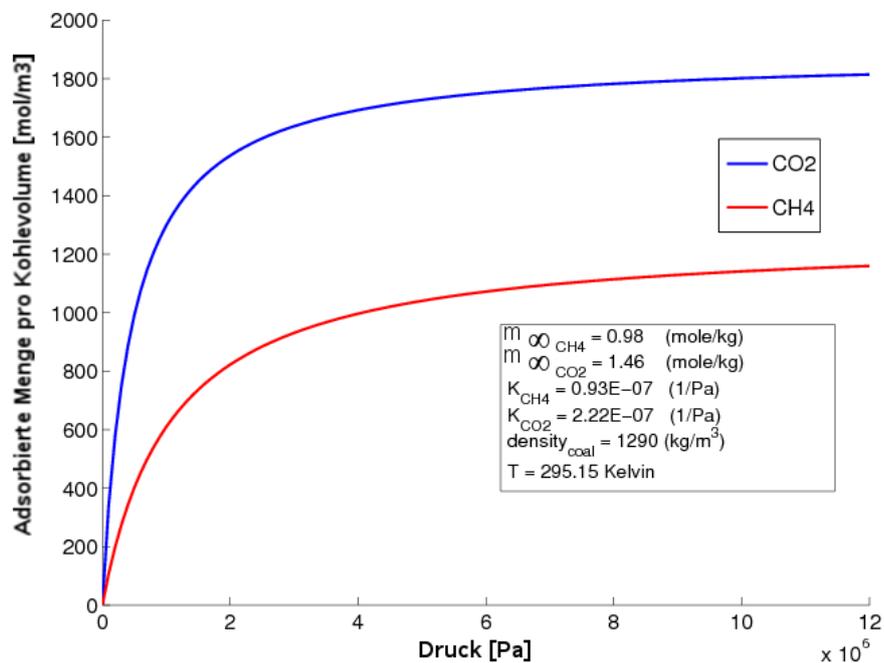


Abbildung 2.2: Langmuir-Isothermen für Adsorption von jeweils nur einer Komponente.

Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der adsorbierten Menge in Abhängigkeit des Gasdrucks bzw. Partialdrucks der Komponente. Es adsorbiert jeweils nur entweder Methan oder CO_2 , wobei beide Linien in einem Diagramm dargestellt sind. Der asymptotische Verlauf gegen die maximal adsorptiv bindbare Menge (m_{∞}) ist zu erkennen.

Eine Erweiterung dieses Ansatzes ist gegeben, wenn beide Komponenten konkurrie-

rend die Adsorptionsplätze einnehmen können. Ein erweiterter Langmuir-Ansatz für ein Zweikomponentensystem lässt sich formulieren zu:

$$m_{ad,i} = m_{\infty,i} \frac{K_i p_g x_g^i}{1 + K_i p_g x_g^i + K_j p_g x_g^j} \cdot \rho_{coal} \quad (2.3)$$

In diesem Fall steht p_g für den Gesamtgasdruck, wobei der Einfluss des Partialdrucks explizit durch die Berücksichtigung der Molenbrüche x_g^i gegeben ist.

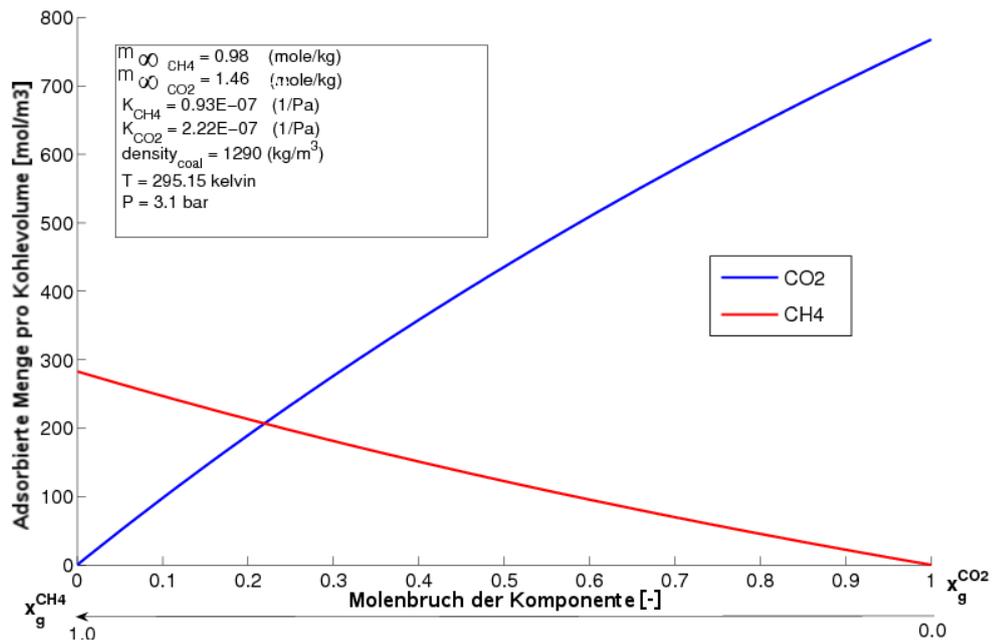


Abbildung 2.3: Langmuir-Isothermen für ein Methan/Kohlendioxid-System mit konkurrierender Adsorption bei konstantem Gesamtgasdruck und konstanter Temperatur.

Die anteilige Belegung der Adsorptionsplätze in Abhängigkeit des Molenbruchs in der freien Gasphase zeigt Abb. 2.3.

Die Auswirkungen der in den Gleichungen (2.2) und (2.3) gegebenen Isothermen auf das Verhalten des Mehrkomponentensystems CH_4/CO_2 wurden anhand einer numerischen Studie untersucht. Damit konnte einerseits die Implementierung der Gleichungen getestet werden, andererseits aber auch das Prozessverständnis anschaulich gefördert werden.

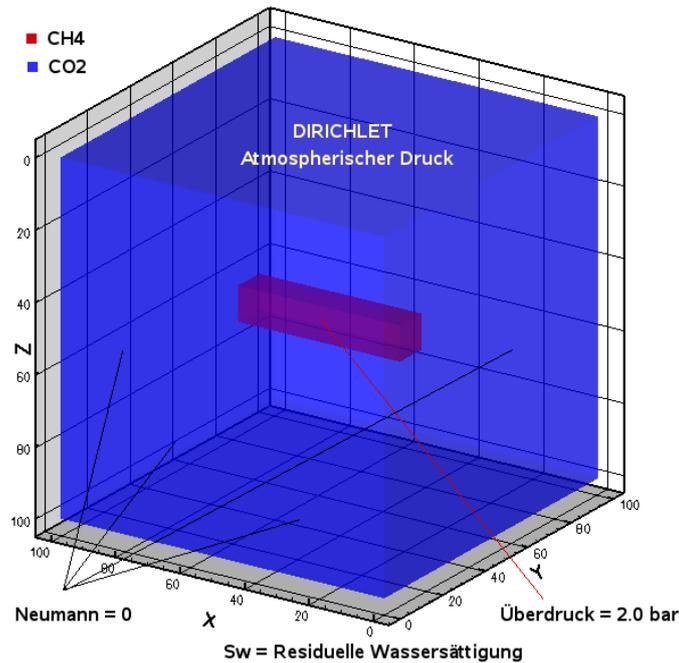


Abbildung 2.4: Modellgebiet der Adsorptions-/Desorptions-Studie. Ein zu 100% Methan enthaltendes Kohleflöz mit anfänglichem Überdruck von 2 bar interagiert mit der umgebenden Gasphase, die anfänglich nur Kohlendioxid enthält.

Das dreidimensionale Modellgebiet ist in der Abb. 2.4 dargestellt. Es zeigt ein würfelförmiges Gebiet, das am oberen Rand als Dirichlet-Randbedingung atmosphärischem Druck ausgesetzt ist. Alle anderen Ränder sind undurchlässig. Als Anfangsbedingung wird in einem zentral angeordneten Teilgebiet (Kohleflöz) ein Überdruck von 2 bar angenommen. In diesem Teilgebiet liegt in der freien Gasphase ausschließlich Methan vor. In der Umgebung besteht die Gasphase aus Kohlendioxid. Je nach verwendetem Adsorptionsmodell kann innerhalb des Flözes eine Menge an adsorbiertem Methan vorliegen, wobei zu beachten ist, dass dies im Anfangszustand auch für den Fall des konkurrierenden binären Adsorptionssystems gilt, da die freie Gasphase in diesem Fall kein CO_2 enthält.

Die Ergebnisse der Simulationen nach 100 Tagen sind als Vertikalschnitte bei $y = 50$ m in den Abbildungen 2.5, 2.6 und 2.7 dargestellt. Bei der Interpretation der

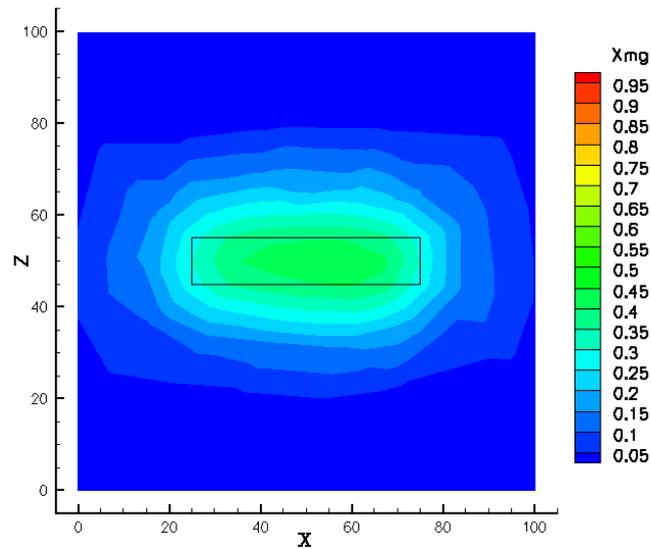


Abbildung 2.5: Adsorptions-/Desorptions-Studie: Molenbruch von Methan nach 100 Tagen ohne Berücksichtigung von Adsorption.

Ergebnisse sind folgende Punkte zu beachten. Die anfänglich im System enthaltene Menge an Methan unterscheidet sich in den drei Fällen. Im Fall ganz ohne Adsorption ist Methan nur als freies Gas in der Gasphase vorhanden, während in den beiden anderen Fällen noch eine weitere adsorbierte Menge im Anfangszustand vorliegt. Im Fall ohne Adsorption (Abb. 2.5) nimmt der Molenbruch von Methan deshalb relativ kontinuierlich und stark ab. Angetrieben wird der Prozess einerseits advektiv durch den anfänglichen Druckunterschied zwischen dem Kohlenflöz und seiner Umgebung und andererseits diffusiv durch den Konzentrationsgradienten. Abbildung 2.7 zeigt den Molenbruch des Methans in der freien Gasphase zum selben Zeitpunkt (100 Tage), wobei hier klar zu beobachten ist, dass auf Grund der größeren Anfangsmenge das Kohleflöz einen Puffer darstellt, der die Abnahme des Methan-Molenbruchs teilweise kompensieren kann (entsprechend der Langmuir-Isotherme - siehe Gl. 2.2). Abb. 2.7 macht deutlich, dass im Fall der konkurrierenden Adsorption die aus dem Puffer freigesetzte Menge zu diesem Zeitpunkt noch größer ist, und der Molenbruch dementsprechend auch noch größer ist. Dies liegt daran, dass das CO_2 nun auch seinerseits adsorbieren kann und damit teilweise aus der freien Gasphase verschwin-

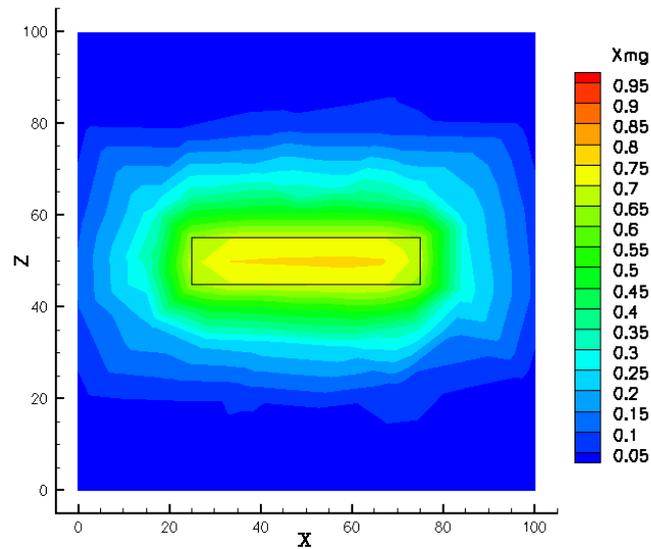


Abbildung 2.6: Adsorptions-/Desorptions-Studie: Molenbruch von Methan nach 100 Tagen mit Berücksichtigung von Adsorption gemäß Gl. (2.2), wobei ausschließlich Methan adsorbieren kann.

det.

In Abb. 2.8 ist der Verlauf der adsorbierten Methan- bzw. CO_2 -Mengen über die Zeit dargestellt. Die Kurve des adsorbierten CO_2 gilt natürlich nur für den Fall, der die konkurrierende Adsorption beider Komponenten berücksichtigt. Beide Modelle zeigen eine gute Übereinstimmung hinsichtlich des Desorptionsverhalten des Methans. Auf Grund des binären Langmuir-Ansatz ist die adsorbierte Methanmenge stark von Druck abhängig. Wie in Abb. 2.8 zu sehen ist, hat das adsorbierte CO_2 im hier gezeigten Fall wenig Einfluss auf die adsorbierte Methanmenge, weil das Produkt $K_{\text{CO}_2} p_g x_g^{\text{CO}_2}$ für kleine Drücke (wie z.B. hier 2 bar) deutlich kleiner als 1 ist. Für große Drücke (z.B. 100 bar) sind größere Unterschiede der adsorbierten Methanmenge in den Ergebnissen beider Adsorptionsmodelle zu erwarten. Aus dem Blickwinkel, dass ein wesentliches Ziel der CO_2 -Injektion eine Speicherung des Kohlendioxids, u.a. adsorptiv an der Kohle, ist, muss ein binäres, konkurrierendes Adsorptionsmodell für die weiteren Simulationen verwendet werden. Dieses Modell steht nunmehr für die Arbeiten im CO_2 -TRAP Vorhaben zur Verfügung.

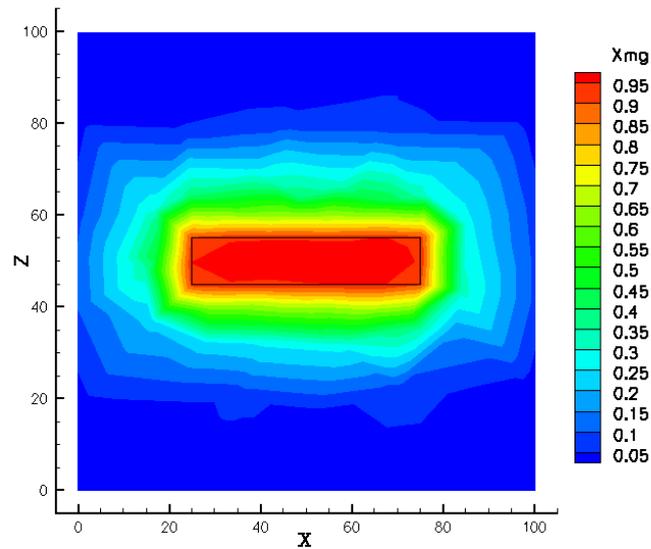


Abbildung 2.7: Adsorptions-/Desorptions-Studie: Molenbruch von Methan nach 100 Tagen mit Berücksichtigung von Adsorption gemäß Gl. (2.3), wobei Methan und Kohlendioxid adsorbieren können.

2.2 Großskalige Simulation einer CO₂-Injektion in einer Zerrüttungszone

Abbildung 2.9 zeigt eine seismographische Aufnahme einer durch den Kohlebergbau erzeugten Zerrüttungszone. Durch diese Zerrüttung ist die Permeabilität lokal erhöht, sodass injiziertes CO₂ relativ leicht vordringen kann. Die Zerrüttungszone steht in Kontakt mit kohleführenden Schichten, in die das CO₂ nach der Injektion eindringen kann und sorptiv gebunden werden kann, während das anfänglich vorhandene Methan freigesetzt wird (siehe Prinzipstudie in Kap. 2.1). Dieses Problem stellt die Motivation dar für die nachfolgend beschriebene 3D-Simulation.

Unter Ausnutzung der Symmetrie wurde das in Abb. 2.10 dargestellte Modellgebiet reduziert, sodass quasi ein Viertel der Zerrüttungszone inklusive drei angrenzender Kohleflöze diskretisiert werden müssen. Bei der Zuweisung der Permeabilitätsverteilung wird davon ausgegangen, dass das umgebende Gestein praktisch undurchlässig

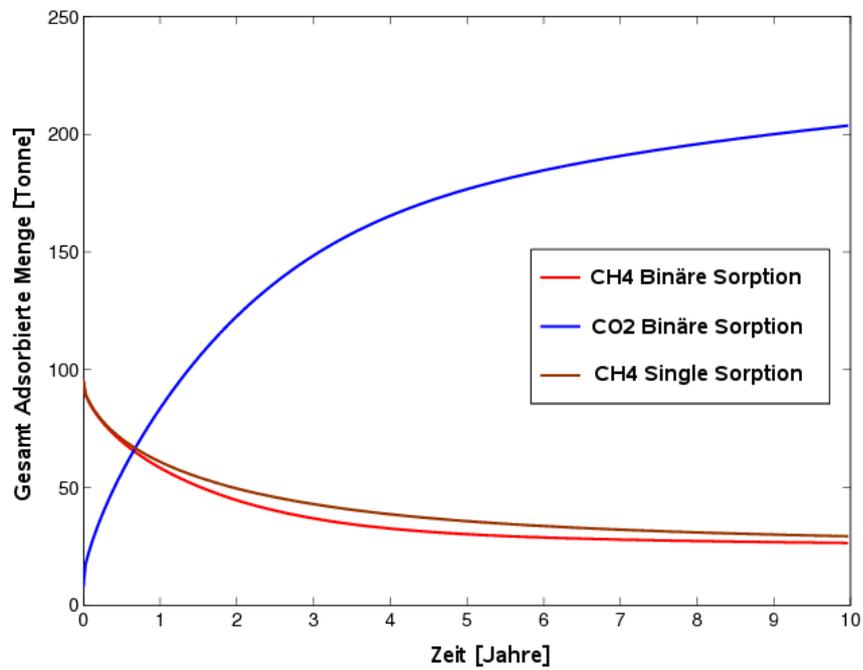


Abbildung 2.8: Vergleich des Verlaufs der adsorbierten Mengen Methan bzw. Kohlendioxid über die Zeit.

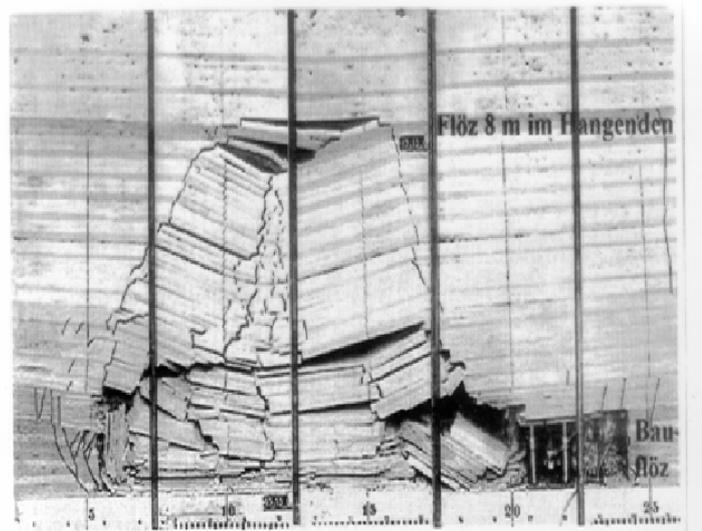


Abbildung 2.9: Motivation für die großskalige numerische Simulation: Zerrüttungszone im Kohlebergwerk (DMT GmbH)

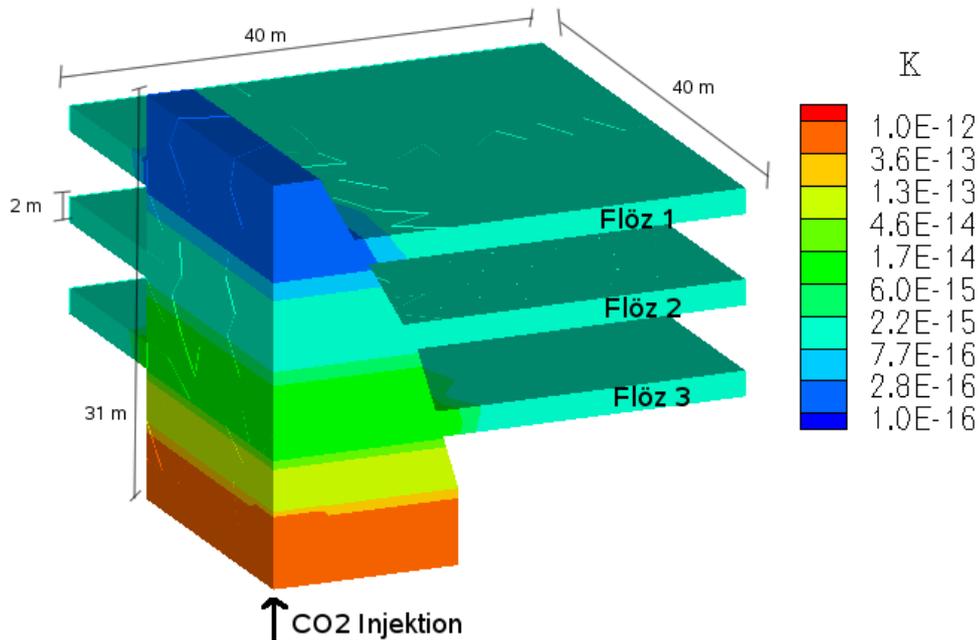


Abbildung 2.10: Prinzipskizze: Permeabilitätsverteilung und Abmessungen.

ist und damit im Modell nicht berücksichtigt werden muss. Die Permeabilität ist in den unteren Bereichen der Zerrüttungszone relativ hoch (maximal 10^{-12} m^2) und nimmt nach oben hin bis auf 10^{-16} m^2 ab. Die Permeabilität in den Flözen liegt im Bereich von 10^{-15} m^2 . In der unteren Ecke, die gleichzeitig den Schnittpunkt der Symmetrieachsen darstellt, wird CO_2 injiziert mit einer Rate von ca. 38 kg/d. Die stillgelegten Kohlezechen sind in Verbindung zur Atmosphäre, auch wenn sie mit Wasser geflutet sind. Dadurch kann eventuell N_2 mit der Zerrüttungszone und den Kohleflözen in Kontakt gelangen. Das wiederum kann einen Einfluss auf die Sorptionsgleichgewicht der Komponente nehmen. In der folgenden Simulation wird vereinfachend der Einfluss von N_2 vernachlässigt und nur binäre Sorption (CH_4 und CO_2) an der Kohle betrachtet. Die durch die Symmetrie entstandenen Schnittflächen werden mit Neumann-Randbedingungen (Fluss gleich Null) beschrieben. Dies gilt auch für die Bereiche, in denen die Zerrüttungszone und die Flöze an das umliegende Gestein angrenzen mit Ausnahme der untersten, hochdurchlässigen Schicht in der Zerrüttungszone. Diese repräsentiert einen Abschnitt der ehemaligen Abbaustrecke und wird an ihrer Berandung durch Dirichlet-Bedingungen beschrieben. Gleiches

gilt an den äußeren Berandungen der Flöze. Die Dirichlet-Bedingungen dort sind: Wasserdruck $p_w = 100$ bar, Temperatur $T = 45$ °C, Molenbruch von Methan in der freien Gasphase $x_g^{CH_4} \approx 0.99$, Wassersättigung $S_w = 0.99$. Die Anfangsbedingungen im gesamten Gebiet entsprechen diesen Dirichlet-Bedingungen am Rand der Flöze (siehe Tabelle 2.1).

Abkürzung	Parametername	Zerrüttungszone	Flöz
K	Permeabilität [m^2]	$10^{-12} - 10^{-16}$	10^{-15}
ϕ	Porosität [-]	0.5%	5%
P_0	init. Druck [bar]	≈ 100 bar	≈ 100 bar
Sw_0	init. Wassersät. [-]	0.99	0.99
Xo_m^g	init. Methankonz. [-]	≈ 0.99	≈ 0.99
T	Temperatur [°C]	45	45
α	Vang. Par. [1/Pa]	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$
n	Vang. Par. [-]	7.0	7.0
Sw_r	resid. Wassersät. [-]	0.1	0.1
Sg_r	resid. Gassät. [-]	0.01	0.01
m_{∞,CH_4}	Langmuir Parameter [mol/kg]	0.214	1.07
m_{∞,CO_2}	Langmuir Parameter [mol/kg]	0.326	1.63
K_{CH_4}	Langmuir Parameter [1/Pa]	$5.05 \cdot 10^{-7}$	$5.05 \cdot 10^{-7}$
K_{CO_2}	Langmuir Parameter [1/Pa]	$4.46 \cdot 10^{-7}$	$4.46 \cdot 10^{-7}$
M_{0,CH_4}	init. Methankonz. im Kohle [kg/tonne]	2.8	14

Tabelle 2.1: Simulationsparameter

Es wurde für die Zerrüttungszone ein 5-fach kleinerer Sorptionswert als für die Flöze angenommen, da das Kohlevolumen hier stark durch den Abbau dezimiert ist, aber das Nebengestein noch große Mengen Gas sorbieren kann. Die Porosität in der Kohle ist sehr gering und beträgt in der vorliegenden Simulation 0.5% in den Flözen und 5% in der Zerrüttungszone. Die relativen Permeabilitäten und der Kapillardruck wurden nach Modellen von *van Genuchten* (1980) (10) berechnet,

wobei die residuale Wassersättigung zu $S_{wr} = 0.1$ und der van Genuchten-n Parameter zu $n = 7$ angenommen wurden. Eine an Kohle gemessene Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung (siehe *Plug et al. (2006) (9)*) wurde an die van Genuchten-Funktion gefittet und anschließend der van Genuchten- α Parameter mit Hilfe des Ansatzes nach Leverett (*Leverett et al. (1941) (8)*) skaliert, um die Heterogenität des Gebietes zu berücksichtigen. Der van Genuchten- α Parameter beträgt demnach $1.8 \cdot 10^{-5}$ 1/Pa in den Flözen und $1.8 \cdot 10^{-4}$ 1/Pa in der Zerrüttungszone. Die Abbildung 2.11 zeigt die Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen für die Flöze und die Zerrüttungszone.

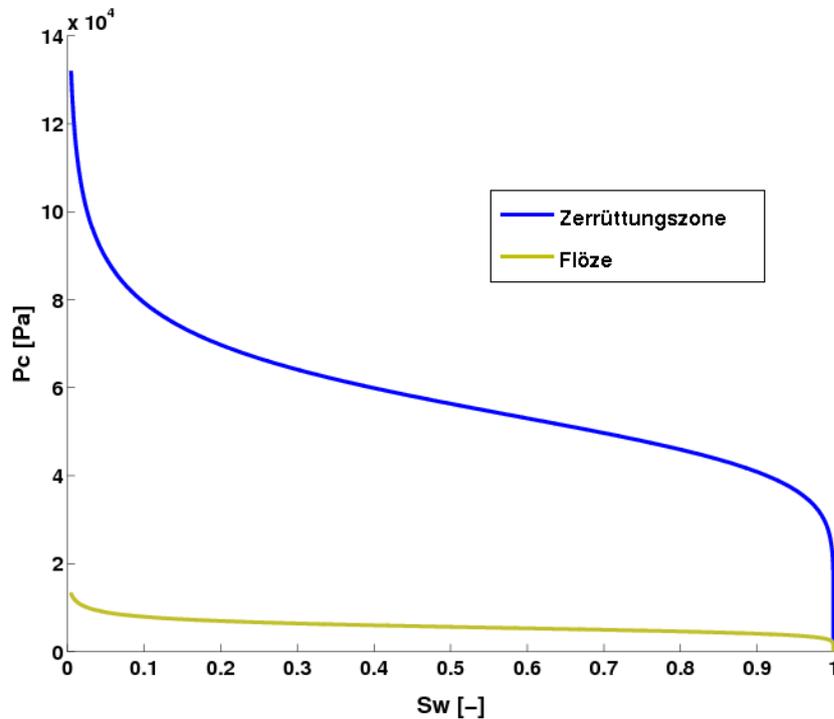


Abbildung 2.11: Nach Leverett Ansatz skalierte Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen für die Flöze und die Zerrüttungszone

Die Abbildungen 2.12 und 2.13 zeigen die Verteilungen von Phasensättigung und Molenbruch in der freien Gasphase des CO_2 nach 60 Jahren. Das CO_2 steigt auf Grund seiner im Vergleich zur umgebenden Wasserphase geringeren Dichte zunächst bis an den oberen Rand der Zerrüttungszone auf, bevor es dann von oben her in die

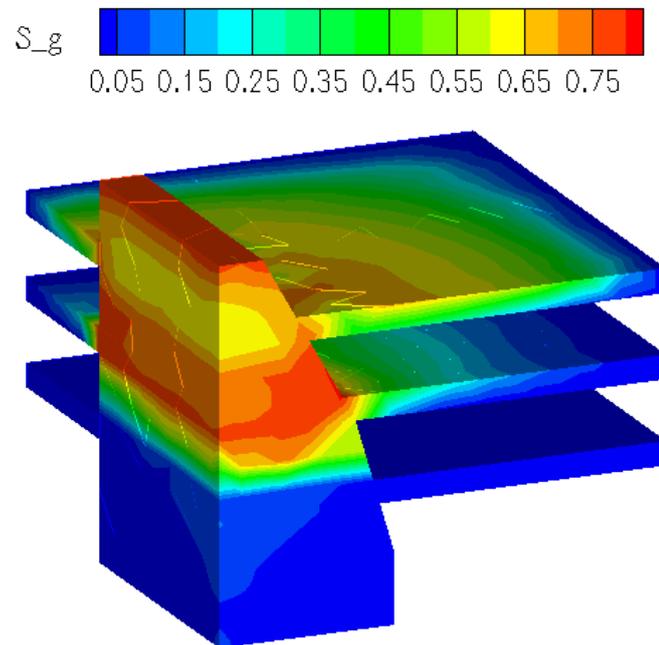


Abbildung 2.12: CO₂-Sättigung im Modellgebiet nach 60 Jahren.

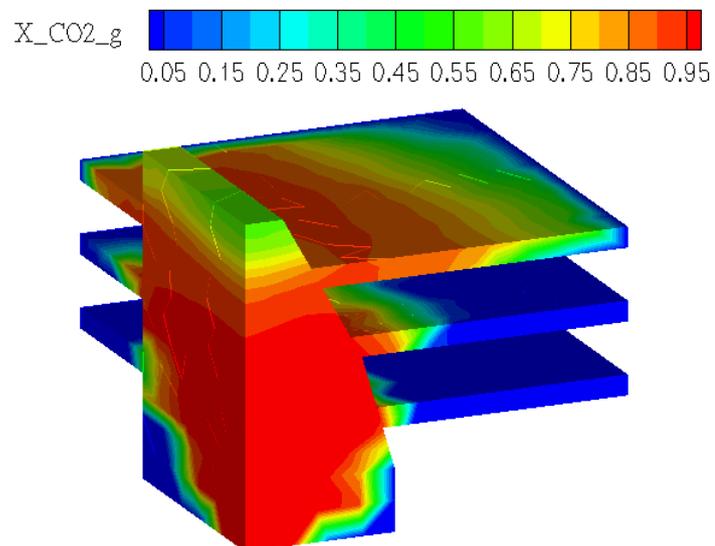


Abbildung 2.13: CO₂-Molenbruch in der freien Gas im Modellgebiet nach 60 Jahren.

Flöze nicht nur advektiv, sondern auch diffusiv transportiert wird. Da die Abnahme der Permeabilität in der Zerrüttungszone von unten nach oben stufenförmig und nicht linear ist, ergeben sich die in der Sättigungsverteilungen lokalen Stauungen der CO₂-Phase, was vor allem im Bereich von Flöz 2 erkennbar ist. Die Verteilung des CO₂-Molenbruchs in der freien Gasphase zeigt, dass in den Bereichen, die stark von CO₂ durchströmt sind, eine hohe CO₂-Konzentration in der Gasphase vorliegt. Dies deckt sich nicht unbedingt mit den Bereichen großer Gas-Sättigungen, in denen in der Gasphase vorwiegend CO₂ vorliegt. Im unteren Bereich ist die CO₂-Sättigung eher gering, jedoch konnte das nachströmende CO₂ das anfänglich adsorbierte Methan sowie das freie Methan praktisch vollständig verdrängen. Hingegen ist im oberen Bereich der Zerrüttungszone zwar eine hohe Gas(CO₂)-Sättigung, jedoch noch eine vergleichsweise geringe Konzentration in der freien Gasphase. Dies liegt daran, dass dieser Bereich praktisch nicht durchströmt wird. Das CO₂ staut sich dort lediglich auf und das anfänglich adsorbierte Methan muss nach seiner Desorption diffusiv aus diesem Bereich transportiert werden, was deutlich länger dauert als in den Gebieten, in denen ein advektiver Gasstrom stattfindet.

Die Abbildungen 2.14, 2.15, 2.16 und 2.17 zeigen die Verläufe der adsorbierten Gasmengen (Methan und Kohlendioxid) über die Zeit. Entsprechend der Anfangsbedingungen der Simulation liegt in allen Gebieten anfangs nur adsorbiertes Methan vor. Zu beachten ist, dass die Achse der Gasmengen unterschiedlich skaliert ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Zerrüttungszone und auch im Flöz 1 der Austausch der beiden Komponenten bereits weitgehend erfolgt ist, während im Flöz 3 praktisch noch die Ausgangssituation erhalten ist. Im Flöz 2 ist die Verdrängung des adsorbierten Methans zum gezeigten Zeitpunkt (nach 60 Jahren) noch im Gange.

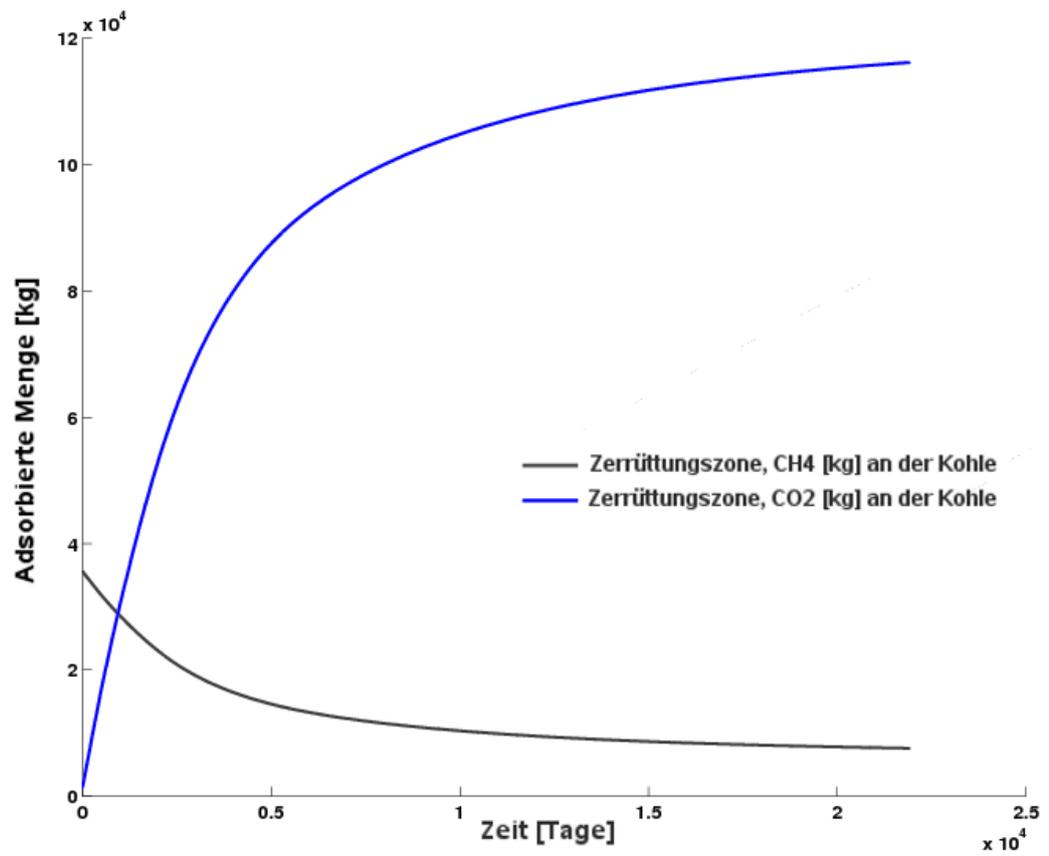


Abbildung 2.14: Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Zerrüttungszone.

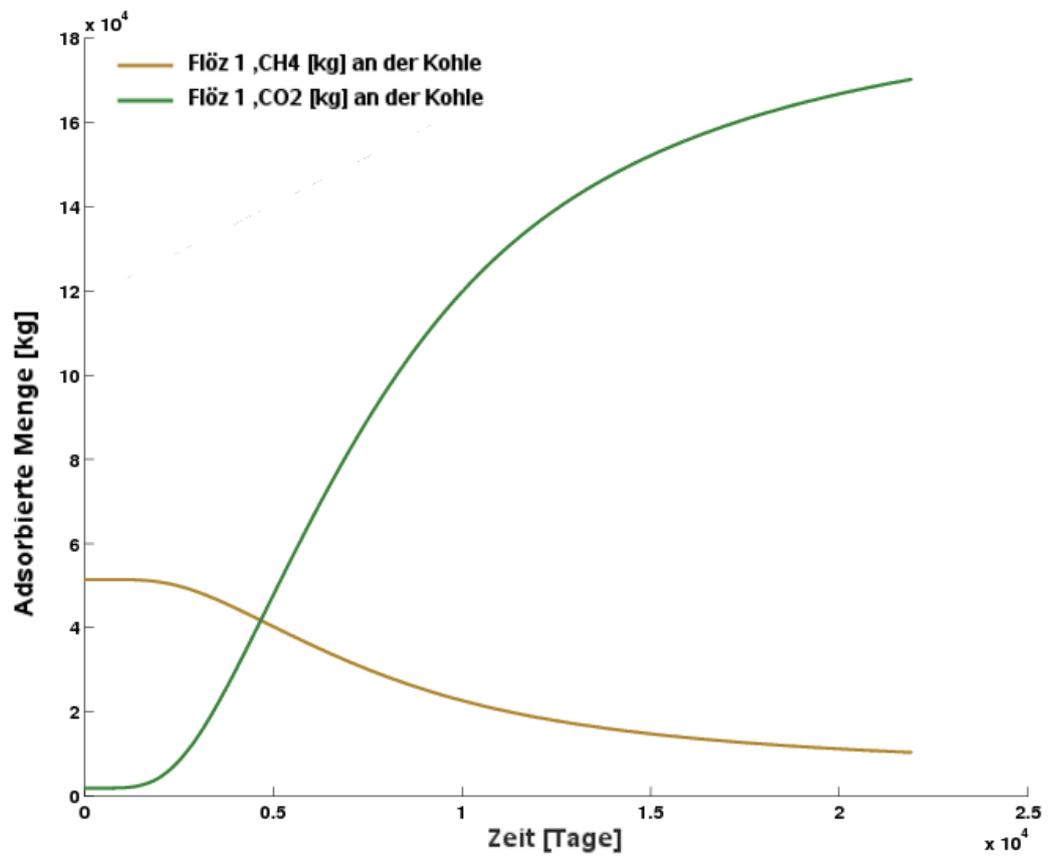


Abbildung 2.15: Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Flöz 1.

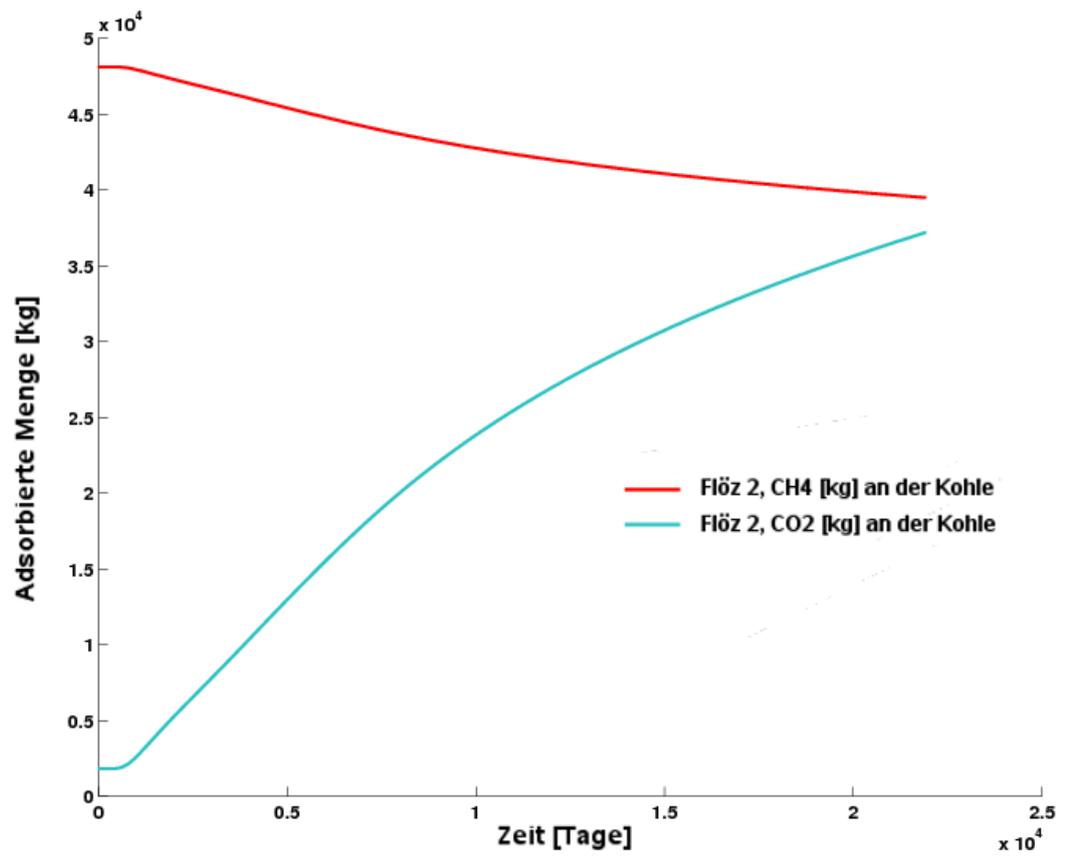


Abbildung 2.16: Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Flöz 2.

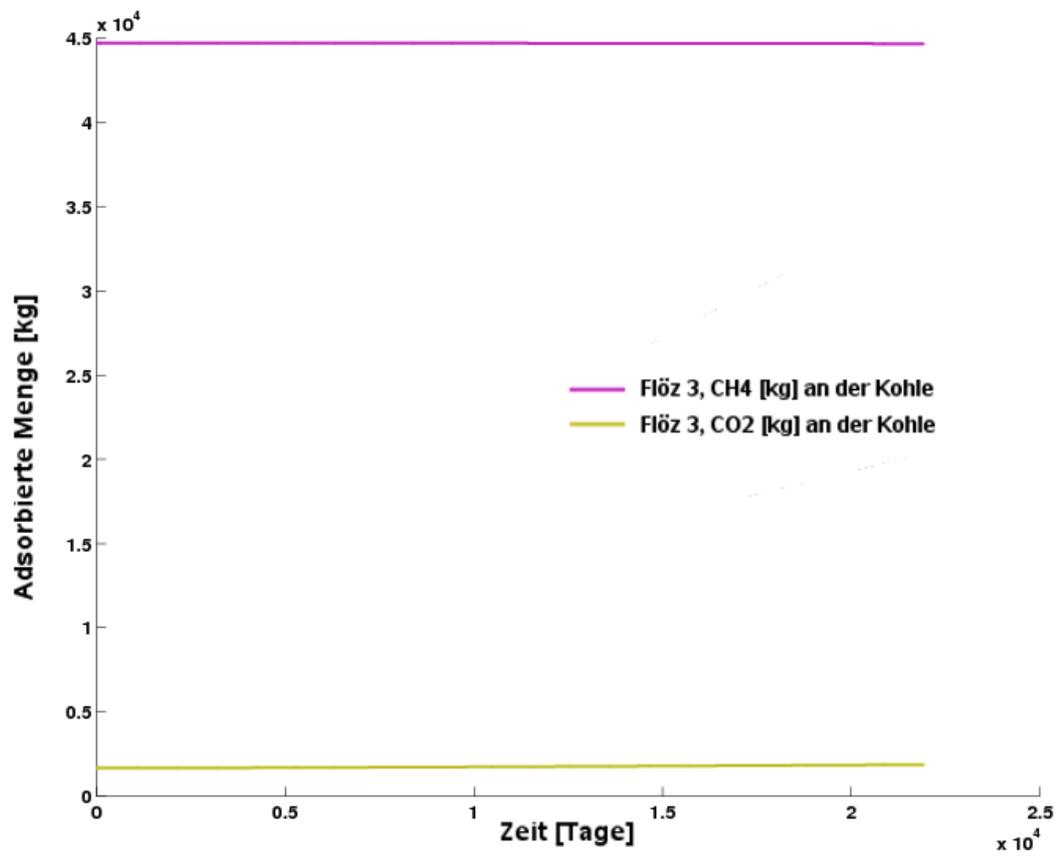


Abbildung 2.17: Verlauf der adsorbierten Gasmengen über die Zeit: Flöz 3.

2.3 Numerische Untersuchungen zur Abdichtungseffizienz des Deckgesteins

Untersuchungen zur Abdichtungseffizienz des Deckgesteins bilden den dritten großen Schwerpunkt des Gesamtprojektes CO₂-TRAP. Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden hierzu anhand einer 1D-Studie einige numerische Parameterstudien durchgeführt mit dem Ziel, den Einfluss der ins Modell eingehenden Größen auf das advective Ausbreitungsverhalten von CO₂ in der Deckschicht aufzuzeigen. Nachfolgend ist lediglich der Einfluss von Permeabilität und Porosität gegeben. Für weitere Details verweisen wir auf die Arbeit von *Klinginger* (2006) (7).

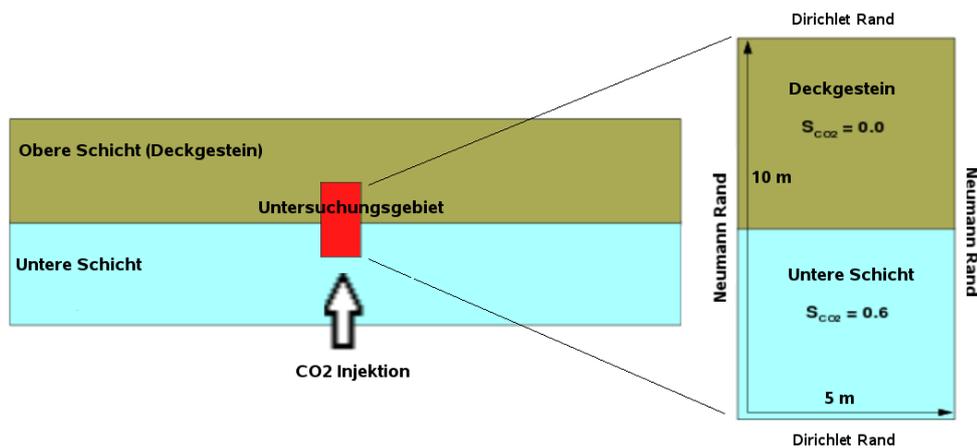


Abbildung 2.18: Modellgebiet an der Grenze zwischen Reservoir (lower layer) und Deckschicht (cap-rock): Prinzipskizze und Zoom in den für die Untersuchungen verwendeten 1D-Ausschnitt.

Das für die Studie verwendete Modellgebiet ist in der Abbildung 2.18 schematisch gezeigt. Das ausgeschnittene quasi-1D-System geht von einer konstant vorliegenden CO₂-Sättigung unterhalb der abdichtenden Deckschicht aus, welche durch Auftriebskräfte und Druckunterschied vertikal nach oben strebt. Oberer und unterer Rand sind durch entsprechende Dirichlet-Randbedingungen definiert. Der linke und rechte Rand bildet auf Grund der Symmetrie undurchlässige Neumann-Ränder, d.h. das Problem stellt sich eindimensional dar. Das Modellgebiet ist 10 m hoch. Bei

$y = 5.625$ m und $y = 9.375$ m (entspricht 0.625 m bzw. 4.375 m innerhalb der Deckschicht) sind 'Beobachtungspunkte', an denen der Verlauf der CO₂-Sättigung über die Zeit aufgetragen werden. Damit kann der Einfluss der Parameter auf das Voranschreiten der CO₂-Front dargestellt werden.

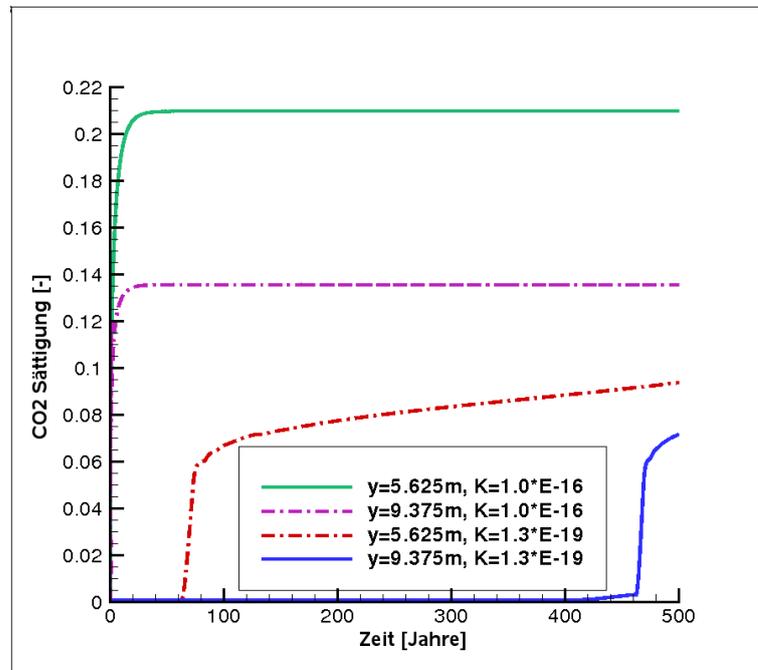


Abbildung 2.19: CO₂-Sättigungsfront bei Variation der Permeabilität.

Abbildung 2.19 zeigt die Verläufe der CO₂-Sättigungsfronten bei unterschiedlichen Permeabilitäten. Die Variation der Permeabilität beträgt hierbei drei Größenordnungen. Während bei einer Permeabilität von 10^{-16} m², was für ein Deckgestein zweifellos ein recht hoher Wert ist, der Durchbruch an beiden Beobachtungspunkten recht schnell erfolgt, dauert es für die gering durchlässige Deckschicht bei $K = 10^{-19}$ m² über 60 Jahre bis 0.625 m bzw. 460 Jahre bis 4.375 m erreicht werden.

Der Einfluss unterschiedlicher Porositäten auf die advective CO₂-Ausbreitung ist in Abb. 2.20 dargestellt. In diesem Fall wurden Permeabilität und Porosität unabhängig voneinander variiert, obwohl bekannt ist, dass beide sehr stark miteinander korreliert sind. Dennoch ist es wichtig, den unterschiedlichen Einfluss beider Para-

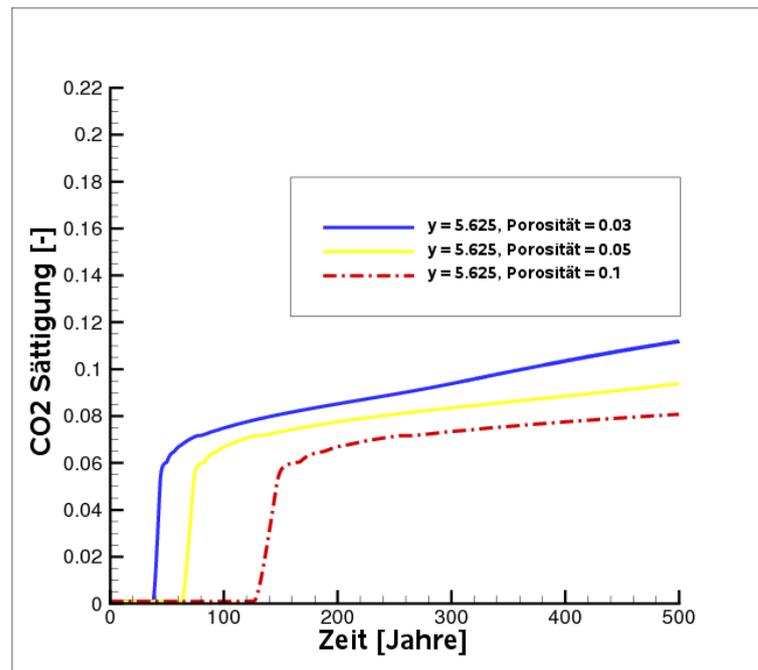


Abbildung 2.20: CO₂-Sättigungsfront bei Variation der Porosität.

meter zu betrachten. In der Abbildung sind die Durchbruchkurven der Sättigung für drei verschiedene Porositäten gezeigt. Je kleiner die Porosität, umso schneller erfolgt der Anstieg der CO₂-Sättigung. Die Porosität wurde nur in der Deckschicht variiert. Da die Flüsse in die Deckschicht hinein durch die Porosität des Reservoirs und die beiden Permeabilitäten bestimmt werden, kann sich bei kleinerem Hohlraumanteil der gleiche Fluss schneller ausbreiten. Wie erwähnt, ist bei der Bewertung dieses Effekts die in der Realität zu beobachtende starke Korrelation beider Parameter zu beachten. Kleine Porositäten sind in der Regel auch mit kleineren Permeabilitäten verbunden, sodass eine für das Abdichtungsverhalten schlecht erscheinende geringe Porosität durch die ebenfalls geringe Permeabilität kompensiert wird.

Als weitere Parameter, die von Bedeutung für das Ausbreitungsverhalten sind, sind in erster Linie die relativen Permeabilitäten und der Kapillardruck im Mehrphasensystem CO₂/Wasser zu nennen, siehe (7). Insbesondere der Kapillardruck kann eine wichtige Barrierefunktion einnehmen, sofern der Eindringdruck (6) der Deckschicht

nicht erreicht wird. In diesem Fall wird das im Vergleich zu Wasser nicht benetzende CO₂ komplett am Eindringen in die geringer durchlässige Schicht mit größerem Kapillardruck gehindert.

2.4 Ausblick - Verlinkung im Gesamtprojekt

CO₂-TRAP

Die hier dargestellten Arbeiten sind wie oben erläutert in die Arbeiten des CO₂-TRAP Vorhabens zur Technologie 2 (physical trapping - Adsorption) und zur Abdichtungseffizienz (sealing efficiency) eingebunden. Insbesondere besteht eine enge Verbindung mit der Gruppe Littke/Krooss/Busch vom LEK an der RWTH Aachen. Die Implementierungen und Modellrechnungen erfolgten in enger Abstimmung und werden in deren weitere Arbeit innerhalb des Vorhabens eingehen. Eine Publikation der Ergebnisse ist deshalb gemeinsam mit der Gruppe vom LEK geplant.

Busch et al. (2007) (3) konnten anhand von Diffusionsexperimenten an tonigen Deckgesteinen (Muderong Shale) zeigen, dass Adsorption von CO₂ eine bedeutende Rolle zu Gunsten der Abdichtungseffizienz spielen können. Wir verweisen hier für Details auf die entsprechenden Ausführungen in den Berichten der anderen Teilprojekte bzw. des Gesamtprojekts.

Der experimentelle Aufbau ist durch Abb. 2.21 gegeben. Eine Deckgesteinsprobe wurde unter konstanten Druckbedingungen einem Konzentrationsunterschied ausgesetzt (eine Seite Wasser - andere Seite CO₂). Die durch die Probe hindurchdiffundierende Menge an CO₂ wurde gemessen und ist in der Abb. 2.22 als Funktion der Zeit aufgetragen.

Des Weiteren ist in der Abbildung der nach (3) rechnerisch zu erwartende kumulierte Diffusionsfluss aufgetragen. Im Vergleich wird deutlich, dass die tatsächlich diffundierte Menge insbesondere zu Beginn des Experiments gering ist und linear

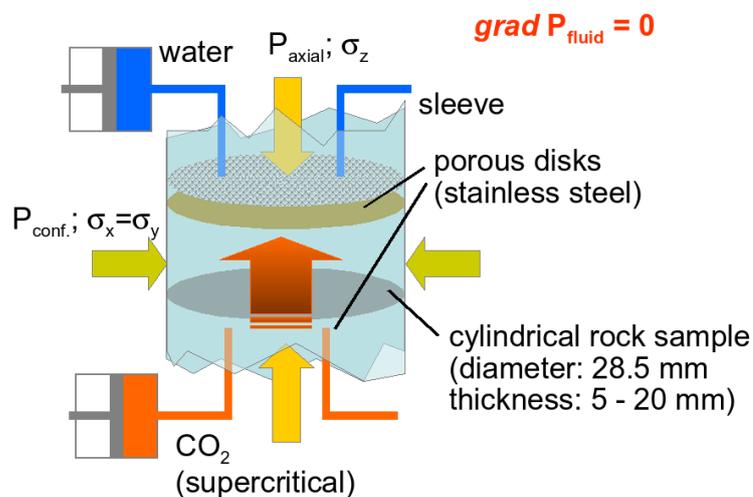


Abbildung 2.21: CO₂-Diffusionsexperiment von *Busch et al.* (2007) (3): Aufbau.

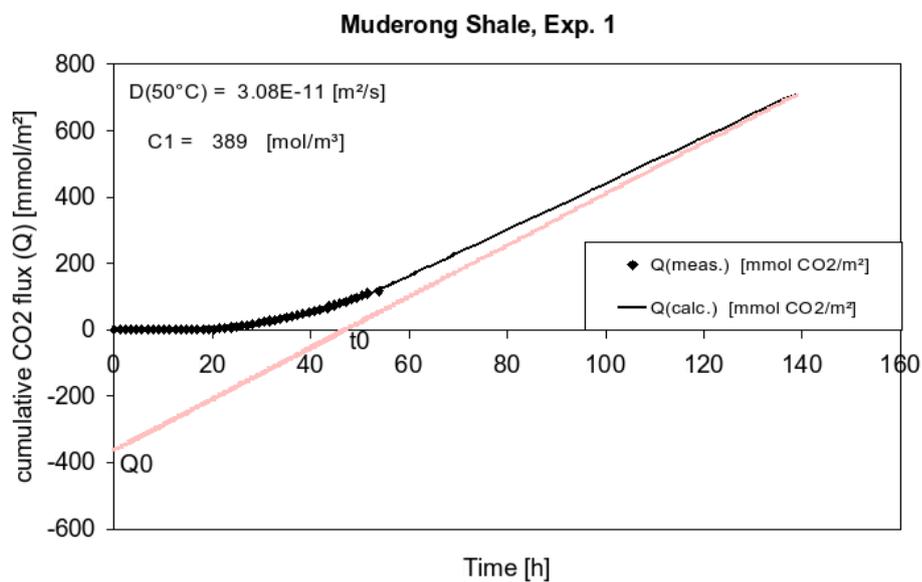


Abbildung 2.22: CO₂-Diffusionsexperiment von *Busch et al.* (2007) (3): Kumulativer CO₂-Fluss durch die Probe.

bleibt erst wenn der Diffusionskoeffizient sich nicht mehr ändert. Die Differenzmenge ist physikalisch bzw. chemisch durch mineralische Reaktionen an der Probe adsorbiert. Daraus lässt sich schließen, dass Deckgesteine ein gewisses Potential haben, durch Adsorption eine zusätzliche Rückhaltefähigkeit gegenüber durchdiffundierendem CO_2 zu besitzen. Diffusive Ausbrüche des CO_2 durch intakte Deckschichten sind demnach als weitgehend unbedeutend einzuschätzen. Ein viel größeres Risiko für CO_2 -Durchbrüche besteht an Fehlstellen der Deckschichte, Scherzonen oder beschädigten Brunnen.

Das im Rahmen dieses Teilprojekts entwickelte numerische Modell steht für Simulationen im weiteren Verlauf des CO_2 -TRAP Projekts den beteiligten Projektpartnern zur Verfügung. Damit ist es z.B. möglich, die experimentell ermittelten Adsorptionsmodelle durch Vergleich zwischen Experiment und Simulation im Labormaßstab zu validieren, oder durch großskalige Simulationen den Einfluss der Adsorption auf das Mehrphasen-Mehrkomponenten Ausbreitungsverhalten des injizierten CO_2 im Gestein qualitativ zu prognostizieren bzw. das Verständnis für die Relevanz der unterschiedlichen Parameter zu fördern.

Literaturverzeichnis

- [1] ASSTEERAWATT, A., BASTIAN, P., BIELINSKI, A., BREITING, T., CLASS, H., EBIGBO, A., EICHEL, H., FREIBOTH, S., HELMIG, R., KOPP, A., NIESNER, J., OCHS, S. O., PAPAFOOTIΟΥ, A., PAUL, M., SHETA, H., WERNER, D., AND ÖLMANN, U. MUFTE-UG: Structure, Applications and Numerical Methods. *Newsletter, International Groundwater Modeling Centre, Colorado School of Mines* 23(2) (10/2005).
- [2] BIELINSKI, A. *Numerical Simulation of CO₂ Sequestration in Geological Formations*. PhD thesis, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2006.
- [3] BUSCH, A., ALLES, S., GENSTERBLUM, Y., PRINZ, D., DEWHURST, D., RAVEN, M., STANJEK, H., AND KROOSS, B. Carbon Dioxide Storage Potential of Shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, submitted (2007).
- [4] CLASS, H., HELMIG, R., AND BASTIAN, P. Numerical Simulation of Nonisothermal Multiphase Multicomponent Processes in Porous Media - 1. An Efficient Solution Technique. *Adv. Water Resour.* 25 (2002), 533–550.
- [5] EBIGBO, A., CLASS, H., AND HELMIG, R. CO₂ Leakage through an Abandoned Well: Problem-Oriented Benchmarks. *Computational Geosciences* (2006). Published online (ISSN: 1573-1499).
- [6] HELMIG, R. *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface - A Contribution to the Modeling of Hydrosystems*. Springer Verlag, 1997.

-
- [7] KLINGINGER, C. Modeling of CO₂ Sequestration: Carbon Dioxide Entry Behaviour at the Cap Rock. Studienarbeit, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 2006.
- [8] LEVERETT, M. Capillary Behaviour in porous Media. *Petroleum Transactions, AIME 142* (1941), 341–358.
- [9] PLUG, W., MAZUMDER, S., BRUINING, J., SIEMONS, N., AND WOLF, K. Capillary Pressure and Wettability Behavior of the Coal-Water-Carbon Dioxide System at High Pressures. *International Coalbed Methane Symposium* (2006).
- [10] VAN GENUCHTEN, M. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J. 44* (1980), 892–898.
- [11] YANG, R. *Gas Separation by Adsorption Process*, 1. ed. Butterworths Publishers, Butterworths, Boston, Massachusetts, 1987.