

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUM
MEHRPHASENFLUSS IN PORÖSEN MEDIEN

Dissertation zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II

- Physik und Mechatronik -

der Universität des Saarlandes

von

DIPL. PHYS. HAGEN GERALD SCHOLL

Saarbrücken

2015

Tag des Kolloquiums:

19.06.2015

Dekan:

Univ.-Prof. Dr. Georg Frey

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

Univ.-Prof. Dr. Ralf Seemann

Univ.-Prof. Dr. Manfred Lücke

Dr. Hendrik Hähl

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, 22. Juni 2015

Dipl. Phys. Hagen Gerald
Scholl

KURZDARSTELLUNG

Zur Erforschung volumengetriebener Mehrphasenströmungen wurde das Voranschreiten einer wässrigen Phase in ein anfänglich mit einer öligen Phase gefülltes poröses Medium mittels zeitaufgelöster Röntgentomographie untersucht. Hierzu wurden spezielle Kugelschüttungen sowie eine besondere Probenpräparation verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass das Verdrängungsverhalten der wässrigen Flüssigkeitsfront innerhalb eines bestimmten Parameterbereichs nur durch die Kapillarität bestimmt wird. Oberhalb einer kritischen Geschwindigkeit der verdrängenden wässrigen Phase oder Viskosität der verdrängten öligen Phase hingegen muss ein Einfluss dieser Parameter in Betracht gezogen werden. Im kapillar-dominierten Bereich bildet die Flüssigkeitsfront im Frühstadium in einem benetzenden System eine kompakte Frontform aus, wohingegen die Flüssigkeitsfront in einem nicht-benetzenden System eine sehr verzweigte Frontform ausbildet. Hierbei zeigt sich, dass die globale Frontform anhand von lokalen und darüber hinaus benetzungsabhängigen Verdrängungsprozessen verstanden werden kann. Im Spätstadium bildet die ölige Phase nur oberhalb eines kritischen Kontaktwinkels ein perkoliertes Ölnetzwerk aus. Dieses Netzwerk wird mit zunehmender Wasserinjektion kontinuierlich ausgedünnt und führt zu einer charakteristischen finalen zurückbleibenden Ölsättigung und einer wohldefinierten Morphologie der zurückbleibenden Ölcluster.

ABSTRACT

The forced imbibition of an aqueous phase into an initially oil filled bead matrix is studied. The advancement of the water front is imaged using time resolved x-ray tomography. Therefore a special bead pack and sample preparation technique is used. The displacement behaviour of the aqueous phase depends only on the capillarity for a certain parameter regime. Increasing the flow rate of the invading aqueous phase or the viscosity of the defending oily phase above certain threshold values the dependence of both viscosity and velocity has to be considered. In the capillary dominated regime a compact front develops at early times in a wettable system whereas a branched front develops for a non-wettable system. In this context the global advancement and displacement behaviour of the water front can be understood by local wettability dependent displacement processes. For later times the oily phase develops a percolated network only above a critical contact angle. During further injection of the aqueous phase this network is reduced in volume constantly leading to a characteristic residual oil saturation and characteristic morphology of the remaining oil.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Mehrphasenfluss in porösen Medien	1
2	PHYSIKALISCHER HINTERGRUND	7
2.1	Definitionen	7
2.1.1	Phase	7
2.1.2	Packungsdichte und Porosität	8
2.1.3	Porenraum	9
2.1.4	Sättigung	10
2.2	Benetzung und Kapillareffekte	10
2.2.1	Benetzung planarer Oberflächen	11
2.2.2	Benetzung gekrümmter Oberflächen	14
2.3	Die Navier-Stokes-Gleichung	15
2.3.1	Darcy-Gleichung: Ein- und Zweiphasenströmung	17
2.4	Morphologien und Grenzflächen in 3D-Kugelpackungen	18
2.4.1	Gleichgewichtsmorphologien	20
2.4.2	Bildungsprinzip komplexer Flüssigkeitsmorphologien	23
2.4.3	Frontmorphologien und Verdrängungsmechanismen	25
2.4.4	Flüssigkeitsfronten in einer tetraedrischen Anordnung von Kugeln	29
3	METHODEN	37
3.1	Vorbereiten der Experimente	37
3.1.1	Kugeln und Flüssigkeiten	37
3.1.2	Probencontainer und Befüllprozedur	41
3.2	Röntgentomographie	44
3.2.1	European Synchrotron Radiation Facility – ESRF	46

3.2.2	Durchführung der Experimente	50
3.3	Auswertetechniken	52
3.3.1	Bildbearbeitung und Segmentierung	52
3.3.2	Datenanalyse	56
3.3.3	Poren-Fließkanal-Algorithmus	62
4	GETRIEBENE FLÜSSIGKEITSFRENTEN	65
4.1	Probencharakterisierung	66
4.2	Einfluss der Porengeometrie	69
4.3	Einfluss der Gravitation	77
4.4	Einfluss der Geschwindigkeit	81
4.5	Einfluss der Viskosität	86
4.6	Einfluss der Benetzung	91
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
5.1	Zusammenfassung	111
5.2	Ausblick	113
A	ANHANG	117
A.1	Probencharakterisierung	117
	LITERATUR	121
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	140
	TABELLENVERZEICHNIS	144

EINLEITUNG

1.1 MEHRPHASENFLUSS IN PORÖSEN MEDIEN

Ein grundlegendes Verständnis der physikalischen Prozesse, die bei der Strömung mehrerer fluider Phasen in porösen Medien auftreten, ist sowohl von wissenschaftlicher Seite als auch für praktische Anwendungen von großem Interesse. Die Anwendungsbereiche sind vielfältig und reichen dabei von der unterirdischen Lagerung chemischer Abfälle und Atommüll [1, 2, 3], dem Wassermanagement in Brennstoffzellen [4, 5, 6, 7], CO₂-Sequestrierung und -Optimierung [8, 9, 10, 11, 12], der Biomedizintechnik [13], der Entwicklung neuer Filtermaterialien zur Wasseraufbereitung [14, 15, 16], Verhinderung von Grundwasserverschmutzung [17, 18] bis hin zur Öl- [19, 20, 21, 22, 23] und Erdgasförderung [24]. Auf die Öl- und Erdgasförderung wird im Folgenden näher eingegangen.

Die typische Effizienz bei der Gewinnung von Erdgas ist sehr groß und beträgt ca. (80 – 90) % [24]. Dies ist vor allem dadurch bedingt, dass ein Gas durch eine Reduzierung des Drucks und der damit verbundenen Volumenexpansion gefördert werden kann. Im Vergleich hierzu liegt die typische Effizienz bei der Gewinnung von Erdöl in Abhängigkeit der Fördermethode zwischen ca. 10 % [19, 25] und maximal (20 – 40) % [25]. Für die Primärförderung wird ein Förderschacht in das Ölreservoir gebohrt. In der Ölindustrie wird dieser Prozess als *depletion* (Englisch: Entleerung) bezeichnet. Aufgrund

des höheren Drucks in tieferen Gesteinsschichten fließt das Öl an die Oberfläche. Der Druck nimmt dabei mit zunehmender Förderdauer ab und maximal 10% [19, 25] des vorhandenen Öls können gefördert werden. Um den Druck weiterhin aufrecht zu erhalten, beruhen die üblichen Fördermethoden darauf, mittels eines zweiten Förderschachts das im Porenraum enthaltene Öl durch Wasser zu ersetzen, und ermöglichen es, maximal (20 – 40) % [25] des vorhandenen Öls zu fördern. Bei den derzeitigen Fördermethoden reichen die bekannten Ölreserven nur noch bis in das Jahr 2068 [26]. Für eine energiehungrige Welt, deren Energiebedarf zurzeit immer noch größtenteils von fossilen Brennstoffen gedeckt wird, ist es daher besonders wichtig die vorhandenen Ressourcen effizient zu nutzen und gleichzeitig die im Vergleich zur Erdgasgewinnung geringe Effizienz der herkömmlichen Fördermethoden zu verbessern. Hierzu wurden erstmals in den 70er Jahren in Verbindung mit der vorherrschenden Ölkrise Methoden vorgeschlagen, die zum heutigen Zeitpunkt als *enhanced-oil-recovery* (kurz: EOR) bekannt sind. Diese beinhalten beispielsweise das Injizieren von mischbaren Gasen [27, 28], den Einsatz von Polymerlösungen [29] oder grenzflächenaktiver Substanzen [30]. Diese Methoden sind im Allgemeinen sehr kostenintensiv und im Zusammenhang mit den fallenden Ölpreisen Ende der 80er Jahre bestand ein vermindertes Interesse an einer Weiterentwicklung der EOR-Methoden. Stattdessen wurden im Zuge der rasant ansteigenden technologischen Möglichkeiten komplexere geologische Modelle aufgestellt [31, 32, 33] und Verfahren für eine bessere Charakterisierung von Ölreservoirs [34, 35] entwickelt. Diese werden als *improved-oil-recovery*-Technologien (kurz: IOR-Technologien) bezeichnet und ermöglichen es, in Verbindung mit EOR-Methoden in Ausnahmefällen eine maximale Effizienz von (50 – 70) % [36, 37] zu erreichen.

Die grundlegenden Verdrängungsmechanismen mehrerer fluider Phasen auf der Porenskala sind trotz massiver Anstrengungen in der Vergangenheit [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44] und einer Vielzahl weiterer Studien [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51] noch nicht verstanden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte darin

liegen, dass eine Vielzahl der Studien hauptsächlich von der Ölindustrie vorangetrieben wurde und aufgrund der hohen Komplexität der untersuchten realen Proben die grundlegenden Verdrängungsmechanismen nicht eindeutig identifiziert werden können. Hierzu zählt einerseits, dass der Porenraum in Ölreservoirs im Allgemeinen sehr heterogene Benetzungseigenschaften aufweist, und andererseits, dass zu Beginn der herkömmlichen Fördermethoden typischerweise nicht reproduzierbare heterogene Startbedingungen vorliegen. Auf diese hohe Komplexität der untersuchten realen Proben wird im Nachfolgenden näher eingegangen.

Der Ursprung der heterogenen Benetzungseigenschaften liegt in der chemischen Zusammensetzung des Porenraums [52, 53, 54] und darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass sich die Benetzungseigenschaften des Porenraums während der Förderung beispielsweise durch den Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen [30] zusätzlich ändern können. In der Ölindustrie wurde der Einfluss der Benetzungseigenschaften von Oberflächen lange Zeit weitgehend ignoriert und lediglich zwischen einem öl- beziehungsweise wasser-benetzenden porösen Medium unterschieden. Mangels einer unzureichenden Charakterisierung der Proben wurden unterschiedliche und sogar teils widersprüchliche Ergebnisse zum Einfluss der Benetzungseigenschaften gefunden [55]. Der große Einfluss der Benetzungseigenschaften wurde Ende der 80er Jahre bereits von mehreren Autoren [19, 20, 21, 56, 57] erkannt, und zum heutigen Zeitpunkt kann es als allgemein bekannt angesehen werden, dass die Kapillarität einen wichtigen Kontrollparameter für Mehrphasenströmungen in porösen Medien darstellt [58, 59, 60]. Der Einfluss heterogener Benetzungseigenschaften auf das Frontverhalten der wässrigen Phase in einem druckgetriebenen System wurde von Murison et al. [61] in einer kürzlich veröffentlichten Studie untersucht. Um die Größe und räumliche Verteilung von Oberflächen unterschiedlicher Benetzbarkeit sowohl in einzelnen Poren als auch ganzer Clusterregionen zu charakterisieren, haben Murison et al. [61] eine Korrelationslänge eingeführt und gezeigt, dass das

Frontverhalten oberhalb einer kritischen Korrelationslänge maßgeblich beeinflusst wird. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse von Murison et al. [61], dass in Systemen aus nicht-benetzenden und benetzenden monodispersen Kugeln in verschiedenen Mischungsverhältnissen [62, 63, 64] die Annahme einer effektiven Benetzbarkeit und somit eines durchschnittlichen Kontaktwinkels, der sich aus dem Mischungsverhältnis ergibt, nur unter bestimmten Bedingungen gerechtfertigt ist.

Es ist bekannt, dass in Ölreservoirien perkolierte (Öl) und nicht-perkolierte (Wasser) Fluidanteile vorhanden sind und diese das Fließverhalten der fluiden Phasen in porösen Medien beeinflussen können [65]. Diese nicht reproduzierbaren heterogenen Startbedingungen werden typischerweise in sogenannten *drainage*- und *imbibition*-Experimenten [55, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72] untersucht. Die Ausgangssituation ist in der Regel die folgende: typischerweise wird das poröse Medium zuerst mit der benetzenden wässrigen Phase vollständig befüllt (im Englischen als *first imbibition* bezeichnet) und danach wird mit dem Injizieren der nicht-benetzenden öligen Phase begonnen (*first drainage*), solange, bis keine Veränderungen in der Sättigung mehr beobachtet werden können, gefolgt von einer zweiten Injektion der wässrigen Phase (*second imbibition*). Zhao et al. [73] konnten zeigen, dass die anfängliche Wassersättigung nach der ersten Injektion der öligen Phase einen maßgeblichen, aber nicht systematischen Einfluss auf die zurückbleibende Ölsättigung nach der zweiten Injektion der wässrigen Phase hat.

Um die grundlegenden Verdrängungsmechanismen mehrerer fluider Phasen auf der Porenskala untersuchen zu können, benötigt man ein bildgebendes Verfahren, das es ermöglicht, die fluiden Phasen sowie das poröse Medium selbst mit einer sowohl ausreichenden lateralen Auflösung als auch der benötigten Zeitauflösung sichtbar zu machen. Zu diesem Zweck stehen vier verschiedene Messtechniken zur Verfügung: optische Mikroskopie, Neutronen-, Magnetresonanz- (MRT) und Röntgentomographie, auf de-

ren Vor- und Nachteile in [Abschnitt 3.2](#) näher eingegangen wird. Bis heute wurden lediglich einige wenige dreidimensionale Studien mittels Röntgentomographie durchgeführt. Die bisherigen Studien sind jedoch entweder quasi-statisch [74, 75, 76, 77, 78], so dass die Flüssig-flüssig-Grenzflächen und Kapillardrücke ausschließlich im Gleichgewichtszustand gemessen werden, oder wurden entweder mit einer nicht ausreichenden räumlichen Auflösung [79] oder einer unzureichenden zeitlichen Auflösung [80] durchgeführt, um die Verdrängungsmechanismen auf der Porenskala zu quantifizieren. Die grundlegenden Mechanismen der Verdrängungsprozesse zwischen mehreren fluiden Phasen auf der Porenebene sind in drei Dimensionen für homogene Startbedingungen (das Medium ist mit einer fluiden Phase zum Start des Experiments gefüllt) und kontrollierte Benetzungseigenschaften bislang unzureichend untersucht worden. Daher werden in der vorliegenden Arbeit die Verdrängungsmechanismen auf der Porenskala und das gleichzeitige Strömen zweier fluiden Phasen in porösen Medien unter homogenen Startbedingungen und wohldefinierten Benetzungseigenschaften mittels Röntgentomographie in Echtzeit untersucht.

PHYSIKALISCHER HINTERGRUND

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen, die für das Verständnis und die Diskussion über das Strömen einzelner und mehrerer fluiden Phasen in porösen Medien auf der Porenskala benötigt werden, besprochen. Im Vorfeld werden die hier verwendeten Begriffe ([Abschnitt 2.1](#)) erklärt, um im Folgenden auf einige grundlegende physikalische Effekte zwischen mehreren nicht mischbaren fluiden Phasen und einer festen Oberfläche in [Abschnitt 2.2](#) einzugehen. In den zwei letzten Abschnitten wird zuerst die Strömungsmechanik in porösen Medien mit Hilfe von Kontinuumsmodellen ([Abschnitt 2.3](#)) betrachtet, um in [Abschnitt 2.4](#) die auf der Porenskala ablaufenden Verdrängungsprozesse ausführlich zu diskutieren.

2.1 DEFINITIONEN

Da nur eingeschränkt auf Standardliteratur verwiesen werden kann, wird eine Reihe von Definitionen und Terminologien, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, im Folgenden eingeführt.

2.1.1 *Phase*

In der Thermodynamik und Materialwissenschaft wird ein räumlicher Bereich, in dem die bestimmenden physikalischen Parameter (Ordnungspara-

meter) und die chemische Zusammensetzung der Materie homogen sind, als Phase bezeichnet. Zu den physikalischen Eigenschaften von Materialien gehören insbesondere Dichte, Druck, Temperatur und das chemische Potential. Die verschiedenen Aggregatzustände einer Flüssigkeit wie Wasser sind damit genauso unterschiedliche Phasen wie nicht mischbare Flüssigkeiten zum Beispiel Öl und Wasser. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit über Mehrphasenströmungen in porösen Medien werden alle beteiligten Fluide sowie das poröse Medium an sich als Phasen bezeichnet.

2.1.2 Packungsdichte und Porösität

Ein granulares oder poröses Medium ist in erster Linie ein Zwei-Phasen-Stoffsystem bestehend aus einer Feststoffphase und einer Nicht-Feststoffphase. Die Feststoffphase besteht typischerweise aus vielen kleinen Partikeln, die den Grundbestandteil eines porösen Mediums darstellen. Diese Partikel können kleine unregelmäßig geformte Körner, deren Form und Größe nicht wohldefiniert sind, oder regelmäßig geformte Kugeln sein, die in dieser Arbeit als Modellsystem für ein granulares Medium dienen. Die verwendeten Kugeln sind hierbei nicht monodispers, sondern liegen in einer leicht polydispersen Mischung vor, deren Durchmesser im Mittel um 10 % variiert. Diese Variation ist sehr wichtig, um eine kristalline Anordnung der Kugeln zu vermeiden. Die geometrische Anordnung der Kugeln definiert einen der entscheidenden Parameter zur Charakterisierung eines porösen Mediums: die Packungsdichte \mathcal{P} bzw. die Porösität Φ . Erstere ist gegeben durch:

$$\mathcal{P} = \frac{V_{FP}}{V_{FP} + V_{NFP}} = \frac{V_{FP}}{V_M}. \quad (2.1)$$

Die Packungsdichte ergibt sich aus dem Quotienten aus dem Volumen der Feststoffphase V_{FP} und der Summe der Volumina der Feststoffphase und der

Nicht-Feststoffphase V_{NFP} . Das gesamte Messvolumen der Probenzelle wird mit V_M bezeichnet. Als Messvolumen wird das minimale Volumen bezeichnet, auf dem die Größen wie Sättigung (vgl. [Abschnitt 2.1.4](#)), Packungsdichte und Porösität sinnvoll definiert werden können. Die Porösität berechnet sich analog und ist gegeben durch:

$$\Phi = \frac{V_{NFP}}{V_M} = 1 - \mathcal{P}. \quad (2.2)$$

Das Volumen der Nicht-Feststoffphase wird in der Literatur unter anderem auch als Porenraum und das Messvolumen als repräsentatives Elementarvolumen bezeichnet.

2.1.3 Porenraum

Eine dreidimensionale Darstellung des Porenraums ist in [Abbildung 1](#) dargestellt. Die Beschaffenheit des Porenraums, die man als Permeabilität (Durch-

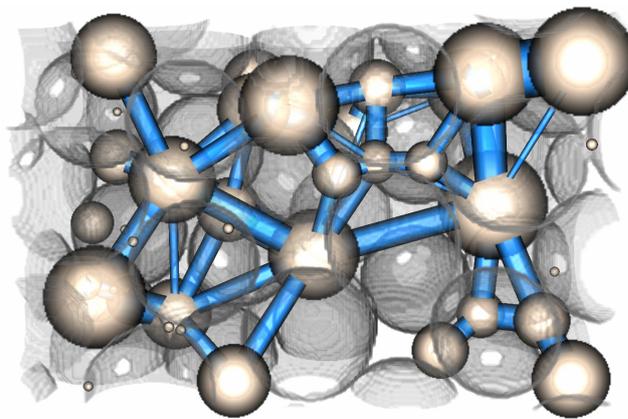


ABBILDUNG 1: Charakterisierung des Porenraums durch Fließkanäle und Poren. Alle dreidimensionalen Visualisierungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit der frei erhältlichen Software *Drishti* [81] erstellt.

lässigkeit) bezeichnet, ist entscheidend für die in [Kapitel 4](#) untersuchten Verdrängungsprozesse. Insbesondere die spezielle geometrische Struktur, wie die Querschnittfläche und -form der einzelnen Fließkanäle, deren räumlicher

Verlauf, ihre gegenseitige Verbindung durch Poren und die Benetzungseigenschaften bestimmen das Fließverhalten. In [Abbildung 1](#) sind die Fließkanäle als blaue Zylinder und die Poren als beigefarbige Kugeln mit schwarzem Rand in einer Kugelschüttung (halb-transparent in Grau) schematisch dargestellt.

2.1.4 Sättigung

Die Sättigung einer fluiden Phase α gibt das Verhältnis des Volumens V_α der flüssigen Phase α am Porenraum V_{NFP} des porösen Mediums an und ist gegeben durch:

$$S_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_{NFP}}. \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet V_α den Volumenanteil der Phase α am Messvolumen. Somit gilt außerdem

$$\sum_{\alpha \in \{Fluide\}} S_\alpha = 1, \quad (2.4)$$

für inkompressible Fluide. Die Strömung einer bzw. mehrerer fluiden Phasen wird in [Abschnitt 2.3](#) näher untersucht.

2.2 BENETZUNG UND KAPILLAREFFEKTE

Treffen an einer Oberfläche zwei nicht mischbare fluide Phasen aufeinander, ist der Druck im Inneren und außerhalb der fluiden Phase verschieden. Im Inneren der fluiden Phasen können sich die Moleküle der Fluide frei bewegen und erfahren keine resultierende Kraft, da sich die Summe aller Kräfte

von den Nachbarmolekülen zu Null addiert. Ein Molekül an der Grenzfläche ist von weniger Nachbarmolekülen umgeben und erfährt folgerichtig eine nach innen gerichtete resultierende Kraft. Young führte zur Beschreibung der Prozesse an der Grenzfläche den Begriff der Oberflächenspannung γ als das Verhältnis aus verrichteter Arbeit und der daraus resultierenden Oberflächenvergrößerung ein [82]. Laplace korrelierte die Druckdifferenz an der Grenzfläche zweier fluider Phasen mit der Oberflächenspannung. Die Druckdifferenz innerhalb und außerhalb gekrümmter fluider Oberflächen bezeichnet man als den Laplace- bzw. Kapillardruck p_c :

$$\Delta p = p_{innen} - p_{außen} := p_c = 2\gamma H = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (2.5)$$

mit der mittleren Krümmung H , die aus den beiden Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 berechnet werden kann.

2.2.1 Benetzung planarer Oberflächen

Von besonderer Bedeutung, um die Benetzungseigenschaften einer planaren idealen Oberfläche und das Verhalten von Flüssigkeitsfronten in porösen Medien zu charakterisieren, ist der Kontaktwinkel θ , der sich an der Grenzfläche der fluider Phasen mit der Oberfläche ausbildet, vgl. [Abbildung 2 a](#)). Dieser Winkel beschreibt prinzipiell ein mechanisches Gleichgewicht zwischen den fluider Phasen und der Oberfläche. Von einem thermodynamischen Standpunkt aus gesehen korrespondiert dieser Winkel zu einem globalen Energieminimum der beteiligten Oberflächenspannungen γ_{ij} . Die Indices i und j geben die beteiligten Phasen an: S:Solid (Fest) und F_1, F_2 für die zwei fluider Phasen. Die Tropfenform wird von der freien Energie der Feststoffoberfläche abhängig sein und die Tropfenbildung von den freien Energien der fluider Phasen. Vergrößert man nun das Tropfenvolumen, hat dies fol-

genden Einfluss auf die freien Energien und somit die Grenzflächenspannungen der beteiligten Oberflächen: eine Zunahme der freien Energien an den Grenzflächen Feststoff S / fluide Phase F_2 sowie fluide Phase F_1 / fluide Phase F_2 und eine Abnahme der freien Energie an der Grenzfläche Feststoff S / fluide Phase F_2 . Aus dieser Überlegung ergibt sich der Zusammenhang

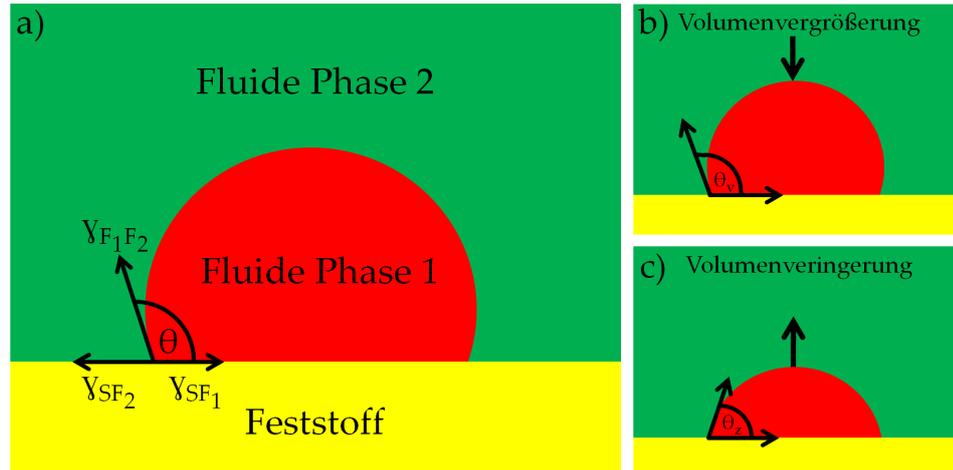


ABBILDUNG 2: a) Kontaktwinkel nach Young-Laplace. b) Voranschreitender Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer planaren Oberfläche. c) der zurückschreitende Kontaktwinkel.

zwischen den Oberflächenspannungen und dem Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht, der durch die Young-Laplace Gleichung [83] beschrieben wird:

$$\gamma_{SF_2} - \gamma_{SF_1} = \gamma_{F_1F_2} \cos(\theta). \quad (2.6)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.6 lässt sich das Verhalten fluider Phasen auf Oberflächen klassifizieren. Für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ spricht man von vollständiger Benetzung und für den Fall $\theta = 180^\circ$ von vollständiger Entnetzung. Im zweiten Fall ist die fluide Phase dazu bestrebt, möglichst keine Kontaktfläche mit der festen Oberfläche auszubilden, und nimmt eine Kugelform an. Ein auf eine saubere Glasoberfläche aufgebracht Wassertröpfen wird diese vollständig benetzen und man spricht für ein Wasser-Luft-System von einer idealen hydrophilen Oberfläche. Auf einer idealen hydrophoben

Oberfläche wird ein Wassertropfen vollständig entnetzen und von dieser, wie ein Tropfen auf einem Lotusblatt, abperlen. Im alltäglichen Leben beobachtet man hingegen, wenn es regnet, dass sich auf der Frontscheibe eines Autos oder den Fenstern im Büro kleine Wassertropfen ausbilden. Hierbei haben durch Umwelteinflüsse hervorgerufene Verunreinigungen die Benetzungseigenschaften der Glasoberflächen geändert. Die Beschichtung einer hydrophilen Glasoberfläche mit einer Monolage Oktadecyltrichlorosilan (OTS) verändert diese in eine hydrophobe Oberfläche. Nach den bisherigen Überlegungen ist es offensichtlich, dass die Benetzungseigenschaften einer Oberfläche sowohl von den chemischen Eigenschaften als auch von der Beschaffenheit der Oberfläche selbst und den verwendeten fluiden Phasen abhängig sind.

Die bisherige Diskussion über das Benetzungsverhalten idealer Oberflächen soll nun auf reale Oberflächen erweitert werden. Misst man den Kontaktwinkel auf einer planaren realen Oberfläche, so ergeben sich, bevor und nachdem Flüssigkeitsvolumen entnommen wurde, unterschiedliche Kontaktwinkel. Der Kontaktwinkel, der unter Zugabe eines wohldefinierten Flüssigkeitsvolumen an der Grenze zu einer Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie gemessen wird, wird als der voranschreitende Kontaktwinkel θ_V bezeichnet, vgl. [Abbildung 2 b](#)). Dieser ist naturgemäß für reale Oberflächen signifikant größer als der Kontaktwinkel, den man durch Verringerung des Flüssigkeitsvolumens und gerade vor der Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie misst. Letzteren bezeichnet man als den zurückschreitenden Kontaktwinkel θ_z , vgl. [Abbildung 2 c](#)). Die Differenz aus $\theta_V - \theta_z$ ist als Kontaktwinkelhysterese bekannt. Die Gründe für das Auftreten einer Hysterese des Kontaktwinkels sind vielfältig [84]. Im Folgenden werden zwei bedeutende Ursachen diskutiert:

- Eine reale planare Oberfläche erscheint makroskopisch gesehen als glatt. Im submikroskopischen Bereich hingegen weist diese eine raue Oberflächenstruktur auf, durch die die Bewegung der Dreiphasen-

kontaktlinie beeinflusst wird. Theoretische Modelle, die den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel beschreiben, sind das Wenzel-Modell [85] und das Cassie-Baxter-Modell [86].

- Reale Oberflächen sind streng genommen chemisch nicht vollkommen homogen. Befinden sich auf einer Oberfläche unterschiedliche chemische Substanzen oder Verunreinigungen, ändern sich lokal die beteiligten Oberflächenspannungen und somit der Kontaktwinkel. Unter der Zugabe bzw. Reduktion von Flüssigkeitsvolumen wird der Tropfen unterschiedlich heterogene Bereiche sehen. Breitet sich der Tropfen aus, wird die Dreiphasenkontaktlinie an den hydrophoben Bereichen festgehalten, bei kleiner werdendem Tropfen wird die Kontaktlinie von hydrophilen Regionen festgehalten.

2.2.2 Benetzung gekrümmter Oberflächen

Um die Benetzungseigenschaften einer planaren homogenen Oberfläche zu charakterisieren, hat sich das Konzept des Kontaktwinkels als sehr hilfreich erwiesen. Diese Beschreibung funktioniert analog auf gekrümmten Oberflächen, allerdings ist die Bestimmung des Kontaktwinkels deutlich anspruchsvoller und stellt eine Herausforderung dar. Eine Möglichkeit besteht darin, einen winzigen Tropfen auf der Kugeloberfläche zu platzieren [87] und eine geometrische Korrektur für die gekrümmte Oberfläche anzuwenden. Im Allgemeinen ist es jedoch erforderlich, dass der Tropfen eine Größenordnung kleiner ist als der Krümmungsradius der zu untersuchenden Oberfläche. Aus experimenteller Sicht ist diese Methode somit nur für Kugeln im Millimeterbereich anwendbar. Für die in dieser Arbeit verwendeten Kugeln im Mikrometerbereich kann diese Methode daher nicht durchgeführt werden. Eine alternative Technik besteht darin, eine Kugel auf der Grenzfläche

zweier fluider Phasen zu positionieren und anhand der Position der Dreiphasenkontaktklinie den Kontaktwinkel zu bestimmen. Um eine Näherung für den voranschreitenden Kontaktwinkel zu erhalten, wird in der vorliegenden Arbeit letztere Methode verwendet (vgl. [Abschnitt 3.1.1](#)). Semprebou und Brinkmann arbeiten derzeit an einer Theorie aus dem Abrissabstand und der Deformation der Grenzfläche [88] den Kontaktwinkel zu bestimmen. In diesem Zusammenhang werden zurzeit Experimente am Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation (Göttingen) durchgeführt, in denen eine Mikrokugel aktiv durch die Grenzfläche zweier fluider Phasen bewegt wird und eine Bestimmung des voran- und zurückschreitenden Kontaktwinkels ermöglichen könnte. In der Literatur findet sich bislang keine Standardmethode, um den Kontaktwinkel auf einer einzelnen Mikrokugel zu bestimmen.

2.3 DIE NAVIER-STOKES-GLEICHUNG

Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt die Strömung einer zähen Flüssigkeit. Sie leitet sich aus der Newtonschen Bewegungsgleichung für Fluide und der Kontinuitätsgleichung ab und lautet für den Fall eines inkompressiblen Fluids:

$$\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + (\underline{v} \nabla) \underline{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \Delta \underline{v}, \quad (2.7)$$

hierbei ist \underline{v} das Geschwindigkeitsfeld, p der Druck, ρ die Dichte und η die dynamische Viskosität des Fluids. Die [Gleichung 2.7](#) beschreibt die Beschleunigung eines inkompressiblen viskosen Fluids aufgrund von Druckunterschieden, der inneren und äußeren viskosen Reibung und äußeren Kräfteeinflüssen im freien Raum. Das Gesetz von Hagen-Poiseuille, die bekannte Euler-Gleichung sowie die im nächsten Abschnitt vorgestellte Darcy-

Gleichung können aus der Navier-Stokes-Gleichung abgeleitet werden. Die Navier-Stokes-Gleichung ist für laminare und turbulente Strömungen gültig. Aus der Navier-Stokes-Gleichung lassen sich einige wichtige charakteristische hydrodynamische Kennzahlen ableiten:

Die Kapillarzahl Ca gibt das Verhältnis von Viskositätskräften zu Kapillarkräften an den Phasengrenzen von Flüssigkeiten oder Gasen an und ist gegeben durch:

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma}, \quad (2.8)$$

hierbei bezeichnet v eine charakteristische Geschwindigkeit und γ die Oberflächenspannung. Letztere wurde in [Abschnitt 2.2](#) ausführlich besprochen. Für Kapillarzahlen $Ca < 10^{-5}$ besagt eine empirisch gefundene Näherung, dass Strömungen in porösen Medien kapillar-dominiert sein werden [89] und für größere Kapillarzahlen der Einfluss von viskosen Kräften überwiegt.

Die Reynoldszahl Re ist gegeben durch:

$$Re = \frac{d\rho v}{\eta}, \quad (2.9)$$

mit der charakteristischen Länge d des Körpers. Die Reynoldszahl gibt das Verhältnis von Impulskonvektion zu Impulsdiffusion in einem System an. Sie dient darüber hinaus als Kennzahl, wann eine laminare Strömung in eine turbulente Strömung übergeht.

Die Kapillarlänge λ_c in [Gleichung 2.10](#) beschreibt die Längenskala einer Grenzfläche, die aus dem Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Gravitationskraft resultiert. In der Praxis bedeutet dies: ist die Länge einer Grenzfläche deutlich kleiner als die Kapillarlänge, können Gravitationseffekte vernachlässigt werden. Unter Standardbedingungen beträgt die Ka-

pillarlänge für ein Wasser-Luft-System ca. 2 mm und für die in [Kapitel 4](#) untersuchten Wasser-Öl-Systeme liegt diese im Bereich von $(4 - 5)\text{ mm}$.

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (2.10)$$

In der Literatur wird der Einfluss der Gravitation auf das Strömen mehrerer fluider Phasen in porösen Medien auch durch die Bondzahl [\[90, 91, 92\]](#)

$$Bo = ga^2\Delta\rho/\gamma, \quad (2.11)$$

die das Verhältnis von Volumenkräften zu Oberflächenkräften quantifiziert, charakterisiert. Hierbei bezeichnet a den mittleren Poren- oder Fließkanalradius des granularen Mediums. Für Bondzahlen $Bo \ll 1$ [\[93, 94\]](#) bzw. $Bo < 10^{-2}$ [\[95\]](#) kann der Einfluss der Gravitation vernachlässigt werden.

2.3.1 Darcy-Gleichung: Ein- und Zweiphasenströmung

Der französische Ingenieur Henry Darcy (1803 – 1858) untersuchte das Strömen von Wasser durch Sand [\[96\]](#). Die Interpretation seiner Experimente führte zu einer empirischen Fließgleichung für die Strömung einer fluider Phase in einem linearen Kanal, in der die Fließrate Q proportional zu der Querschnittsfläche A und dem Druckabfall Δp über die Länge L der Probenzelle ist [\[97\]](#). Die Proportionalitätskonstante wird als Permeabilität bezeichnet. Whitaker [\[98\]](#) wies diesen funktionalen Zusammenhang zwischen Druckgradienten und der Fließrate unter der Annahme, dass Inertialkräfte und Reibungseffekte für die fluide Phase vernachlässigt werden können, durch striktes Homogenisieren der Navier-Stokes-Gleichung nach. Das Gesetz von Darcy hat sich bis heute, im Rahmen seiner Gültigkeit, zur Beschreibung der Fließvorgänge in porösen Medien bewährt. In der Natur findet man hingegen häufig mehrere Fluide gemeinsam in einem porösen Medium vor. Ein

Verständnis des Fließverhaltens mehrerer nicht miteinander mischbarer Phasen ist daher für die Wissenschaft und Industrie (beispielsweise für die Gewinnung von Erdöl [24]) von großem Interesse. Die üblichen Fördermethoden beruhen darauf, dass das im Porenraum enthaltene Öl durch Wasser verdrängt wird. Das Vorhandensein einer zweiten Phase wird, in Abhängigkeit ihrer Verteilung im Porenraum, den Fluss der ersten Phase beeinflussen [65]. Die möglichen Arten der geometrischen Verteilung verschiedener Phasen im Porenraum werden aufgrund von Dichteunterschieden und der an den Grenzflächen auftretenden Kräfte verschieden sein. Es wird deshalb auch zu untersuchen sein, welche Morphologien energetisch bevorzugt werden (vgl. [Abschnitt 2.4](#)). Richards [99] und Muskat et al. [100] haben eine Erweiterung der Darcy-Gleichung auf heterogene Flüsse nicht miteinander mischbarer Phasen (Zweiphasenflüsse) vorgeschlagen und Whitaker [101] liefert hierzu eine sehr ausführliche theoretische Herleitung, auf die an dieser Stelle verwiesen wird. Der prinzipielle funktionale Zusammenhang bleibt hierbei analog zum Fall der Einphasenströmung erhalten, mit dem Unterschied, dass die Koeffizienten phasenspezifisch werden und angenommen wird, dass die Permeabilitäten nunmehr Funktionen der Sättigung der jeweiligen Phasen sind [97, 102].

2.4 MORPHOLOGIEN UND GRENZFLÄCHEN IN 3D-KUGELPACKUNGEN

Das Verhalten der in [Kapitel 4](#) untersuchten Flüssigkeitsfronten wird stark vom voranschreitenden Kontaktwinkel beeinflusst. Dies hängt insbesondere damit zusammen, dass der Druck, den man benötigt, um eine fluide Phase durch eine zweite nicht mischbare fluide Phase zu verdrängen, im Allgemeinen eine starke Abhängigkeit vom Kontaktwinkel zeigt. Dennoch erweist es sich im Rahmen der Kontinuumsmechanik als höchst anspruchsvolle Aufgabe eine Theorie abzuleiten, die diesen Eindringdruck als Funktion des Kon-

taktwinkels beschreibt. Bislang gibt es selbst für den einfachen Fall einer monodispersen Kugelschüttung keine allgemeingültige theoretische Studie. Die meisten Studien sind auf eine einzelne hexagonal gepackte Kugellage [103, 104] oder einzelne Poren und Fließkanäle unterschiedlicher Geometrien beschränkt [105]. Hilden und Trumble haben den Druck in Abhängigkeit des Kontaktwinkels für das Eindringen einer Flüssigkeitsfront in eine hexagonal gepackte Kugellage untersucht [103]. Für die in Kapitel 4 untersuchten Flüssigkeitsfronten in dreidimensionalen zufälligen Kugelschüttungen ist diese Studie hingegen von geringer Bedeutung. Dennoch lässt sich eine entscheidende Erkenntnis über die zurückbleibenden Flüssigkeitsmorphologien für die in Kapitel 4 untersuchten Wasser-Öl-Systeme in Abhängigkeit des voranschreitenden Kontaktwinkels der verdrängenden wässrigen Phase (vgl. Fluide Phase 1 in Abbildung 2 b)) aus der Studie von Hilden und Trumble [103] ableiten:

- $0 \leq \theta < 90$: das System ist *wasserbenetzend*. Die verdrängte ölige Phase bildet keine wohldefinierten zurückbleibenden Morphologien aus.
- $\theta = 90$: das System ist *neutralbenetzend*. Weder die verdrängte ölige Phase noch die verdrängende wässrige Phase bilden wohldefinierte zurückbleibende Morphologien aus.
- $90 < \theta \leq 180$: das System ist *ölbenezend*. Die verdrängte ölige Phase bildet wohldefinierte zurückbleibende Morphologien aus.

Im Folgenden wird zuerst in Abschnitt 2.4.1 auf die in einer Schüttung aus Glaskugeln gefundenen Gleichgewichtsmorphologien eingegangen und in Abschnitt 2.4.2 ein Bildungsprinzip für komplexere Flüssigkeitscluster abgeleitet. In Abschnitt 2.4.4 wird aus elementargeometrischen Überlegungen eine Näherung für den Eindringdruck als Funktion des Kontaktwinkels in einer tetraedrischen Anordnung von Kugeln hergeleitet [106].

2.4.1 Gleichgewichtsmorphologien

Die mechanischen Eigenschaften von feuchten Granulaten sind über einen großen Bereich [107, 108, 109] unabhängig vom hinzugegebenen Flüssigkeitsvolumen [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Scheel et al. [117] konnten mit Hilfe von Röntgentomographie zeigen, dass sich diese Unabhängigkeit auf die im Nachfolgenden diskutierten wohldefinierten Flüssigkeitsmorphologien in granularen Glaskugelschüttungen und deren Verbindung in offenen Strukturen zurückführen lässt. In [Abbildung 3](#) ist die Oberfläche der gefundenen Flüssigkeitsmorphologien über deren Volumen aufgetragen und es sind deutlich voneinander abgegrenzte Regionen zu erkennen. Die Tatsache, dass diese Regionen eine endliche Ausdehnung aufzeigen und auch Datenpunkte außerhalb dieser existieren, ist auf zwei der Glaskugelschüttung innewohnenden Inhomogenitäten zurückzuführen. Erstens haben Scheel et al. um kristalline Packungsgeometrien zu vermeiden, eine leicht polydisperse Mischung verwendet. Aufgrund der verwendeten zufällig angeordneten dichtesten Kugelpackung (Englisch: *random close packing* oder kurz *RCP*) liegt es zweitens in der Natur der Sache, dass nicht alle benachbarten Kugeln in direktem Kontakt zueinander stehen, sondern einen kleinen Abstand s voneinander haben können, vgl. [Abbildung 4](#). Die in der Tomographie gefundenen Morphologien (vgl. [Abbildung 3](#): eingebettete dreidimensionale Darstellungen ohne angedeutete Kugeln) unterscheiden sich somit geringfügig von den ebenfalls dargestellten idealen Morphologien zwischen Kugeln in direktem Kontakt. Diese idealen Morphologien wurden mit Hilfe der frei erhältlichen Software *Surface Evolver* [118] unter Minimierung der Freien Energie der Grenzfläche numerisch erstellt. Den einzelnen Regionen lassen sich somit, entsprechend dem Volumen des betrachteten Flüssigkeitsclusters, bestimmte Flüssigkeitsmorphologien zuordnen. Für sehr kleine Volumina ist in [Abbildung 3](#) eine sehr dichte Anhäufung von Datenpunkten deutlich zu er-

kennen. Diese Gruppe repräsentiert Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln

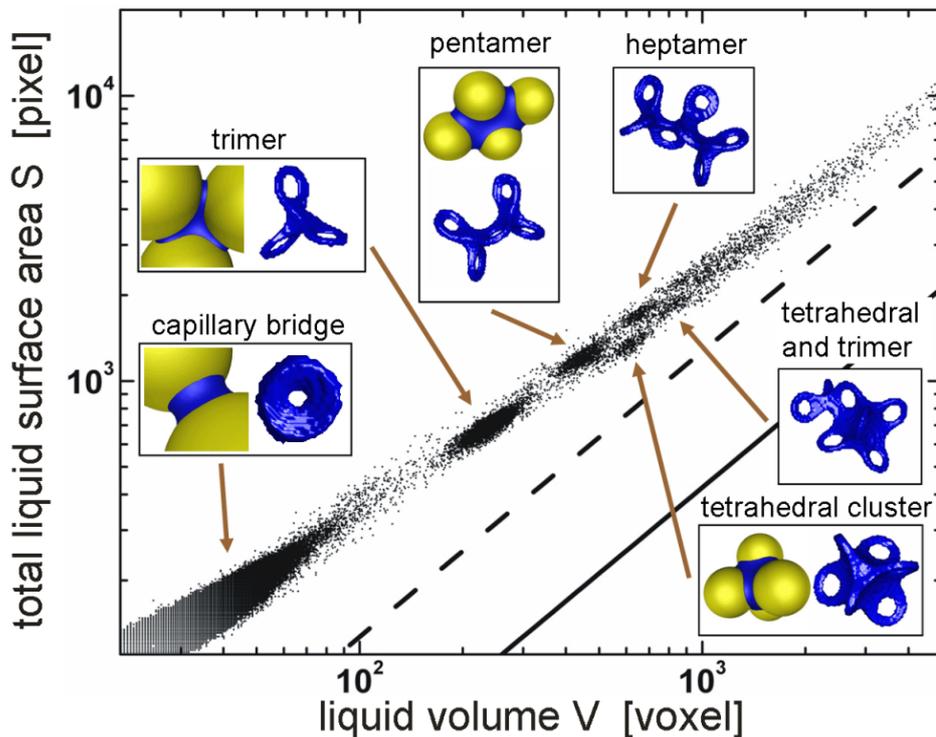


ABBILDUNG 3: Die Oberfläche einzelner Flüssigkeitsmorphologien dargestellt als Funktion des zugehörigen Flüssigkeitsvolumens in einer Schüttung aus Glas-kugeln mit einem Radius von $140\ \mu\text{m}$ und einem Flüssigkeitsgehalt (Wasser) von 3% (Quelle: [119]). Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Mario Scheel.)

in direktem Kontakt bzw. in einem kleinen Abstand s . Die Kapillarbrücken sind für den gewählten Flüssigkeitsgehalt die am häufigsten vorkommende Morphologie und haben das größte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis. Oberhalb der Kapillarbrücken erkennt man eine weitere große Ansammlung von Datenpunkten. Die zugehörigen Morphologien werden als Trimere bezeichnet und bilden sich zwischen drei Kugeln aus. Trimere haben naturgemäß ein kleineres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis als Kapillarbrücken. Das zusätzliche Flüssigkeitsvolumen das in der Mitte zwischen den drei Kugeln, die den Trimer bilden, aufgenommen werden kann, hat eine verhältnismäßig kleine Oberflächenvergrößerung, zur Folge. Für größere Volumina erkennt man weitere voneinander getrennte Regionen, die größeren Flüssigkeitsclustern entsprechen. An dieser Stelle ist besonders bemerkenswert,

dass die Flüssigkeitsmorphologien ein asymptotisches Verhalten entlang einer theoretischen Geraden zeigen. Für einen vollkommen kompakten Flüssigkeitscluster, in dem das gesamte Porenvolumen mit Flüssigkeit aufgefüllt ist, ergibt sich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für eine monodisperse Schüttung aus Kugeln mit Radius R zu [117]:

$$\frac{S}{V} = \frac{3\mathcal{P}}{R(1 - \mathcal{P})}. \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 beschreibt die in [Abbildung 3](#) durchgezogene Linie. Diese liegt deutlich unterhalb der experimentellen Daten. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten (ca. 40% des Porenraums) in den Experimenten von Scheel et al. gefundenen Flüssigkeitsclusters wird durch die gestrichelte Linie dargestellt. Diese gibt eine untere Grenze für die abgebildeten Daten an und liegt um einen Faktor drei oberhalb der theoretischen Geraden. Des Weiteren konnten Scheel et al. [117] in Untersuchungen zu feuchten fluidisierten Granulaten aus Glaskugeln einen Flüssigkeitstransport nachweisen. Die treibende Kraft in diesem Ausgleichsprozess ist der Laplace-Druck, der für die Bildung komplexer Flüssigkeitsmorphologien eine entscheidende Rolle spielt, wie im Folgenden diskutiert wird. Von besonderer Relevanz ist es an dieser Stelle nochmals, den großen Einfluss des Kontaktwinkels zu erwähnen. Experimentelle Untersuchungen an feuchten Granulaten aus Basaltkugeln, die einen deutlich größeren Kontaktwinkel gegen Luft ausbilden, haben gezeigt, dass sich weder wohldefinierte Flüssigkeitsmorphologien ausbilden noch ein Flüssigkeitstransport in fluidisierten Granulaten stattfindet [119].

2.4.2 Bildungsprinzip komplexer Flüssigkeitsmorphologien

In einer zufällig angeordneten dichtesten Kugelpackung beobachtet man sehr häufig eine tetraedrische Anordnung der Kugeln. Für drei Kugeln mit dem Radius R in direktem Kontakt bilden deren Massenmittelpunkte ein gleichschenkliges Dreieck mit drei gleichen Öffnungswinkeln von je 60° . Scheel et al. konnten im Rahmen einer statistischen Untersuchung der Öffnungswinkel zwischen benachbarten Kugeln in einer RCP-Kugelschüttung einen bevorzugten Winkel von 60° [117] nachweisen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann daher angenommen werden, dass die Kugeln in den in [Kapitel 4](#) vorgestellten Experimenten in einer tetraedrischen Struktur angeordnet sein werden. Diese Anordnung wird im Folgenden dazu dienen ein geometrisches Bildungsprinzip für komplexe Flüssigkeitsmorphologien abzuleiten. Der Laplacedruck einer Kapillarbrücke p_{cb} ist, unter der Annahme einer torusförmigen Gestalt der Fluidoberfläche, als Funktion des Kontaktwinkels θ und des Brückenwinkels β (vgl. [Abbildung 4](#)) gegeben durch [120, 121]:

$$p_{cb}(\beta, \theta) = -\frac{\gamma}{R} \left[\frac{\cos(\beta + \theta)}{1 - \cos(\beta)} - \frac{1}{\sin(\beta)} \right]. \quad (2.13)$$

Das Bildungsprinzip komplexer Flüssigkeitsmorphologien ist schematisch anhand der typischen tetraedrischen Anordnung von Kugeln in [Abbildung 4](#) dargestellt und wird im Folgenden diskutiert. In der Ausgangssituation sind drei Kugeln, die über drei Kapillarbrücken miteinander verbunden sind, dargestellt. Wird der Flüssigkeitsgehalt der drei einzelnen Kapillarbrücken geringfügig erhöht (vgl. Schritt 1 in [Abbildung 4](#)), vergrößert sich der Brückenwinkel β und somit die Kontaktfläche auf der Kugeloberfläche, die von den Kapillarbrücken bedeckt wird. Aufgrund des Austauschprozesses zwischen den einzelnen Flüssigkeitsclustern kann von einer gleichmäßigen Zunahme ausgegangen werden. Eine Vergrößerung des Brückenwinkels hat nach [Gleichung 2.13](#) einen betragsmäßig kleineren Laplacedruck zur Folge. Diese bei-

den Effekte heben sich gegenseitig auf und die gegenseitige Anziehung zwischen den Kugeln bleibt konstant [117]. Erst, wenn das Volumen der drei Kapillarbrücken soweit erhöht wurde, dass sich diese untereinander berühren (vgl. Schritt 2 in [Abbildung 4](#)), können die drei Kapillarbrücken zu einer komplexeren Flüssigkeitsmorphologie, einem Trimer, verschmelzen (vgl. Schritt 3 in [Abbildung 4](#)). Für eine tetraedrische Anordnung der Kugeln ergibt sich aus einer rein geometrischen Überlegung ein maximaler Brückenwinkel $\beta^* = \pi/6$ für eine Kapillarbrücke. Größere Brückenwinkel haben immer die Verschmelzung von drei Kapillarbrücken zu einem Trimer zur Folge. Darüber hinaus beobachtet man, dass sich in [Abbildung 3](#) lediglich Flüssig-

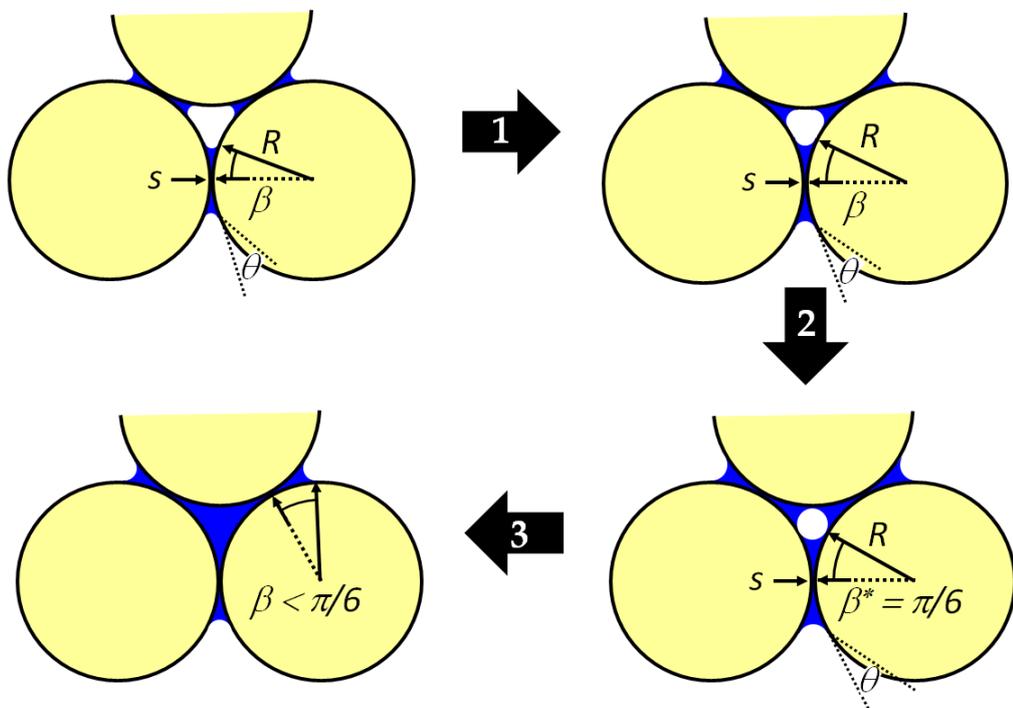


ABBILDUNG 4: Schematische Darstellung zur Bildung komplexer Flüssigkeitsmorphologien.

keitsmorphologien ausbilden, die eine ungerade Anzahl an Kapillarbrücken aufweisen. Die Annahme, dass sich komplexere Flüssigkeitsmorphologien auf eine ähnliche Art und Weise wie Trimere bilden, ist somit sicherlich gerechtfertigt.

2.4.3 Frontmorphologien und Verdrängungsmechanismen

Die Morphologie von Flüssigkeitsfronten in Abhängigkeit der Kapillarzahl und des Viskositätsverhältnisses M einer verdrängenden nicht-benetzenden fluiden Phase und einer verdrängten benetzenden Phase wurde von Lenormand et al. [122] theoretisch und experimentell in einem zweidimensionalen porösen Medium untersucht. In Abhängigkeit dieser Parameter ist die Frontform entweder von viskosen Effekten oder Kapillarkräften dominiert und die Morphologie der Flüssigkeitsfront ist geprägt durch viskose Finger, kapillare Finger oder eine stabile Frontform. Eine stabile Frontform bedeutet, dass keine Fingerausbildung beobachtet wird. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Morphologien sind in [Abbildung 5](#) dargestellt. In [Abbildung 5 a](#)) ist der Übergang von viskosen Fingern (linke Spalte) zu kapillaren Fingern (rechte Spalte) zu sehen. Die Daten entsprechen einem konstanten Viskositätsverhältnis in Abhängigkeit der Kapillarzahl, die an dieser Stelle mit C bezeichnet wird. Hierbei wird eine viskosere durch eine weniger viskose Phase verdrängt. Man erkennt deutlich, dass die viskosen Finger sich für große Fließgeschwindigkeiten so gut wie ausschließlich in Flussrichtung (hier von links nach rechts) ausbreiten, wohingegen für die zwei kleinsten Fließgeschwindigkeiten sich kapillare Finger auch entgegen dieser ausbreiten können, vgl. [Abbildung 5 a](#)) für $\log C = -10.7$ und $\log C = -9.7$. In [Abbildung 5 b](#)) ist zu sehen, wie für ein festes Viskositätsverhältnis eine viskosere eine weniger viskose Phase verdrängt und man kann in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit einen kontinuierlichen Übergang zwischen zwei wohldefinierten Morphologien beobachten. Für die zwei kleinsten Fließgeschwindigkeiten (vgl. [Abbildung 5 b](#)): $\log C = -6.9$ und $\log C = -5.9$) wird die Frontform von Kapillarkräften dominiert, wohingegen man für die zwei größten Fließgeschwindigkeiten ($\log C = -0.9$ und $\log C = -1.9$) eine stabile und kompakte Front beobachtet. Das instabile Verhalten, genauer die

Fingerausbildung in der Flüssigkeitsfront für kleine Fließgeschwindigkeiten, ist hierbei vergleichbar mit dem in [Abbildung 5 a\)](#) beobachteten Verhalten für $\log C = -9.7$ und $\log C = -10.9$. In [Abbildung 5 c\)](#) ist der Übergang

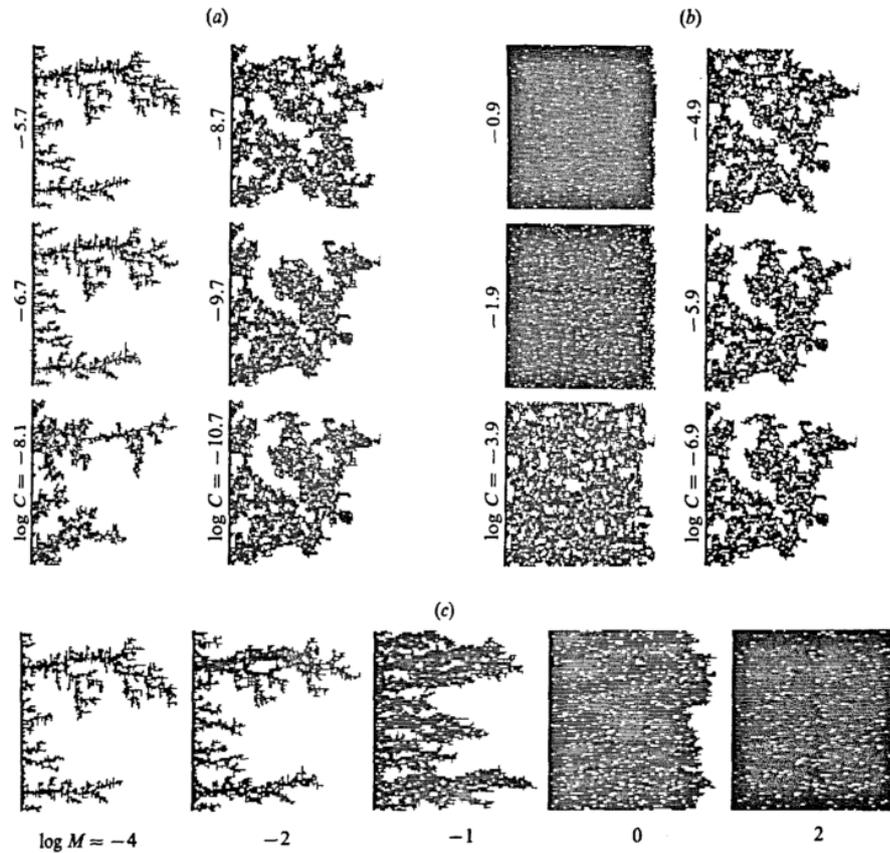


FIGURE 4. 100×100 simulations at various viscosity ratio and capillary numbers: (a) $\log M = -4.7$, from viscous fingering to capillary fingering; (b) $\log M = 1.9$, from stable displacement to capillary fingering; (c) $\log C = 0$, from viscous fingering to stable displacement.

ABBILDUNG 5: Numerische Simulationen für verschiedene Viskositätsverhältnisse M und Kapillarzahlen, die hier mit C bezeichnet werden, durchgeführt von Lenormand et al. [122]. a) Übergang von viskosen zu kapillaren Fingern für $\log M = -4.7$ (eine weniger viskose Phase verdrängt eine viskosere Phase). b) Übergang von einer stabilen und kompakten Front zu kapillaren Fingern für $\log M = 1.9$. c) Übergang von viskosen Fingern hin zu einer stabilen Front für $\log C = 0$. (Quelle: [122])

zwischen viskosen Fingern hin zu einer stabilen Flüssigkeitsfront in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses M für eine feste Kapillarzahl ($\log C = 0$) dargestellt. Die Ergebnisse für das größte bzw. kleinste Viskositätsverhältnis sind wiederum vergleichbar mit dem Verhalten der Flüssigkeitsfront für die größten Kapillarzahlen in [Abbildung 5 a\)](#) und [b\)](#). Die grundlegenden

Erkenntnisse von Lenormand et al. [122] wurden in der Literatur mehrfach in verschiedenen Geometrien verifiziert und können als gesichert betrachtet werden: die ablaufenden Verdrängungsprozesse sind stabil oder instabil, abhängig davon, welche der fluiden Phasen die größte Viskosität besitzt [123, 124, 125, 126]. Wenn die zu verdrängende Phase die größte Viskosität hat, ist der Prozess instabil [123, 124, 127, 128] und im umgekehrten Fall, wenn die verdrängende fluide Phase die höchste Viskosität besitzt, stabilisieren viskose Effekte die Verdrängungsprozesse [126, 129].

Das Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein zweidimensionales poröses Medium (Scheiben mit unterschiedlichen Radien) im kapillar-dominierten Regime wurde in zwei theoretischen Studien von Cieplak und Robbins [130, 131] untersucht. Die Verdrängungsprozesse wurden stufenweise modelliert, unter der Annahme, dass jede instabile Konfiguration einer Frontfläche automatisch in die nächstmögliche stabile Konfiguration übergeht. In ihren Simulationen haben Cieplak und Robbins drei grundsätzliche Instabilitäten bzw. Verdrängungsmechanismen gefunden, um eine Pore zu füllen, und diese als *Durchbruch* (Englisch: *burst*), *Überlappung* (Englisch: *overlay*) und *Berührung* (Englisch: *touch*) bezeichnet. Eine schematische Darstellung der drei Verdrängungsmechanismen ist in [Abbildung 6](#) abgebildet. Ein *Durchbruch* findet statt, wenn eine voranschreitende Flüssigkeitsfront soweit in die Pore vorgedrungen ist, dass ein weiteres Voranschreiten zu einer Verringerung des Laplacedrucks führen wird, vgl. [Abbildung 6 a](#)). Eine *Überlappung* findet statt, wenn zwei voranschreitende Flüssigkeitsfronten soweit in die Pore vorgedrungen sind, dass sich die Flüssigkeitsfronten oder ihre Kontaktlinien berühren und verschmelzen, vgl. [Abbildung 6 b](#)). Demzufolge ist der benötigte Laplacedruck für eine Überlappung kleiner als für einen Durchbruch. Eine *Berührung* findet statt, wenn eine voranschreitende Flüssigkeitsfront soweit in die Pore vorgedrungen ist und die Flüssigkeitsfront in Berührung mit dem porösen Medium kommt, bevor ein weiteres Voranschreiten zu einer Verringerung des Laplacedrucks führen würde, vgl. [Abbildung 6 c](#)). Somit ist der

benötigte Laplacedruck für eine Berührung ebenfalls kleiner als für einen Durchbruch. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich die Morphologie der Flüssigkeitsfront charakteristisch verändert, sobald die Verdrängungsprozesse von *Durchbrüchen* dominiert sind [131]. Ein Durchbruch findet typischer-

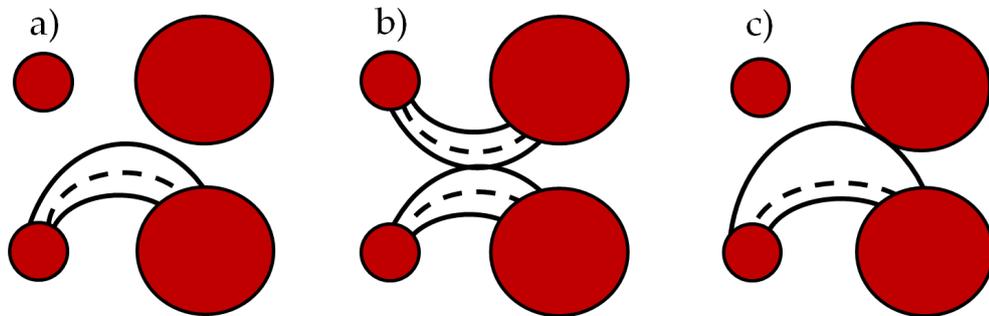


ABBILDUNG 6: Schematische Darstellung der grundsätzlichen Verdrängungsmechanismen nach Cieplak und Robbins [130] für a) einen *Durchbruch*, b) eine *Überlappung* und c) eine *Berührung*. Das zweidimensionale poröse Medium ist durch Scheiben (rot) mit unterschiedlichen Radien dargestellt. Stabile bzw. instabile Konfigurationen der Frontfläche sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien abgebildet.

weise nur oberhalb eines kritischen Kontaktwinkels θ_{krit} statt. Für Kontaktwinkel $\theta \leq \theta_{krit}$ kann man erwarten, dass sich eine glatte Frontoberfläche ausbilden wird. Für $\theta > \theta_{krit}$ wird die Flüssigkeitsfront eine sehr verzweigte Struktur aufweisen. Eine Abschätzung des kritischen Kontaktwinkels in drei Dimensionen wird im nachfolgenden [Abschnitt 2.4.4](#) hergeleitet.

Die Verdrängung einer benetzenden Phase durch eine nicht-benetzende fluide Phase in einem porösen Medium wird für den Fall, dass Gravitations- und viskose Kräfte vernachlässigbar sind, erfolgreich durch die sogenannte *Invasions-Perkolations-Theorie* beschrieben [132, 133, 134, 135]. Damit eine Flüssigkeitsfront in ein poröses Medium vordringen kann, muss der Druckunterschied zwischen der verdrängenden und verdrängten Phase größer sein als der Kapillardruck in der zu verdrängenden Phase. In der Invasions-Perkolations-Theorie wird angenommen, dass die Drücke in beiden Phasen gleichmäßig sind. Der Verdrängungsprozess wird somit bestimmt durch die Beschaffenheit des Porenraums, d. h. die Größe der Poren und Fließkanäle

des porösen Mediums. Folglich wird die Flüssigkeitsfront in Abhängigkeit des Kontaktwinkels durch den größten bzw. kleinsten Fließkanal in das poröse Medium vordringen. Einfacher gesagt wird die Flüssigkeitsfront, ähnlich wie der elektrische Strom, den Weg des geringsten Widerstands wählen. Das Vordringen von Flüssigkeitsfronten in ein poröses Medium unter kooperativen Befüllprozessen kann nicht durch die Invasions-Perkulations-Theorie beschrieben werden.

2.4.4 Flüssigkeitsfronten in einer tetraedrischen Anordnung von Kugeln

Um eine Näherung für den Eindringdruck als Funktion des Kontaktwinkels [106]¹ in einer zufälligen Kugelschüttung zu erhalten, wird im Folgenden das Vordringen einer Flüssigkeitsfront in eine tetraedrische Anordnung von Kugeln untersucht. Diese Anordnung kann, wie in [Abschnitt 2.4.2](#) diskutiert wurde, als die wahrscheinlichste geometrische Anordnung in einer RCP-Kugelschüttung aufgefasst werden. In [Abbildung 7](#) ist eine tetraedrische Anordnung von vier Kugeln schematisch als a) Draufsicht und b) Seitenansicht dargestellt. Die Flüssigkeitsfront soll in den nachfolgenden Betrachtungen von unten in die Kugelschüttung eindringen und deren geometrische Form analysiert werden. Unter der Annahme, dass die Flüssigkeitsfront einen Kontaktwinkel von $\theta = 90^\circ$ mit den Kugeln ausbildet, und einem Laplacedruck von Null steigt die Front bis zur Mitte der unteren Kugellage an. Die Form der Flüssigkeitsfront ist in diesem Fall eine planare Ebene, in [Abbildung 7](#) b) als punktierte Linie dargestellt, die senkrecht auf der Symmetrieachse (strichpunktierte Linie) des Tetraeders steht. Eine schrittweise Verkleinerung des Kontaktwinkels bewirkt ein weiteres Voranschreiten der Flüssigkeitsfront als planare Ebene, wenn hierbei der Laplacedruck konstant

¹ Interne Mitteilung von Prof. Dr. S. Herminghaus (MPI-DS Göttingen). Mit freundlicher Genehmigung des Authors.

bei Null gehalten wird, bis diese schließlich die obere Kugel genau in einem Punkt und einem Kontaktwinkel von $\theta = 180^\circ$ berühren wird. Fernab vom

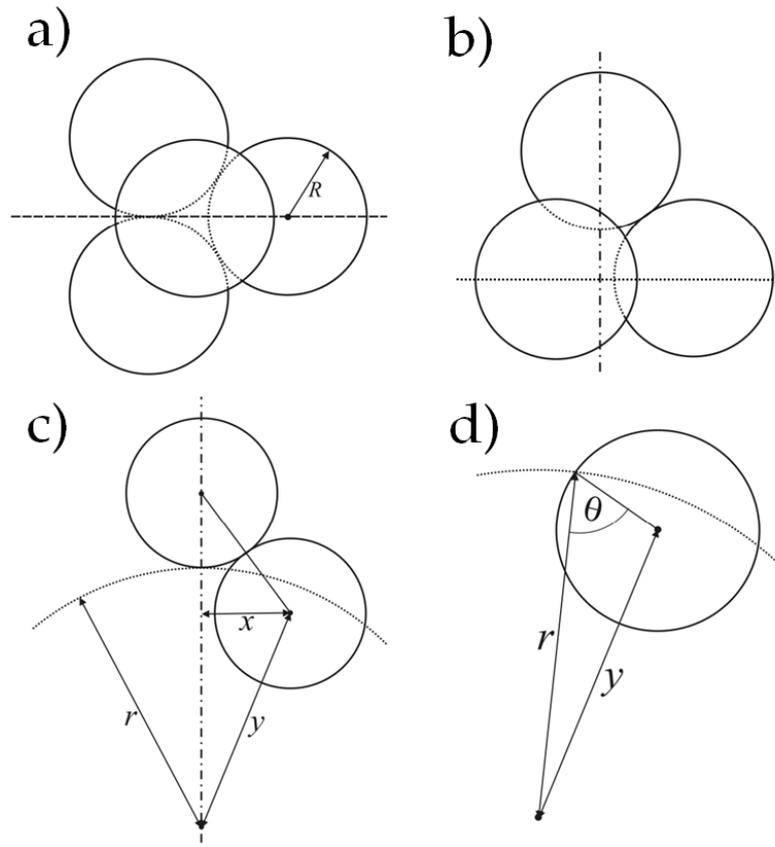


ABBILDUNG 7: Schematische Darstellung einer tetraedriscen Anordnung von Kugeln: a) Draufsicht b) Seitenansicht. c) Schnitt entlang der gestrichelten Linie in a). Die Symmetrieachse des Tetraeder ist als strichpunktierte Linie dargestellt. d) Hilfszeichnung zur Bestimmung der Hilfsvariablen y . (Quelle: [106])

Gleichgewicht dringt die Flüssigkeit instantan in die nächste tetraedrische Anordnung der Kugelschüttung vor und der beschriebene Prozess wiederholt sich von vorne. Die rein geometrische Bedingung, dass das Voranschreiten einer Flüssigkeitsfront durch deren Berührung mit der darüberliegenden Kugellage vorangetrieben wird, dient im Nachfolgenden als Voraussetzung für den allgemeineren Fall eines von Null verschiedenen Laplacedrucks im Gleichgewicht. Für einen Laplacedruck ungleich Null hat die Flüssigkeitsfront eine konstante mittlere Krümmung und bildet den Kontaktwinkel θ an den Kontaktstellen mit der unteren Kugellage aus. Die Form einer solchen Flüssigkeitsfront ist im einfachsten Fall eine Kugeloberfläche entlang

der Symmetrieachse des Tetraeders mit Radius r , für den Fall, dass diese die obere Kugel genau in einem Punkt berührt, vgl. [Abbildung 7 c](#)): punktierte Linie. Die beiden Schenkel des auf der Kugeloberfläche liegenden Aufpunkts in [Abbildung 7 d](#)) bilden jeweils einen Winkel von 90° mit den zugehörigen Kontaktflächen aus. Deshalb muss der eingeschlossene Winkel der Kontaktwinkel θ sein. Die Anwendung des Kosinussatzes liefert für die Hilfsvariable y in [Abbildung 7 d](#)) den Zusammenhang:

$$y^2 = r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta). \quad (2.14)$$

Aus [Abbildung 7 c](#)) kann direkt eine Bedingung für das Eindringen der Flüssigkeitsfront abgelesen werden:

$$r + R = \sqrt{4R^2 - x^2} + \sqrt{y^2 - x^2}. \quad (2.15)$$

In [Gleichung 2.15](#) muss der Abstand x vom Kugelmittelpunkt zur Symmetrieachse des Tetraeders noch durch den Kugelradius R ausgedrückt werden. Die Mittelpunkte der unteren Kugellage bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit der Seitenlänge $2R$, vgl. [Abbildung 7 a](#)). Der Schwerpunkt dieses Dreiecks liegt auf der Symmetrieachse des Tetraeders im Abstand x von den Kugelmittelpunkten und ist somit durch $x^2 = 4R^2/3$ gegeben. Das Einsetzen von [Gleichung 2.14](#) in [Gleichung 2.15](#) liefert nach wenigen elementaren Umformungen eine aus rein geometrischen Überlegungen abgeleitete Näherung für den Laplacedruck p_L als Funktion des Kontaktwinkels:

$$p_L(\theta) = p_0 \frac{\sqrt{8/3} - 1 - \cos(\theta)}{2(1 - \sqrt{2/3})}. \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnet $p_0 = 2\gamma/R$ den Laplacedruck einer Kugeloberfläche mit Radius R . Es ist anzumerken, dass in [Gleichung 2.16](#) der Einfluss von benachbarten tetraedrischen Kugelanordnungen nicht berücksichtigt wird. In einer realen Kugelschüttung werden die Kugeln nur in einigen wenigen

Fällen diese ideale Tetraederstruktur aufweisen und die Flüssigkeitsgrenzfläche wird sicherlich eine komplexere Form als die in dieser Näherung angenommene idealisierte Kugeloberfläche ausbilden, mit der Konsequenz, dass das Vordringen der Flüssigkeitsfront eher behindert wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass für eine breitere Flüssigkeitsfront immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, eine nahezu ideale Tetraeder-Konfiguration in einer RCP-Kugelschüttung zu finden, und die Front wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch diese propagieren. Gleichung 2.16 stellt somit keine allzu schlechte Näherung dar, um Regionen zu identifizieren, in die eine Flüssigkeitsfront vordringen wird, wenn deren Kontaktwinkel und Druck variiert werden. Darüber hinaus kann man eine weitere wichtige Erkenntnis für das Eindringen einer Flüssigkeitsfront in ein granulares Medium ohne äußere Krafteinwirkung (Englisch: *spontaneous imbibition*) aus Gleichung 2.16 ableiten. In Abbildung 8 ist der Laplacedruck in Einheiten des Laplacedrucks p_0 nach Gleichung 2.16 dargestellt. Man erkennt, dass die

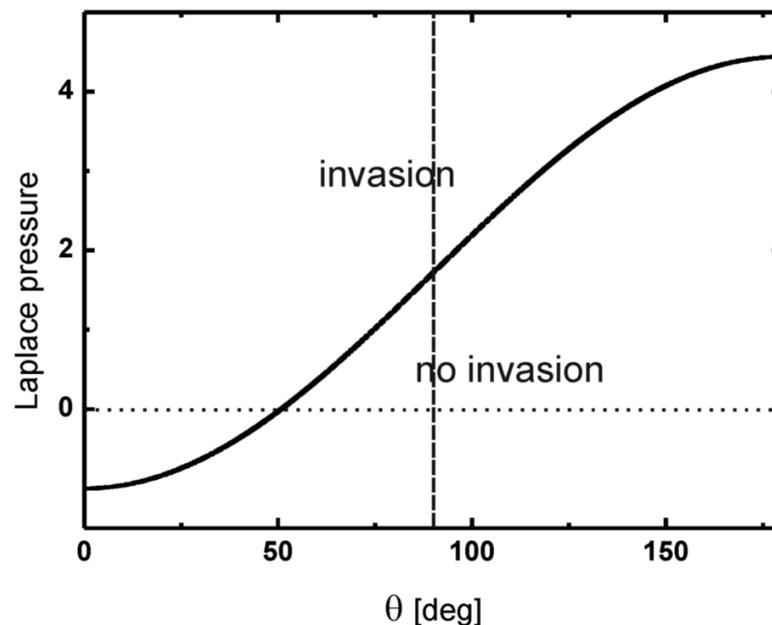


ABBILDUNG 8: Entdimensionalisierter Laplacedruck als Funktion des Kontaktwinkels nach Gleichung 2.16. (Quelle: [106])

Schwelle zwischen dem spontanen Vordringen und dem zu erzwingenden

Eindringen einer Flüssigkeitsfront in ein granulares Medium nicht bei einem Kontaktwinkel von 90° liegt, wie man naiv annehmen könnte, sondern einen deutlich kleineren Kontaktwinkel erfordert. Erst, wenn der Kontaktwinkel kleiner als 50° wird, kann ein spontanes Eindringen der Flüssigkeit in das granulare Medium erwartet werden. Interne experimentelle Abschätzungen² dieses Schwellwerts lieferten im Rahmen der Messgenauigkeit des Kontaktwinkels auf gekrümmten Oberflächen eine gute Übereinstimmung.

In [Abschnitt 2.4.3](#) wurde erwähnt, dass sich das Verdrängungsverhalten einer Flüssigkeitsfront charakteristisch ändert, sobald die Verdrängungsprozesse von Durchbrüchen dominiert sind. Hierbei wurde festgehalten, dass ein Durchbruch typischerweise nur oberhalb eines kritischen Kontaktwinkels θ_{krit} stattfinden kann. Um eine obere Abschätzung für den kritischen Kontaktwinkel θ_{krit} im dreidimensionalen Raum für ein Wasser-Öl-System herzuleiten, wird im Folgenden das Vordringen zweier fluider Grenzflächen in die tetraedrische Anordnung von vier Kugeln aus [Abbildung 7](#) betrachtet [106]. Ein Tetraeder besitzt vier Seitenflächen und somit vier mögliche Zugänge für die Flüssigkeitsfront zum Inneren der Pore. Eine schematische Darstellung für den Fall, dass die verdrängende wässrige Phase durch einen Zugang an einer Seitenfläche des Tetraeders zum Inneren der mit Öl gefüllten Pore vordringt, ist in [Abbildung 9 a\)](#) schematisch dargestellt. Diese Darstellung wurde aus Übersichtsgründen gewählt und kann analog auf das Vordringen zweier Flüssig-flüssig-Grenzflächen durch zwei Zugänge an benachbarten Seiten des Tetraeders erweitert werden, vgl. [Abbildung 9 b\)](#). In dieser sind die vier Kugeln, deren Mittelpunkte in den vier Ecken des Tetraeders liegen, nicht explizit dargestellt und die zwei benachbarten Seiten des Tetraeders durch punktierte Linien gekennzeichnet. Die Form der zwei Flüssig-flüssig-Grenzflächen kann im einfachsten Fall durch eine Kugeloberfläche mit Radius r angenähert werden. Der Abstand der beiden fluiden Kugelmittelpunkte wird mit D bezeichnet. Im Folgenden muss eine geometrische Be-

² Durchgeführt von Alen Kabdenov (DPG-Frühjahrstagung 2014 Posterpräsentation [136]).

dingung gefunden werden, wenn die zwei Flüssig-flüssig-Grenzflächen sich in der Pore berühren und eine Überlappung nach [130] stattfindet. Wenn der Laplacedruck sich verringert, bevor die beiden Flüssig-flüssig-Grenzflächen sich berühren und verschmelzen, wird ein Durchbruch stattfinden. Diese Be-

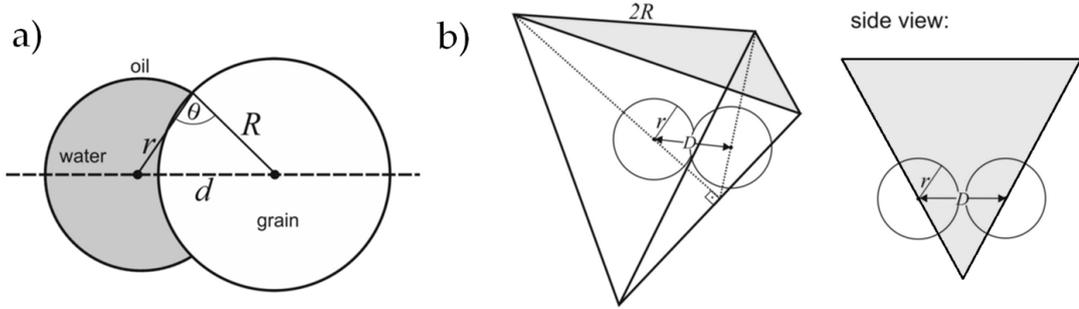


ABBILDUNG 9: a) Schematische Darstellung für das Vordringen einer Flüssigkeitsfront. b) Zwei voranschreitende Flüssig-flüssig-Grenzflächen mit Radius r und dem Abstand D der beiden Fluidkugelmittelpunkte in einer tetraedrischen Kugelanordnung. (Quelle: [106])

dingung wird abhängig sein vom Kontaktwinkel θ und dem Abstand d zwischen dem Mittelpunkt der fluiden Kugeloberfläche und der festen Kugel. Mit Hilfe des Kosinussatzes und wenigen elementaren Umformungen kann der Radius r der fluiden Kugeloberfläche als Funktion von θ und d beschrieben werden (vgl. [Abbildung 9 a\)](#)):

$$\frac{r}{R} = \cos(\theta) + \sqrt{\left(\frac{d}{R}\right)^2 - \sin^2(\theta)}. \quad (2.17)$$

[Gleichung 2.17](#) ist streng monoton in Bezug auf den Abstand d und somit nimmt r ein Minimum an, wenn d minimal wird. Dies ist der Fall, wenn der Mittelpunkt der fluiden Kugel im Schwerpunkt des gleichschenkligen Dreiecks mit der Seitenlänge $2R$ der unteren drei Kugeln der tetraedrischen Kugelanordnung liegt, vgl. auch [Abbildung 7 a\)](#). Somit ergibt sich ein minimaler Abstand $d_{min} = 2R/\sqrt{3}$ und liefert durch das Einsetzen in [Gleichung 2.17](#) einen Ausdruck für r_{min}

$$\frac{r_{min}}{R} = \cos(\theta) + \sqrt{\frac{1}{3} + \cos^2(\theta)}, \quad (2.18)$$

der eine Bedingung dafür darstellt, dass sich die zwei Flüssig-flüssig-Grenzflächen gerade noch nicht berühren. Der Übergang zwischen einem Durchbruch und dem Verschmelzen der beiden Grenzflächen findet statt, wenn diese sich gerade berühren. Aus [Abbildung 9 b\)](#) kann man mit Hilfe des Strahlensatzes direkt ablesen:

$$\frac{R/\sqrt{3}}{R\sqrt{3}} = \frac{D}{2R}, \quad (2.19)$$

und somit ergibt sich $D = 2R/3$. Die zwei fluiden Kugeloberflächen berühren sich, wenn $D = 2r$ ist bzw. $r = R/3$ gilt. Setzt man diese Bedingung in [Gleichung 2.18](#) für r_{min} ein, erhält man eine obere Abschätzung für $\theta = \theta_{krit}$

$$\cos(\theta) = -\frac{1}{3}, \quad (2.20)$$

oder $\theta_{krit} \approx 110^\circ$. Oberhalb dieses Kontaktwinkels wird das System ausschließlich von Durchbrüchen dominiert sein.

Um eine untere Abschätzung für den kritischen Kontaktwinkel θ_{krit^*} zu erhalten, für den ein Durchbruch frühestens erwartet werden kann, wird das Vordringen einer fluiden Grenzfläche von unten in die tetraedrische Kugelordnung betrachtet, vgl. [Abbildung 7 c\)](#). Hierzu wird der maximale Kontaktwinkel bestimmt, für den eine Berührung nach [\[130\]](#) mit der oberen Kugel möglich ist. Der Abstand H vom Mittelpunkt der oberen Kugel zu der Ebene, die von den Mittelpunkten der unteren drei Kugeln aufgespannt wird, ist gegeben durch

$$H = \sqrt{(2R)^2 + \left(\frac{2}{3}R\sqrt{3}\right)^2} = \sqrt{\frac{8}{3}}R. \quad (2.21)$$

Einsetzen von $r_{min} = H - R$ in [Gleichung 2.18](#) liefert:

$$\left[\left(\sqrt{\frac{8}{3}} - 1 \right) - \cos(\theta) \right]^2 = \frac{1}{3} + \cos^2(\theta), \quad (2.22)$$

und schließlich mit $\theta = \theta_{krit^*}$

$$\cos(\theta) = \frac{10 - 4\sqrt{6}}{2(2\sqrt{6} - 3)} \approx 0,0532. \quad (2.23)$$

Somit erhält man einen maximalen Kontaktwinkel von $\theta_{krit^*} \approx 90^\circ$, für den eine Berührung mit der oberen Kugel in der tetraedrischen Kugelordnung stattfinden kann. Zusammenfassend lässt sich das Verdrängungsverhalten der wässrigen Flüssigkeitsfront in Abhängigkeit des voranschreitenden Kontaktwinkels θ wie folgt klassifizieren:

- $\theta < \theta_{krit^*}$: Berührungen und Überlappungen dominieren das Verdrängungsverhalten der wässrigen Flüssigkeitsfront. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich eine glatte Frontfläche ausbilden wird [131].
- $\theta_{krit^*} < \theta < \theta_{krit}$: Überlappungen und Durchbrüche dominieren das Verdrängungsverhalten der wässrigen Flüssigkeitsfront.
- $\theta_{krit} < \theta$: Durchbrüche dominieren das Verdrängungsverhalten der wässrigen Flüssigkeitsfront. Es ist davon auszugehen, dass die Flüssigkeitsfront eine sehr verzweigte Struktur ausbilden wird [131].

METHODEN

Um das Strömen mehrerer nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten (Öl und Wasser) in einem porösen Medium für homogene Startbedingungen unter einem konstanten Volumenfluss in Echtzeit zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die röntgentomographischen Untersuchungen ein experimentelles Aufnahmeprotokoll und eine spezielle Probenzelle entwickelt. Diese sollen in den ersten zwei Abschnitten beschrieben werden. Im letzten Abschnitt werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Auswertetechniken vorgestellt.

3.1 VORBEREITEN DER EXPERIMENTE

Im Vorfeld der Tomographieexperimente ist es essentiell, sowohl die als Modellgranulat verwendeten Kugeln als auch die Probenzellen den jeweiligen Anforderungen der Experimente entsprechend auszuwählen. Hierbei wird neben einer Vorauswahl an Kugeln auch besonders bei der Präparation der Probenzellen ein spezielles Beschichtungsverfahren angewandt.

3.1.1 *Kugeln und Flüssigkeiten*

Für die in dieser Arbeit vorliegenden Experimente wurden Glas- und Basaltkugeln mit Durchmessern zwischen $(250 - 425) \mu\text{m}$ verwendet. Für diese

Kugelgrößen ist eine hinreichend gute Darstellung und Statistik in der Röntgentomographie möglich. Die Kugeln wurden von *Whitehouse Scientific Ltd* in Chester (UK) produziert. Die chemische Zusammensetzung laut Herstellerangaben von *Whitehouse Scientific Ltd* ist in [Tabelle 1](#) dargestellt. Die Kugeln liegen aufgrund von Toleranzen im Produktionsprozess stets in leicht polydispersen Mischungen vor.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O / K_2O
Glaskugeln	74 %	0.98 %	0.08 %	8.15 %	4.13 %	11.9 % / 0.28 %
Basaltkugeln	43 %	14 %	14 %	13 %	8.5 %	3.5 %

TABELLE 1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Glas- und Basaltkugeln laut Herstellerangaben von *Whitehouse Scientific Ltd*.

Bevor die Kugeln für die Zweiphasenflusseperimente verwendet werden können, muss in einem ersten physikalischen Selektionsprozess eine Vorauswahl der Kugeln stattfinden. Hierfür werden die Kugeln über ein Blatt vorsichtig durch leichtes Neigen abgerollt und in einem zweiten Behältnis aufgefangen. Zerbrochene oder deformierte Kugeln werden mit Hilfe dieser Technik aussortiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der prozentuale Anteil an defekten Kugeln hinreichend reduziert wurde. Die Kugeln werden im nachfolgenden chemischen Reinigungsprozess in ein Becherglas, gefüllt mit destilliertem Wasser (*Werner EASYpure®II*, Deutschland), gegeben und für fünf Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Im Anschluss werden die Kugeln in einem zweiten Reinigungsschritt analog mit Ethanol gereinigt. Dieser Vorgang wird drei- bis fünfmal wiederholt und bei jedem Iterationsschritt werden die verwendeten Flüssigkeiten entsorgt und durch neue ersetzt. Der chemische Reinigungsprozess wird mit dem Trocknen der Kugeln von ein bis zwei Stunden bei 150°C in einem Hochtemperaturofen beendet.

Die Zweiphasenflusseperimente wurden in allen nachfolgenden Experimenten mit durch Zinkiodid (ZnI_2 *Fischer Scientific*, Deutschland) angereichertem destilliertem Wasser (*Werner EASYpure®II*, Deutschland) als ver-

drängende Phase durchgeführt. Die wässrige Zinkiodid-Lösung wird im Folgenden als *wässrige Phase* oder gleichbedeutend als *Wasser* bezeichnet. Die Konzentration wurde so gewählt, dass ein ausreichender Röntgenabsorptionskontrast gewährleistet war und eine klare Trennung (Segmentierung vgl. [Abschnitt 3.3.1](#)) der drei im System vorhandenen Phasen Wasser, Kugeln und Öl vorgenommen werden kann. Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten sind in [Tabelle 2](#) aufgeführt. Ein Stoffgemisch aus

Flüssigkeiten	Dichte [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	Viskosität [$\text{mPa} \cdot \text{s}$]
Wasser	1080	1.19
Dodekan	761	1.383
AK 0.65	760	0.6
AK 10	930	9.3
AK 100	963	96
AK 1000	970	970

TABELLE 2: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten [[137](#), [138](#)].

Dodekan (*Sigma-Aldrich*, Deutschland) mit einem 8%-Volumenanteil Bromododekan (*Sigma-Aldrich*, Deutschland) wurde als die zu verdrängende ölige Phase gewählt. Dieses Stoffgemisch wird im Folgenden lediglich als *Dodekan, ölige Phase* oder gleichbedeutend lediglich als *Öl* bezeichnet. Der geringe Volumenanteil Bromododekan dient, ähnlich wie das Hinzufügen von ZnI_2 zur wässrigen Phase, zur Erhöhung des Röntgenabsorptionskontrastes und vereinfacht die in [Abschnitt 3.3.1](#) vorgestellten Auswertetechniken. Neben der klaren Trennung der drei Phasen im System aufgrund von unterschiedlichen Absorptionskontrasten wird darüber hinaus gewährleistet, dass Lufteinschlüsse sowie mögliche auftretende Strahlenschäden in den Flüssigkeiten detektiert werden können. Um Verunreinigungen zu entfernen und um eine zeitlich stabile Wasser-Öl-Grenzflächenspannung [[139](#)] zu erhalten, wurde die ölige Phase in einer mit Aluminiumoxid (Al_2O_3 , *Sigma-Aldrich*, Deutschland) gefüllten Filterzelle gefiltert. Die Filterzelle besteht aus zwei zylindrischen Polykarbonatröhren. Beide Röhren werden mit Hilfe eines grob-

maschigen Polykarbonatsiebs miteinander verschraubt. Hierbei dient der untere Teil der Zelle als Auffangbehälter. Der obere Teil des Siebs wird zusätzlich mit aschefreiem Filterpapier (Whatman # 40, GE Healthcare Europe GmbH, Deutschland) bedeckt, um zu vermeiden, dass Al_2O_3 in das Auffangbehälter gelangt. Der obere Teil der Zelle wird bis zur Hälfte mit Al_2O_3 und daraufhin mit Dodekan befüllt. Dieser Filtrvorgang wird dreimal wiederholt.

Zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften (vgl. [Tabelle 3](#)) der verdrängenden und verdrängten Phase auf einer gekrümmten Oberfläche wird der Kontaktwinkel bestimmt. Die einfachste Methode, den voranschreitenden Kontaktwinkel auf einer Kugeloberfläche zu messen, gestaltet sich wie folgt: Eine Präzisionsküvette aus optischem Glas (Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, Deutschland) wird zu gleichen Volumenanteilen mit den zu untersuchenden nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser und Öl) befüllt. Die dichte-

Flüssigkeitspaar	Kontaktwinkel (Glas / Basalt) [°]	Grenzflächenspannung [mN · m ⁻¹]
Dodekan - Wasser	125 ± 15 / 75 ± 15	47 ± 1
AK 0.65 - Wasser	90 ± 10 / -	40 ± 1
AK 10 - Wasser	140 ± 15 / -	42 ± 2
AK 100 - Wasser	135 ± 15 / -	42 ± 2
AK 1000 - Wasser	140 ± 15 / -	45 ± 1

TABELLE 3: Benetzungseigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten.

re wässrige Phase wird zuerst eingefüllt und anschließend die leichtere ölige Phase über diese geschichtet. Eine einzelne Kugel wird mit einer Pinzette in die ölige Phase gebracht und auf die Wasser-Öl-Grenzfläche fallen gelassen. Die Küvette wird von einer Seite beleuchtet, während von der anderen Seite der Kontaktwinkel im Durchlicht mit einem Objektiv bestimmt werden kann. Die Dreiphasenkontaktlinie wurde mit dem System OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) aufgenommen. Aus den erhaltenen Daten wurden die Kontaktwinkel mit Hilfe des proprietären Programms SCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) ausgewer-

tet und sind für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Flüssigkeiten in [Tabelle 3](#) aufgelistet. Die Wasser-Öl-Grenzflächenspannungen wurden mit der *Pendant-Drop-Methode* (Deutsch: *hängender Tropfen*) mittels des Systems OCA 20 und des Programms SCA 20 ermittelt (vgl. [Tabelle 3](#)).

3.1.2 Probencontainer und Befüllprozedur

Die Probenzelle besteht aus drei zusammensetzbaren zylinderförmigen Polykarbonat-Teilen, abgebildet in [Abbildung 10](#) oben. Die zylindrische Form wurde aufgrund der für die Tomographie essentiellen Rotationssymmetrie gewählt. Das Probenzellendesign ist vom Versuchsaufbau abhängig: der Durchmesser der Probenzelle ist bei Verwendung eines divergenten Röntgenstrahls einer Punktquelle einzig durch die Größe des Detektors beschränkt, während der Einsatz eines parallelen Röntgenstrahls (vgl. [Abschnitt 3.2](#)) es erfordert, dass das Probenzellendesign an die laterale Ausdehnung des Röntgenstrahls angepasst wird. Der Mittelteil hat einen Außendurchmesser von 10 mm , eine Länge von 60 mm und ist an beiden Enden offen. Der Innendurchmesser beträgt 8 mm . Die Innenseite des Mittelteils wird zusätzlich mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtet. Die PDMS-Beschichtung quillt in Kontakt mit der öligen Phase auf [140] und gewährleistet, dass größere Zwischenräume am Rand der Probenzelle geschlossen werden. Ober- und Unterteil der Probenzelle dienen als Deckel. Die drei Komponenten der Probenzelle sind auf Presspassung gefertigt. Diese gewährleistet, dass die injizierte wässrige Phase im laufenden Experiment nicht über Seitenwände entweicht und ausschließlich durch das Innere, die poröse Matrix der Probenzelle fließt. Für die nachfolgend beschriebene Befüllprozedur ist es essentiell, dass die Ränder der Probenzelle luftdicht nach außen abgeschlossen sind. Die einzelnen Komponenten, die für den Befüllvorgang benötigt wer-

den, sind in [Abbildung 10](#) unten abgebildet: ein Trichter, Probenhalter und ein Ständer.

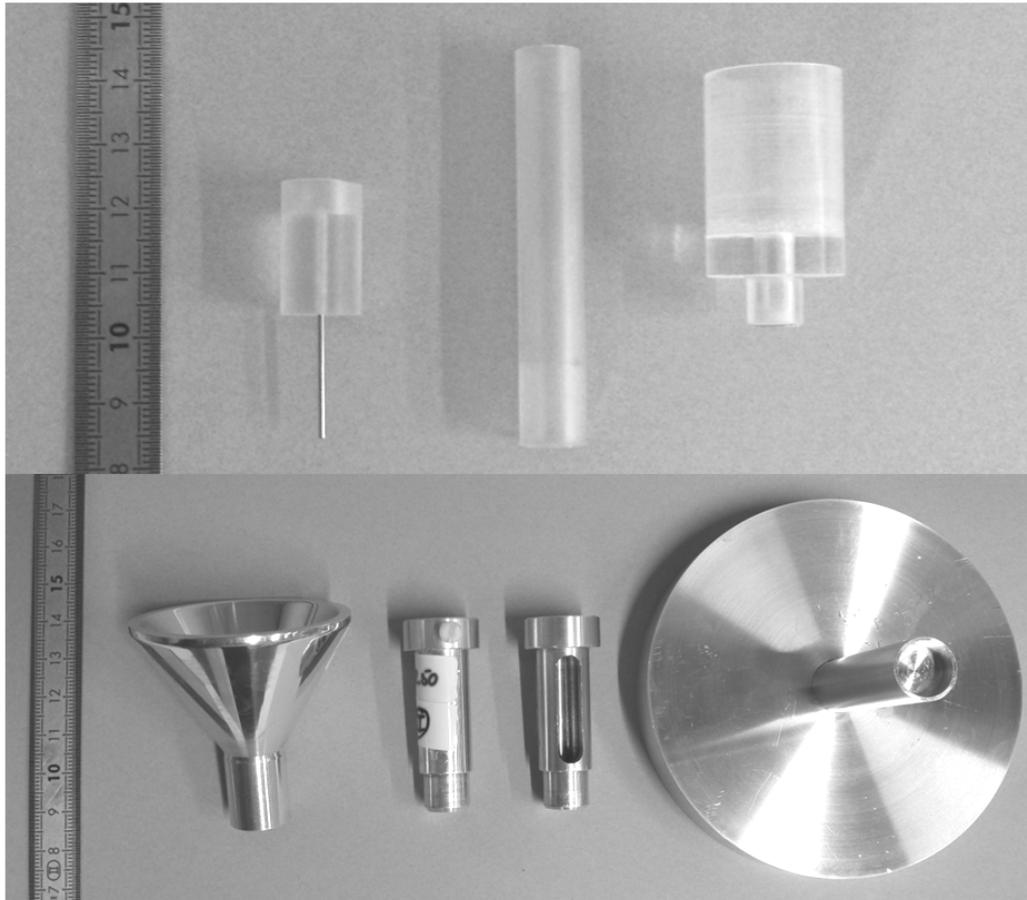


ABBILDUNG 10: Oben: Probencontainer: Unter-, Mittelteil und Deckel mit Reservoir. Unten: Trichter, Probenhalter (Vorder- und Rückseite) und Ständer.

Die einzelnen Schritte der Befüllprozedur (vgl. [Abbildung 11](#)) werden im Folgenden beschrieben: Der untere Teil der Probenzelle wird in den auf Presspassung gefertigten Probenhalter eingesetzt und auf dem Ständer platziert. Die Probenzelle wird mit einer seitlich angebrachten Stellschraube zusätzlich fixiert. Der Bodenteil wird über eine zwei Zentimeter lange, in den Einlasskanal eingesetzte Metallkapillare durch einen Schlauch (Masterflex Tygon Fuel & Lubricant tubing, *Novodirect GmbH*, Kehl, Deutschland) mit einer luftdichten Hamilton-Spritze verbunden, vgl. [Abbildung 11 a](#)). Die Spritze ist je nach Experiment mit einer der in [Tabelle 2](#) aufgelisteten öligen Phasen gefüllt. Der

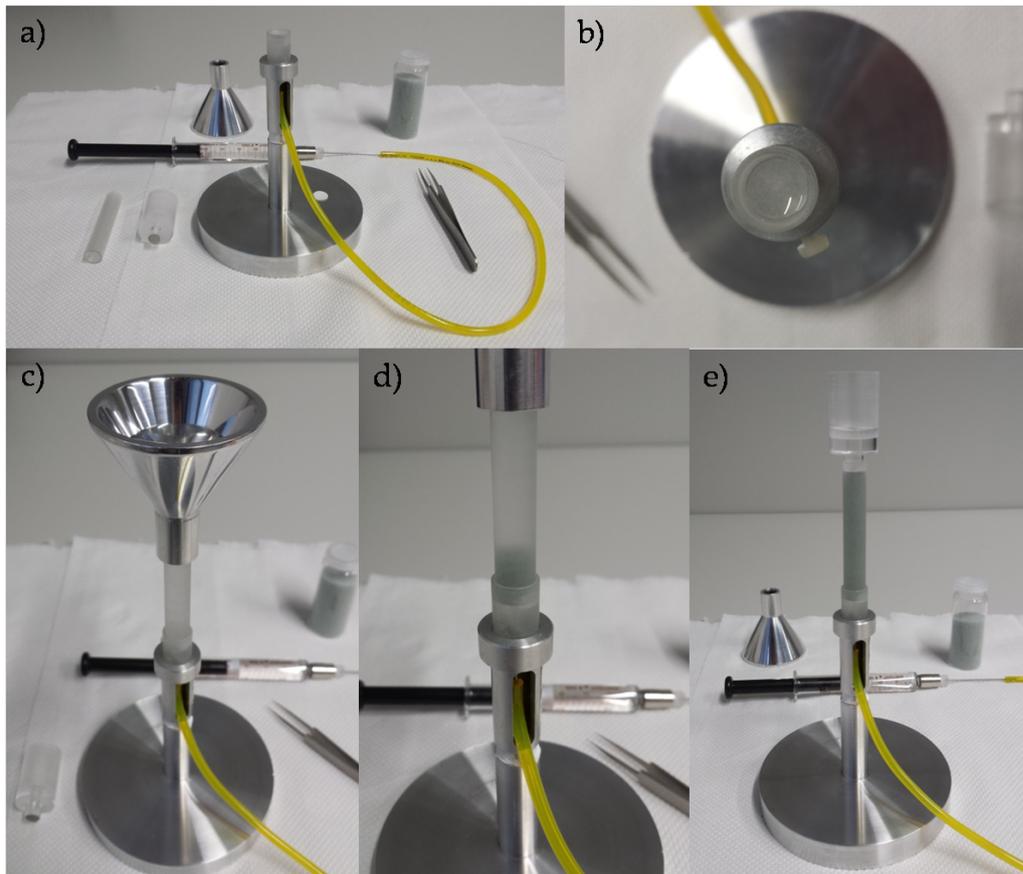


ABBILDUNG 11: Vorbereitung der Probenzelle für die Zwei-Phasen-Fluss-Experimente. a) Befüllen des unteren Teils der Probenzelle mit der öligen Phase. b) Einsetzen des Filterpapiers. c) Gefüllter Mittelteil und Trichter. d) Mit zwei Granulatlagen befüllte Probenzelle. e) Vollständig befüllte und für das Experiment vorbereitete Probenzelle.

Unterteil der Probenzelle wird bis zur Hälfte mit der öligen Phase gefüllt, vgl. [Abbildung 11 b](#)). Um zu Beginn der Zweiphasenflusseexperimente das Injizieren einer homogenen wässrigen Front zu garantieren, wird vor dem Zusammensetzen des Unter- und Mittelteils der Probenzelle zwischen diesen ein Filterpapier (Whatman # 541, *GE Healthcare Europe GmbH*, Deutschland) platziert, vgl. [Abbildung 11 b](#)). Zusätzlich verhindert es, dass Kugeln in den Einlasskanal gelangen. Bereits in diesem ersten Schritt des Bezahlvorgangs ist es von besonderer Relevanz, dass die ölige Phase durch das Ausüben kurzer Druckpulse auf den Spritzenkolben injiziert wird. Dieses Verfahren ermöglicht es, kleine Lufteinschlüsse im Schlauch und im Einlasskanal zu beseitigen. Im Anschluss wird durch mehrmaliges leichtes Auftippen des Ständers

sichergestellt, dass im System keine Luftpinschlüsse mehr vorhanden sind. Das Befüllen der Probenzelle mit der Kugelschüttung wird im Folgenden beschrieben: Der Metalltrichter wird über den Mittelteil der Probenzelle gestülpt und sowohl die komplette Zelle als auch der Trichter bis zur Hälfte mittels kurzer Druckpulse auf den Spritzenkolben mit der öligen Phase gefüllt, vgl. [Abbildung 11 c](#)). Im Anschluss wird die Probenzelle in mehreren einzelnen Schritten lagenweise, unter vorsichtigem Abrollen der Kugeln über die Seitenwände des Trichters befüllt. Nach jeder Lage wird die poröse Matrix durch leichtes mehrmaliges Auftippen des Ständers komprimiert, vgl. [Abbildung 11 d](#)) - [e](#)). Das Komprimieren der Matrix stellt einerseits sicher, dass eine zufällige angeordnete dichteste Kugelpackung vorliegt, andererseits ist es essentiell, dass während der Zweiphasenfluss-Experimente keine Bewegung der Kugeln auftritt (vgl. [Abschnitt 3.3.1](#)). Ein Deckel schließt die Probenzelle von oben ab und arretiert die poröse Matrix zusätzlich. Der Deckel dient als Auffangreservoir sowohl für die verdrängte ölige als auch für die injizierte wässrige Phase. Die Abmessungen des Reservoirs sind so gewählt, dass sich die Höhe der Flüssigkeitssäule im Laufe eines Experiments nur geringfügig ändert. Nachdem die Probenpräparation abgeschlossen ist, werden alle Verbindungsstellen zusätzlich mit Zwei-Komponenten-Epoxidkleber versiegelt.

3.2 RÖNTGENTOMOGRAPHIE

Um die Verdrängung einer Flüssigkeit durch eine zweite, nicht mischbare Flüssigkeit innerhalb einer Kugelpackung untersuchen zu können, wird ein bildgebendes Verfahren benötigt, das es ermöglicht, die fluiden Phasen sowie die Kugelschüttung selbst sichtbar zu machen. Für diesen Zweck stehen vier verschiedene Messtechniken zur Verfügung: optische Mikroskopie, Neutronen-, Magnetresonanz- (MRT) und Röntgentomographie. Mit opti-

scher Mikroskopie ist man darauf angewiesen, dass alle verwendeten Materialien transparent für sichtbares Licht sind, was die Wahl der untersuchbaren Systeme stark einschränkt. Ein Experiment mit Basaltkugeln wäre mit einem optischen Mikroskop nicht durchführbar. Mit Neutronentomographie erhält man hochauflösende dreidimensionale Bilder mit einer ausreichenden lateralen Auflösung im Bereich von $(15 - 55) \mu m$ [141]. Jedoch liegen die für die Datenaufnahme benötigten Zeiten für die Untersuchung mittels Neutronentomographie abhängig von der Auflösung bei 3 Stunden [142] bis 9 Stunden [141]. Für zukünftige Anwendungen erweist sich ein am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen entwickeltes Verfahren auf dem Gebiet der Echtzeit-MRT als vielversprechend [143]. Die Kombination einer einfachen Gradienten-Echo-Sequenz, die für die Hochfrequenzanregung kleine Anregungswinkel einsetzt, mit radialen Trajektorien und einem iterativen Rekonstruktionsverfahren, ermöglicht die Datenaufnahme zweidimensionaler Schnitte mit einer zeitlichen Auflösung bis zu $20 ms$ [144]. Die laterale Auflösung ist jedoch im Bereich von zwei Größenordnungen schlechter als in der Neutronentomographie. Beide Techniken sind somit ungeeignet zur Untersuchung schneller dynamischer Verdrängungsprozesse zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. Die Röntgentomographie ist das einzige Verfahren, mit dem man hochauflösende dreidimensionale Bilder von Verdrängungsprozessen zweier oder mehrerer fluider Phasen in Kugelpackungen mit sowohl ausreichender Zeitauflösung als auch der benötigten lateralen Auflösung im μm -Bereich erstellen kann. Die zwei fluiden Phasen (Wasser und Öl) und das Granulat liefern, wenn erstere wie in [Abschnitt 3.1.1](#) beschrieben mit Kontrastmitteln angereichert wurden, unterschiedliche Absorptionskontraste, aufgrund derer diese im Bild getrennt werden können.

3.2.1 *European Synchrotron Radiation Facility – ESRF*

Die in dieser Arbeit vorliegenden Zweiphasenflusseperimente wurden alle am europäischen Synchrotron (*European synchrotron radiation facility* – kurz *ESRF*) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. An der Messstation ID15A standen ein hochenergetischer Röntgenstrahl sowie ein spezieller Versuchsaufbau für die Röntgentomographie zur Verfügung. Der Versuchsaufbau ist schematisch in [Abbildung 12](#) dargestellt und erlaubte bereits im Jahr 2005 die Aufnahme eines kompletten dreidimensionalen Bilds (Tomographie) in wenigen Sekunden mit einer Pixelauflösung bis zu $2\ \mu\text{m}$ [110]. In den darauf folgenden Jahren wurden sowohl die zeitliche als auch die Pixelauflösung kontinuierlich verbessert. Die Pixelauflösung für alle in [Kapitel 4](#) beschriebenen Experimente beträgt $11\ \mu\text{m}^1$ und ergibt sich aus der Kombination von Kamera und Optik. Die Belichtungszeit für die Aufnahme eines einzelnen Radiogramms² betrug $0,35\ \text{ms}$. Insgesamt wurden, in Abhängigkeit der experimentellen Anforderungen, zwischen 2000 und 4000 Projektionen aufgenommen und die Probenzelle dabei um 180° gedreht. Aus den aufgenommenen einzelnen Radiogrammen wird mit Hilfe von gefilterten Rückprojektionen [145], einem standardisiertem Rekonstruktionsalgorithmus, ein dreidimensionales Bild erstellt. Diese Bilder werden im Folgenden als Rohdaten bezeichnet. Die Aufnahme einer kompletten Tomographie mit einer Voxelauflösung³ von $11\ \mu\text{m}$ dauerte zwischen 0,7 und 1,4 Sekunden. Die Röntgentomographie am ESRF bietet hiermit eine sehr hohe Zeitauflösung, die weltweit nur an einigen wenigen Synchrotrons erreicht werden kann.

-
- ¹ Mit einer Ausnahme für ein Experiment in [Abschnitt 4.4](#), welches während einer früheren Messzeit mit einer Pixelauflösung von $18\ \mu\text{m}$ aufgenommen wurde.
 - ² Ein Radiogramm ist ein einzelnes Durchleuchtungsbild für eine vorgegebene Winkelposition, unter der die Probe durchstrahlt wird. Dieses wird synonym auch als Projektion bezeichnet.
 - ³ Ein Voxel ist das Analogon zu einem Pixel in zwei Dimensionen und stellt folglich einen Gitterpunkt im dreidimensionalen Raum dar.

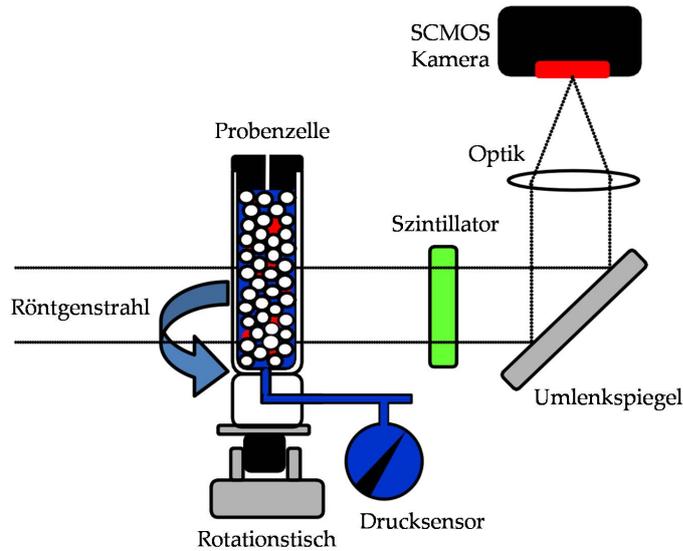


ABBILDUNG 12: Schematischer Versuchsaufbau Messstation ID15A ESRF.

Die hochenergetische Synchrotronstrahlung wird mit Hilfe von Ablenk- magneten, sogenannten Wiggeln, erzeugt. Hierzu werden die Elektronen erst in dem Linearbeschleuniger *LINAC* erzeugt, mittels eines *Boosters* auf die gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt und in einen Speicherring mit einem Umfang von $844,4\text{ m}$ injiziert. Um etwaigen Verlusten von Elektronen durch Streuung entgegenzuwirken, wird dieser Vorgang in regelmäßigen Abständen von acht Stunden wiederholt. Die Intensität der Röntgenstrahlung nimmt im Laufe dieses Intervalls kontinuierlich ab. Dies hat zur Folge, dass im Laufe eines Experiments gegebenenfalls die Belichtungszeit entsprechend erhöht werden muss, um eine gute Bildqualität zu gewährleisten. Die Qualität der Rohdaten ist entscheidend für eine gute Segmentierung (vgl. [Abschnitt 3.3.1](#)) der Daten. Der eintreffende monochromatische parallele Röntgenstrahl am Messplatz ID15A hat eine Querschnittsfläche von circa $8 \times 8\text{ mm}^2$ und ein gaußförmiges Intensitätsprofil in vertikaler Richtung, welches dafür sorgt, dass das Probenzellendesign an die laterale Ausdehnung des Röntgenstrahls angepasst werden muss. Die Energie der Röntgenstrahlung ist groß genug, um einige Zentimeter dicke Basaltkugel-Proben zu durchdringen, ohne vollständig absorbiert zu werden.

Nachdem die transmittierte Röntgenstrahlung den Probencontainer passiert hat, wandelt ein Szintillator (LuAG:CE) mit einer Dicke von $500\ \mu\text{m}$ diese in sichtbares Licht um. Das sichtbare Licht wird von einer SCMOS-Kamera (PCO Dimax, 2016×2016 Pixel) mit einem (1:1) Makro-Objektiv aufgenommen und zuvor über einen Spiegel umgelenkt, um sowohl die Kamera als auch die Optik vor dem direkten Einfall der Röntgenstrahlung zu schützen. Die Intensität der transmittierten Röntgenstrahlung ist durch das Lambert-Beersche-Absorptionsgesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{(-k \cdot d)}, \quad (3.1)$$

gegeben. In [Gleichung 3.1](#) ist I_0 die anfängliche Intensität des Röntgenstrahls, d die Dicke des durchstrahlten Materials und k ist eine von der Strahlenergie abhängige Materialkonstante. Die Absorption der Röntgenphotonen geschieht durch einen der folgenden drei grundlegenden physikalischen Effekte: Paarbildung, Compton-Effekt und Photo-Effekt. Paarbildung kann aufgrund der verwendeten Photonen-Energien direkt ausgeschlossen werden, da für diese Energien von mindestens $1,022\ \text{MeV}$ benötigt werden. Der Compton-Effekt ist der dominierende Wechselwirkungsprozess für Energien zwischen $100\ \text{keV}$ und $10\ \text{MeV}$. Das Herauslösen eines Elektrons aus seiner Bindung im Atom durch die Absorption eines Photons, der Photo-Effekt, ist der dominierende Wechselwirkungsprozess für die hier verwendeten Energien (vgl. [Abschnitt 3.2.2](#)).

Der Absorptionskoeffizient k in [Gleichung 3.1](#) ist proportional zur dritten Potenz der Kernladungszahl eines Atoms. Dieser Zusammenhang ermöglicht es aufgrund der unterschiedlichen Röntgenabsorption das Granulat, die Flüssigkeiten und Lufteinschlüsse in der Tomographie zu unterscheiden. Glas- und Basaltkugel bestehen hauptsächlich aus SiO_2 , wohingegen Basalt einen deutlich größeren Anteil an Fe_2O_3 beinhaltet. Ein Siliziumatom hat 13 und ein Eisenatom 26 Elektronen. Dementsprechend zeigen Glaskugeln eine ge-

ringere Röntgenabsorption als Basaltkugeln, vgl. [Abbildung 13](#). Das Iod in der wässrigen ZnI_2 -Lösung hat 53 Elektronen in seiner Elektronenschale und damit die größte Röntgenabsorption. Somit erscheint die wässrige Phase aufgrund der gewählten Konzentration des Kontrastmittels (vgl. [Abschnitt 3.1.1](#)) am hellsten in der Röntgentomographie. Die ölige Phase besteht zu einem

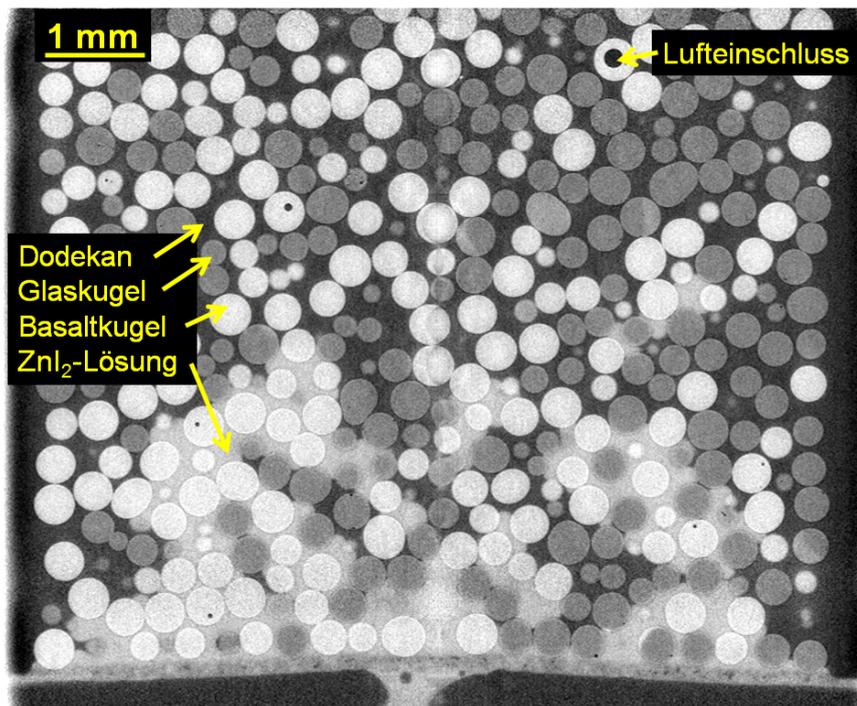


ABBILDUNG 13: Röntgentomographie einer Probe aus Glas- und Basaltkugeln, im Volumenverhältnis 1 : 1, mit einem Durchmesser von (355 – 425) μm . Die abgebildeten Rohdaten zeigen einen zweidimensionalen vertikalen Schnitt durch die Mitte des Messvolumens. Die Dichte der wässrigen ZnI_2 -Lösung beträgt 1,08 g/ml und 0,76 g/ml für die ölige Phase (Dodekan).

geringen Teil aus Bromododekan (vgl. [Abschnitt 3.1.1](#)). Bromatome haben 35 Elektronen und Luft besteht zu 75 % aus Stickstoff mit 7 Elektronen. Die ölige Phase wird (aufgrund der gewählten Konzentration des Kontrastmittels) in der Tomographie folglich heller als Luft, jedoch dunkler als die wässrige Phase sein. In der nachfolgenden Beschreibung der Durchführung der Experimente können somit, bereits vor dem Start der Zweiphasenflusseperimente, Lufteinschlüsse detektiert werden.

3.2.2 Durchführung der Experimente

In allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wird die wässrige Phase über eine konstante Volumenflussrate und entgegen der Gravitation injiziert. Ausgenommen hiervon ist einzig das in [Abschnitt 4.3](#) beschriebene Experiment, um den Einfluss der Gravitation zu testen. Für die Experimente wurden Energien zwischen $(47 - 54) \text{ keV}$ verwendet, mit denen der bestmögliche Kompromiss aus Signal-Rausch-Verhältnis und Strahlendosis erzielt wurde.

Zur Aufnahme einer Tomographie wird die mit der öligen Phase und dem Granulat gefüllte Probenzelle auf dem Rotationstisch angebracht. Die Justierung der Probe im Strahlengang erfolgt über ein in allen Raumrichtungen an Mikrometerschrauben verstellbares Goniometer. Die Probenzelle wird durch einen Schlauch und eine kleine, als Verbindungsstück fungierende Metallkapillare mit einer computergesteuerten Spritzenpumpe verbunden. Zusätzlich besteht die Option, in ausgewählten Experimenten die Probenzelle über ein System aus Schläuchen mit zwei Drucksensoren (Honeywell 0,5 psi Manometer) zu verbinden. Der komplette Versuchsaufbau ist in [Abbildung 14](#) dargestellt. Zu Beginn jedes Experiments pumpt man die wässrige Phase bis an das untere Ende der in den Einlasskanal eingeklebten Metallkapillare. Während dieses Schritts wird die Wasser-Öl-Grenzfläche beobachtet und der Schlauch ein letztes Mal auf mögliche Lufteinschlüsse untersucht, die aufgrund eines unterschiedlichen Brechungsindex als separate Grenzflächen detektierbar sind. Im Vorfeld aller Zweiphasenflussexperimente nimmt man eine statische Tomographie der ausschließlich mit Öl und dem Granulat gefüllten Probenzelle auf. Um den kompletten Ölverdrängungsprozess während der Zweiphasenflussexperimente beobachten zu können, werden aufeinanderfolgende Tomographien mit einem von Beginn bis zum Ende des Experiments sukzessive erhöhten Zeitintervall aufgenommen. Ein computer-

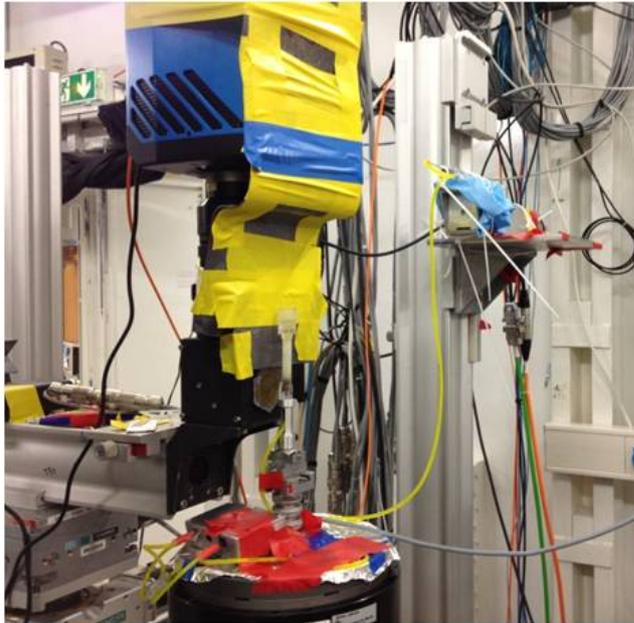


ABBILDUNG 14: Versuchsaufbau für die Zweiphasenflusseexperimente - Messstation ID15A ESRF.

gesteuerter massiver Bleiquader (*fast shutter*) wird in diesen Zeitintervallen in den Strahlengang gedreht und reduziert die auf die Probenzelle ausgeübte Strahlendosis. Die Experimente werden solange durchgeführt, bis keine Veränderung in der zurückbleibenden Ölsättigung mehr beobachtet werden kann. Hierzu werden im Laufe eines Experiments kontinuierlich einzelne Schichten rekonstruiert und mit vorangegangenen Zeitschritten verglichen. Diese zweidimensionalen Schnitte zeigen naturgemäß nur einen Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Volumen. Dementsprechend kann es vorkommen, dass, obwohl in den zweidimensionalen Schnitten keine merklichen Veränderungen mehr beobachtet werden, der Endzustand (bezogen auf das komplette Volumen) aber noch nicht erreicht ist. Die Rekonstruktion von zwei kompletten Volumendatensätzen benötigt mindestens eine Stunde und ist somit im Verlauf der typischen Dauer von ca. fünf Stunden für ein Experiment nur bedingt möglich.

3.3 AUSWERTETECHNIKEN

Die Aufnahme der Daten mit Hilfe der Röntgentomographie und die anschließende Rekonstruktion sind nur die ersten Schritte hin zu einem analysierbaren Datensatz. Bevor mit der umfangreichen Aufbereitung und Analyse der Rohdaten begonnen werden kann, sind mehrere Arbeitsschritte notwendig. Diese werden mit der Software MANGO [146] durchgeführt und sollen im Folgenden beschrieben werden.

3.3.1 *Bildbearbeitung und Segmentierung*

Das menschliche Auge ist eines der effektivsten Instrumente zur Mustererkennung. Beispielsweise stellt es selbst für ein nicht trainiertes Auge kein Problem dar, die vier (bzw. fünf, unter Berücksichtigung des Luftpneinschlusses) einzelnen Phasen in [Abbildung 13](#) (vgl. [Abschnitt 3.2.1](#), Seite 49) voneinander zu trennen. Selbst die eindeutige Unterscheidung zwischen der wässrigen ZnI_2 -Lösung und den Basaltkugeln, deren Grauwerte marginal auseinanderliegen, ist ohne weiteres möglich. In den rekonstruierten Bilddaten können die einzelnen Phasen anhand von Grauwerten, die aufgrund der unterschiedlichen Röntgenabsorption der verschiedenen Materialien zustande kommen, sauber voneinander getrennt werden. Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist daher die Bildbearbeitung und Analyse. Für eine detaillierte Darstellung von Bildbearbeitungstechniken wird an dieser Stelle auf umfangreiche Nachschlagewerke wie *The Image Processing Handbook* [147] oder *Digital Image Processing* [148] verwiesen.

Im Folgenden werden lediglich die zwei wichtigsten Schritte, das Vorfiltern der Rohdaten und das anschließende Trennen der einzelnen Phasen,

die Segmentierung, besprochen. Um das Signal-Rausch-Verhältnis der aufgenommenen Rohdaten zu verbessern, stehen in der MANGO-Software eine Vielzahl von Glättungsfiltern zur Verfügung. Zwei der bekanntesten Filter, mit denen eine sehr gute Glättungswirkung erreicht werden kann, sind der Median- und der Gauß-Filter. Der große Nachteil dieser Filter besteht darin, dass die Ränder von einzelnen Objekten im Bild nicht erkannt werden und somit wichtige Details aus dem Originalbild entfernt werden. Ein Filter, der eine hervorragende Glättungswirkung und die Erkennung von Objektgrenzen vereint, ist der 3D-Anisotrope-Diffusionsfilter von Sheppard et. al [149]. Ein Vergleich zwischen einem ungefilterten Originalbild und einem nach 20 Iterationsschritten des 3D-Anisotropen-Diffusionsfilters erhaltenen Bild ist in [Abbildung 15 a\)](#) dargestellt. Die Glättungswirkung und die fast perfekt erhaltenen Ränder der Kugeln sind deutlich zu erkennen. Im gefilterten Bild sind die Grauwerte einer einzelnen Kugel homogener. Dieser Effekt zeigt sich direkt in der relativen Häufigkeitsverteilung der Grauwerte für das ungefilterte (schwarze Kurve) und gefilterte Bild (rote Kurve) in [Abbildung 15 b\)](#). Für das Originalbild sind die Grauwerte der zwei Phasen über einen breiteren Bereich verteilt und zwischen den beiden Maxima existiert ein Übergangsbereich, in dem eine klare Trennung der beiden Phasen nicht möglich ist. Nach der Anwendung des 3D-Anisotropen-Diffusionsfilters ist die Verteilung der Grauwerte schärfer und beide Maxima sind durch ein ausgeprägtes Plateau voneinander getrennt. Nachdem die Daten erfolgreich gefiltert wurden, kann mit der Segmentierung der Datensätze begonnen werden. An dieser Stelle ist zu bemerken, dass es so etwas wie die perfekte Segmentierung nicht gibt. Um eine gute Qualität der segmentierten Daten zu gewährleisten, findet nach jeder Segmentierung ein Vergleich mit Originaldaten statt. Diese optische Kontrolle wird mit dem in der MANGO-Software enthaltenen Programm *ncviewer* durchgeführt. Für die Segmentierung steht in der MANGO-Software der CAC-Algorithmus (Converging Active Contours) [149] zur Verfügung, der drei Klassen von Segmentierungsmethoden

(schwelligwertbasierte, kantenbasierte und regionenbasierte Segmentierung) vereint. In den in [Kapitel 4](#) vorgestellten Zweiphasenflusseexperimenten han-

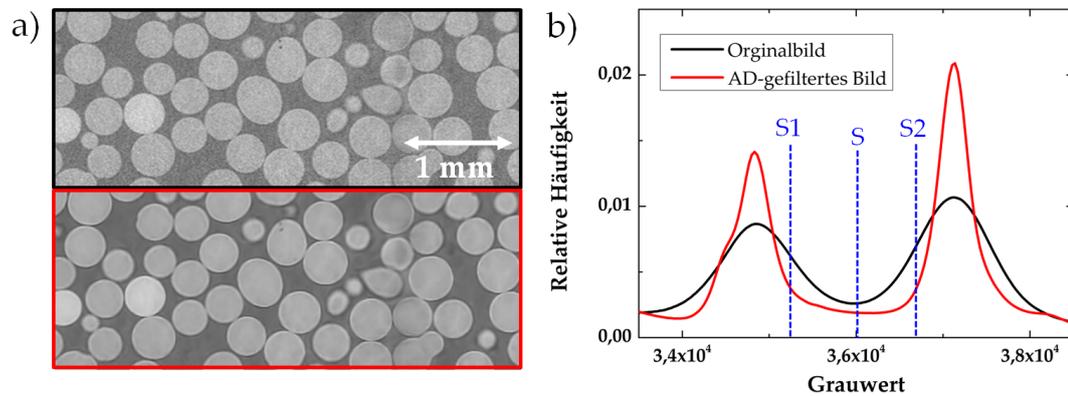


ABBILDUNG 15: a) Vergleich einer ungefilterten (oben) und einer 20-fach AD-gefilterten (unten) rekonstruierten Röntgentomographieaufnahme. b) Zugehörige Grauwertverteilung des Originalbilds (schwarze Kurve) und des gefilterten Bilds (rote Kurve). Zusätzlich sind drei Schwellwerte S, S1 und S2 (blau gestrichelte Linien) für die CAC-Segmentierung eingezeichnet.

delt es sich um ein System aus drei verschiedenen Phasen. Ein System aus drei Phasen, deren Grauwerte eng zusammenliegen, mit einer einzelnen Drei-Phasen-Segmentierung zu trennen, stellt eine große Herausforderung dar. Zusätzlich ändert sich die Röntgenabsorption kontinuierlich durch die Injektion der stark absorbierenden wässrigen Phase während eines Experiments. Die Segmentierung der Daten erfolgt deshalb in zwei Schritten und das Problem einer Drei-Phasen-Segmentierung wird somit auf zwei einzelne Zwei-Phasen-Segmentierungen reduziert (vgl. [Abbildung 16](#)). Der erste Schritt besteht aus der Segmentierung der Kugelmatrix mit Hilfe der im Vorfeld des eigentlichen Experiments aufgenommenen statischen Tomographie, der ausschließlich mit Öl und dem Granulat gefüllten Probenzelle. In diesen Schritt wird sehr viel Zeit investiert und sämtliche Vorteile des CAC-Algorithmus werden aus dem nachfolgenden Grund ausgenutzt: Nachdem die bestmögliche Segmentierung der Kugelmatrix erzielt wurde, können die wässrige und die ölige Phase mit einer einfachen Schwellwert-Segmentierung in allen folgenden Tomographien voneinander getrennt werden. Zum Abschluss der Segmentierung wird die Kugelmatrix hinzugefügt.

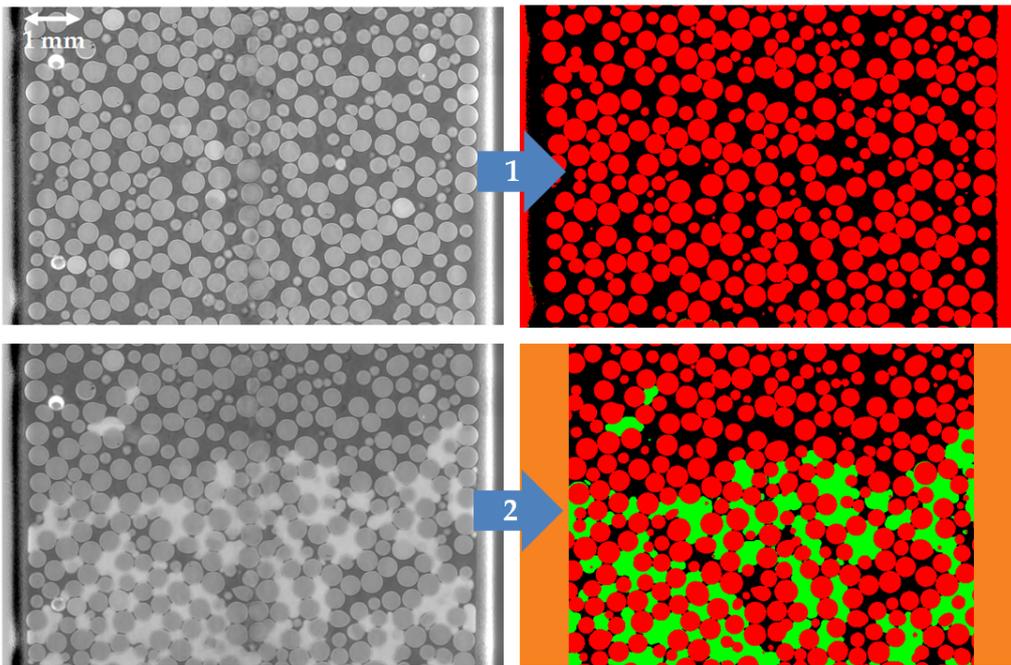


ABBILDUNG 16: Segmentierung einer gefilterten Röntgentomographie mit drei Phasen (unten links) in zwei Schritten. Schritt 1: Segmentierung der Kugelmatrix. Schritt 2: Segmentierung der zwei fluiden Phasen und Hinzufügen der Kugelmatrix.

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Segmentierung der Daten mit Hilfe des CAC-Algorithmus wird beispielhaft an der Zwei-Phasen-Segmentierung der Kugelmatrix besprochen. Die einfachste Möglichkeit ist die Festlegung eines Schwellwerts S , der alle Grauwerte, die kleiner als dieser sind, der ersten Phase und alle anderen der zweiten Phase zuordnet. Zur Festlegung des Schwellwerts S verwendet man die in [Abbildung 15 b](#)) dargestellte Grauwertverteilung. Es ist offensichtlich, dass man den Schwellwert S in der Mitte des Plateaus positioniert. Aufgrund des ausgeprägten Plateaus wird hierdurch bereits eine gute Zwei-Phasen-Segmentierung erzielt. Um speziell an den Kontaktpunkten zweier Kugeln die feinen Details im Übergangsbereich zweier Phasen detailgetreuer segmentieren zu können, wird mit zwei Schwellwerten S_1 und S_2 das bessere Ergebnis erreicht. Im CAC-Algorithmus wird durch diese Auswahl ein Grauwertintervall definiert, in dem der Algorithmus mittels eines regionenbasierten Segmentierungsverfahrens entscheidet, welcher der beiden Phasen die Grauwerte zugeordnet werden. Hierbei wird ausgenutzt,

dass benachbarte Pixel ähnliche Eigenschaften haben und in der Regel zu der gleichen Bildregion gehören. Zusätzlich besteht die Option, durch die Angabe von einem oder zwei Gradienten für eine oder beide Phasen die Kantenerkennung des Algorithmus zu aktivieren. Die Gradienten werden mit dem Programm *ncviewer* bestimmt.

3.3.2 Datenanalyse

In den nachfolgenden Abschnitten werden die hier verwendeten Analysemethoden für die Untersuchung volumengetriebener Flüssigkeitsfronten in [Kapitel 4](#) vorgestellt.

3.3.2.1 Ölsättigung

Um Informationen über die sich kontinuierlich verändernden Flüssigkeitsanteile zu erhalten, wird zuerst mit dem *Generate-Geometric-Mask-Modul* der MANGO-Software eine zylindrische Maske erstellt. Der Radius dieser Maske wird so gewählt, dass die ersten ein bis zwei Kugellagen am Rand der Probenzelle nicht in die Auswertung der Daten einfließen und somit die stattfindenden Verdrängungsprozesse sowie die Packungsdichte unbeeinflusst von Randeffekten analysiert werden können. Aus den segmentierten Tomographiedaten können direkt die prozentualen, auf das Gesamtvolumen bezogenen Anteile der jeweiligen Phasen ermittelt werden. Hierzu steht in der MANGO-Software das Modul *Calculate Phase Volume Fractions* zur Verfügung. Die in [Abbildung 17 a\)](#) dargestellten Datenpunkte zeigen die Ölsättigung als Funktion des Volumens der injizierten wässrigen Phase. Hierbei ist das injizierte Volumen und die Ölsättigung (in Prozent) in Einheiten des Porenraumvolumens (kurz PV) dargestellt. In [Abbildung 17 b\)](#) ist eine alternative Darstellung der Ölsättigung gezeigt. Diese Darstellung wird als *Ölsättigung**

bezeichnet und soll im Folgenden kurz motiviert werden: Anfänglich zeigen die Daten in [Abbildung 17 a\)](#) eine lineare Abnahme der Ölsättigung. Dieses Verhalten lässt sich einfach erklären. Die verwendeten fluiden Phasen (Was-

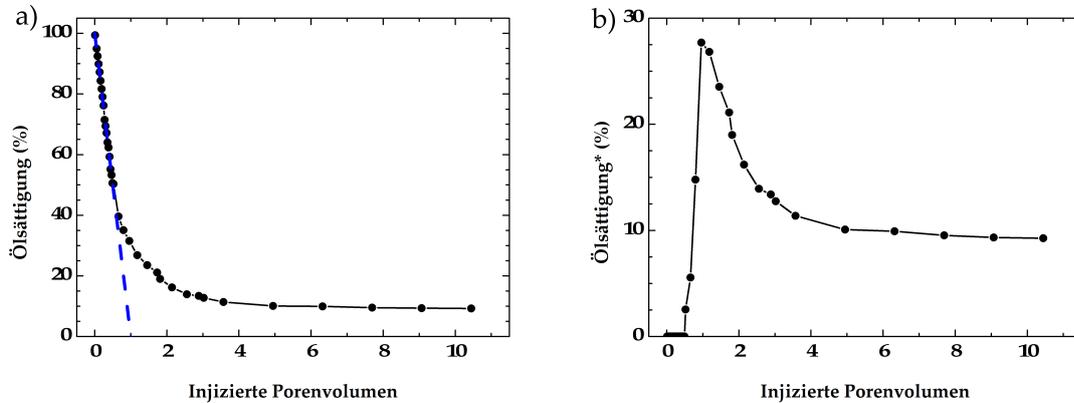


ABBILDUNG 17: Ölsättigung als Funktion des injizierten Porenvolumens. a) Explizite Darstellung der Volumenerhaltung (blau gestrichelte Linie). b) Implizite Darstellung der Volumenerhaltung (Datenpunkte mit einer Ölsättigung von null).

ser und Öl) sind nicht mischbar und somit muss, solange die wässrige Phase den beobachteten Bildbereich noch nicht verlassen hat, gemäß [Gleichung 2.4](#) das Gesamtvolumen erhalten bleiben. Die Ölsättigung stellt somit auch ein gutes Maß für die Güte der Segmentierung dar. Unter der Annahme, dass die wässrige Phase exakt wie eine ideale Rohrströmung durch die Kugelpackung fließt, wäre das komplette Öl nach einem injizierten Porenvolumen von der wässrigen Phase verdrängt worden, vgl. [Abbildung 17 a\)](#): blau gestrichelte Linie. Um die Abweichung von der idealen Rohrströmung hervorzuheben und die Daten auf einer kleineren Skala darstellen zu können, wurde diese in [Abbildung 17 b\)](#) für das erste injizierte Porenvolumen von den Daten abgezogen. Der erreichte Wert am Ende einer Messung wird als die *finale zurückbleibende Ölsättigung* bezeichnet.

3.3.2.2 Aktive Grenzfläche

Neben der Ölsättigung als Funktion des injizierten Porenvolumens wird die Wasser-Öl-Front durch die aktive Grenzfläche der beiden fluiden Phasen charakterisiert. Die aktive Grenzfläche ist schematisch in [Abbildung 18](#) als durchgezogene rote Linie dargestellt. Hierbei werden Öleinschlüsse, die nicht mehr mit dem größten perkolierten Ölcluster verbunden sind (das heißt Cluster, die komplett von der wässrigen Phase umflossen wurden), in der Analyse der aktiven Wasser-Öl-Grenzfläche vernachlässigt. In diesem

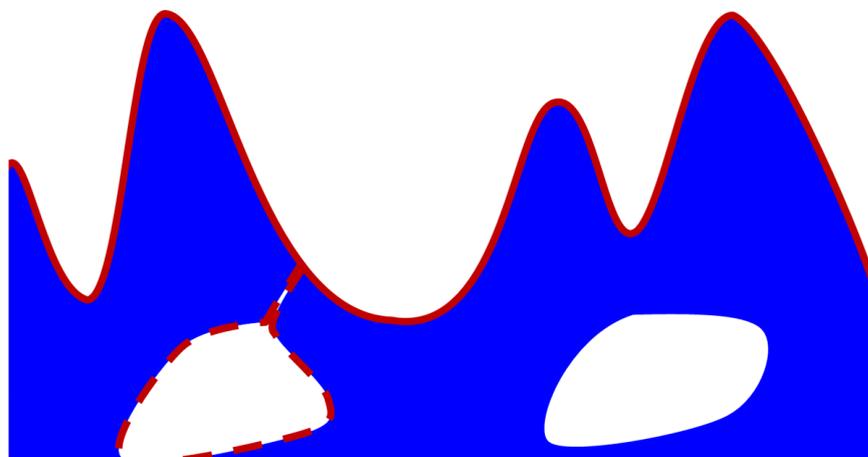


ABBILDUNG 18: Schematische Darstellung der Wasser-Öl-Grenzfläche.

Zusammenhang ist sinnvoll zu erwähnen, dass pixelbasierte Bilder streng genommen immer eine Approximation realer kontinuierlicher Objekte bzw. Strukturen (Kugeln und Grenzflächen) mit endlicher Genauigkeit darstellen. Daher kann es vorkommen, dass ein offensichtlich umflossener Cluster (rot gestrichelte Linie in [Abbildung 18](#)) zur aktiven Wasser-Öl-Grenzfläche gezählt wird. Insbesondere kann das Detektieren von Öleinschlüssen vor allem zum Ende eines Experiments schwierig sein und zu Fehlern bzw. Artefakten in der Analyse führen, da zusätzlich die Qualität der Daten zu späteren Zeiten hin abnimmt. Eine detaillierte Diskussion der experimentellen Fehler sowohl für die aktive Grenzfläche als auch für die Ölsättigung findet in [Abschnitt 3.3.2.4](#) statt.

Zur Analyse der Wasser-Öl-Grenzfläche wurden zwei Auswertelgorithmen entwickelt: im ersten Verfahren wird ausschließlich die Wasser-Öl-Grenzfläche (unter Vernachlässigung des Öl-Kugel- bzw. Wasser-Kugel-Anteils) betrachtet und im zweiten Verfahren wird die Wasser-Öl-Grenzfläche zusammen mit der Kugeloberfläche analysiert. Beide Verfahren liefern qualitativ identische Ergebnisse für den in [Kapitel 4](#) untersuchten Parameterraum. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit (kurz O. B. d. A.) wird die Diskussion der Wasser-Öl-Grenzfläche in [Kapitel 4](#) ausschließlich auf das zweite Verfahren beschränkt. Die aktive Grenzfläche wird in allen nachfolgenden Untersuchungen mit der Querschnittsfläche der Probenzelle normiert.

3.3.2.3 Oberflächen-Volumen-Verhältnis

Um Informationen über die sich kontinuierlich verändernden Flüssigkeitsmorphologien zu erhalten, wird das Verhältnis aus deren Oberfläche und dem zugehörigen Volumen als Funktion des injizierten Porenvolumens analysiert. Aus den segmentierten Tomographiedaten wird mit dem *Isolated-Cluster-Modul* der MANGO-Software aus den zwei fluiden Phasen jeweils der größte zusammenhängende Cluster extrahiert und als separate Phase markiert. Danach werden die Oberfläche und das zugehörige Volumen der Flüssigkeitscluster mit dem *Minkowski-Analysis-Modul* bestimmt. Für die in [Kapitel 4](#) in [Abschnitt 4.6](#) untersuchten Flüssigkeitsfronten wird das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters betrachtet und das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des vollständig mit Öl gefüllten Porenraums gemäß [Gleichung 2.12](#) auf eins normiert.

3.3.2.4 Einfluss der Segmentierung

Der Einfluss der Segmentierungsparameter auf die Ölsättigung und die aktive Grenzfläche wird im Folgenden diskutiert. In [Abbildung 19 a\)](#) ist die Grau-

wertverteilung der AD-gefilterten Rohdaten für eine monodisperse Glaskugelschüttung, in der zwei fluide Phasen (Wasser und Öl) vorhanden sind, dargestellt. In [Abbildung 19 b](#)) oben links ist ein Ausschnitt des Probenvolumens abgebildet. Dieser zeigt die wässrige und ölige Phase in Weiß bzw. Schwarz und die Kugelmatrix in Grau. In [Abbildung 19 a](#)) können die lokalen Maxima für einen Grauwert von 31250 bzw. 32600 der schwach absorbierenden öligen bzw. stark absorbierenden wässrigen Phase zugeordnet werden. Diese sind durch das globale Maximum der Kugelmatrix voneinander getrennt. In [Abschnitt 3.3.1](#) wurde festgehalten, dass es so etwas wie die

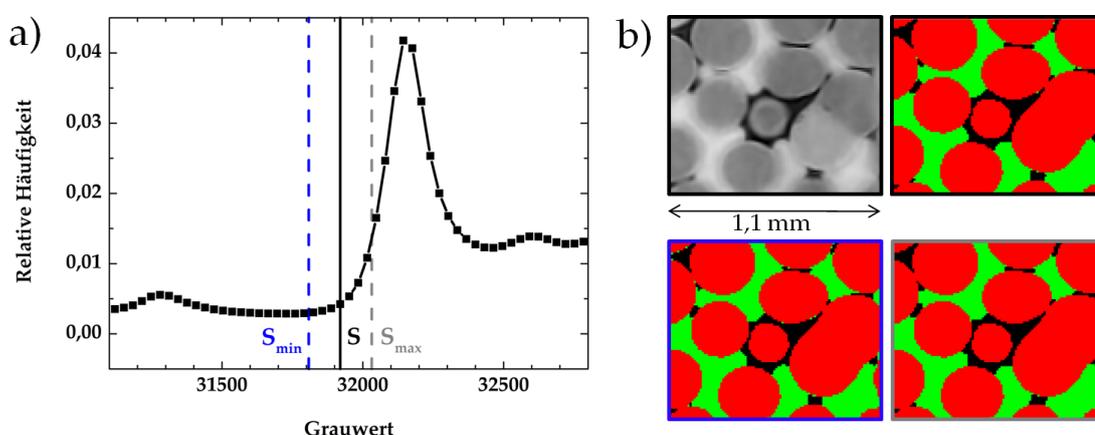


ABBILDUNG 19: a) Grauwertverteilung der AD-gefilterten Rohdaten eines Drei-Phasen-Systems (Wasser, Öl und Kugeln). b) AD-gefiltertes Originalbild (oben links) und segmentierte Bilder in Abhängigkeit der Schwellwertlegung. Die segmentierten Daten sind entsprechend der Farbkodierung, der in a) eingezeichneten Schwellwerte umrandet.

perfekte Segmentierung nicht gibt und nach jeder Segmentierung ein Vergleich mit Originaldaten zwingend notwendig ist, um eine gute Datenqualität zu gewährleisten. Dies soll im Folgenden dazu genutzt werden, eine Abschätzung des Fehlers, der sich durch eine unterschiedliche Segmentierung der Daten für die Ölsättigung und die aktive Grenzfläche ergibt, zu erhalten. Hierzu wurden neben dem in Schwarz eingezeichneten Schwellwert S in [Abbildung 19 a](#)) zwei weitere Schwellwerte S_{min} (blau) und S_{max} (grau) gewählt, für die der optische Vergleich mit den Originaldaten weiterhin akzeptable Resultate ergibt. Die zugehörigen Segmentierungen sind entspre-

chend der Farbkodierung der Schwellwerte umrandet und zusammen mit einem kleinen Ausschnitt aus dem Volumen (oben links) in [Abbildung 19 b](#)) zu sehen. Die Wahl des kleineren Schwellwerts S_{min} hat eine leichte Untersegmentierung der öligen Phase zur Folge, welche sich besonders auf kleinere Morphologien wie die Kapillarbrücken auswirkt. Umgekehrt führt der größere Schwellwert S_{max} zu einer geringen Übersegmentierung der öligen Phase. Dies erkennt man deutlich im direkten Vergleich zwischen den Kapillarbrücken links unten in [Abbildung 19 b](#)) für die Schwellwerte S_{min} und S_{max} . Diese Vorgehensweise wurde für alle in [Abbildung 20](#) gezeigten Datenpunkte durchgeführt und die zugehörigen Mittelwerte sowie deren Fehler aus der Standardabweichung errechnet. Hierbei sind zusätzliche Datenpunkte in der Ölsättigung* in [Abbildung 20 a](#)), für die die aktive Grenzfläche (vgl. [Abbildung 20 b](#)) nicht explizit ausgewertet wurde, durch offene Symbole gekennzeichnet. Für die Ölsättigung wurde ein maximaler Fehler von

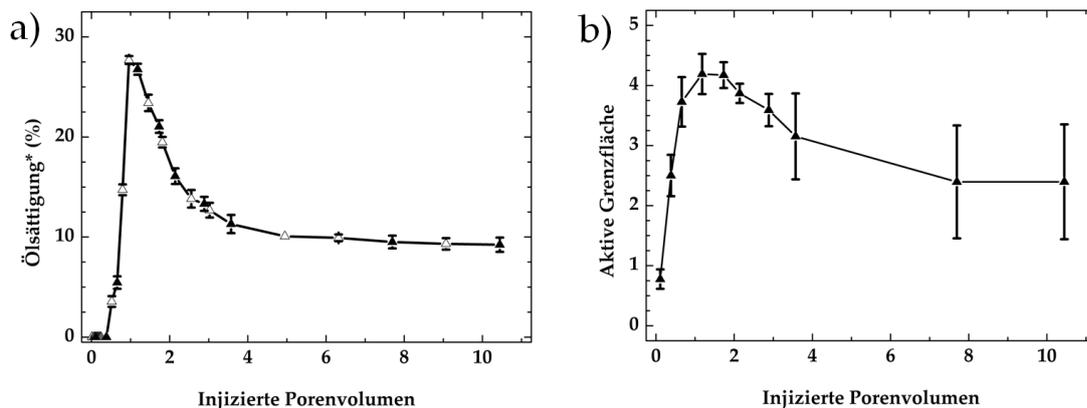


ABBILDUNG 20: Einfluss der Segmentierung auf die a) Ölsättigung* und b) aktive Grenzfläche. Der angegebene Fehler ist der Fehler des Mittelwerts, nicht die Standardabweichung.

0,9 % gefunden. Für die aktive Grenzfläche ergab sich ein maximaler Fehler von 0,4 in Einheiten der Querschnittsfläche der Probenzelle bis einschließlich drei injizierte Porenvolumen. Für größere injizierte Porenvolumen wurde ein maximaler Fehler von 0,9 gefunden. Dieser verdeutlicht somit die in [Abschnitt 3.3.2.2](#) bereits angesprochenen Schwierigkeiten in der Detektion umflossener Ölcluster insbesondere zum Ende eines Experiments.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ölsättigung und die aktive Grenzfläche (abgesehen von den anwachsenden Fehlern für die Grenzfläche zum Ende eines Experiments) jeweils ein robustes Maß gegenüber Einflüssen der Segmentierungsparameter darstellen.

3.3.3 Poren-Fließkanal-Algorithmus

Um ein grundlegendes Verständnis der Verdrängungsprozesse zwischen den zwei fluiden Phasen zu erlangen, wurde ein Algorithmus entwickelt, der das Befüllverhalten von Poren und Fließkanälen anhand der segmentierten Tomographiedaten analysiert. Der Poren-Fließkanal-Algorithmus wurde in MATLAB 2008 geschrieben. Die prinzipielle Vorgehensweise des Algorithmus ist schematisch in [Abbildung 21](#) dargestellt. In einem ersten Schritt wer-

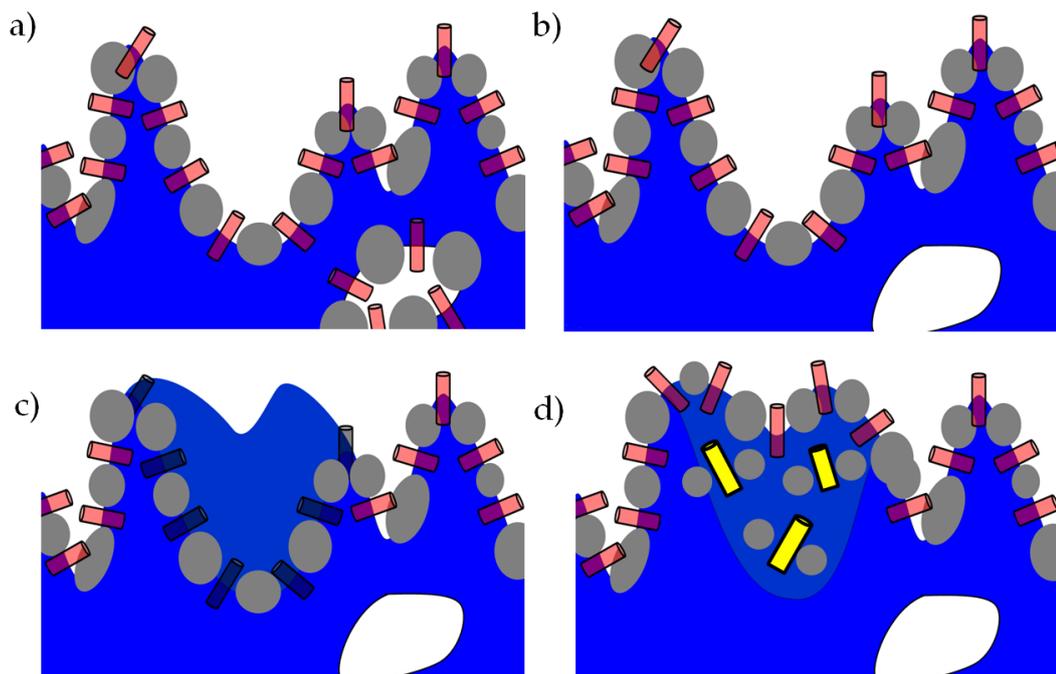


ABBILDUNG 21: Arbeitsweise des Poren-Fließkanal-Algorithmus. Dargestellt sind: die wässrige Phase in Blau, Fließkanäle als rote Zylinder und an der Wasser-Öl-Grenzfläche lokalisierte Kugeln in Grau.

den die Koordinaten sämtlicher Poren und Fließkanäle aus einem mit der

MANGO-Software erstellten Netzwerk-Modell (vgl. [Abbildung 1](#)) eingelesen und die Wasser-Öl-Grenzfläche wird aus den segmentierten Tomographiedaten identifiziert. Hierzu wird für alle Fließkanäle überprüft, ob diese zwischen einer mit Wasser gefüllten und einer mit Öl gefüllten Pore liegen. Fließkanäle, die diese Bedingung erfüllen, definieren die Wasser-Öl-Grenzfläche und sind als rote Zylinder in [Abbildung 21 a\)](#) schematisch dargestellt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt über die Bestimmung der Grenzfläche beschrieben, werden ebenfalls Fließkanäle, die in Öleinschlüssen hinter der aktiven Front liegen, nicht in die Analyse einbezogen, vgl. [Abbildung 21 b\)](#).

In einem zweiten Schritt werden die an der Wasser-Öl-Grenzfläche liegenden Fließkanäle in zwei Klassen unterteilt:

- **grenzflächenaktive Fließkanäle:** an der Wasser-Öl-Grenzfläche lokalisierte Fließkanäle, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten durch das Voranschreiten der Wasser-Öl-Front gefüllt werden, vgl. [Abbildung 21 c\)](#): schwarze Zylinder.
- **arretierte Fließkanäle:** an der Wasser-Öl-Grenzfläche lokalisierte Fließkanäle, an denen keine Bewegung der Wasser-Öl-Front zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten detektiert wurde, vgl. [Abbildung 21 c\)](#): rote Zylinder.

Nachdem die Unterteilung der Fließkanäle abgeschlossen ist, wird dieser Schritt sukzessive für alle Tomographien wiederholt, vgl. [Abbildung 21 d\)](#). Ausschließlich für eine sehr hohe Zeitauflösung kann man mit Sicherheit sagen, dass die Wasser-Öl-Grenzfläche durch die als *grenzflächenaktive Fließkanäle* bezeichneten Fließkanäle geflossen ist und das Detektieren von einzelnen gefüllten Fließkanälen wird möglich. Für eine geringe Zeitauflösung können einzelne gefüllte Fließkanäle nur bedingt detektiert werden. Die Annahme, dass sich die Wasser-Öl-Front durch zumindest einen der an der Grenzfläche lokalisierten Fließkanäle bewegt hat, ist sicherlich gerechtfertigt.

Daher wird eine dritte Klasse eingeführt und als **alle grenzflächenaktive Fließkanäle** bezeichnet. In dieser Menge sind auch solche Fließkanäle enthalten, die innerhalb eines größeren Volumens liegen, das zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten gefüllt wurde, vgl. [Abbildung 21 d](#)): gelbe Fließkanäle.

GETRIEBENE FLÜSSIGKEITSFRONTEN

In diesem Kapitel werden an dem in [Kapitel 3](#) vorgestellten Modellsystem experimentelle Untersuchungen für eine Vielzahl von Parametern wie der Beschaffenheit des Porenraums, dem Einfluss der Gravitation, der Geschwindigkeit, der Viskosität und der Benetzbarkeit vorgestellt, die das Strömen zweier nicht mischbarer fluider Phasen (Wasser und Öl) in porösen Medien beeinflussen könnten. Hierzu wird für alle Experimente die resultierende Ölsättigung*¹ (vgl. [Abschnitt 3.3.2.1](#)) und die aktive Flüssig-flüssig-Grenzfläche der Wasser-Öl-Grenzfläche (vgl. [Abschnitt 3.3.2.2](#)) untersucht. Es wird sich dabei herausstellen, dass die Kapillarität und insbesondere der voranschreitende Kontaktwinkel einen großen Einfluss auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront ausüben, was daraufhin näher betrachtet wird.

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wird als wässrige Phase eine ZnI_2 -Lösung verwendet. Diese wird typischerweise vom unteren Einlass der Probenzelle mit konstanter Volumenflussrate (61 nL/s) in eine anfänglich komplett mit der öligen Phase gefüllte Kugelpackung injiziert. Als ölige Phase wird, wenn nicht anders erwähnt, Dodekan verwendet. Alle Experimente wurden sowohl für Glas- als auch für Basaltkugeln durchgeführt, sofern dies nicht explizit erwähnt wird. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird die Diskussion im Folgenden auf die ölbenetzenden Glaskugeln beschränkt.

¹ Im Fließtext wird diese im Folgenden der Einfachheit halber als Ölsättigung bezeichnet. Ausgenommen hiervon sind Abbildungsunterschriften.

4.1 PROBENCHARAKTERISIERUNG

Um sicherzustellen, dass die Packungsdichten und die Beschaffenheit des Porenraums, insbesondere die Größe der vorhandenen Poren und die Querschnittsfläche der Fließkanäle, für die untersuchten Proben vergleichbar sind und die spezielle Probenpräparation reproduzierbare Ergebnisse liefert, werden im Folgenden zwei monodisperse Glaskugelschüttungen der Siebfraktion $(355 - 425) \mu\text{m}$ und eine bidisperse Glaskugelschüttung aus zwei Siebfraktionen $(250 - 300) \mu\text{m}$ und $(355 - 425) \mu\text{m}$ im Volumenverhältnis $(1 : 1)$ untereinander verglichen. Die beiden monodispersen Kugelschüttungen werden mit A und B gekennzeichnet. In [Abbildung 22 a\)](#) sind die beiden mon-

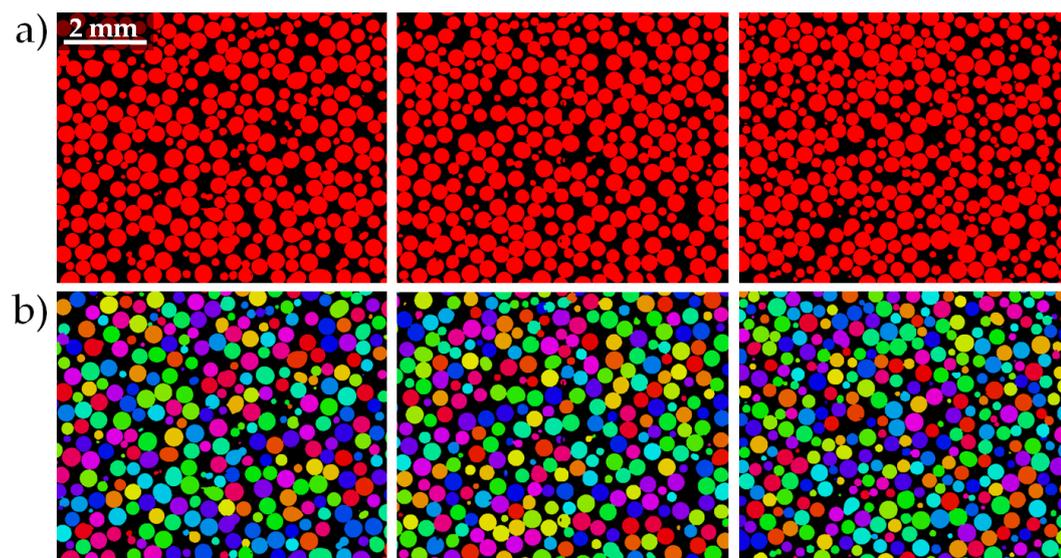


ABBILDUNG 22: Zweidimensionale vertikale Schnitte durch die Mitte der Probenzelle für die untersuchten monodispersen Glaskugelschüttungen A (links) und B (Mitte) und die bidisperse Schüttung (rechts). In a) sind segmentierte Daten gezeigt. In b) wurde zusätzlich die Kugelmatrix jeweils mittels einer Watershed-Segmentierung in einzelne Kugeln zerlegt.

odispersen Glaskugelschüttungen A (links) und B (Mitte) zusammen mit der bidispersen Schüttung (rechts) als segmentierte zweidimensionale vertikale Schnitte durch die Proben dargestellt.

Um den mittleren Kugeldurchmesser aus den segmentierten Tomographiedaten zu ermitteln, wird die Kugelmatrix mit dem *Euclidian-Distance-Map*-Algorithmus und einer anschließenden *Watershed-Segmentation* von der MANGO-Software in einzelne Kugeln separiert, vgl. [Abbildung 22 b](#)). Eine detaillierte Beschreibung beider Algorithmen findet man in Nachschlagewerken wie *The Image Processing Handbook* [147] oder *Digital Image Processing* [148]. Für die monodispersen Schüttungen A und B wurden mittlere Kugeldurchmesser von $(383 \pm 21) \mu\text{m}$ bzw. $(374 \pm 19) \mu\text{m}$ ermittelt. Diese stimmen dementsprechend mit der angegebenen Siebfraktion $(355 - 425) \mu\text{m}$ laut Herstellerangaben überein. Für die bidisperse Kugelschüttung konnte dieser Befund für die verwendeten Siebfraktionen ebenfalls bestätigt werden und dementsprechend wurden zwei mittlere Kugeldurchmesser von $(282 \pm 29) \mu\text{m}$ und $(374 \pm 31) \mu\text{m}$ ermittelt.

Die Packungsdichte wird aus den segmentierten Tomographiedaten ermittelt (vgl. [Abschnitt 3.3.2.1](#)). Für die untersuchten monodispersen Kugelschüttungen variiert diese in den *Random-Close-Packing*-, kurz RCP-Kugelschüttungen, bedingt durch die in [Abschnitt 3.1.2](#) beschriebene Probenpräparation, typischerweise geringfügig von Probe zu Probe und liegt bei $(60 - 61) \%$ für Glaskugelpackungen. Die Packungsdichte erhöht sich für die bidisperse Glaskugelschüttung auf $62,5 \%$. Die Porosität solcher monodispersen RCP-Glaskugelschüttungen beträgt damit in guter Näherung 40% . Vergleichbare Packungsdichten für monodisperse RCP-Glaskugelschüttungen wurden auch in [117] gefunden.

Um die für das Fließverhalten wichtigen Porenraumcharakteristika zu ermitteln, wird mit der MANGO-Software ein Poren- und Fließkanal-Netzwerk erstellt. Eine dreidimensionale Darstellung des Poren- und Fließkanal-Netzwerks ist in [Abbildung 23 a](#)) gezeigt. In dieser gibt der Porenradius den maximalen Radius einer Kugel (beige mit schwarzem Rand) an, die in die Pore eingepasst werden kann, ohne das Granulat (grau halb-transparent)

zu berühren. Analog hierzu gibt der Fließkanalradius den maximalen Radius eines Zylinders (blau) an, durch den zwei Poren ohne eine Berührung des Granulats verbunden werden können. Die Länge des Fließkanals ist gegeben durch den Abstand der Aufpunkte der beiden Porenkugeln, die den Fließkanal definieren.

Die Porenraumcharakteristika sind für die hier betrachteten Schüttungen in [Abbildung 23](#) b) - d) als relative Häufigkeitsverteilungen dargestellt. Die mitt-

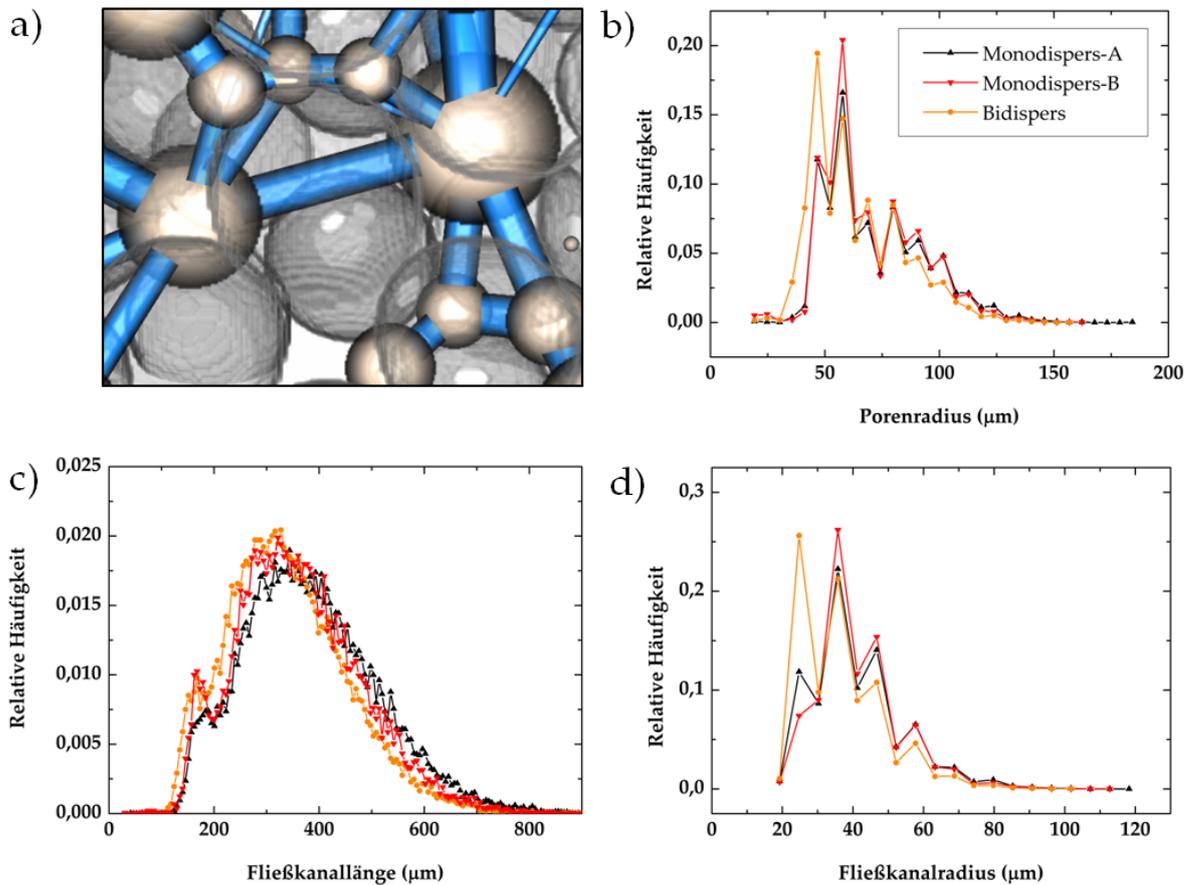


ABBILDUNG 23: a) Dreidimensionale Darstellung des Poren- und Fließkanalnetzwerks. b-d) Vergleich der Porenraumcharakteristika für die zwei monodispersen Glaskugelschüttungen A (schwarze Dreiecke) und B (rote Dreiecke) und eine bidisperse Schüttung (orange Punkte). Dargestellt als relative Häufigkeitsverteilung b) des Porenradius, c) der Fließkanallänge und d) des Fließkanalradius.

leren Porenradien für die beiden monodispersen Schüttungen A und B liegen bei $(67 \pm 27) \mu\text{m}$ bzw. $(70 \pm 21) \mu\text{m}$. Für die untersuchte bidisperse Schüttung aus Glaskugeln ist der mittlere Porenradius mit $(64 \pm 20) \mu\text{m}$ geringfügig

kleiner. Die mittleren Fließkanallängen für die untersuchten Glaskugelschüttungen A und B sind $(382 \pm 126) \mu\text{m}$ bzw. $(360 \pm 119) \mu\text{m}$. Diese sind somit geringfügig größer als die mittlere Fließkanallänge von $(339 \pm 115) \mu\text{m}$ für die bidisperse Schüttung. Für die monodispersen Schüttungen A und B wurde ein mittlerer Fließkanalradius von $(36 \pm 16) \mu\text{m}$ bzw. $(37 \pm 15) \mu\text{m}$ ermittelt und dieser liegt bei $(33 \pm 13) \mu\text{m}$ für die bidisperse Schüttung.

Im Rahmen der typischen experimentellen Streuung der Präparation und Charakterisierung der Proben lässt sich für die untersuchten monodispersen Glaskugelschüttungen und die bidisperse Glaskugelschüttung von einem statistischen Standpunkt aus gesehen somit kein globaler Unterschied in der Beschaffenheit des Porenraums feststellen. Diese statistische Analyse sagt jedoch nichts über die lokale räumliche Verteilung und Größe der Poren beziehungsweise der Fließkanäle aus. Es ist anzunehmen, dass für die bidisperse Schüttung eher lokale Heterogenitäten in der Beschaffenheit des Porenraums auftreten als für die monodispersen Glaskugelschüttungen. Darüber hinaus konnte im Rahmen einer analogen Auswertung für RCP-Basaltkugelpackungen kein globaler Unterschied in der Beschaffenheit des Porenraums zu den untersuchten RCP-Glaskugelpackungen festgestellt werden.

4.2 EINFLUSS DER PORENGEOMETRIE

Um den Einfluss kleinerer Variationen in der Packungsdichte und geringfügiger lokaler Heterogenitäten in der Beschaffenheit des Porenraums auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront zu quantifizieren, werden in diesem Abschnitt Flüssigkeitsfronten in einer monodispersen Glaskugelschüttung und der zuvor charakterisierten bidispersen Glaskugelschüttung untersucht. Die im Folgenden untersuchte monodisperse Schüttung wurde im vorherigen Abschnitt als Schüttung A bezeichnet.

In [Abbildung 24](#) ist der zeitliche Verlauf der Flüssigkeitsfront für die bidisperse a) und für die monodisperse Glaskugelschüttung b) gezeigt. Die abgebil-

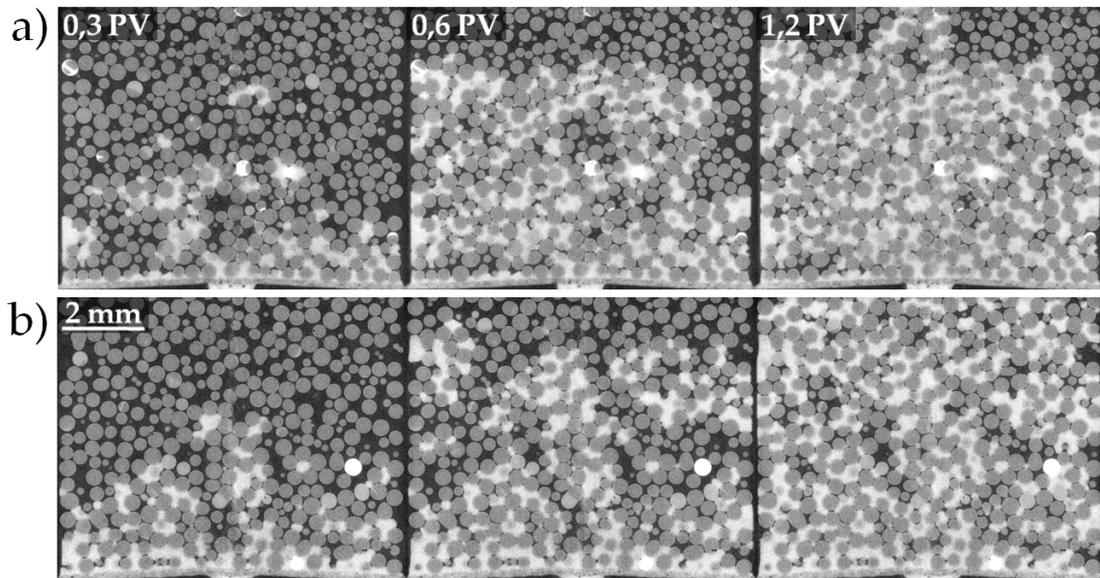


ABBILDUNG 24: Zeitliche Evaluation der wässrigen Phase (weiß) für a) die bidisperse und b) die monodisperse Glaskugelschüttung nach 0,3 PV, 0,6 PV und 1,2 injizierten Porenvolumen, abgebildet als zweidimensionale vertikale Schnitte ungenfilterter Rohdaten durch die Mitte der Probenzelle. Die mittlere Frontgeschwindigkeit der wässrigen Phase (ZnI_2) beträgt $3 \mu m/s$ und die ölige Phase (schwarz) ist Dodekan. Für die monodisperse Schüttung wurden Glaskugeln der Siebfraction $(355 - 425) \mu m$ verwendet. Für die bidisperse Schüttung wurden Glaskugeln der Siebfraction $(355 - 425) \mu m$ zusammen mit Glaskugeln der Siebfraction $(250 - 355) \mu m$ im Volumenverhältnis 1:1 gemischt.

deten Rohdaten zeigen jeweils einen vertikalen Schnitt durch die Mitte der Probenzelle für verschiedene injizierte Porenvolumen (kurz PV). Die wässrige Phase ist weiß, die ölige Phase ist schwarz und die Kugelmatrix grau abgebildet. Hierbei wird die wässrige Flüssigkeitsfront durch den zentralen Einlasskanal und durch ein Filterpapier unter konstanter Volumenflussrate in das poröse Medium injiziert. Das Filterpapier stellt einerseits sicher, dass die Kugeln den Einlasskanal nicht blockieren, und andererseits soll es eine möglichst homogene Verteilung der Flüssigkeitsfront über die komplette Querschnittsfläche der Probenzelle gewährleisten. Aufgrund der konstanten Volumenflussrate werden in den nachfolgenden Abschnitten unterschiedliche injizierte PV synonym auch als einzelne Zeitschritte bezeichnet.

Im ersten Zeitschritt in [Abbildung 24](#) hat es den Anschein, dass die Flüssigkeitsfront in beiden Schüttungen in der untersten Kugellage homogen über die Querschnittsfläche der Probenzelle verteilt ist; sie erscheinen ähnlich verzweigt. Die Flüssigkeitsfront breitet sich im Folgenden weiter im porösen Medium aus. Solange diese den beobachteten Bildbereich noch nicht verlassen hat, muss das Gesamtvolumen erhalten bleiben. Dieses Verhalten wird im Folgenden als *Volumenerhaltung* bezeichnet. Im dritten Zeitschritt hat die Flüssigkeitsfront in beiden Schüttungen in dem abgebildeten Schnitt den Bildbereich verlassen. Man beobachtet für die bidisperse Schüttung (vgl. [Abbildung 24 a\)](#)) oben rechts in der Ecke einen größeren Ölcluster.

Die aus den dreidimensionalen Daten ausgewertete zeitliche Evaluation der Ölsättigung und der aktiven Grenzfläche ist als Funktion des injizierten Porenvolumens in [Abbildung 25 a\)](#) und [b\)](#) für die monodisperse (schwarze Dreiecke) und bidisperse Glaskugelschüttung (orange Punkte) dargestellt. An der Volumenerhaltung (Datenpunkte in [Abbildung 25 a\)](#) mit einer Öl-

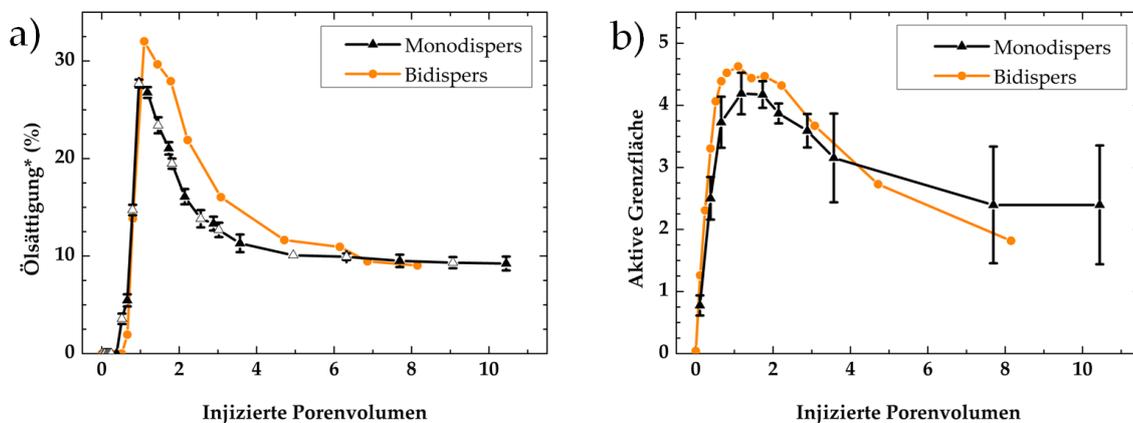


ABBILDUNG 25: Vergleich der a) Ölsättigung* und der b) aktiven Grenzfläche (in Einheiten der Querschnittsfläche der Probenzelle) als Funktion des injizierten Porenvolumens für die monodisperse (schwarze Dreiecke) und die bidisperse Glaskugelschüttung (orange Punkte). Hierbei sind zusätzliche Datenpunkte in der Ölsättigung*, für die die aktive Grenzfläche nicht explizit ausgewertet wurde, durch offene Symbole gekennzeichnet. Diese Kennzeichnung wird in allen nachfolgenden Abbildungen der Ölsättigung* und der aktiven Grenzfläche beibehalten und nicht mehr explizit erwähnt. Die angegebene Fehler ist der Fehler des Mittelwerts, nicht die Standardabweichung (vgl. [Abschnitt 3.3.2.4](#)).

sättigung von null) ist zu erkennen, dass die wässrige Phase das analysierte

Volumen in der monodispersen Glaskugelschüttung nach ca. 0,5 PV verlassen hat (vgl. erstes offenes schwarzes Dreieck mit einer Ölsättigung größer null). Der Verlauf der Ölsättigung steigt im Folgenden steil an und erreicht ein Maximum mit einem Wert von ca. 28 % nach ca. einem injizierten Porenvolumen. Für größere injizierte Porenvolumen nimmt die zurückbleibende Ölsättigung monoton ab und die Daten zeigen einen asymptotischen Verlauf. Der Anfang dieses Plateaus wird mit ca. 110 % der finalen zurückbleibenden Ölsättigung (zum Ende des Experiments) nach ca. vier bis fünf injizierten Porenvolumen erreicht. Die finale zurückbleibende Ölsättigung von ca. 9 % wird nach etwas mehr als 10 injizierten Porenvolumen erreicht.

An dieser Stelle sollen die charakteristischen Merkmale im Verlauf der zurückbleibenden Ölsättigung für die nachfolgenden Untersuchungen festgelegt werden. Diese sind: die Volumenerhaltung und der asymptotische Verlauf der Ölsättigung bis zum Erreichen der finalen zurückbleibenden Ölsättigung. An dieser Stelle ist anzumerken, dass aufgrund der gewählten Auftragsung (vgl. [Abschnitt 3.3.2.1](#)) das Maximum der Ölsättigungskurve künstlich erzeugt wird. Dies ermöglicht einen einfacheren Zugang zu den Daten: beispielsweise wie viel Öl nach ca. einem injizierten Porenvolumen übrig ist sowie der Verlauf der zurückbleibenden Ölsättigung sind aufgrund der kleinen Skala, auf der die Daten dargestellt werden können, deutlicher zu erkennen.

Die aktive Grenzfläche in Einheiten der Querschnittsfläche der Probenzelle (vgl. [Abbildung 25 b](#))) wächst für die monodisperse Schüttung (schwarze Dreiecke) direkt mit dem Beginn der Injektion der wässrigen Phase steil an und erreicht nach etwas mehr als 1 PV ein Maximum mit einem Wert von $(4,2 \pm 0,3)$ -mal die Querschnittsfläche der Probenzelle. Im weiteren Verlauf nimmt die aktive Grenzfläche im Rahmen der Messgenauigkeit (vgl. [Abschnitt 3.3.2.4](#)) monoton auf einen asymptotischen Wert von $2,4 \pm 0,9$ nach etwas mehr als 10 injizierten Porenvolumen ab.

Der beobachtete Verlauf der aktiven Grenzfläche soll nunmehr erklärt werden. Die wässrige Flüssigkeitsfront breitet sich im porösen Medium aus und solange diese den aufgenommenen Volumenbereich noch nicht verlassen hat, muss die aktive Grenzfläche somit anwachsen. Dementsprechend ist die kleinste aktive Grenzfläche für den Fall einer idealen Rohrströmung zu erwarten und dies bedeutet auch: je größer die experimentell beobachtete Grenzfläche ist, desto mehr verzweigt ist die aktive Frontfläche. Sobald die verzweigte wässrige Phase den beobachteten Volumenbereich verlassen hat, breitet sich die Front sowohl im beobachteten als auch im nicht beobachteten Volumen weiter aus. Die aktive Grenzfläche muss daher entweder zu einem Zeitpunkt ein Maximum annehmen oder ab einem Zeitpunkt ein ausgeprägtes Plateau ausbilden. Welches Verhalten man beobachtet, wird mit großer Wahrscheinlichkeit abhängig von der Morphologie der Flüssigkeitsfront und insbesondere von dem Anteil des größten perkolierten Ölclusters am gesamten zurückbleibenden Ölvolumen sein. Zusammen mit dem Erreichen von ca. 110 % der finalen zurückbleibenden Ölsättigung und einem Plateau für die aktive Grenzfläche ist davon auszugehen, dass mehrere Ölcluster von der Flüssigkeitsfront bereits vollständig umflossen wurden. Ein zusätzlicher visueller Vergleich mit den dreidimensionalen Bilddaten konnte diese Annahme bekräftigen. Aufgrund der pixelbasierten Darstellung realer Objekte beziehungsweise Strukturen (Kugeln und Grenzflächen) kann es vorkommen, dass ein offensichtlich umflossener Ölcluster weiterhin zur aktiven Grenzfläche gezählt wird, und insbesondere zu späteren Zeiten hin wird deren Detektion (vgl. [Abschnitt 3.3.2.2](#)) schwieriger. Demnach können die anwachsenden Fehler somit verstanden werden. An dieser Stelle ist es erwähnenswert, dass die Bestimmung der aktiven Grenzfläche an sich und insbesondere der Fehler in Abhängigkeit der Segmentierungsparameter der Daten (vgl. [Abschnitt 3.3.2.4](#)) sehr aufwendig ist. Dementsprechend wurden die Fehler nicht für alle vorgestellten Experimente ermittelt. Zusammen mit den bisherigen Befunden kann man davon ausgehen, dass die Fehler für alle

im weiteren Verlauf bestimmten Grenzflächen in einer vergleichbaren Größenordnung liegen werden. Das charakteristische Merkmal im Verlauf der aktiven Grenzfläche für die nachfolgenden Untersuchungen wird das Maximum der Grenzfläche sein, das eventuell plateauähnlich ausgedehnt sein kann.

Im Folgenden wird das Verhalten der Flüssigkeitsfront für die bidisperse Schüttung mit dem Frontverhalten für die monodisperse Schüttung verglichen. In [Abbildung 25 a\)](#) hat die wässrige Phase das analysierte Volumen in der bidispersen Glaskugelschüttung (orange Punkte) nach einer vergleichbaren Anzahl injizierter Porenvolumen (ca. 0,6 PV) wie auch in der monodispersen Glaskugelschüttung (schwarze Dreiecke) verlassen. Das Maximum der zurückbleibenden Ölsättigung wird ähnlich nach etwas mehr als 1 PV erreicht und nimmt einen größeren Wert von ca. 32 % an. Im weiteren Verlauf nimmt die zurückbleibende Ölsättigung monoton ab und ist bis ca. 6 PV größer als für die monodisperse Schüttung. Für größere Porenvolumen ist der Verlauf der Ölsättigung für die bidisperse Schüttung im Rahmen des experimentellen Fehlers (vgl. [Abschnitt 3.3.2.4](#)) identisch mit dem Verlauf der monodispersen Schüttung. Für die bidisperse Glaskugelschüttung werden ca. 110 % der finalen zurückbleibenden Ölsättigung nach ca. 6,5 injizierten Porenvolumen erreicht, wohingegen diese für die monodisperse Schüttung bereits nach ca. 4 PV erreicht werden. Die finale zurückbleibende Ölsättigung beträgt für die bidisperse Schüttung ca. 9 % und wird nach ca. acht injizierten PV erreicht.

Der Verlauf der aktiven Grenzfläche (vgl. [Abbildung 25 b\)](#)) für die bidisperse Kugelpackung (orange Punkte) liegt meist geringfügig oberhalb des Verlaufs für die monodisperse Schüttung (schwarze Dreiecke). Das Maximum mit einem vergleichbaren Wert von ca. 4,6 wird nach einer ähnlichen Anzahl injizierter PV (ca. 1,1 PV) erreicht und die aktive Grenzfläche nimmt zum Ende des Experiments nach ca. acht injizierten PV einen vergleichbaren Wert

von ca. 1,8-mal der aktiven Grenzfläche der idealen Rohströmung an. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann der Verlauf der aktiven Grenzfläche für die bidisperse Schüttung nicht vom Verlauf der monodispersen Schüttung unterschieden werden.

Um die beobachteten Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Ölsättigung zu verstehen, wird die folgende Vermutung aufgestellt: Es könnte sein, dass die bidisperse Kugelpackung aufgrund lokaler Variationen in der Beschaffenheit des Porenraums zu einer lokal heterogeneren Front führt, die sich erst über größere Probenvolumen beziehungsweise Beobachtungszeiten egalisiert. Im Folgenden wird diese Hypothese anhand der dreidimensionalen Visualisierung der Daten in [Abbildung 26](#) für die bidisperse Glaskugelpackung a) und für die monodisperse Glaskugelpackung b) rein qualitativ diskutiert. In [Abbildung 26](#) ist die ölige Phase (grün) nach zwei injizierten Porenvolumen (linke Spalte) und nach sechs Porenvolumen (rechte Spalte) abgebildet. Die wässrige Phase ist aus Übersichtsgründen nicht explizit dargestellt. Über das komplette dargestellte Probenvolumen beobachtet man, dass die Ölcluster (größere mit Öl gefüllte Regionen) für die bidisperse Schüttung nach zwei injizierten Porenvolumen ([Abbildung 26](#) a) links) ein deutlich größeres Volumen einnehmen als im Vergleich zu der monodispersen Glaskugelschüttung ([Abbildung 26](#) b) links). Der große Ölcluster aus [Abbildung 24](#) a) oben rechts in der Ecke ist weiterhin für die bidisperse Schüttung deutlich zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass die Beschaffenheit des Porenraums in diesen Regionen für die bidisperse Schüttung geringfügig heterogener ist als für die monodisperse Schüttung. Der visuelle Vergleich des Volumens der Ölcluster für die monodisperse und bidisperse Schüttung nach sechs injizierten Porenvolumen ([Abbildung 26](#): rechte Spalte) zeigt abgesehen von einem größeren mit Öl gefüllten Bereich in der Mitte für die bidisperse Glaskugelschüttung keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen den beiden Schüttungen zu diesem Zeitpunkt. Für die monodisperse Glaskugelschüttung kann man davon ausgehen, dass diese größeren mit Öl gefüllten Bereiche bereits nach ca.

vier injizierten Porenvolumen, für die bidisperse Glaskugelschüttung hingegen erst nach ca. sechs injizierten Porenvolumen größtenteils entleert wurden. Eine vergleichbare Argumentation findet man in einer theoretischen

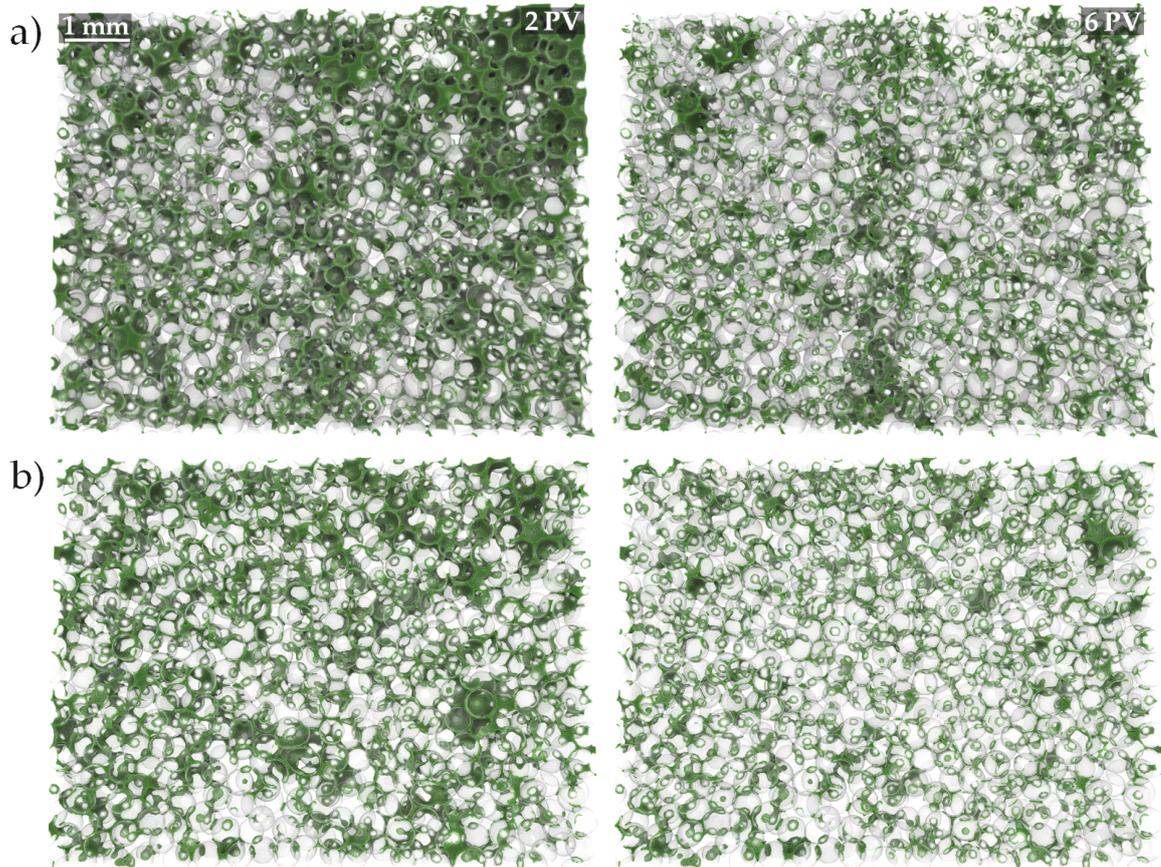


ABBILDUNG 26: Vergleich der Ölmorphologien für a) die bidisperse und b) die monodisperse Kugelschüttung nach 2 PV (links) bzw. 6 PV (rechts), abgebildet als dreidimensionale vertikale Schnitte mit einer Dicke von ca. zwei Kugeldurchmessern. Die Kugeln sind halb-transparent in Grau und die ölige Phase (Dodekan) ist in Grün abgebildet, wohingegen die wässrige Phase (ZnI_2) aus Übersichtsgründen nicht explizit dargestellt ist. Dennoch ist die Form der wässrigen Flüssigkeitsfront mit dem Auge deutlich zu erkennen.

Studie von Mirzaei et al. [150]. In dieser konnte gezeigt werden, dass die Flüssig-flüssig-Grenzfläche in heterogenen Regionen eines porösen Mediums eine größere Zeitskala benötigt, um ein Gleichgewicht zu erreichen, als in homogenen Regionen [150].

Die charakteristischen Merkmale der Ölsättigung und der aktiven Grenzfläche sind für die bidisperse und monodisperse Glaskugelschüttung im Rah-

men des experimentellen Fehlers identisch. Die genaue Porengeometrie der RCP-Kugelpackungen hat daher keinen signifikanten Einfluss auf das globale Verhalten der Flüssigkeitsfront, solange die Beschaffenheit des Porenraums isotrop ist, beziehungsweise das Frontverhalten auf einer deutlich größeren Längenskala als die Größe der lokalen Heterogenitäten beobachtet wird. Die experimentellen Befunde deuten darüber hinaus an, dass solche kleineren lokalen Heterogenitäten jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die finale zurückbleibende Ölsättigung haben, sondern nur abschnittsweise den Verlauf der Ölsättigungskurve ändern. Die finale zurückbleibende Ölsättigung stellt somit ein sehr robustes Maß dar.

4.3 EINFLUSS DER GRAVITATION

Aufgrund der geringeren Dichte der öligen Phase ($\rho_{Dodekan} \approx 0.76 \text{ g/cm}^3$) gegenüber der wässrigen ZnI_2 -Lösung ($\rho_{ZnI_2} \approx 1.08 \text{ g/cm}^3$) könnte die Flüssigkeitsfront durch den Einfluss der Gravitation geglättet werden. Dieser mögliche Gravitationseinfluss soll im Folgenden untersucht werden, indem die dichtere wässrige Phase von oben nach unten in die Probenzelle injiziert wird. Dieses Experiment wird als das *Abwärtsfluss*-Experiment bezeichnet und dementsprechend wird die im vorherigen Abschnitt untersuchte monodisperse Glaskugelschüttung auch synonym als das *Aufwärtsfluss*-Experiment bezeichnet.

In [Abbildung 27](#) a) und b) sind vertikale Schnitte durch das Messvolumen für das Aufwärtsfluss- bzw. das Abwärtsfluss-Experiment abgebildet. Um dem Leser den Vergleich der Daten zu erleichtern, wurde der in [Abbildung 27](#) b) gezeigte Schnitt um 180° rotiert. Nachfolgende Zeitschritte sind für verschiedene injizierte Porenvolumen der wässrigen Phase farbkodiert abgebildet. Der zeitliche Verlauf der Flüssigkeitsfront für das Aufwärtsfluss-Experiment wurde bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt und ausführlich diskutiert.

Daher beschränkt sich die nachfolgende Beschreibung auf das Abwärtsfluss-Experiment. In der untersten Kugellage von [Abbildung 27 b\)](#) beobachtet man am linken unteren Bildrand einen Bereich, den die wässrige Phase nicht entleert zu haben scheint. Für die in Rot und Grün dargestellten Zeitschritte hat es dementsprechend den Anschein, dass die wässrige Phase bereits weiter in die RCP-Kugelpackung vorgedrungen ist als für das Aufwärtsfluss-Experiment und daher rauer aussieht. Im letzten Zeitschritt (blau) scheinen

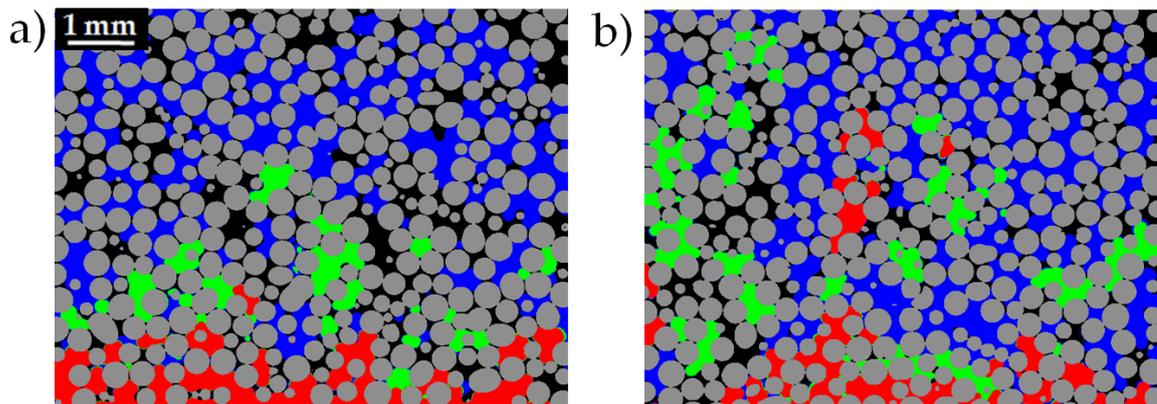


ABBILDUNG 27: Zweidimensionale vertikale Schnitte (AD-gefiltert) durch die Mitte des Messvolumens. Die wässrige Phase ist farbkodiert für verschiedene PV, in a) für das Aufwärtsfluss- und in b) für das Abwärtsfluss-Experiment (um 180° rotiert) dargestellt. Die wässrige Phase (ZnI_2) ist in Rot, Grün und Blau für 0,15PV, 0,3PV und 0,8PV dargestellt. Die Kugelmatrix ist in Grau und das Öl (Dodekan) in Schwarz abgebildet. Die Volumenflussrate (61 nL/s) wurde nicht verändert und in beiden Experimenten wurden Glaskugeln der Siebfraktion ($355 - 425 \mu\text{m}$) verwendet.

beide Flüssigkeitsfronten wiederum sehr ähnlich zu sein. An dieser Stelle wird explizit darauf hingewiesen, dass es sich in [Abbildung 27](#) lediglich um zweidimensionale Schnitte durch ein dreidimensionales Volumen handelt, die naturgemäß nur einen unvollständigen Eindruck der dreidimensionalen Flüssigkeitsfront ermöglichen.

Die Ölsättigung und die aktive Grenzfläche sind in [Abbildung 28 a\)](#) bzw. [b\)](#) als Funktion des injizierten Porenvolumens für das Aufwärtsfluss- (schwarze Dreiecke) und das Abwärtsfluss-Experiment (rote Dreiecke) dargestellt. Der Verlauf der Ölsättigung wird nun relativ zum schon besprochenen

Aufwärtsfluss-Experiment beschrieben. Für das Abwärtsfluss-Experiment erkennt man an der Volumenerhaltung, dass die wässrige Phase nach einer vergleichbaren Anzahl injizierter PV den beobachteten Bildbereich verlassen hat. Die Ölsättigung für das Abwärtsfluss-Experiment ist bis ca. 0,9 PV na-

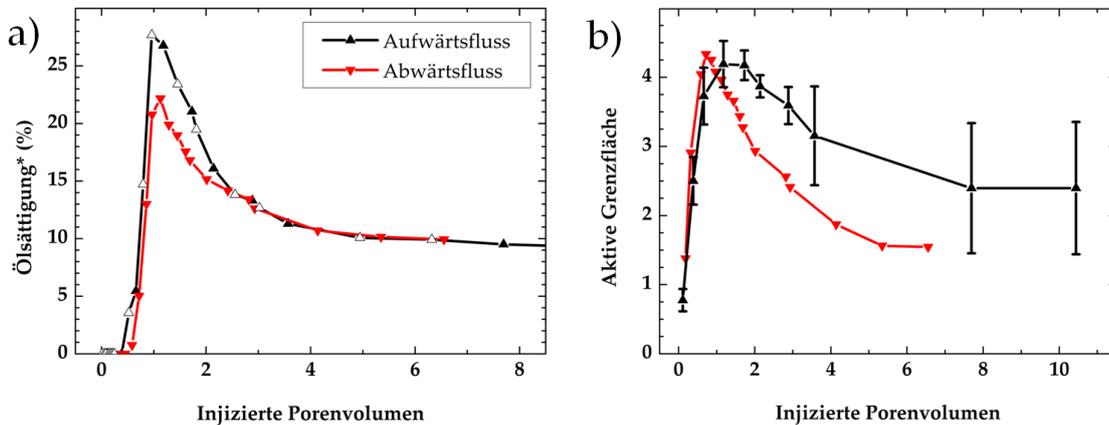


ABBILDUNG 28: Vergleich der a) Ölsättigung* und der b) aktiven Grenzfläche als Funktion des injizierten Porenvolumens für das Aufwärtsfluss- (schwarze Dreiecke) und das Abwärtsfluss-Experiment (rote Dreiecke).

hezu identisch mit der Ölsättigung des Aufwärtsfluss-Experiments. Das Maximum der zurückbleibenden Ölsättigung wird ähnlich nach ca. 1,1 PV erreicht, beträgt aber nur ca. 22 %. Im weiteren Verlauf nimmt die Ölsättigung monoton ab und ist bis ca. 2 PV geringfügig kleiner als die Ölsättigung des Aufwärtsfluss-Experiments. Für größere injizierte Porenvolumen sind die Ölsättigungskurven wieder weitgehend identisch. Die finale zurückbleibende Ölsättigung beträgt ca. 10 % für das Abwärtsfluss-Experiment und wird nach ca. 6,5 injizierten Porenvolumen erreicht. Dementsprechend kann für das Abwärtsfluss-Experiment von einem asymptotischen Verlauf der Ölsättigungskurve ausgegangen werden, der mit dem Verlauf des Aufwärtsfluss-Experiments vergleichbar ist.

Die aktive Grenzfläche (Abbildung 28 b)) für das Abwärtsfluss-Experiment (rote Dreiecke) wächst bis zum Erreichen des Maximums von ca. 4,3-mal der Probenquerschnittsfläche bei ca. 0,7 PV steil an. Für größere injizierte Porenvolumen nimmt die aktive Grenzfläche monoton ab und ist bis ca. 3 PV ge-

ringfügig kleiner als für das Aufwärtsfluss-Experiment. Im weiteren Verlauf kann die aktive Grenzfläche im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr von der aktiven Grenzfläche des Aufwärtsfluss-Experiments unterschieden werden. Nach ca. 5 PV erreicht die aktive Grenzfläche ein Plateau mit einem finalen Wert von ca. 1,5-mal der aktiven Grenzfläche des Probenquerschnitts.

Unter der Annahme, dass die Gravitation eine Rolle spielt, würde man eine stabilisierende Wirkung auf das Frontverhalten für das Aufwärtsfluss-Experiment erwarten und somit geringere Ölsättigung und eine kleinere aktive Grenzfläche. Dies lässt sich durch die experimentellen Befunde ausschließen. Im Bereich von ca. einem bis zwei injizierten PV zeigen die Daten für den Verlauf der Ölsättigung ([Abbildung 28 a](#)) und den Verlauf der aktiven Grenzfläche ([Abbildung 28 b](#)) im Bereich von ca. einem bis drei injizierten PV sogar den umgekehrten Trend.

Die gefundenen geringfügigen Abweichungen sind daher vermutlich eher auf die typische experimentelle Streuung als auf Gravitationseinflüsse zurückzuführen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wird der Einfluss der Gravitation abgeschätzt. In [Kapitel 2](#) wurde mit [Gleichung 2.16](#) eine Näherung für den Kapillardruck in einer tetraedrischen Anordnung von Kugeln als Funktion des Kontaktwinkels abgeleitet. Danach ergibt sich für einen Kontaktwinkel von 125° , einer Grenzflächenspannung von 47 mN/m und einem mittleren Kugelradius von $187 \mu\text{m}$ (Abwärtsfluss-Experiment) ein Kapillardruck von $p_L \approx 3,3 \text{ kPa}$. Der durch die Dichteunterschiede der fluiden Phasen hervorgerufene Druck ($\Delta\rho g h$) hingegen beträgt für das abgebildete Messvolumen mit einer Höhe von 7 mm lediglich $0,022 \text{ kPa}$ beziehungsweise $0,188 \text{ kPa}$ bezogen auf die komplette Länge der Probenzelle von 6 cm . Die Kapillardrücke sind somit rund 150-mal beziehungsweise 20-mal größer als der durch die Dichteunterschiede hervorgerufene Druck. Eine stabilisierende Wirkung der Gravitation für das Aufwärtsfluss-Experiment ist demnach nicht zu erwarten. Darüber hinaus wird in der Literatur der Einfluss der Gra-

vation auf das Strömen mehrerer fluider Phasen in porösen Medien durch die Bondzahl [90, 91, 92] charakterisiert. Für Bondzahlen $Bo < 10^{-2}$ [95] kann man einen Einfluss der Gravitation vernachlässigen. Die Bondzahl liegt für das Abwärtsfluss-Experiment mit einem mittleren Porenradius von $70 \mu m$ und dem entsprechenden Dichteunterschied der wässrigen und öligen Phase von $\Delta\rho = 319 kg/m^3$ im Bereich von $3 \cdot 10^{-4}$. Verwendet man anstelle des Porenradius den mittleren Fließkanalradius von $37 \mu m$ für eine untere Abschätzung, liegt die Bondzahl in der Größenordnung von $9 \cdot 10^{-5}$. Auch diese Abschätzungen lassen einen signifikanten Einfluss der Gravitation auf das Frontverhalten der verdrängenden Phase auf der Porenskala ausschließen.

Die experimentellen Befunde zeigen in Verbindung mit einer Abschätzung der Drücke und Bondzahlen auf der Porenskala, dass ein signifikanter Einfluss der Gravitation auf der Skala einzelner Poren nicht zu erwarten ist. Das Modellsystem mit Aufwärtsflussgeometrie wird daher im Folgenden für die Untersuchung des relevanten Parameterraums volumengetriebener Zweiphasenströmungen verwendet. Das Aufwärtsfluss-Experiment wird nun synonym auch als das Standardexperiment bezeichnet.

4.4 EINFLUSS DER GESCHWINDIGKEIT

In [Abschnitt 2.3](#) wurde eine empirische Näherung erwähnt, die besagt, dass das Frontverhalten für Kapillarzahlen $Ca < 10^{-5}$ [89] von Kapillarkräften dominiert wird. Die Kapillarzahl Ca ist gemäß [Gleichung 2.8](#) abhängig von der lokalen bzw. mittleren Frontgeschwindigkeit, der Viskosität und Oberflächenspannung der fluider Phasen. Ausgehend von der mittleren Frontgeschwindigkeit ergibt sich für das Standardexperiment eine Kapillarzahl von $Ca = 8 \times 10^{-8}$. Hierbei wurde für die Berechnung die Viskosität der öligen Phase (Dodekan) verwendet. An dieser Stelle ist anzumerken, dass lokale

Kapillarzahlen abhängig von der Porenraumgeometrie leicht um zwei Größenordnungen größer sein können. Im folgenden Abschnitt wird daher das Frontverhalten in Abhängigkeit der Kapillarzahl untersucht und die Kapillarzahl über eine Größenordnung variiert. Hierzu wird die mittlere Frontgeschwindigkeit in zwei zusätzlichen Experimenten auf $1 \mu\text{m/s}$ verkleinert bzw. auf $10 \mu\text{m/s}$ erhöht. Zusammen mit dem Standardexperiment mit einer mittleren Frontgeschwindigkeit von $3 \mu\text{m/s}$ werden somit Kapillarzahlen im Bereich von $2,6 \times 10^{-8} - 2,6 \times 10^{-7}$ abgedeckt.

Die zeitliche Entwicklung des Frontverhaltens ist in [Abbildung 29](#) für die

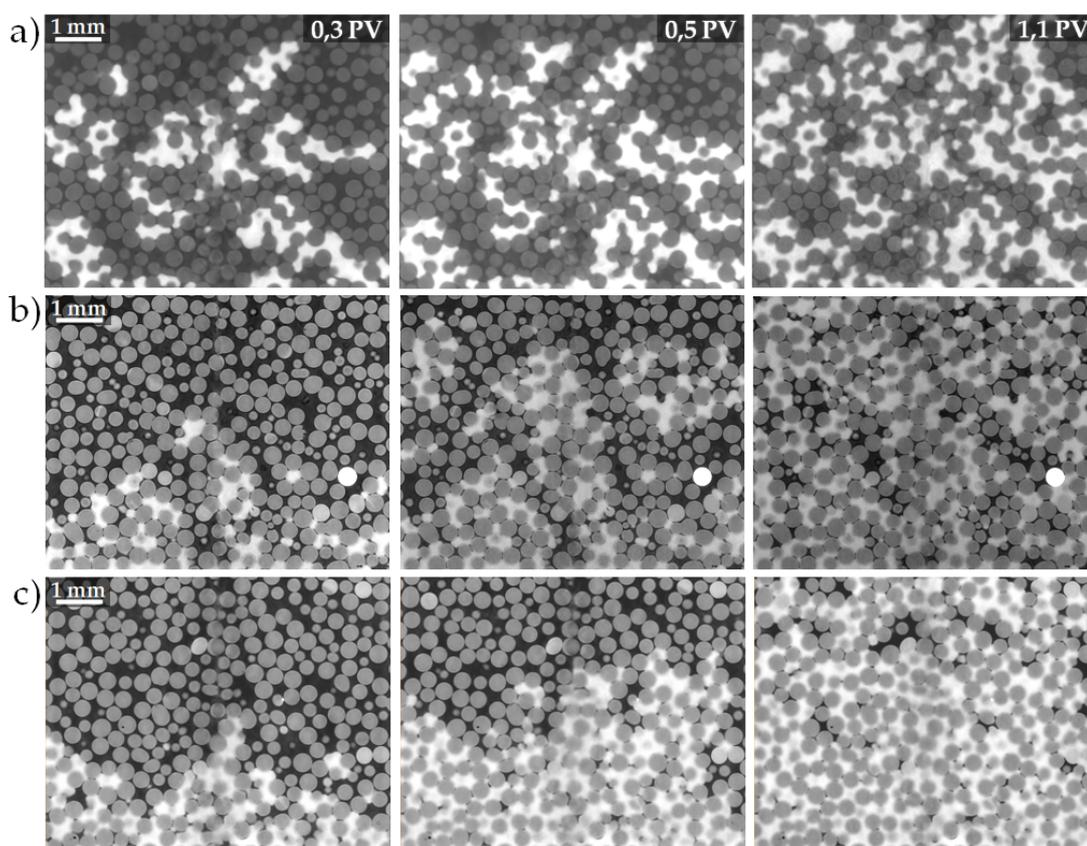


ABBILDUNG 29: Zweidimensionale vertikale Schnitte durch die Mitte des Messvolumens nach 0,3 PV, 0,5 PV (linke und mittlere Spalte) und 1,1 PV (rechte Spalte) für eine mittlere Kapillarzahl (Frontgeschwindigkeit) von a) $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ ($1 \mu\text{m/s}$), b) $Ca = 8 \times 10^{-8}$ ($3 \mu\text{m/s}$) und c) $Ca = 2,6 \times 10^{-7}$ ($10 \mu\text{m/s}$). Die wässrige Phase (ZnI_2) ist in Weiß und die ölige Phase (Dodekan) ist in Schwarz abgebildet. In allen Experimenten wurden Glaskugeln der Siebfraktion ($355 - 425 \mu\text{m}$) verwendet.

Experimente mit den Kapillarzahlen $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ (a), $Ca = 8 \times 10^{-8}$ (b)

und $Ca = 2,6 \times 10^{-7}$ (c) dargestellt. Der optische Eindruck deutet eine ähnlich verzweigte Frontform der Flüssigkeitsfronten für die Experimente mit den Kapillardzahlen $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ bzw. $Ca = 8 \times 10^{-8}$ an. Für das Experiment mit der größten getesteten Kapillardzahl hingegen erweckt der optische Eindruck den Anschein, dass die Flüssigkeitsfront für alle dargestellten Zeitschritte kompakter (glatter) als die Fronten in den beiden Experimenten für die untersuchten kleineren Kapillardzahlen ist.

Die quantitative Analyse der Ölsättigung und der aktiven Grenzfläche ist in [Abbildung 30](#) a) bzw. b) für die Experimente mit den Kapillardzahlen $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ (rote Vierecke), $Ca = 8 \times 10^{-8}$ (schwarze Dreiecke) und $Ca = 2,6 \times 10^{-7}$ (cyanfarbene Punkte) dargestellt. Der Verlauf der Ölsätti-

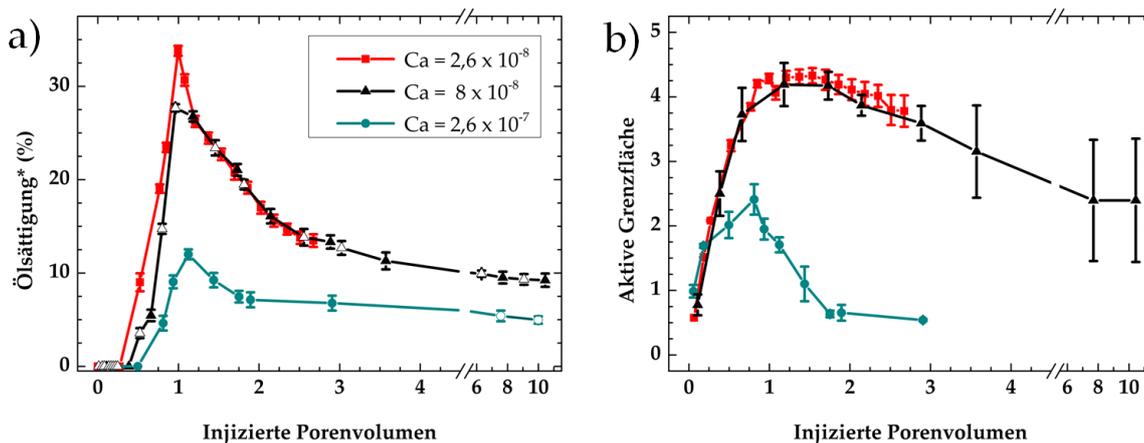


ABBILDUNG 30: Vergleich der a) Ölsättigung* und der b) aktiven Grenzfläche als Funktion des injizierten Porenvolumens für die Kapillardzahlen $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ (rote Vierecke), $Ca = 8 \times 10^{-8}$ (schwarze Dreiecke) und $Ca = 2,6 \times 10^{-7}$ (cyanfarbene Punkte). Die dargestellten Datenpunkte sind Mittelwerte und der angegebene Fehler ist der Fehler des Mittelwerts, nicht die Standardabweichung (vgl. [Abschnitt 3.3.2.4](#)).

gung für die kleinste untersuchte Kapillardzahl $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ ist im Rahmen des experimentellen Fehlers weitestgehend identisch zu dem Verlauf für das Standardexperiment mit der mittleren Kapillardzahl $Ca = 8 \times 10^{-8}$ (schwarze Dreiecke). Darüber hinaus ist der zeitliche Verlauf der aktiven Grenzfläche für die kleinste Kapillardzahl (rote Vierecke) im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit dem Verlauf des Standardexperiments.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass am ESRF nur eine zeitlich limitierte Messzeit zur Verfügung steht. Die typische Dauer eines Experiments mit Standardgeschwindigkeit beträgt ca. fünf Stunden. Dementsprechend hätte das Experiment für die kleinste Kapillarzahl für ca. zehn weitere Stunden fortgesetzt werden müssen, um den Endzustand zu erreichen. Zusammen mit den bisherigen Befunden kann man davon ausgehen, dass der weitere Verlauf der Ölsättigung dem Verlauf des Standardexperiments sehr ähnlich sein wird. Somit ergibt sich für die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitsfront sowie der Ölsättigung für die kleinste und mittlere Kapillarzahl ein konsistentes Gesamtbild und es kann davon ausgegangen werden, dass das Verdrängungsverhalten identisch ist.

Die Volumenerhaltung in [Abbildung 30 a](#)) zeigt für das Experiment mit der größten getesteten Kapillarzahl ($Ca = 2,6 \times 10^{-7}$), dass die Flüssigkeitsfront das abgebildete Volumen erst nach einer höheren Anzahl von ca. 0,8 injizierten PV verlassen hat. Das Maximum der zurückbleibenden Ölsättigung wird nach etwas mehr als 1 PV erreicht und ist mit einem Wert von ca. 12% deutlich kleiner als das Maximum des Standardexperiments. Für größere injizierte Porenvolumen verläuft die Ölsättigungskurve deutlich unterhalb der Ölsättigungskurve des Standardexperiments und ca. 110% der finalen zurückbleibenden Ölsättigung werden bereits nach ca. drei injizierten Porenvolumen erreicht, wohingegen für alle kleineren Kapillarzahlen mehr als vier injizierte Porenvolumen benötigt werden und dementsprechend auf eine glattere Front hindeutet. Die finale zurückbleibende Ölsättigung ist mit ca. 5% zum Ende des Experiments auch deutlich kleiner als für das Standardexperiment.

Die aktive Grenzfläche ([Abbildung 30 b](#)) für die größte Kapillarzahl (cyanfarbene Punkte) ist für die ersten zwei gezeigten Datenpunkte nahezu identisch mit dem Standardexperiment. Im weiteren Verlauf wächst diese deutlich langsamer bis zum Erreichen des Maximums mit einem Wert von

$2,4 \pm 0,2$ -mal der Probenquerschnittsfläche bei ca. $0,8$ PV monoton an. Für größere injizierte Porenvolumen nimmt die aktive Grenzfläche deutlich stärker ab und ist deutlich kleiner als die aktive Grenzfläche des Standardexperiments. Die Daten zeigen im Verhalten der injizierten Wasserfront für die größte Kapillarezahl somit signifikante Unterschiede: Das Maximum der aktiven Grenzfläche wird nicht nur früher erreicht, sondern ist auch näherungsweise um einen Faktor zwei kleiner als die zugehörigen Maxima der kleineren Kapillarezahlen. Die Flüssigkeitsfront zeigt dementsprechend ein der idealen Rohrströmung sehr ähnliches kompaktes Frontverhalten, vgl. auch [Abbildung 29 c](#)). Bemerkenswert ist auch, dass das Maximum in guter Näherung zusammen mit dem Verlassen des beobachteten Bildbereichs angenommen wird, wohingegen die Maxima für alle kleineren Kapillarezahlen erst deutlich später erreicht werden, nachdem die Flüssigkeitsfronten den beobachteten Bildbereich bereits lange verlassen hatten. Die glattere Front bei einer großen mittleren Frontgeschwindigkeit führt nicht nur dazu, dass die finale Sättigung schneller erreicht wird, sondern auch zu einer in guter Näherung um einen Faktor zwei kleineren finalen zurückbleibenden Ölsättigung als die finale zurückbleibende Ölsättigung des Standardexperiments. Die Kapillarezahl (mittlere Frontgeschwindigkeit) hat oberhalb eines kritischen Werts somit einen signifikanten Einfluss auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront. Größere Kapillarezahlen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht getestet. Dies liegt einerseits daran, dass für noch größere Kapillarezahlen und folglich größere Frontgeschwindigkeiten die technischen Grenzen der Röntgentomographie erreicht werden und dementsprechend die Flüssig-flüssig-Grenzflächen nicht mehr eindeutig detektiert werden können. Andererseits wurden in diesem Zusammenhang neben den hier untersuchten ölbenetzenden Glaskugelpackungen auch wasserbenetzende Basaltkugelpackungen mit einem voranschreitenden Kontaktwinkel der wässrigen Phase von $(75 \pm 15)^\circ$ untersucht. Für diese wurde in dem hier getesteten Parameterbereich kein Einfluss der Kapillarezahl (mittleren Frontgeschwindigkeit) auf das Verhalten der Flüssig-

keitsfront und die finale zurückbleibende Ölsättigung festgestellt. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass der genaue Wert der kritischen Kapillarzahl abhängig von den Benetzungseigenschaften ist.

Die experimentellen Befunde zeigen, dass ein Einfluss der mittleren Frontgeschwindigkeit auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront in den ölbenetzenden Glaskugelpackungen für durchschnittliche Frontgeschwindigkeiten kleiner $10 \mu\text{m}/\text{s}$ (beziehungsweise $Ca < 2,6 \times 10^{-7}$) sowie in den wasserbenetzenden Basaltkugelpackungen für mittlere Frontgeschwindigkeiten kleiner gleich $10 \mu\text{m}/\text{s}$ (beziehungsweise $Ca \leq 2,6 \times 10^{-7}$) vernachlässigt werden kann. Zusammen mit der empirischen Näherung aus [89] kann somit davon ausgegangen werden, dass das Frontverhalten für die hier untersuchten Systeme in den obigen Parameterbereichen von Kapillarkräften dominiert ist. Alle nachfolgenden Experimente werden ohne Beschränkung der Allgemeinheit mit der Standardgeschwindigkeit ($3 \mu\text{m}/\text{s}$) durchgeführt.

4.5 EINFLUSS DER VISKOSITÄT

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Viskosität bei konstanter mittlerer Frontgeschwindigkeit auf das Verdrängungsverhalten getestet. Um die Viskosität über mehrere Größenordnungen zu ändern, wurden Silikonöle verschiedener Kettenlängen anstelle von Dodekan als ölige Phase verwendet. Die hier untersuchten Silikonöle haben sowohl vergleichbare Benetzungseigenschaften untereinander als auch vergleichbare Benetzungseigenschaften zu Dodekan. Darüber hinaus bleiben die Oberflächenspannungen zwischen Wasser und Silikonölen nahezu unverändert (vgl. [Tabelle 3](#), Seite 40). Die Experimente wurden mit den Silikonölen AK10, AK100 und AK1000 (*Wacker Chemie AG*, München, Deutschland) durchgeführt. Die Viskositäten (in mPa s) sind hierbei in der Namensendung mit angegeben.

Eine Zeitserie des Frontverhaltens der wässrigen Phase für die Silikonöle AK10, AK100 und AK1000 ist in [Abbildung 31](#) a) - c) abgebildet. Hierbei

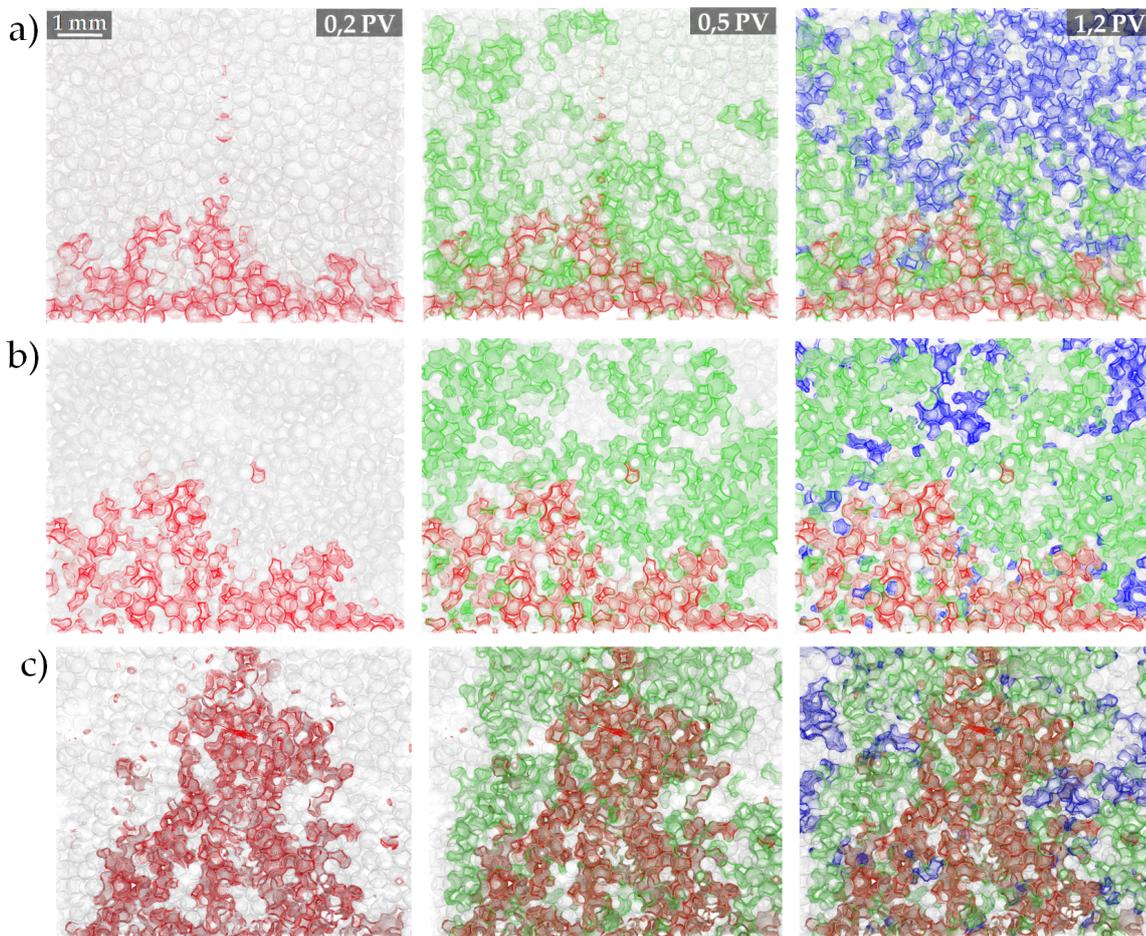


ABBILDUNG 31: Zeitliche Entwicklung der Wasserfront als dreidimensionale vertikale Schnitte durch die Mitte des Messvolumens mit einer Dicke von ca. zwei Kugeldurchmessern nach 0,2 PV, 0,5 PV (linke und mittlere Spalte) und 1,2 PV (rechte Spalte) für a) AK10, b) AK100 und c) AK1000. Die mittlere Frontgeschwindigkeit der wässrigen Phase (ZnI_2) beträgt $3 \mu m/s$ und in allen Experimenten wurden Glaskugeln der Siebfraction ($355 - 425 \mu m$) verwendet.

handelt es sich um dreidimensionale Schnitte durch die Mitte des Messvolumens mit einer Dicke von ca. zwei Kugeldurchmessern. Die Kugelmatrix ist halb-transparent in grau gezeigt und die wässrige Phase für aufeinanderfolgende Zeitschritte halb-transparent in Rot, Grün und Blau. Die ölige Phase ist aus Übersichtsgründen nicht explizit dargestellt. Die injizierten Flüssigkeitsfronten in den Experimenten mit den Silikonölen AK10 bzw. AK100 erscheinen homogen in der untersten Kugellage über die Querschnittsfläche

der Probenzelle verteilt und scheinen in allen dargestellten Zeitschritten gleichermaßen verästelt zu sein. Für den AK1000-Datensatz beobachtet man im Vergleich zu AK10 und AK100, dass die injizierte Flüssigkeitsfront um den Einlass zentriert zu sein scheint. Die Flüssigkeitsfront ist im ersten dargestellten Zeitschritt in dem gezeigten Schnitt weiter in das poröse Medium vorgedrungen und hat dieses bereits verlassen. Die Frontform ähnelt der typischen Form eines einzelnen großen viskosen Fingers, der sich zentral in der Mitte des Probenvolumens in Flussrichtung ausbildet.

Die Ölsättigung und die aktive Grenzfläche sind in [Abbildung 32](#) a) bzw. b) für die Experimente mit den Silikonölen AK10 (blaue Punkte), AK100 (grüne Vierecke), AK1000 (rote Rauten) und das Standardexperiment (schwarze Dreiecke) dargestellt. Für den AK10-Datensatz ist der Verlauf der Ölsätti-

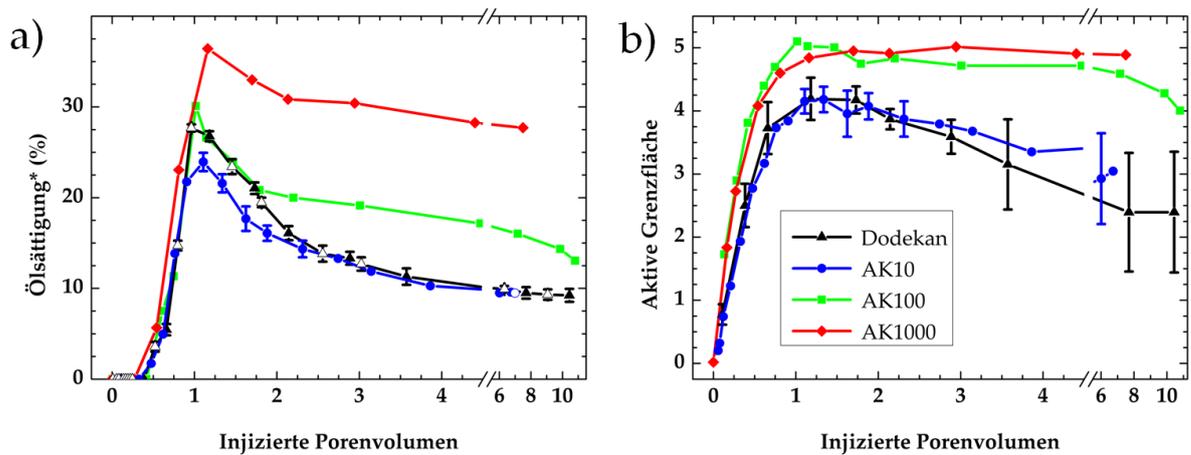


ABBILDUNG 32: Vergleich der a) Ölsättigung* und der b) aktiven Grenzfläche als Funktion des injizierten Porenvolumens für AK10 (blaue Punkte), AK100 (grüne Vierecke), AK1000 (rote Rauten) und das Standardexperiment (schwarze Dreiecke).

gung im Rahmen der experimentellen Streuung identisch mit dem Standardexperiment. Darüber hinaus ist die aktive Grenzfläche im Rahmen der Messgenauigkeit für den AK10-Datensatz für alle dargestellten Zeitpunkte identisch mit dem Standardexperiment. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Verdrängungsverhalten in beiden Experimenten identisch ist.

Ein Einfluss der Viskosität auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront ist dementsprechend für einen Faktor 10 größere Viskositäten nicht zu erwarten.

Im Folgenden werden der AK100- und AK1000-Datensatz zusammen besprochen: Der Verlauf der Ölsättigung für den AK100-Datensatz ist bis ca. 1,8 PV nahezu identisch mit dem Standardexperiment. Zu größeren Zeiten (PV) hingegen wird deutlich weniger Öl verdrängt als im Vergleich zum Standardexperiment. Im Bereich von (7 – 10) PV zeigen die Daten eine starke monotone Abnahme der Sättigung, auf die im Nachfolgenden noch näher eingegangen wird. Die Volumenerhaltung für den AK1000-Datensatz zeigt, dass die Flüssigkeitsfront das Volumen bereits nach ca. 0,2 PV marginal verlassen hat. Dies kann aufgrund der marginalen Abweichung von null nicht direkt an den Daten erkannt werden und ist erst nach ca. 0,5 PV deutlich zu erkennen. An dieser Stelle wird daher auf die dreidimensionale Darstellung in [Abbildung 32 c](#) (links) nach 0,2 PV verwiesen. Darüber hinaus sind das Maximum mit ca. 36 % und die finale zurückbleibende Ölsättigung mit ca. 28 % signifikant größer als im Vergleich zum Standardexperiment. Die Analyse der Ölsättigung zeigt für die untersuchten Silikonöle einen allgemeinen Trend: Es bleibt mehr Öl zurück, je größer die Viskosität der zu verdrängenden Phase ist. Die finale zurückbleibende Ölsättigung für AK1000 ist in guter Näherung sogar um einen Faktor drei größer als für AK10. Im Allgemeinen ist das beobachtete Verhalten somit konsistent mit dem in [Kapitel 2](#) beschriebenen Verhalten (vgl. [Abschnitt 2.4.3](#)), dass das Verhalten der Flüssigkeitsfront mit zunehmender Viskosität der zu verdrängenden Phase immer instabiler wird und dass mehr Öl zurückbleibt, je größer diese ist [122].

Dementsprechend zeigen die Daten für den Verlauf der aktiven Grenzfläche für die beiden höher viskosen Silikonöle AK100 bzw. AK1000 einen steileren Anstieg bis ca. 1 PV und anstelle eines Maximums wird ein Plateau beobachtet. Für größere injizierte PV ist für den AK100-Datensatz eine monotone Abnahme der aktiven Grenzfläche im Bereich von (7 – 10) PV zu

erkennen, wohingegen die aktive Grenzfläche für den AK1000-Datensatz nahezu konstant bleibt. In diesem Zusammenhang wurde in [Abschnitt 4.2](#) die Vermutung aufgestellt, dass dieses Verhalten mit großer Wahrscheinlichkeit abhängig von der Morphologie der Flüssigkeitsfront und insbesondere von dem Anteil des größten perkolierten Ölclusters am gesamten zurückbleibenden Ölvolumen sein wird. Letzterer wird daher im Folgenden näher betrachtet. Im Bereich von (2 – 6) PV beträgt der Anteil des größten perkolierten Ölclusters an der Ölsättigung ca. 98 % für den AK100-Datensatz und nimmt im Laufe des beobachteten Abfalls der Ölsättigung und der aktiven Grenzfläche auf ca. 90 % ab. Im Bereich von (2 – 7) PV ist der Anteil des größten perkolierten Ölclusters an der Ölsättigung nahezu konstant bei 98 % für den AK1000-Datensatz. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Flüssigkeitsfronten nur eine geringfügige Anzahl an Ölclustern bereits vollständig umflossen haben. Die Flüssigkeitsfronten haben somit den Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht. Der Verlauf der aktiven Grenzfläche für die beiden höher viskosen Silikonöle zeigt daher kein Maximum, sondern ein ausgeprägtes Plateau.

Die experimentellen Befunde zeigen, dass das Verhalten der Flüssigkeitsfront unabhängig gegenüber der genauen Viskosität des Öls bis zu 10 mPa s und einer mittleren Frontgeschwindigkeit von $\leq 3 \mu\text{m/s}$ ist. Für Ölviskositäten $\geq 100 \text{ mPa s}$ sind viskose Effekte nicht mehr vernachlässigbar und eine signifikant erhöhte Ölsättigung sowie deutlich erkennbare viskose Verästelungen wurden für die größte untersuchte Viskosität beobachtet. Alle Experimente zum Einfluss der Viskosität wurden ausschließlich für Glaskugelpackungen durchgeführt.

4.6 EINFLUSS DER BENETZUNG

Im nachfolgenden Abschnitt werden sowohl der Einfluss der Benetzungseigenschaften auf das Frontverhalten als auch die zugrunde liegenden Verdrängungsmechanismen in einer wasserbenetzenden Basaltkugelpackung mit einem voranschreitenden Kontaktwinkel von $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ und dem ölbenetzenden Standardexperiment mit $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ untersucht. Die zeitliche Entwicklung des jeweiligen Frontverhaltens ist in [Abbildung 33](#) dargestellt. In [Abbildung 33 a\)](#) ist das Standardexperiment mit $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ darge-

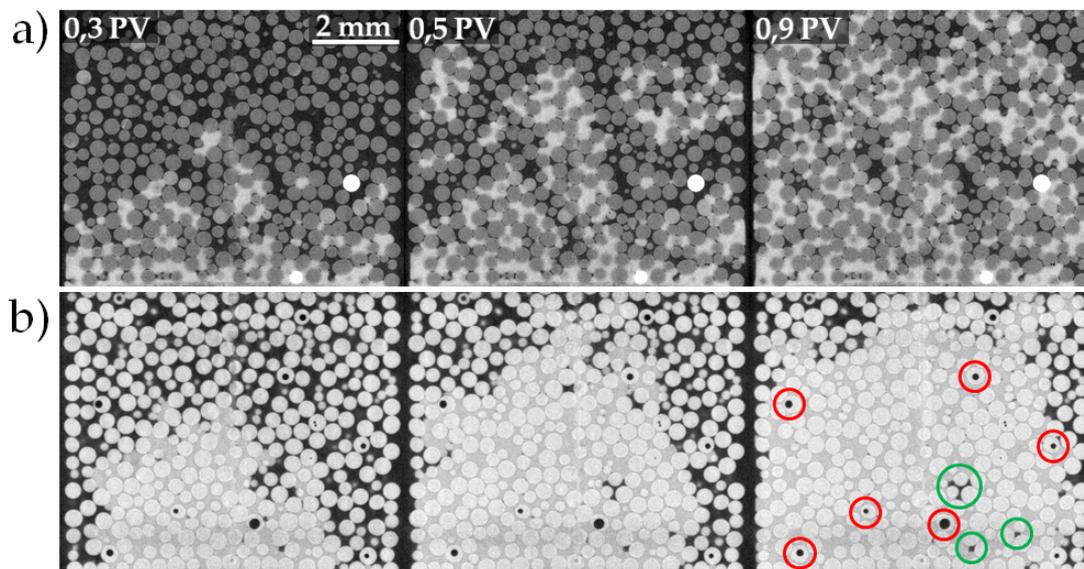


ABBILDUNG 33: Zeitlicher Verlauf der wässrigen Flüssigkeitsfront (weiß) für a) die Glaskugelschüttung mit $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ und b) die Basaltkugelschüttung mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$. Die abgebildeten Rohdaten zeigen zweidimensionale vertikale Schnitte durch die Mitte des Messvolumens nach 0,3 PV, 0,5 PV und 0,9 PV. Die mittlere Frontgeschwindigkeit der wässrigen Phase (ZnI_2) beträgt $3 \mu\text{m}/\text{s}$ und die ölige Phase (schwarz) ist Dodekan. In beiden Experimenten wurden Kugeln der Siebfraktion $(355 - 425) \mu\text{m}$ verwendet.

stellt. Dieses zeigt eine verzweigte Frontform, die sich unter der Ausbildung von kapillaren Fingern in alle Richtungen ausbreitet. Im Gegensatz zu der Front für das Standardexperiment vermittelt der optische Eindruck der Flüssigkeitsfront in der Basaltkugelpackung (vgl. [Abbildung 33 b\)](#)) mit einem

Kontaktwinkel von $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ den Anschein einer glatten Flüssigkeitsfront und insbesondere scheinen so gut wie keine Öleinschlüsse zurückzubleiben. Die rot markierten Stellen in [Abbildung 33 b\)](#) rechts sind Luftein-schlüsse in den Basaltkugeln und die geringfügigen Öleinschlüsse sind grün umrandet.

Der zeitliche Verlauf der Ölsättigung und der aktiven Grenzfläche ist in [Abbildung 34 a\)](#) bzw. [b\)](#) für die zwei untersuchten Kontaktwinkel $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ (grüne Punkte) und $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ (schwarze Dreiecke) dargestellt. Für $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ erkennt man an der Volumenerhaltung, dass die

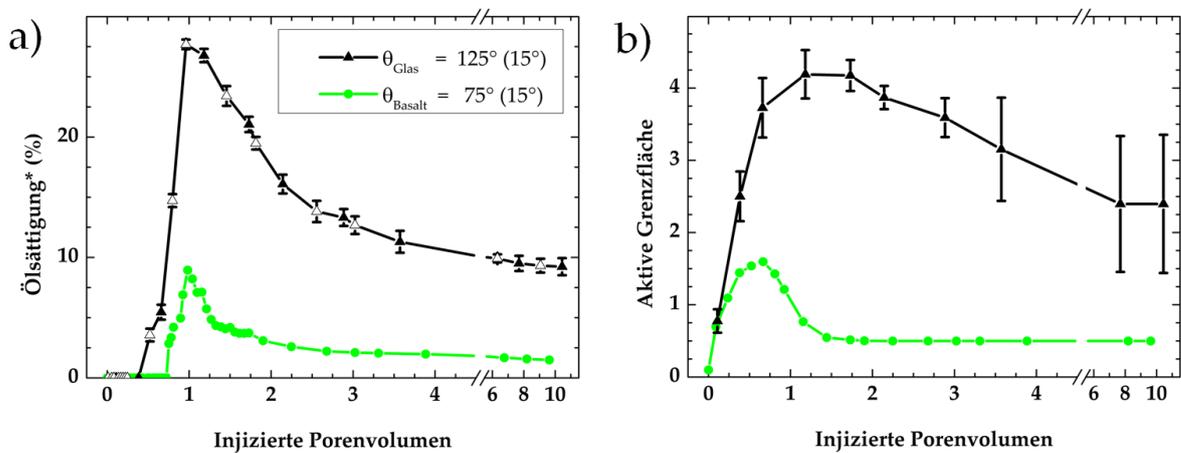


ABBILDUNG 34: Vergleich der a) Ölsättigung* und der b) aktiven Grenzfläche als Funktion des injizierten Porenvolumens für die Glaskugelschüttung (schwarze Dreiecke) und die Basaltkugelschüttung (grüne Punkte).

wässrige Phase erst nach ca. 0,8 PV den beobachteten Bildbereich verlassen hat. Im Vergleich hierzu hat die wässrige Phase den beobachteten Bildbereich für das Standardexperiment bereits nach ca. 0,5 PV verlassen. Das Maximum ist für den Kontaktwinkel $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ mit ca. 10% in guter Näherung um einen Faktor drei kleiner als für das Standardexperiment. Der weitere Verlauf der zurückbleibenden Ölsättigung liegt dementsprechend deutlich unterhalb des Verlaufs für das Standardexperiment. In der Basaltkugelschüttung werden ca. 110% der finalen Ölsättigung schon nach etwas mehr als zwei injizierten PV erreicht, wohingegen für das Standardexperiment mehr als vier injizierte Porenvolumen benötigt werden. Die finale zurückbleibende

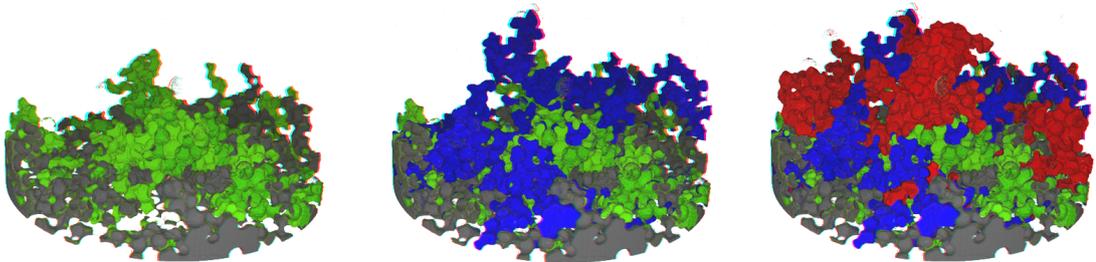
Ölsättigung in der wasserbenetzenden Basaltkugelpackung ist mit ca. 1,5% in guter Näherung sogar um einen Faktor sechs kleiner als für das Standardexperiment mit ca. 9%.

Für die aktive Grenzfläche zeigen die Daten für $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ ab ca. 0,2 PV einen deutlich flacheren Anstieg der Grenzfläche als für das Standardexperiment. Die maximale aktive Grenzfläche in der Basaltkugelpackung ist mit ca. 1,6-mal der Querschnittsfläche der Probenzelle in guter Näherung um einen Faktor drei kleiner als für das Standardexperiment und wird nahezu zusammen mit dem Verlassen des beobachteten Bildbereichs erreicht. Darüber hinaus können nach etwas mehr als einem injizierten Porenvolumen bereits keine merklichen Veränderungen in der aktiven Grenzfläche mehr beobachtet werden. Die Flüssigkeitsfront für $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ ist somit deutlich kompakter als für das Standardexperiment, vgl. auch [Abbildung 33](#).

Die experimentellen Befunde zeigen deutlich, dass die Benetzungseigenschaften in dem von Kapillarkräften dominierten Regime einen signifikanten Einfluss auf die makroskopischen Merkmale des Frontverhaltens haben. Dementsprechend kann man erwarten, dass diese benetzungsabhängigen makroskopischen Eigenschaften ihren Ursprung in den lokalen Befüllprozessen einzelner Poren und Fließkanäle haben. Der große Einfluss der Benetzungseigenschaften auf das globale und lokale Voranschreiten der Flüssigkeitsfront wird zusätzlich durch die dreidimensionale Darstellung der Daten für die Glaskugelpackung und die Basaltkugelpackung in [Abbildung 35](#) a) und b) deutlich. Die wässrige Phase ist für verschiedene Zeitschritte farbkodiert in den Einzelbildern dargestellt. Die ölige Phase und die Kugelmatrix sind aus Übersichtsgründen nicht explizit dargestellt. Die Daten deuten an, dass der aktive Teil der Frontfläche, an dem ein Voranschreiten der Flüssigkeitsfront stattfindet, für die Basaltkugelpackung größer zu sein scheint als für die Glaskugelpackung, vgl. [Abbildung 35](#). Andererseits zeigen die Daten sowohl für die Glas- als auch für die Basaltkugelpackung, dass die Flüssig-

keitsfronten lokal nur in bestimmten Regionen voranschreiten und in anderen Regionen lokal stagnieren. Auf dieses Verhalten wird im Nachfolgenden noch näher eingegangen.

a) Glaskugeln: $\theta = 125^\circ(15^\circ)$



b) Basaltkugeln: $\theta = 75^\circ(15^\circ)$

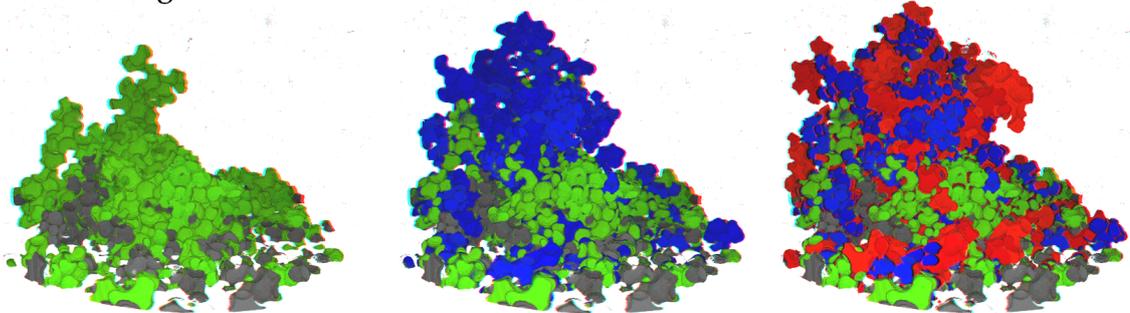


ABBILDUNG 35: Zeitliche dreidimensionale Evolution der Flüssigkeitsfront der wässrigen Phase für a) die Glas- und b) die Basaltkugelpackung. Es sind vier Zeitschritte, farbkodiert in Grau, Grün, Blau und Rot, abgebildet. Diese zeigen den Bereich von 0,1 – 0,25 PV. Es wurden jeweils 0,05 PV injiziert, abgesehen vom ersten Zeitschritt (grau), in dem 0,1 PV injiziert wurden. Sowohl die ölige Phase als auch die Kugelmatrix sind aus Übersichtsgründen nicht explizit dargestellt.

Um das benetzungsabhängige lokale Voranschreiten der Flüssigkeitsfront zu verstehen, wird das in den segmentierten Tomographiedaten gefundene Befüllverhalten der Fließkanäle mit Hilfe des Poren-Fließkanal-Algorithmus (vgl. [Abschnitt 3.3.3](#)) untersucht. Die Funktionsweise des Poren-Fließkanal-Algorithmus ist schematisch in [Abbildung 36](#) dargestellt. In dieser sind die Kugeln in Grau, die wässrige Phase in Blau und die ölige Phase in Weiß abgebildet. Die Fließkanäle sind als farbkodierte Balken dargestellt. Im Poren-Fließkanal-Algorithmus werden zu Beginn alle Fließkanäle iden-

tifiziert, die in Kontakt mit der Wasser-Öl-Grenzfläche sind, vgl. [Abbildung 36](#) links: orange Balken. Diese Fließkanäle werden daraufhin mit Hilfe eines Volumenschwellwerts in zwei Klassen eingeteilt: Fließkanäle, für die zwischen aufeinanderfolgenden Zeitschritten keine Änderung festgestellt werden kann, und Fließkanäle, für die eine Änderung der Wasser-Öl-Grenzfläche (Befüllgrad der wässrigen Phase) festgestellt werden kann. Fließkanäle ohne Veränderung werden als *arretierte Fließkanäle* (vgl. [Abbildung 36](#) Mitte: grüne Balken), Fließkanäle mit Veränderung werden als *grenzflächenaktive Fließkanäle* bezeichnet, vgl. [Abbildung 36](#) Mitte: schwarze Balken. Für

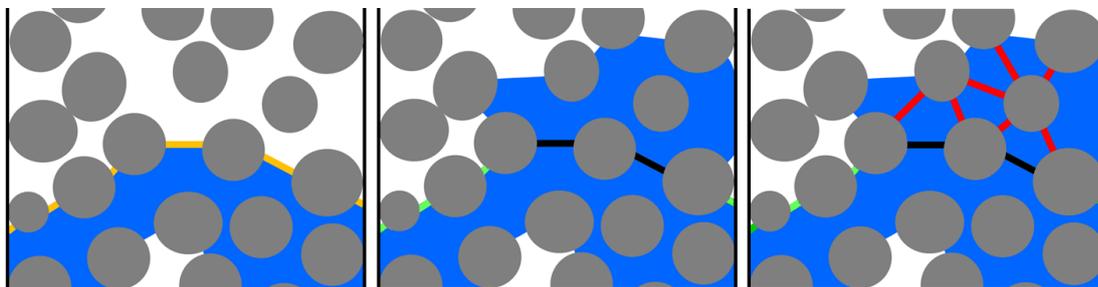


ABBILDUNG 36: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Porenfließkanal-Algorithmus. Die Kugelmatrix ist in Grau, die wässrige Phase in Blau und die ölige Phase in Weiß abgebildet. Fließkanäle, die sich an der Wasser-Öl-Grenzfläche befinden sind als orange Balken dargestellt (linke Abbildung). Die *arretierten Fließkanäle* und *grenzflächenaktiven Fließkanäle* sind als grüne bzw. schwarze Balken dargestellt (mittlere Abbildung). *Alle grenzflächenaktiven Fließkanäle* sind als rote Balken abgebildet (rechte Abbildung).

die experimentell mögliche Zeitauflösung ist das Detektieren von Befüllprozessen einzelner Fließkanäle nur bedingt möglich und es werden in einem konsekutiven Zeitschritt auch solche Fließkanäle gefüllt, die sich nicht an der zuvor detektierten Wasser-Öl-Grenzfläche befinden. Diese Fließkanäle werden als *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle* bezeichnet, vgl. [Abbildung 36](#) rechts: rote Balken.

Das Befüllverhalten der Fließkanäle ist für die Glaskugelpackung mit $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ bzw. die Basaltkugelpackung mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ in [Abbildung 37](#) dargestellt. Um geringfügige Unterschiede der Kugelgrößen (vgl. [Abschnitt A.1](#)) auszugleichen und einen direkten Vergleich zwischen der

Glaskugelpackung und der Basaltkugelpackung zu ermöglichen, sind die Daten normiert, sodass der mittlere Fließkanalradius den Wert eins annimmt. Im Folgenden wird für beide Schüttungen ausschließlich der besonders aussagekräftige Bereich bis ca. 0,5 PV untersucht, bis die wässrige Phase in der Glaskugelschüttung den beobachteten Bildbereich verlassen hat.

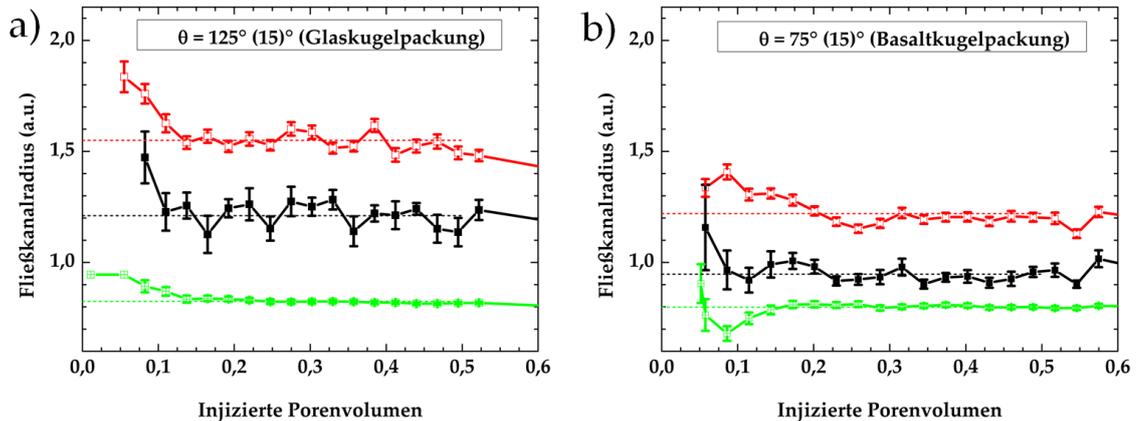


ABBILDUNG 37: Fließkanalradius als Funktion des injizierten Porenvolumens für a) die Glaskugelpackung ($\theta = (125 \pm 15)^\circ$) und b) die Basaltkugelpackung ($\theta = (75 \pm 15)^\circ$). Die Fließkanäle sind unterteilt in die drei Klassen *arretierte Fließkanäle* (offene grüne Vierecke), *grenzflächenaktive Fließkanäle* (schwarze Vierecke) und *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle* (offene rote Vierecke). Die dargestellten Datenpunkte sind Mittelwerte, aller in konsekutiven Zeitschritten befüllter bzw. unbefüllter Fließkanäle (vgl. [Abschnitt 3.3.3](#)). Der angegebene Fehler ist der Fehler des Mittelwerts. Die Daten sind normiert, sodass der mittlere Fließkanalradius den Wert eins annimmt.

In [Abbildung 37 a\)](#) zeigen die Daten für *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle* (offene rote Vierecke) in der Glaskugelpackung bis ca. 0,1 PV eine anfängliche Abnahme der Werte hin zu einem ausgeprägten Plateau zwischen 0,1 PV und 0,5 PV. Der Plateauwert liegt bei ca. 1,55 und ist als rot punktierte Linie eingezeichnet. Der prinzipielle Verlauf der Datenpunkte für die *grenzflächenaktiven Fließkanäle* (schwarze Vierecke) beziehungsweise für die *arretierten Fließkanäle* (offene grüne Vierecke) ist sehr ähnlich zum Verlauf der Datenpunkte für *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle*, hingegen liegen die Plateauwerte von ca. 1,25 (schwarze punktierte Linie) beziehungsweise von ca. 0,8 (grün punktierte Linie) deutlich unterhalb des Plateaus für *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle*.

Der prinzipielle Verlauf der Kurven für die Basaltkugelschüttung in [Abbildung 37 b](#)) ist sehr ähnlich zum Verlauf der Kurven für die Glaskugelschüttung. Daher werden im Folgenden beide Schüttungen zusammen diskutiert. Die anfängliche Abnahme aller Werte bis zum Erreichen des Plateaus kann als Initialisierungsphase des Algorithmus verstanden werden, bis die Flüssigkeitsfronten die wohldefinierte Anordnung der Kugeln in der untersten Kugellage größtenteils überschritten haben. Im Bereich von $(0,1 - 0,5)$ PV stagniert die Flüssigkeitsfront in beiden Schüttungen an Fließkanälen, deren Radien um ca. 20 % kleiner sind als der mittlere Fließkanalradius (vgl. [Abbildung 37](#): grüne offene Vierecke). Dies bedeutet, die wässrige Phase dringt in beiden Schüttungen nicht in die lokal kleinsten Fließkanäle ein. In der Glaskugelschüttung schreitet die Flüssigkeitsfront für die experimentell mögliche Zeitauflösung im Mittel durch solche Fließkanäle voran, deren Radien um ca. 20 % größer als der mittlere Fließkanalradius sind, wohingegen die Flüssigkeitsfront in der Basaltkugelschüttung im Mittel durch solche Fließkanäle voranschreitet, deren Radien um ca. 5 % kleiner als der mittlere Fließkanalradius sind (vgl. [Abbildung 37](#): schwarze Vierecke). Dies bedeutet, dass davon ausgegangen werden kann, dass die wässrige Phase in der Glaskugelschüttung bevorzugt durch die lokal größten Fließkanäle in das poröse Medium propagiert, wohingegen die Flüssigkeitsfront in der Basaltkugelschüttung keine deutliche Präferenz für die lokal größten Fließkanäle zeigt. Bemerkenswert an dieser Stelle ist, dass das Plateau für *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle* in beiden Schüttungen deutlich oberhalb des Plateaus für die *grenzflächenaktiven Fließkanäle* liegt. Auf diesen Befund wird im Nachfolgenden noch näher eingegangen.

Aus dem bevorzugten Eindringen der Flüssigkeitsfront ist es ersichtlich, dass der Eindringdruck einen signifikanten Einfluss auf das lokale Voranschreiten der Flüssigkeitsfront haben muss. In [Abschnitt 2.4.4](#) wurde gezeigt, dass der Eindringdruck gemäß [Gleichung 2.16](#) einer getriebenen Flüssigkeitsfront in eine tetraedrische Kugelanordnung immer positiv ist. Dieser positive Ein-

dringdruck ist einerseits um so größer, je kleiner der Radius des Fließkanals ist, und andererseits um so kleiner, je kleiner der Kontaktwinkel ist. Demzufolge kann man sowohl für die Glaskugelschüttung als auch die Basaltkugelschüttung davon ausgehen, dass ein Eindringdruck, der groß genug ist die *grenzflächenaktiven Fließkanäle* zu füllen, auch groß genug ist die noch größeren *alle grenzflächenaktiven Fließkanäle* zu füllen.

In der Basaltkugelschüttung zeigt die Flüssigkeitsfront keine Präferenz für die größeren Fließkanäle wie in der Glaskugelschüttung. Dementsprechend kann man davon ausgehen, dass der Front eine größere Anzahl an Fließkanälen als in der Glaskugelschüttung zugänglich ist und somit der aktive Teil der Frontfläche, an dem ein Voranschreiten der Flüssigkeitsfront stattfindet, größer ist als in der Glaskugelschüttung, vgl. auch [Abbildung 35](#). Die gefundenen Resultate zeigen somit, dass die kooperative Befüllung mehrerer Poren und Fließkanäle auf die Kapillarität zurückzuführen ist und die von Berg et al. [80] aufgestellte Behauptung, dass diese Prozesse durch Trägheitseffekte hervorgerufen werden, als unwahrscheinlich anzusehen ist.

Im Folgenden wird der Einfluss der Benetzbarkeit auf die Frontform der wässrigen Phase diskutiert. In [Abschnitt 2.4.3](#) wurden drei Verdrängungsmechanismen [130, 131] (*Durchbruch*, *Überlappung* und *Berührung*) in einem zweidimensionalen System vorgestellt. Ein Beispiel für einen sogenannten *Durchbruch* beziehungsweise eine *Überlappung* ist in [Abbildung 38](#) (links und Mitte) abgebildet. In [Abbildung 38](#) (rechts) ist ein Beispiel für einen kooperativen Befüllungsprozess dargestellt, der vermutlich aus einem *Durchbruch* und einer nachfolgenden *Überlappung* besteht. Hierbei kann man feststellen, dass bei gleicher Porengröße der benötigte Eindringdruck für einen Durchbruch sowohl größer ist als der benötigte Eindringdruck für eine Überlappung als auch für eine Berührung. Der Eindringdruck der wässrigen Phase in die ölbenetzende Glaskugelschüttung ist größer als in die wasserbenetzende Basaltkugelschüttung. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die Wahr-

scheinlichkeit für einen Durchbruch in der Glaskugelschüttung größer ist als in der Basaltkugelschüttung. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Überlappung oder Berührung in der Basaltkugelschüttung größer ist als in der Glaskugelschüttung. Zusätzlich kann man auf-

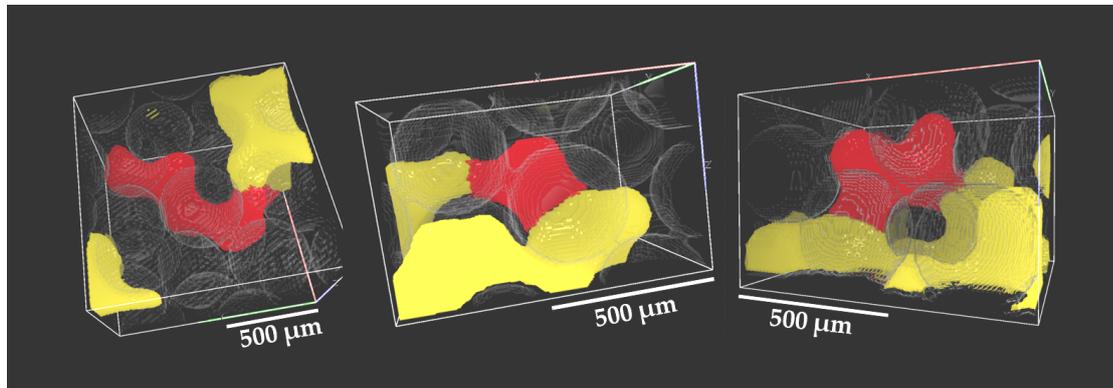


ABBILDUNG 38: Dreidimensionale Darstellung der unterschiedlichen Verdrängungsmechanismen nach Cieplak und Robbins [131] für einen *Durchbruch* (links) und zwei mögliche *Überlappungen* (Mitte und rechts). Die wässrige Phase ist für zwei aufeinanderfolgende Zeitschritte in Gelb und Rot abgebildet. Die Kugelmatrix ist halb-transparent in Grau dargestellt.

grund der benetzungsabhängigen Position der Dreiphasenkontaktlinie davon ausgehen, dass die Wahrscheinlichkeit für kooperative Befüllprozesse für einen kleinen Kontaktwinkel größer ist als für einen großen Kontaktwinkel der wässrigen Phase. Darüber hinaus konnten Cieplak und Robbins zeigen, dass sich die Morphologie der Flüssigkeitsfront entscheidend verändert, sobald das Frontverhalten von Durchbrüchen dominiert ist [131]. Für den Fall, dass das Frontverhalten von Durchbrüchen dominiert ist, kann man davon ausgehen, dass die Front eine sehr verzweigte und offene Struktur ausbilden wird. Im Gegensatz hierzu kann man für den Fall, dass das Verhalten der Flüssigkeitsfront von Berührungen und Überlappungen bestimmt wird, eine sehr glatte und kompakte Frontform erwarten. Die experimentellen Befunde für die aktive Grenzfläche (vgl. [Abbildung 34 b](#)) und die dreidimensionale Visualisierung der Daten für die Glas- und Basaltkugelschüttung (vgl. [Abbildung 35](#)) zeigen zusätzlich, dass diese Annahmen gerechtfertigt sind.

Der Einfluss der benetzungsabhängigen lokalen Befüllmechanismen wird besonders eindrucksvoll durch das Frontverhalten in einer lagenweise geschichteten Probe aus Glas- (erste, dritte und fünfte Lage) und Basaltkugeln (zweite, vierte und sechste Lage) demonstriert. Dieses ist in [Abbildung 39](#) dargestellt und wird im Nachfolgenden rein qualitativ beschrieben. Die wässrige Phase

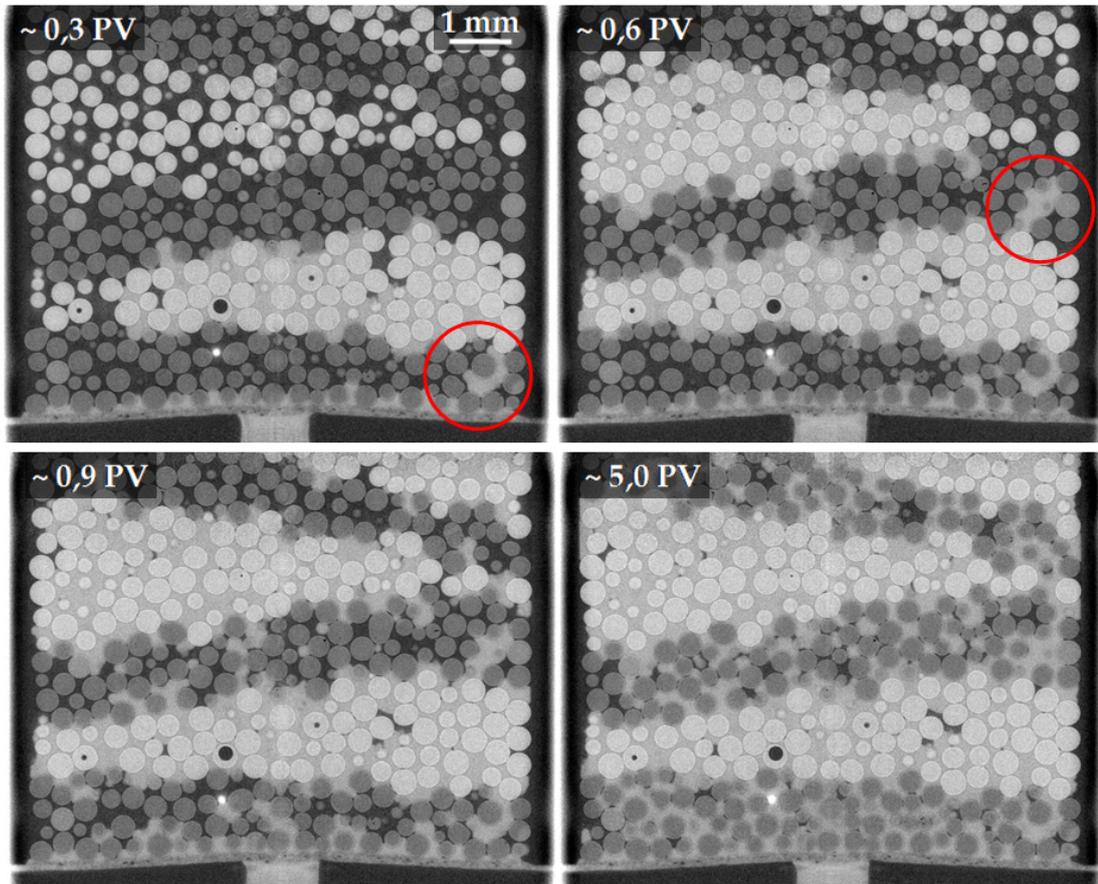


ABBILDUNG 39: Zweidimensionale vertikale Schnitte durch die Mitte des Messvolumens nach 0,3 PV, 0,6 PV (erste Zeile) und 0,9 PV, 5,0 PV (zweite Zeile) für eine lagenweise geschichtete Probe aus Glas- (erste, dritte und fünfte Lage) und Basaltkugeln (zweite, vierte und sechste Lage). Die abgebildeten Schnitte zeigen ungefilterte Rohdaten, in denen die ölige Phase (Dodekan) die kleinste Röntgenabsorption besitzt und schwarz erscheint. Die Röntgenabsorption der wässrigen Phase (ZnI_2) unterscheidet sich nur geringfügig von der Röntgenabsorption der Basaltkugeln und beide erscheinen weiß. Die Glaskugeln erscheinen grau in den abgebildeten Schnitten. Die Siebfraktion der verwendeten Kugeln ist $(355 - 425) \mu m$. Die roten Kreise markieren den mit hoher Wahrscheinlichkeit lokal größten Fließkanal.

entwickelt eine verzweigte Frontform in der untersten ölbetzenden Glaskugellage, findet den lokal größten Fließkanal (vgl. [Abbildung 39](#) für 0,3 PV:

roter Kreis unten rechts) und somit den Fließkanal mit dem lokal kleinsten Eindringdruck. Folglich propagiert die Front mittels eines Durchbruchs in die darüber liegende Basaltkugellage. Nachdem die Flüssigkeitsfront die wasserbenetzende Basaltkugellage erreicht hat, breitet sie sich homogen in dieser Lage aus und es kann aufgrund des kleineren Eindringdrucks in der Basaltkugellage davon ausgegangen werden, dass eher Berührungen und Überlappungen stattfinden. Im Anschluss findet die Flüssigkeitsfront den nächsten lokal größten Fließkanal (vgl. [Abbildung 39](#) für 0,6 PV: roter Kreis rechts außen) und überspringt die nachfolgende Glaskugellage nahezu komplett. Daraufhin verdrängt die wässrige Phase fast das komplette Öl in der zweiten Basaltkugellage und hat bereits nach 0,9 PV die dritte Basaltkugellage gefüllt, vgl. [Abbildung 39](#) links unten. Dieser Prozess setzt sich solange fort, bis sämtliche Basaltkugellagen mit Wasser gefüllt sind, bevor die Wasserfront auch in die bislang nicht entleerten Glaskugellagen vordringt, vgl. [Abbildung 39](#) rechts unten.

Im Folgenden werden die bei der benetzungsabhängigen Ölverdrängung entstehenden Morphologien näher untersucht. Hierzu wird die zeitliche Entwicklung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses der Ölcluster betrachtet. Eine dreidimensionale Visualisierung des größten perkolierten Ölclusters ist in [Abbildung 40 a\)](#) für die ölbenetzende Glaskugelschüttung mit $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ und in [Abbildung 40 b\)](#) für die wasserbenetzende Basaltkugelschüttung mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ dargestellt. Für unterschiedliche Zeitschritte in [Abbildung 40](#) ist jeweils der größte perkolierte Ölcluster in Grün dargestellt und Ölmorphologien, die vollständig von der wässrigen Phase² umflossen wurden, sind in Rot abgebildet. Eine vergrößerte Darstellung der zurückbleibenden Ölmorphologien aus dem jeweiligen letzten Zeitschritt ist in [Abbildung 40 c\)](#) für die Glaskugelpackung (links) und für die Basaltkugelpackung (rechts) dargestellt. In der Glaskugelpackung entwickelt die wässrige Phase eine sehr verzweigte offene Frontform und hinterlässt ein Netzwerk

² Diese ist nicht explizit dargestellt, ihre Form hingegen ist weiterhin deutlich erkennbar.

verbundener gleichmäßiger Ölcluster. Für größere injizierte Porenvolumen wird hierbei das verbundene Netzwerk von Ölclustern kontinuierlich ausgedünnt. Diese Ausdünnung ist deutlich an den größeren Ölclustern in [Abbil-](#)

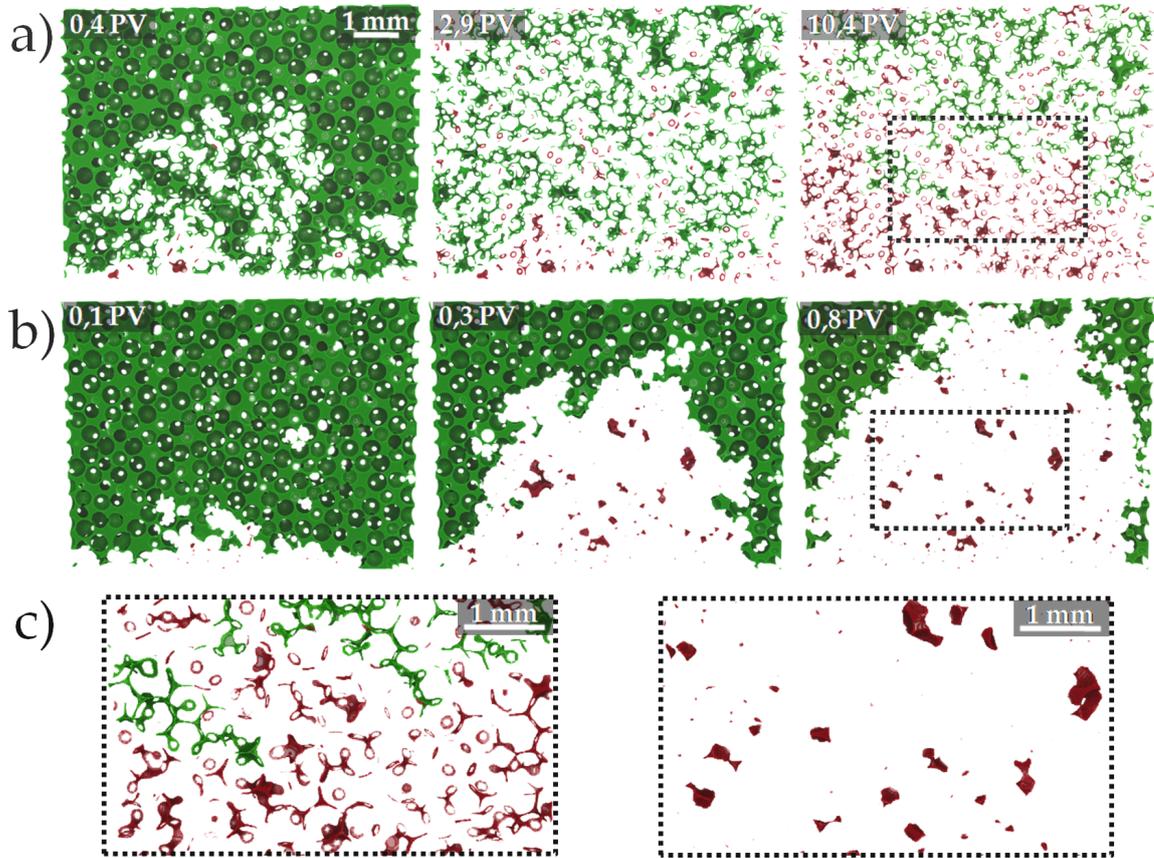


ABBILDUNG 40: Zeitliche Entwicklung der öligen Phase als dreidimensionale vertikale Schnitte durch die Mitte des Messvolumens mit einer Dicke von ca. einem Kugeldurchmesser: a) in der Glaskugelschüttung ($\theta = (125 \pm 15)^\circ$) nach 0,4 PV, 2,9 PV und 10,4 PV und b) in der Basaltkugelschüttung ($\theta = (75 \pm 15)^\circ$) nach 0,1 PV, 0,3 PV und 0,8 PV. Der größte perkolierte Ölcluster ist in Grün, umflossene Ölcluster sind in Rot dargestellt. Die wässrige Phase sowie die Kugelmatrix sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt. c) Vergrößerter Ausschnitt der Ölmorphologien des jeweils letzten Zeitschritts in der Glaskugelpackung (links) und in der Basaltkugelpackung (rechts).

[dung 40 a\)](#) im oberen rechten Bildbereich nach 2,9 PV bzw. 10,4 PV zu erkennen. Darüber hinaus beobachtet man, dass für die beiden letzten Zeitschritte immer mehr Ölcluster in Flussrichtung der wässrigen Phase vollständig von dieser umflossen werden. In der Basaltkugelpackung hingegen dringt die wässrige Phase in Form einer kompakten Flüssigkeitsfront in das poröse Medium ein und die dreidimensionale Darstellung zeigt kein perkoliertes

Ölnetzwerk. Darüber hinaus bilden die zurückbleibenden Ölmorphologien auch keine gleichmäßige Form aus.

Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters ist in [Abbildung 41 a\)](#) für die Glaskugelschüttung (schwarze Dreiecke) beziehungsweise für die Basaltkugelschüttung (grüne Punkte) als Funktion des injizierten Porenvolumens aufgetragen. Die Daten (S^*/V^*) sind normiert,

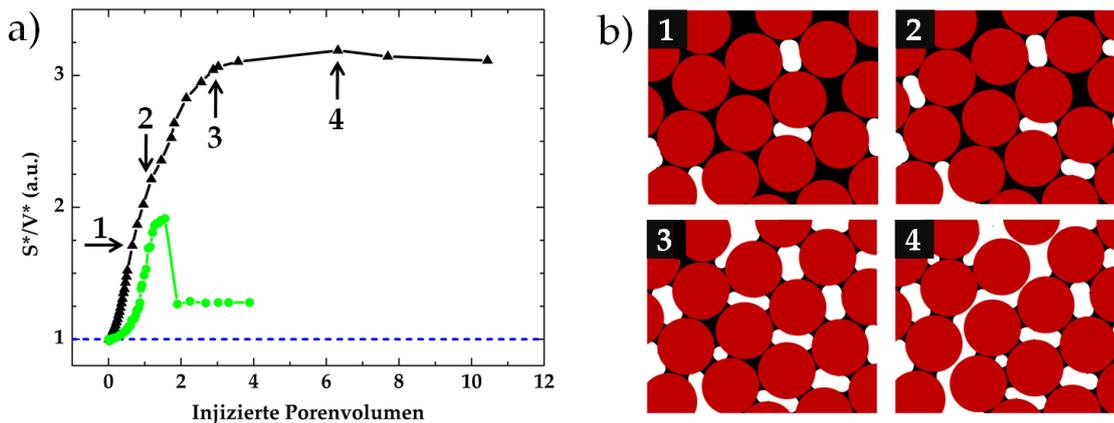


ABBILDUNG 41: Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis S^*/V^* der fluiden Phasen als Funktion des injizierten Porenvolumens für die Glaskugel- (schwarze Dreiecke) und die Basaltkugelpackung (grüne Punkte). Hierbei ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für die vollständig mit der öligen Phase gefüllte Kugelpackung auf eins normiert (blaue gestrichelte Linie). b) Schematische Darstellung der Ölverdrängung für $\theta = (125 \pm 15)^\circ$.

sodass das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des vollständig mit Öl gefüllten Porenraums (blau gestrichelte Linie) gemäß [Gleichung 2.12](#) den Wert eins annimmt. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters wächst in der Glaskugelschüttung (schwarze Dreiecke) steil an und erreicht bei ca. 3 PV ein Plateau mit einem Wert von ca. 3,1. In der Basaltkugelschüttung (vgl. [Abbildung 41 a\)](#): grüne Punkte) wächst das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters bis ca. 1 PV langsamer an als in der Glaskugelschüttung. Für größere injizierte Porenvolumen ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten zusammenhängenden Ölclusters in der Basaltkugelpackung zu allen Zeiten kleiner als das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten

Ölclusters in der Glaskugelpackung. Dieses erreicht nach ca. 1,9 PV ein kleines Plateau mit einem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis von ca. 2 und fällt dann auf einen konstanten Wert von ca. 1,3 ab.

In [Abbildung 41 b\)](#) ist die zeitliche Entwicklung des größten perkolierten Ölclusters in der ölbenetzenden Glaskugelschüttung schematisch für die vier markierten Zeitpunkte in [Abbildung 41 a\)](#) dargestellt. Hierbei sind die Kugeln rot, die ölige Phase schwarz und die wässrige Phase weiß abgebildet. Die kompakteste Morphologie besitzt der vollständig mit Öl gefüllte Porenraum, dessen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auf eins normiert ist. Dies bedeutet somit je größer das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ist, desto offener und verzweigter ist die Morphologie. In der Glaskugelschüttung dringt die nicht-benetzende wässrige Phase vorzugsweise über die lokal größten Fließkanäle in das poröse Medium ein und verdrängt die benetzende ölige Phase, vgl. [Abbildung 41 b\)](#): Schritt 1. Die benetzende ölige Phase bleibt zwischen den Kontaktstellen der einzelnen Kugeln (quasi als Kantenbenetzung) zurück. Das Öl zwischen den Kontaktstellen der Kugeln bleibt dabei ein Teil des größten perkolierten Ölclusters, der bei weiterer Injektion der wässrigen Phase kontinuierlich anwächst. Dementsprechend steigt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten zusammenhängenden Ölclusters in [Abbildung 41 a\)](#) in der Glaskugelschüttung sehr steil an. Die Morphologie des größten perkolierten Ölclusters verändert sich hierbei kontinuierlich (vgl. [Abbildung 41 b\)](#): Schritt 2) und ein zusammenhängendes über die Kontaktstellen der Kugeln verbundenes offenes Netzwerk aus wohldefinierten Öl-morphologien entsteht. Diese Veränderung kann auch an den ersten zwei Zeitschritten in [Abbildung 40 a\)](#) beobachtet werden. Das verbundene Öl-netzwerk dünnt bei weiterer Wasserinjektion weiter aus, wenn weiter Wasser durch die bereits wassergefüllten Fließkanäle fließt, und das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters steigt bis zu einem Plateauwert von ca. 3,1 an. Der hier gefundene Plateauwert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Scheel et al. [117] bestimmten Wert

für die Gleichgewichtsverteilung einer benetzenden Flüssigkeit in feuchten Granulaten (vgl. [Abschnitt 2.4.1](#)). Für größere injizierte Porenvolumen wird das verbundene Netzwerk von Ölclustern kontinuierlich in Flussrichtung der wässrigen Phase ausgedünnt. Der größte perkolierte Ölcluster verliert somit kontinuierlich an Volumen, wohingegen sich die Morphologie des Ölnetzwerks nicht ändert, vgl. [Abbildung 41 b](#)): Schritt 3 und 4. Wenn lokal das minimale Volumen der Ölmorphologien erreicht ist, reißt der Kontakt zu dem größten zusammenhängenden Ölcluster ab und einzelne Morphologien (Kapillarbrücken und Trimere) werden lokal komplett von der wässrigen Phase umflossen. Aufgrund des Volumenflussgradienten in Flussrichtung der wässrigen Phase startet dieser Prozess vom unteren Einlass der Probenzelle aus. Es wird daher die Behauptung aufgestellt, dass dieser Prozess mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine viskose Koppelung der öligen und wässrigen Phase zurückzuführen ist.

Zusätzlich wurde das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der zurückbleibenden (umflossenen) Ölmorphologien analysiert. Dieses ist in [Abbildung 42](#) für die ölbenetzende Glaskugelpackung (schwarze offene Dreiecke) und die wasserbenetzende Basaltkugelpackung (grüne offene Punkte) zusammen mit dem zugehörigen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters aus [Abbildung 41 a](#)) als Funktion des injizierten Porenvolumens aufgetragen. Die vollständig umflossenen Ölmorphologien nehmen in der Glaskugelpackung im Mittel ein Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis mit einem Wert von ca. fünf an. In Verbindung mit den Resultaten von Scheel et al. [117] bedeutet dies, dass die zurückbleibenden Ölcluster größtenteils aus Kapillarbrücken, Trimeren und kleineren aus Trimeren zusammengesetzten Strukturen bestehen. In [Abbildung 40 c](#)) links nach 10,4 PV sind diese umflossenen Ölmorphologien (rot) und ein Teil des größten perkolierten Ölclusters (grün) für die Glaskugelschüttung deutlich zu erkennen. Zur Erinnerung: das größte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis besitzen Kapillarbrücken, die sich zwischen den Kontaktstellen der Kugeln

ausbilden, gefolgt von Trimeren (vgl. [Abschnitt 2.4.1](#)). In diesem Zusammenhang wurde auch das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der wässrigen Phase analysiert. Dieses ist nicht explizit dargestellt. Das Oberflächen-

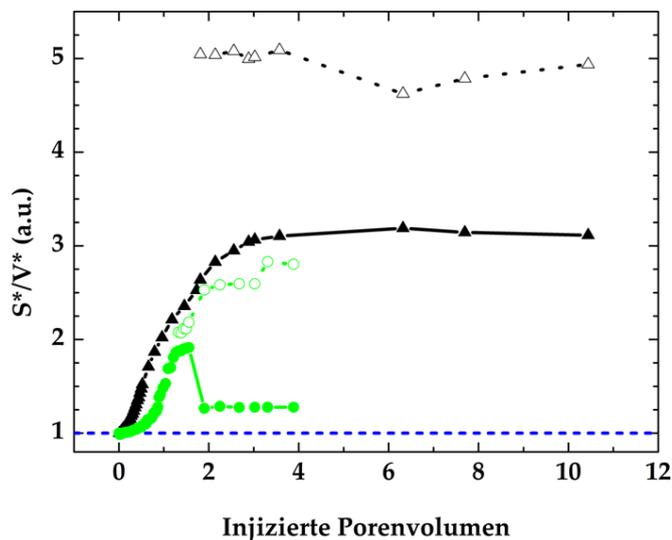


ABBILDUNG 42: Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis S^*/V^* der vollständig von der wässrigen Phase umflossenen Ölcluster als Funktion des injizierten Porenvolumens für die Glaskugel- (offene schwarze Dreiecke) und die Basaltkugelpackung (offene grüne Punkte). Zusätzlich ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters aus [Abbildung 41 a\)](#) für beide Schüttungen abgebildet.

zu-Volumen-Verhältnis der wässrigen Phase ist zu allen Zeiten kleiner als eins und kann wie folgt verstanden werden: der Morphologie der wässrigen Phase fehlen genau solche Strukturen, die ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis einnehmen (Kapillarbrücken und Trimere), und somit muss dieses kleiner sein als das auf eins normierte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des vollständig mit Öl gefüllten Porenraums. Die wässrige Phase entwickelt in der Glaskugelpackung eine sehr verzweigte offene Frontform und hinterlässt ein verbundenes Ölnetzwerk. Zusammen mit den Ergebnissen von Cieplak und Robbins [[131](#)] ist davon auszugehen, dass das Verdrängungsverhalten von Durchbrüchen dominiert ist.

In der Basaltkugelpackung propagiert die benetzende wässrige Phase durch alle Fließkanäle bis auf die kleinsten Fließkanäle, vgl. [Abbildung 37 b\)](#). Die

benetzende Flüssigkeitsfront verdrängt somit auch das Öl zwischen den Kontaktstellen der Kugeln. Dieses Verhalten ist an den ersten beiden Zeitschritten in [Abbildung 40 b](#)) deutlich zu erkennen und daher bildet sich in der Basaltkugelpackung kein perkoliertes Netzwerk wohldefinierter Ölmorphologien aus. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der wässrigen Phase (nicht gezeigt) ist in der Basaltkugelpackung zu allen Zeiten geringfügig größer als das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des anfänglich vollständig mit Öl gefüllten Porenraums. Dementsprechend dringt die wässrige Phase als kompakte geschlossene Flüssigkeitsfront in das poröse Medium ein. An der dreidimensionalen Darstellung der Daten in [Abbildung 40 b](#)) erkennt man im letzten Zeitschritt, dass der größte perkolierte Ölcluster von der kompakten wässrigen Phase bereits nach 0,8 injizierten Porenvolumen zu großen Teilen aus dem beobachteten Volumen verdrängt wurde. Die gefundene scharfe Abnahme des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses des größten perkolierten Ölclusters (vgl. [Abbildung 41 a](#)): grüne Punkte) nach dem Erreichen des kleinen Plateaus bei ca. 1,9 PV für größere injizierte Porenvolumen zeigt zusätzlich, dass die wässrige als kompakte Front in das poröse Medium eindringt. Der Plateauwert für größere PV kann wie folgt verstanden werden: Im oberen Bereich des beobachteten Volumens (vgl. [Abbildung 40 b](#)) rechts) verbleibt am Rand der Probenzelle ein größerer Ölcluster, dessen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis den Wert des Plateaus bestimmt. Die zusätzliche Auswertung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses der umflossenen Ölmorphologien ergab im Mittel einen Wert von ca. 2,5, vgl. [Abbildung 42](#): grüne offene Punkte. In Verbindung mit den Ergebnissen von Scheel et al. [117] bedeutet dies, dass sich die zurückbleibenden Ölmorphologien hauptsächlich in der Mitte zwischen drei Kugeln ausbilden und gewissermaßen deformierte Trimere und kleinere unförmige Ölstrukturen repräsentieren, vgl. [Abbildung 40 c](#)) rechts. Darüber hinaus stehen diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Simulationen von Hilden und Trumble [103], in denen nur für einen voranschreitenden Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ die Ausbildung

wohldefinierter Flüssigkeitsmorphologien der verdrängten Phase gefunden wurde.

Die exemplarischen Auswertungen anhand der ölbenetzenden Glaskugelschüttung mit $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ und der wasserbenetzenden Basaltkugelschüttung mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ haben deutlich die Bedeutung der Benetzbarkeit für das Verdrängungsverhalten der Flüssigkeitsfront und die finale zurückbleibende Ölsättigung aufgezeigt. Der Übergang im Verdrängungsverhalten wurde anhand der finalen zurückbleibenden Ölsättigung im Rahmen dieser Arbeit bereits in vier vorläufigen Experimenten für das von Kapillarkräften dominierte Parameterregime näher untersucht. Hierzu ist die finale zurückbleibende Ölsättigung als Funktion des Kontaktwinkels in [Abbildung 43](#) dargestellt. In dieser sind die vier vorläufigen Experimente durch offene Symbole gekennzeichnet und Experimente, die in der vorliegenden Arbeit präsentiert wurden, sind als geschlossene Symbole dargestellt. Alle Experimente wurden mit der Standardgeschwindigkeit durchgeführt. Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt, dass man unterhalb eines kritischen Kontaktwinkels von $\theta \approx 90^\circ$ einen Bereich vorfindet, in dem nahezu das komplette Öl von der wässrigen Phase verdrängt wird (weniger als 2% bleiben übrig). Demzufolge wird die wässrige Flüssigkeitsfront in diesem Bereich eine sehr kompakte Form ausbilden und es kann davon ausgegangen werden, dass das Verdrängungsverhalten von Überlappungen und Berührungen dominiert ist. Die ölige Phase wird in diesem Bereich kein perkoliertes Ölnetzwerk ausbilden, wie es für die untersuchte Basaltkugelschüttung gezeigt werden konnte. Die Daten zeigen oberhalb von $\theta \approx 110^\circ$ ein offensichtliches Plateau mit einer finalen zurückbleibenden Ölsättigung von ca. 10%. Die Flüssigkeitsfront der wässrigen Phase bildet in diesem Bereich eine sehr verzweigte und offene, von kapillaren Fingern geprägte, Struktur aus und das Verdrängungsverhalten der Flüssigkeitsfront ist von Durchbrüchen dominiert. Die ölige Phase bildet demzufolge ein perkoliertes Netzwerk aus wohldefinierten Öl-

morphologien aus, wie es für die untersuchte Glaskugelschüttung gezeigt werden konnte.

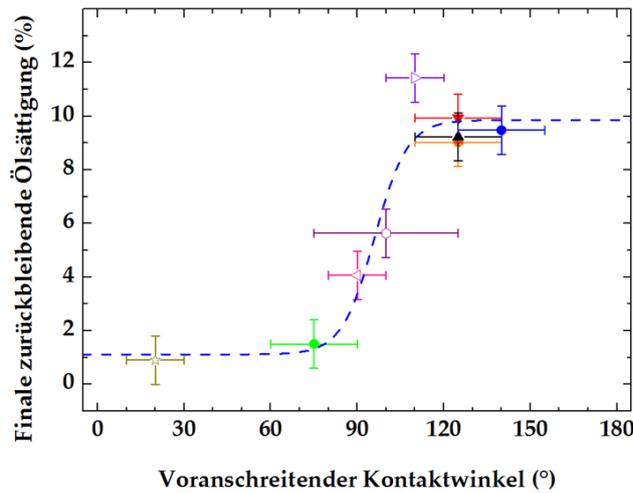


ABBILDUNG 43: Finale zurückbleibende Ölsättigung als Funktion des voranschreitenden Kontaktwinkels der wässrigen Phase (ZnI_2 -Lösung). Die blau gestrichelte Linie stellt lediglich eine Orientierungshilfe dar. Die Experimente werden im Folgenden in aufsteigender Reihenfolge der Größe des Kontaktwinkels nach aufgelistet und das poröse Medium, die verwendete ölige Phase sowie gegebenenfalls spezielle Reinigungsverfahren spezifiziert: eine trockene monodisperse Glaskugelschüttung (dunkelgelber Stern), die Basaltkugelschüttung befüllt mit Dodekan (grüner Punkt), eine monodisperse Glaskugelschüttung gefüllt mit dem Silikonöl AK0.65 (offenes Dreieck in Pink), eine gemischte Probe aus Glas- und Basaltkugeln in Dodekan (offenes dunkelviolettes Sechseck). Im Fall der gemischten Probe handelt es sich um einen mittleren Kontaktwinkel, der aufgrund des homogenen Mischungsverhältnisses der Kugeln zu gleichen Volumenanteilen und den Ergebnissen von Murison et. al [61] als gerechtfertigt angenommen wurde. Der angegebene Fehler des Kontaktwinkels ist demzufolge der Fehler des Mittelwerts und nicht die Standardabweichung, die für alle anderen Experimente angegeben ist. Des Weiteren zeigen die Daten eine monodisperse Glaskugelschüttung (gereinigt in einer Lösung aus H_2O_2 und H_2SO_4 im Verhältnis 1:1) gefüllt mit dem Silikonöl AK10 (offenes Dreieck in Violett), das Abwärtsfluss- bzw. Aufwärtsfluss-Experiment in Dodekan (rotes bzw. schwarzes Dreieck), die bidisperse Glaskugelschüttung gefüllt mit Dodekan (Punkt in Orange) und die monodisperse Glaskugelschüttung des AK10-Experiments (blauer Punkt).

Die experimentellen Befunde stehen somit in sehr guter Übereinstimmung mit dem in [Abschnitt 2.4.4](#) vorhergesagten Übergang für Kontaktwinkel im Bereich von $(90 - 110)^\circ$ und zeigen den signifikanten Einfluss der Benetzungseigenschaften im von Kapillarkräften dominierten Regime auf das Verdrängungsverhalten der Flüssigkeitsfront.

ANMERKUNG In [Abschnitt 4.4](#) wurde für Kapillarzahlen $Ca \geq 2,6 \times 10^{-7}$ bzw. für mittlere Frontgeschwindigkeiten $\geq 10 \mu\text{m}/\text{s}$ und einen großen Kontaktwinkel $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ der verdrängenden wässrigen Phase eine Abnahme der finalen zurückbleibenden Ölsättigung auf die Hälfte im Vergleich zu kleineren Kapillarzahlen beobachtet. Für den Fall, dass die Flüssigkeitsfront für einen einzelnen Befüllvorgang durch den lokal größten Fließkanal mit einem Radius von zum Beispiel $100 \mu\text{m}$ (vgl. [Abbildung 23 d](#)): Seite 68) voranschreitet, erhöht sich die gemittelte Frontgeschwindigkeit von $3 \mu\text{m}/\text{s}$ auf die lokale Frontgeschwindigkeit von $6,5 \text{ mm}/\text{s}$ und die zugehörige lokale Kapillarlzahl auf $1,8 \cdot 10^{-4}$. Damit darf der Einfluss von viskosen Kräften nicht mehr vernachlässigt werden [89] und die gefundene Geschwindigkeitsabhängigkeit in der ölbenetzenden Glaskugelschüttung wird verständlicher. Darüber hinaus könnte eine Erhöhung der mittleren Frontgeschwindigkeit der wässrigen Phase auch als eine Vergrößerung der Wasserviskosität aufgefasst werden. Dies würde somit zu einer stabilen Verdrängung einer geringer viskosen fluiden Phase durch eine fluide Phase mit einer höheren Viskosität führen [126, 129].

In [Abschnitt 4.4](#) wurde erwähnt, dass für wasserbenetzende Basaltkugelschüttungen keine Geschwindigkeitsabhängigkeit im getesteten Parameterbereich festgestellt wurde. Zusammen mit der obigen Diskussion kann dies wie folgt verstanden werden: In der Basaltkugelpackung zeigt die Flüssigkeitsfront keine Präferenz für die lokal größten Fließkanäle und dementsprechend ist der aktive Teil der Frontfläche, an dem ein Voranschreiten der Flüssigkeitsfront stattfindet, deutlich größer als in der ölbenetzenden Glaskugelschüttung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch die lokalen Kapillarzahlen in der Basaltkugelpackung deutlich kleiner sein werden als in der Glaskugelpackung.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

5.1 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von getriebenen Flüssigkeitsfronten auf der Porenskala in drei Dimensionen mittels zeitaufgelöster Röntgentomographie analysiert. Hierzu wurde die volumengetriebene Strömung von Wasser in einem anfänglich vollständig mit Öl gefüllten porösen Medium experimentell untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass geringfügige Variationen in der Porengeometrie einer RCP-Kugelpackung keinen bemerkenswerten Einfluss auf das globale Frontverhalten ausüben. Lokale Variationen in der Beschaffenheit des Porenraums können hingegen zu einer abschnittsweisen Änderung im Verhalten der Flüssigkeitsfront führen. Darüber hinaus konnte für die verwendete Probengeometrie kein bemerkenswerter Einfluss der Gravitation auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront festgestellt werden. Des Weiteren wurde die Kapillarzahl über die mittlere Frontgeschwindigkeit der wässrigen Phase um eine Größenordnung variiert. Die experimentellen Befunde haben gezeigt, dass das Verhalten der Flüssigkeitsfront für einen großen voranschreitenden Kontaktwinkel der verdrängenden wässrigen Phase ($\theta = (125 \pm 15)^\circ$) für Kapillarzahlen $Ca < 2,6 \times 10^{-7}$ von Kapillarkräften dominiert wird und die charakteristischen Merkmale der Ölsättigung und der aktiven Grenzfläche identisch sind. Darüber hinaus wurde die Viskosität der öligen Phase für eine konstante mittlere Frontgeschwindigkeit über mehrere Größenordnungen variiert. Für Ölviskositäten $\leq 10 \text{ mPa s}$ wurde

kein Einfluss auf das Verhalten der Flüssigkeitsfront festgestellt. Für Ölviskositäten $\geq 100 \text{ mPa s}$ hingegen wurden deutlich erkennbare viskose Verästelungen beobachtet und die finale zurückbleibende Ölsättigung nimmt mit steigender Viskosität der Silikonöle um bis zu einen Faktor drei zu.

Für einen kleinen voranschreitenden Kontaktwinkel der wässrigen Phase ($\theta = (75 \pm 15)^\circ$) konnte im getesteten Parameterbereich dieser Arbeit kein Einfluss für mittlere Kapillarzahlen von $Ca \leq 2,6 \times 10^{-7}$ auf die Ölsättigung und die aktive Grenzfläche festgestellt werden. Dementsprechend ist der Bereich, in dem das Frontverhalten von Kapillarkräften dominiert wird, abhängig von den Benetzungseigenschaften. Diese wurden daraufhin ausführlich untersucht.

Die experimentellen Befunde für unterschiedliche Benetzbarkeiten haben gezeigt, dass sich das Frontverhalten mit zunehmendem Kontaktwinkel im Bereich von $(90 - 110)^\circ$ signifikant verändert. Die Flüssigkeitsfront der verdrängenden wässrigen Phase für $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ ist kompakt und das Frontverhalten ist von Überlappung und Berührungen dominiert. Demzufolge ist die finale zurückbleibende Ölsättigung minimal und die umflossenen Ölmorphologien bilden keine wohldefinierte Struktur aus. Die wässrige Flüssigkeitsfront für $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ bildet eine offene und deutlich verzweigte Struktur aus. Hierbei ist das Frontverhalten von Durchbrüchen dominiert und die ölige Phase bildet ein über das komplette Messvolumen ausgedehntes perkoliertes Netzwerk wohldefinierter Flüssigkeitsmorphologien aus. Die Grundbausteine dieses Netzwerks sind Kapillarbrücken und Trimere, die über die Kontaktstellen der Kugeln miteinander verbunden sind. Das verbundene Ölnetzwerk wird mit zunehmender Anzahl an injizierten Porenvolumen der wässrigen Phase kontinuierlich ausgedünnt und immer mehr Ölmorphologien werden in Flussrichtung der wässrigen Phase vom größten perkolierten Ölcluster abgeschnürt und von dieser vollständig umflossen. Dieser Prozess erfordert eine viskose Koppelung der öligen und wässrigen Phase.

5.2 AUSBLICK

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich zu den Untersuchungen an RCP-Kugelpackungen homogener Benetzbarkeit einerseits erste Messungen an RCP-Kugelpackungen heterogener Benetzbarkeit durchgeführt. Hierzu wurden komplette Zeitserien für vier verschiedene Mischungen aus OTS-beschichteten Glaskugeln ($\theta = (170 \pm 10)^\circ$) und Basaltkugeln ($\theta = (75 \pm 15)^\circ$) aufgenommen. Andererseits wurden auch erste Messungen an heterogenen Kugelpackungen (vgl. [Abbildung 44](#)) wohldefinierter Benetzbarkeit durchgeführt. Hierbei handelt es sich um zwei komplette experimentelle Serien, in denen das Verdrängungsverhalten einer wässrigen Phase in RCP-Glaskugelpackungen der Siebfraktion $(335 - 425) \mu\text{m}$ und $(710 - 800) \mu\text{m}$ für vier verschiedene Volumenmischungsverhältnisse der Kugeln jeweils für ein benetzendes ($\theta = (20 \pm 10)^\circ$) und nicht-benetzendes System ($\theta = (170 \pm 10)^\circ$) aufgenommen wurde.

Aufgrund der zunehmenden Heterogenität der Benetzbarkeit beziehungsweise der Porengeometrie in diesen Mischungen ist auch die auftretende Wasser-Öl-Grenzfläche sehr viel verzweigter. Dementsprechend wurde das in [Abschnitt 3.2](#) beschriebene Standard-Aufnahmeprotokoll für diese Experimente angepasst, um das Vordringen der Flüssigkeitsfront alternierend auf mehreren Höhenpositionen aufzunehmen.

In [Abbildung 44](#) ist exemplarisch die zeitliche Entwicklung der wässrigen Flüssigkeitsfront in einer heterogenen Glaskugelpackung für einen Kontaktwinkel von $\theta = (170 \pm 10)^\circ$ dargestellt. Der erste optische Eindruck deutet bereits an, dass eine signifikant erhöhte oder reduzierte Packungsdichte in einzelnen Regionen des porösen Mediums das Verhalten der Flüssigkeitsfront auf der Porenskala beeinflussen wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Auswertung der Daten mit dem bisherigen Wissen möglich ist und diese Vermutung bestätigen wird.

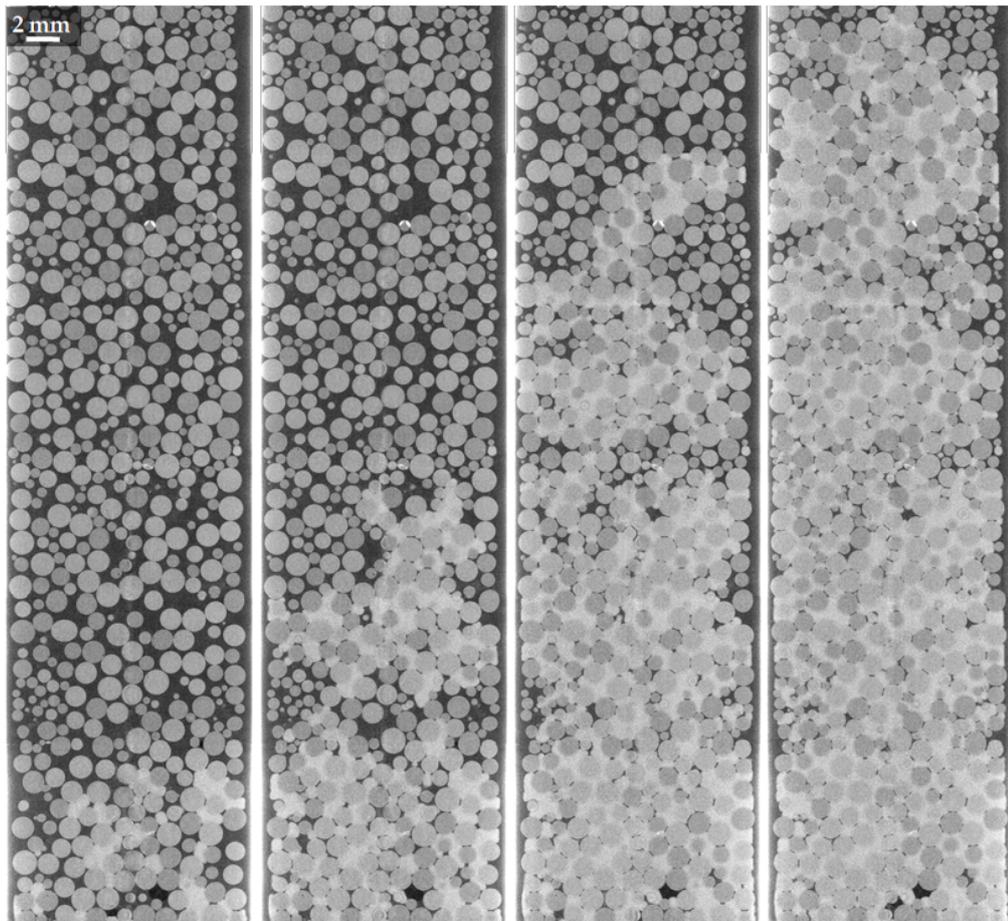


ABBILDUNG 44: Zeitliche Evaluation einer wässrigen Flüssigkeitsfront (CsCl-Lösung) in einer heterogenen Glaskugelpackung der Siebfraction $(335 - 425) \mu\text{m}$ und $(710 - 800) \mu\text{m}$ im Volumenmischungsverhältnis 1 : 4 und einem Kontaktwinkel von $\theta = (170 \pm 10)^\circ$. Die Glaskugelpackung war anfänglich vollständig mit dem Silikonöl AK0.65 gefüllt. Die Abmessungen des dargestellten vertikalen Schnitts durch die Mitte des Messvolumens betragen 763×2860 Pixel mit einer Pixelauflösung von $11 \mu\text{m}$.

Darüber hinaus kann man davon ausgehen, dass es mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit etablierten Modellsysteme aus RCP-Kugelpackungen möglich sein sollte den Einfluss von heterogenen Startbedingungen systematisch zu untersuchen. Erste Messungen wurden in diesem Zusammenhang bislang noch nicht durchgeführt.

DANKSAGUNG

Allen voran gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ralf Seemann großer Dank, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Untersuchungen unter idealen Bedingungen in einer harmonischen Arbeitsatmosphäre durchzuführen, und mir über den gesamten Zeitraum dieser Arbeit stets konstruktiv mit Rat und Tat zur Seite stand.

Weiterhin möchte ich den Mitgliedern der AG Seemann und AG Jacobs für die jahrelange reibungslose Zusammenarbeit danken. Ein besonderer Dank gilt Judith Rech für alle administrativen und organisatorischen Tätigkeiten. Weiterhin danke ich vor allem Stefan Bommer, Michael Jung, Marc Schaber und Dr. Kamaljith Singh, die mich stets mit zahlreichen Ratschlägen und vielen hilfreichen Anregungen unterstützt haben.

Ein weiterer Dank gilt den Mitgliedern der Beamline ID15A am ESRF in Grenoble Dr. Marco Di Michiel, Dr. Mario Scheel und Dr. Kamaljith Singh, die zu jeder Tages- und Nachtzeit für einen reibungsfreien Ablauf der Tomographie-Experimente gesorgt haben. Ebenfalls möchte ich an dieser Stelle nochmals Marc Schaber für seine Hilfe bei meinen Tomographie-Experimenten danken.

Danke auch an Dr. Marc Neef für die Unterstützung in LaTeX und weiter gilt mein Dank Axel Lemke für das sehr gewissenhafte Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ich bedanke mich recht herzlich bei allen, die mich in der Zeit bis zur Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Insbesondere gilt mein Dank meinen Eltern und meinem Bruder für ihre Unterstützung auf jedem Gebiet.

ANHANG

A.1 PROBENCHARAKTERISIERUNG

Einfluss der Porengeometrie und Gravitation

Die Porosität und die Beschaffenheit des Porenraums für die bidisperse Probe ([Abschnitt 4.2](#)), das Aufwärtsfluss- (Standardexperiment) und das Abwärtsfluss-Experiment ([Abschnitt 4.3](#)) wurden in [Abschnitt 4.1](#) ausführlich diskutiert. Die monodispersen Glaskugelschüttungen des Aufwärtsfluss- bzw. Abwärtsfluss-Experiments wurden an dieser Stelle mit A bzw. B unterschieden und sind in [Tabelle 4](#) zusammengefasst dargestellt. In dieser

	KD (μm)	PR (μm)	FKR (μm)	FKL (μm)	\mathcal{P} (%)
Monodispers A	383 ± 21	67 ± 27	36 ± 16	382 ± 126	61
Monodispers B	374 ± 19	70 ± 21	37 ± 15	360 ± 119	60
Bidispers	$\begin{pmatrix} 282 \pm 29 \\ 374 \pm 31 \end{pmatrix}$	64 ± 20	33 ± 13	339 ± 115	62,5

TABELLE 4: Zusammenstellung der Porenraumcharakteristika für die monodispersen Glaskugelpackungen des Aufwärtsfluss- (Monodispers A) und des Abwärtsfluss-Experiments (Monodispers B) sowie der bidispersen Probe. Angegeben sind der mittlere Kugeldurchmesser (KD), Poren- (PR), Fließkanalradius (FKR), die mittlere Fließkanallänge (FKL) und die Packungsdichte (\mathcal{P}).

sind der mittlere Kugeldurchmesser (KD), Poren- (PR) und Fließkanalradius (FKR) sowie die mittlere Fließkanallänge (FKL) und die Packungsdichte (\mathcal{P}) angegeben. Der angegebene Fehler ist jeweils die Standardabweichung.

Einfluss der Geschwindigkeit

Für die Experimente in [Abschnitt 4.4](#) mit den Kapillarzahlen (mittleren Frontgeschwindigkeiten) $Ca = 2,6 \times 10^{-8}$ ($1 \mu\text{m/s}$), $Ca = 8 \times 10^{-8}$ ($3 \mu\text{m/s}$) und $Ca = 2,6 \times 10^{-7}$ ($10 \mu\text{m/s}$) wurden die nachfolgenden mittleren Kugeldurchmesser ermittelt: $(385 \pm 22) \mu\text{m}$, $(383 \pm 21) \mu\text{m}$ und $(378 \pm 20) \mu\text{m}$. Diese stimmen somit weitestgehend mit der angegebenen Siebfraktion $(355 - 425) \mu\text{m}$ laut Herstellerangaben überein. Die Porösität der drei untersuchten RCP-Glaskugelschüttungen ist in guter Näherung 0,4. Für die mittleren Poren- und Fließkanalradien wurden Werte von $(72 \pm 41) \mu\text{m}$ bzw. $(45 \pm 18) \mu\text{m}$ für das $1 \mu\text{m/s}$ -Experiment sowie $(71 \pm 20) \mu\text{m}$ und $(38 \pm 14) \mu\text{m}$ für das $10 \mu\text{m/s}$ -Experiment ermittelt. Die um einen Faktor zwei größere Standardabweichung des Porenradius für das $1 \mu\text{m/s}$ -Experiment sowie der um ca. 18% erhöhte mittlere Fließkanalradius sind auf zwei zu Beginn dieses Experiments begangene Fehler zurückzuführen und daher mussten Kompromisse für die Qualität der Segmentierung des Datensatzes in Kauf genommen werden. Zum einen wurde die statische Tomographie der nur mit Öl gefüllten Kugelmatrix (vgl. [Abschnitt 3.2.2](#)) mit einer von den dynamischen (d. h. während des Injizierens der wässrigen Phase) Tomographien abweichenden Anzahl an Projektionen aufgenommen und konnte nicht verwendet werden. Zum anderen wurde mit der Aufnahme letzterer zu spät begonnen und die wässrige Phase war bereits in das poröse Medium eingedrungen.

Einfluss der Viskosität

Die Experimente in [Abschnitt 4.5](#) wurden mit den Silikonölen AK10, AK100 und AK1000 (Wacker Chemie AG, München, Deutschland) durchgeführt. Die Viskositäten in *mPas* sind für diese in der Namensendung angegeben.

In allen drei Experimenten wurden Kugeln mit einem Durchmesser von $(355 - 425) \mu\text{m}$ verwendet. Ein Vergleich der Porenraumcharakteristika ist in [Tabelle 5](#) aufgelistet und zeigt, wie erwartet, keine erwähnenswerten Unterschiede für alle drei Experimente. Die Packungsdichten der RCP-

	KD (μm)	PR (μm)	FKR (μm)	FKL (μm)
AK10	380 ± 20	70 ± 22	38 ± 15	369 ± 122
AK100	374 ± 17	71 ± 23	38 ± 15	376 ± 124
AK1000	376 ± 19	71 ± 22	38 ± 15	369 ± 123

TABELLE 5: Vergleich der Porenraumcharakteristika für die Experimente zum Einfluss der Viskosität.

Glaskugelschüttungen liegen in guter Näherung bei $(60 - 61) \%$. Die Benetzungseigenschaften und Oberflächenspannungen im Zusammenhang mit der injizierten wässrigen Phase können in [Tabelle 3](#) (Seite 40) nachgeschlagen werden.

Einfluss der Benetzung

In den Experimenten zum Einfluss der Benetzung wurden Glas- bzw. Basaltkugeln mit einem Durchmesser von $(355 - 425) \mu\text{m}$ verwendet. Eine Zusammenstellung der Charakteristika des Porenraums für die in [Abschnitt 4.6](#) vorgestellten Experimente ist in [Tabelle 6](#) angegeben. Hierbei fällt auf, dass

	KD (μm)	PR (μm)	FKR (μm)	FKL (μm)	\mathcal{P} (%)
Glaskugeln	383 ± 21	67 ± 27	36 ± 16	382 ± 126	61
Basaltkugeln	414 ± 7	74 ± 22	39 ± 15	381 ± 127	62

TABELLE 6: Zusammenstellung der Porenraumcharakteristika für die Glas- und Basaltkugelpackung. Angegeben sind der mittlere Kugeldurchmesser (KD), Poren- (PR), Fließkanalradius (FKR), die mittlere Fließkanallänge (FKL) und die Packungsdichte (\mathcal{P}).

der mittlere Kugelradius für die Basaltkugelschüttung um ca. 8% größer ist als für die Glaskugelschüttung. Dieser Befund erklärt sich wie folgt: In

den verwendeten Siebfraktionen der Basaltkugeln wurde typischerweise immer ein deutlich größerer Anteil an zerbrochenen Kugeln festgestellt als in den Siebfraktionen der Glaskugeln. Die zerbrochenen Kugeln wurden mittels des in [Abschnitt 3.1.1](#) beschriebenen Selektionsverfahrens aussortiert. In Verbindung mit dem experimentell ermittelten Kugeldurchmesser kann davon ausgegangen werden, dass hierbei vornehmlich die kleineren Kugeln einer Siebfraktion zerbrochen waren und dementsprechend aussortiert wurden. Die Ursache hierfür ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Schwierigkeiten im Herstellungsverfahren zurückzuführen.

LITERATUR

- [1] PRUESS, Karsten ; YABUSAKI, Steve ; STEEFEL, Carl ; LICHTNER, Peter: Fluid flow, heat transfer, and solute transport at nuclear waste storage tanks in the Hanford vadose zone. In: *Vadose Zone Journal* 1 (2002) Nr. 1, S. 68–88
- [2] MACQUARRIE, Kerry T. B. ; MAYER, K. Ulrich: Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review. In: *Earth-Science Reviews* 72 (Okt. 2005) Nr. 3-4, S. 189–227. ISSN: 0012-8252
- [3] BOURGEAT, Alain ; JURAK, Mladen ; SMAI, Farid: Two-phase, partially miscible flow and transport modeling in porous media; application to gas migration in a nuclear waste repository. In: *Computational Geosciences* 13 (2009) Nr. 1, S. 29–42. ISSN: 1420-0597
- [4] HE, Wensheng ; YI, Jung S. ; VAN NGUYEN, Trung: Two-phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields. In: *AIChE Journal* 46 (Okt. 2000) Nr. 10, S. 2053–2064. ISSN: 0001-1541
- [5] SINHA, Puneet K. ; WANG, Chao-Yang: Pore-network modeling of liquid water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007) Nr. 28, S. 7936–7945
- [6] LI, Hui ; TANG, Yanghua ; WANG, Zhenwei ; SHI, Zheng ; WU, Shaohong ; SONG, Datong ; ZHANG, Jianlu ; FATIH, Khalid ; ZHANG, Jiujun ; WANG, Haijiang u. a.: A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 178 (2008) Nr. 1, S. 103–117

- [7] WANG, Yun ; BASU, Suman ; WANG, Chao-Yang: Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels. In: *Journal of Power Sources* 179 (2008) Nr. 2, S. 603–617. ISSN: 0378-7753
- [8] SALA, O. E.: Global biodiversity scenarios for the year 2100. In: *Science* 287 (März 2000) Nr. 5459, S. 1770–1774. ISSN: 0036-8075
- [9] PRUESS, Karsten ; GARCÍA, Julio: Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal into saline aquifers. In: *Environmental Geology* 42 (2002) Nr. 2-3, S. 282–295. ISSN: 0943-0105
- [10] JUANES, R. ; SPITERI, E. J. ; ORR, F. M. ; BLUNT, M. J.: Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. In: *Water Resources Research* 42 (2006) Nr. 12. ISSN: 1944-7973
- [11] BICKLE, Mike J.: Geological carbon storage. In: *Nature Geoscience* 2 (Dez. 2009) Nr. 12, S. 815–818. ISSN: 1752-0894
- [12] ORR, Franklin M.: Onshore geologic storage of CO₂. In: *Science* 325 (2009), S. 1656–1658. ISSN: 0036-8075
- [13] GROTBORG, James B. ; JENSEN, Oliver E.: Biofluid mechanics in flexible tubes. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 36 (Jan. 2004) Nr. 1, S. 121–147. ISSN: 0066-4189
- [14] MUELLER, J.: Crossflow microfiltration of oily water. In: *Journal of Membrane Science* 129 (Juli 1997) Nr. 2, S. 221–235. ISSN: 0376-7388
- [15] PAN, Yanqiu ; WANG, Wei ; WANG, Tonghua ; YAO, Pinjing: Fabrication of carbon membrane and microfiltration of oil-in-water emulsion: An investigation on fouling mechanisms. In: *Separation and Purification Technology* 57 (2007) Nr. 2, S. 388–393. ISSN: 1383-5866
- [16] KOTA, Arun K. ; KWON, Gibum ; CHOI, Wonjae ; MABRY, Joseph M. ; TUTEJA, Anish: Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation. In: *Nature Communications* 3 (Jan. 2012), S. 1025. ISSN: 2041-1723

- [17] HONEYMAN, Bruce D.: Geochemistry: colloidal culprits in contamination. In: *Nature* 397 (1999) Nr. 6714, S. 23–24
- [18] BERKOWITZ, Brian: Characterizing flow and transport in fractured geological media: A review. In: *Advances in Water Resources* 25 (Aug. 2002) Nr. 8-12, S. 861–884. ISSN: 0309-1708
- [19] ANDERSON, William G.: Wettability literature survey part 4: Effects of wettability on capillary pressure. In: *Journal of Petroleum Technology* 39 (Apr. 1987) Nr. 10, S. 1283–1300. ISSN: 0149-2136
- [20] ANDERSON, William G.: Wettability literature survey part 5: The effects of wettability on relative permeability. In: *Journal of Petroleum Technology* 39 (Apr. 1987) Nr. 11, S. 1453–1468. ISSN: 0149-2136
- [21] ANDERSON, William G.: Wettability Literature Survey Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding. In: *Journal of Petroleum Technology* 39 (1987) Nr. 12, S. 1605–1622
- [22] MORROW, Norman R.: Wettability and its effect on oil recovery. In: *Journal of Petroleum Technology* 42 (Apr. 1990) Nr. 12, S. 1476–1484. ISSN: 0149-2136
- [23] SAHIMI, Muhammad: Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing. In: *Reviews of Modern Physics* 65 (Okt. 1993), S. 1393–1534
- [24] MUGGERIDGE, Ann ; COCKIN, Andrew ; WEBB, Kevin ; FRAMPTON, Harry ; COLLINS, Ian ; MOULDS, Tim ; SALINO, Peter: Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. In: *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 372 (Jan. 2014) Nr. 2006, S. 20120320. ISSN: 1364-503X
- [25] SANDREA, Ivan ; SANDREA, Rafael: Global oil reserves – Recovery factors leave vast target for EOR technologies. In: *Oil & Gas Journal* 105 (2007), S. 1–8. ISSN: 0030-1388

- [26] BP: *BP statistical review of world energy 2014*. 2014. URL: www.bp.com/statisticalreview
- [27] STALKUP, Fred I.: Status of miscible displacement. In: *Journal of Petroleum Technology* 35 (Apr. 1983) Nr. 04, S. 815–826. ISSN: 0149-2136
- [28] ORR, Franklin M.: *Theory of gas injection processes*. Tie-Line Publications Copenhagen, 2007. ISBN: 8798996125
- [29] SORBIE, K. S.: *Polymer-improved oil recovery*. Springer Netherlands, 1991. ISBN: 9789401053549
- [30] GOGARTY, W. Barney: *Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding*. Elsevier, 1977, S. 27–54. ISBN: 9780126417500
- [31] JOURNEL, Andre G. ; ALABERT, Francois G.: New method for reservoir mapping. In: *Journal of Petroleum Technology* 42 (Apr. 1990) Nr. 02, S. 212–218. ISSN: 0149-2136
- [32] FAYERS, F. J. ; HEWETT, T. A.: A review of current trends in petroleum reservoir description and assessment of the impacts on oil recovery. In: *Advances in Water Resources* 15 (Jan. 1992) Nr. 6, S. 341–365. ISSN: 0309-1708
- [33] DEUTSCH, Clayton V. ; HEWETT, Thomas A.: Challenges in reservoir forecasting. In: *Mathematical Geology* 28 (Okt. 1996) Nr. 7, S. 829–842. ISSN: 0882-8121
- [34] HEMING, Robert Frederick: Impact of information technology on the earth sciences. In: *Technology in Society* 18 (Jan. 1996) Nr. 3, S. 297–319. ISSN: 0160-791X
- [35] LUMLEY, David E.: Time lapse seismic reservoir monitoring. In: *Geophysics* 66 (Jan. 2001) Nr. 1, S. 50–53. ISSN: 0016-8033

- [36] MCGUIRE, P. L. ; SPENCE, A. P. ; REDMAN, R. S.: Performance evaluation of a mature miscible gasflood at Prudhoe Bay. In: *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 4 (Apr. 2001) Nr. 04, S. 318–326. ISSN: 1094-6470
- [37] TOOLE, S. T. ; GRIST, D. M.: Oil and gas recovery behaviour in the UKCS basins. In: *Offshore Europe*. Society of Petroleum Engineers, Apr. 2003. ISBN: 978-1-55563-959-4
- [38] LENORMAND, R. ; ZARCONE, C. ; SARR, A.: Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. In: *Journal of Fluid Mechanics* 135 (Okt. 1983), S. 337–353. ISSN: 1469-7645
- [39] LENORMAND, Roland ; ZARCONE, Cesar: Role of roughness and edges during imbibition in square capillaries. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, Apr. 1984. ISBN: 9781555636395
- [40] CHEN, Jing-den ; KOPLIK, Joel: Immiscible fluid displacement in small networks. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 108 (Dez. 1985) Nr. 2, S. 304–330. ISSN: 0021-9797
- [41] CHATZIS, I. ; KANTZAS, A. ; DULLIEN, F. A. L.: On the investigation of gravity-assisted inert gas injection using micromodels, long Berea sandstone cores, and computer-assisted tomography. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, Apr. 1988. ISBN: 9781555635787
- [42] KANTZAS, A. ; CHATZIS, I. ; DULLIEN, F. A. L.: Enhanced oil recovery by inert gas injection. In: *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers, Apr. 1988. ISBN: 9781555635831
- [43] KANTZAS, A. ; CHATZIS, I. ; DULLIEN, F. A. L.: Mechanisms of capillary displacement of residual oil by gravity-assisted inert gas injection. In: *SPE Rocky Mountain Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers, Apr. 1988. ISBN: 9781555635824

- [44] OREN, P. E. ; BILLIOTTE, Joel ; PINCZEWSKI, W. V.: Mobilization of waterflood residual oil by gas injection for water-wet conditions. In: *SPE Formation Evaluation* 7 (Apr. 1992) Nr. 01, S. 70–78. ISSN: 0885-923X
- [45] SOLL, W. E. ; CELIA, M. A. ; WILSON, J. L.: Micromodel studies of three-fluid porous media systems: Pore-scale processes relating to capillary pressure-saturation relationships. In: *Water Resources Research* 29 (Sep. 1993) Nr. 9, S. 2963–2974. ISSN: 0043-1397
- [46] OREN, P. E. ; PINCZEWSKI, W. V.: The effect of wettability and spreading coefficients on the recovery of waterflood residual oil by miscible gasflooding. In: *SPE Formation Evaluation* 9 (Apr. 1994) Nr. 02, S. 149–156. ISSN: 0885-923X
- [47] OREN, P. E. ; PINCZEWSKI, W. V.: Fluid distribution and pore-scale displacement mechanisms in drainage dominated three-phase flow. In: *Transport in Porous Media* 20 (Aug. 1995) Nr. 1-2, S. 105–133. ISSN: 0169-3913
- [48] BLUNT, Martin ; ZHOU, Dengen ; FENWICK, Darryl: Three-phase flow and gravity drainage in porous media. In: *Transport in Porous Media* 20 (Aug. 1995) Nr. 1-2, S. 77–103. ISSN: 0169-3913
- [49] DONG, M. ; DULLIEN, F. A. L. ; CHATZIS, I.: Imbibition of oil in film form over water present in edges of capillaries with an angular cross section. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 172 (Juni 1995) Nr. 1, S. 21–36. ISSN: 0021-9797
- [50] VIZIKA, Olga ; LOMBARD, J-M.: Wettability and spreading: Two key parameters in oil recovery with three-phase gravity drainage. In: *SPE Reservoir Engineering* 11 (Apr. 1996) Nr. 01, S. 54–60. ISSN: 0885-9248
- [51] KELLER, Arturo A. ; BLUNT, Martin J. ; ROBERTS, Arturo Paul V.: Micromodel observation of the role of oil layers in three-phase flow. In: *Transport in Porous Media* 26 (März 1997) Nr. 3, S. 277–297. ISSN: 1573-1634

- [52] NORDGARD, Erland L. ; SORLAND, Geir ; SJÖBLOM, Johan: Behavior of asphaltene model compounds at w/o interfaces. In: *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 26 (Feb. 2010) Nr. 4, S. 2352–60. ISSN: 1520-5827
- [53] HASSENKAM, T. ; SKOVBJERG, L. L. ; STIPP, S. L. S.: Probing the intrinsically oil-wet surfaces of pores in North Sea chalk at subpore resolution. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106 (Apr. 2009) Nr. 15, S. 6071–6. ISSN: 1091-6490
- [54] VALVATNE, Per H. ; BLUNT, Martin J.: Predictive pore-scale modeling of two-phase flow in mixed wet media. In: *Water Resources Research* 40 (Juli 2004) Nr. 7. ISSN: 0043-1397
- [55] JADHUNANDAN, P. P. ; MORROW, N. R.: Effect of wettability on water-flood recovery for crude-oil/brine/rock systems. In: *SPE Reservoir Engineering* 10 (Apr. 1995) Nr. 01, S. 40–46. ISSN: 0885-9248
- [56] WEITZ, D. ; STOKES, J. ; BALL, R. ; KUSHNICK, A.: Dynamic capillary pressure in porous media: Origin of the viscous-fingering length scale. In: *Physical Review Letters* 59 (Dez. 1987) Nr. 26, S. 2967–2970. ISSN: 0031-9007
- [57] GENNES, P. G. de: Dynamic capillary pressure in porous media. In: *Europhysics Letters (EPL)* 5 (Apr. 1988) Nr. 8, S. 689–691. ISSN: 0295-5075
- [58] COTTIN, Christophe ; BODIGUEL, Hugues ; COLIN, Annie: Drainage in two-dimensional porous media: From capillary fingering to viscous flow. In: *Physical Review E* 82 (Okt. 2010) Nr. 4, S. 046315. ISSN: 1539-3755
- [59] COTTIN, Christophe ; BODIGUEL, Hugues ; COLIN, Annie: Influence of wetting conditions on drainage in porous media: A microfluidic study. In: *Physical Review E* 84 (Aug. 2011) Nr. 2, S. 026311. ISSN: 1539-3755

- [60] SCHNEIDER, Marc ; OSSELIN, Florian ; ANDREWS, Ballard ; REZGUI, Fadhel ; TABELING, Patrick: Wettability determination of core samples through visual rock and fluid imaging during fluid injection. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 78 (Aug. 2011) Nr. 2, S. 476–485. ISSN: 0920-4105
- [61] MURISON, Julie ; SEMIN, Benoît ; BARET, Jean-Christophe ; HERMINGHAUS, Stephan ; SCHRÖTER, Matthias ; BRINKMANN, Martin: Wetting Heterogeneities in Porous Media Control Flow Dissipation. In: *Physical Review Applied* 2 (Sep. 2014) Nr. 3, S. 034002. ISSN: 2331-7019
- [62] BRADFORD, Scott A. ; LEIJ, Feike J.: Predicting two- and three-fluid capillary pressure-saturation relationships of porous media with fractional wettability. In: *Water Resources Research* 32 (Feb. 1996) Nr. 2, S. 251–259. ISSN: 0043-1397
- [63] USTOHAL, Petr ; STAUFFER, Fritz ; DRACOS, Themistocles: Measurement and modeling of hydraulic characteristics of unsaturated porous media with mixed wettability. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 33 (Sep. 1998) Nr. 1-2, S. 5–37. ISSN: 0169-7722
- [64] O'CARROLL, Denis M. ; ABRIOLO, Linda M. ; POLITYKA, Catherine A. ; BRADFORD, Scott A. ; DEMOND, Avery H.: Prediction of two-phase capillary pressure-saturation relationships in fractional wettability systems. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 77 (Mai 2005) Nr. 4, S. 247–70. ISSN: 0169-7722
- [65] AVRAAM, D. G. ; PAYATAKES, A. C.: Generalized relative permeability coefficients during steady-state two-phase flow in porous media, and correlation with the flow mechanisms. In: *Transport in Porous Media* 20 (Aug. 1995) Nr. 1-2, S. 135–168. ISSN: 0169-3913
- [66] CULLIGAN, Katherine A. ; WILDENSCHILD, Dorte ; CHRISTENSEN, Britt S. B. ; GRAY, William G. ; RIVERS, Mark L. ; TOMPSON, Andrew F. B.: Interfacial area measurements for unsaturated flow through a porous

- medium. In: *Water Resources Research* 40 (Dez. 2004) Nr. 12, n/a–n/a. ISSN: 0043-1397
- [67] LANDRY, C. J. ; KARPYN, Z. T. ; PIRI, M.: Pore-scale analysis of trapped immiscible fluid structures and fluid interfacial areas in oil-wet and water-wet bead packs. In: *Geofluids* 11 (Mai 2011) Nr. 2, S. 209–227. ISSN: 1468-8115
- [68] WILDENSCHILD, Dorthe ; ARMSTRONG, Ryan T. ; HERRING, Anna L. ; YOUNG, Iain M. ; WILLIAM CAREY, J.: Exploring capillary trapping efficiency as a function of interfacial tension, viscosity, and flow rate. In: *Energy Procedia* 4 (2011), S. 4945–4952. ISSN: 1876-6102
- [69] ARMSTRONG, Ryan T. ; PORTER, Mark L. ; WILDENSCHILD, Dorthe: Linking pore-scale interfacial curvature to column-scale capillary pressure. In: *Advances in Water Resources* 46 (Sep. 2012), S. 55–62. ISSN: 0309-1708
- [70] BERG, S. ; ARMSTRONG, R. ; OTT, H. ; GEORGIADIS, A. ; KLAPP, S. A. ; SCHWING, A.: Multiphase flow in porous rock imaged under dynamic flow conditions with fast x-ray computed microtomography. In: *International Symposium of the Society of Core Analysts*. Napa Valley, 2013, S. 1–12
- [71] KRUMMEL, Amber T. ; DATTA, Sujit S. ; MÜNSTER, Stefan ; WEITZ, David: Visualizing multiphase flow and trapped fluid configurations in a model three-dimensional porous medium. In: *AIChE Journal* 59 (März 2013) Nr. 3, S. 1022–1029. ISSN: 0001-1541
- [72] ARMSTRONG, Ryan T. ; GEORGIADIS, Apostolos ; OTT, Holger ; KLEMIN, Denis ; BERG, Steffen: Critical capillary number: Desaturation studied with fast X-ray computed microtomography. In: *Geophysical Research Letters* 41 (Jan. 2014) Nr. 1, S. 55–60. ISSN: 0094-8276

- [73] ZHAO, Xiucan ; BLUNT, Martin J. ; YAO, Jun: Pore-scale modeling: Effects of wettability on waterflood oil recovery. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 71 (2010) Nr. 3-4, S. 169–178. ISSN: 09204105
- [74] TURNER, M. L. ; KNÜFING, L. ; ARNS, C. H. ; SAKELLARIOU, A. ; SENDEN, T. J. ; SHEPPARD, A. P. ; SOK, R. M. ; LIMAYE, A. ; PINCZEWSKI, W. V. ; KNACKSTEDT, M. A.: Three-dimensional imaging of multiphase flow in porous media. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 339 (Aug. 2004) Nr. 1-2, S. 166–172. ISSN: 0378-4371
- [75] CULLIGAN, K. A. ; WILDENSCHILD, D. ; CHRISTENSEN, B. S. B. ; GRAY, W. G. ; RIVERS, M. L.: Pore-scale characteristics of multiphase flow in porous media: A comparison of air–water and oil–water experiments. In: *Advances in Water Resources* 29 (Feb. 2006) Nr. 2, S. 227–238. ISSN: 0309-1708
- [76] PRODANOVIĆ, M. ; LINDQUIST, W. B. ; SERIGHT, R. S.: 3d image-based characterization of fluid displacement in a Berea core. In: *Advances in Water Resources* 30 (Feb. 2007) Nr. 2, S. 214–226. ISSN: 0309-1708
- [77] YOUSSEF, S. ; BAUER, D. ; BEKRI, S. ; ROSENBERG, E. ; VIZIKA, O.: Towards a better understanding of multiphase flow in porous media: 3d in-situ fluid distribution imaging at the pore scale. In: *International Symposium of the Society of Core Analysts, Noordwijk, The Netherlands 27–30 September, 2009*. 2009, S. 1–12
- [78] SILIN, Dmitriy ; TOMUTSA, Liviu ; BENSON, Sally M. ; PATZEK, Tad W.: Microtomography and pore-scale modeling of two-phase fluid distribution. In: *Transport in Porous Media* 86 (Aug. 2010) Nr. 2, S. 495–515. ISSN: 0169-3913
- [79] BIEBERLE, Martina ; BARTHEL, Frank ; MENZ, Hans-Jürgen ; MAYER, Hans-Georg ; HAMPEL, Uwe: Ultrafast three-dimensional X-ray computed tomography. In: *Applied Physics Letters* 98 (Jan. 2011) Nr. 3, S. 034101. ISSN: 0003-6951

- [80] BERG, Steffen ; OTT, Holger ; KLAPP, Stephan A. ; SCHWING, Alex ; NEITELER, Rob ; BRUSSEE, Niels ; MAKURAT, Axel ; LEU, Leon ; ENZMANN, Frieder ; SCHWARZ, Jens-Oliver ; KERSTEN, Michael ; IRVINE, Sarah ; STAMPANONI, Marco: Real-time 3d imaging of Haines jumps in porous media flow. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110 (März 2013) Nr. 10, S. 3755–9. ISSN: 1091-6490
- [81] LIMAYE, A.: *Drishti: Volume exploration and presentation tool*. URL: <http://sf.anu.edu.au/Vizlab/drishti/>
- [82] YOUNG, T.: An essay on the cohesion of fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (Jan. 1805) Nr. January, S. 65–87. ISSN: 0261-0523
- [83] ISRAELACHVILI, Jacob N.: *Intermolecular and surface forces*. 3rd Edition. Academic Press, 2011. ISBN: 9780123919274
- [84] DE GENNES, P. G.: Wetting: statics and dynamics. In: *Reviews of Modern Physics* 57 (Juli 1985) Nr. 3, S. 827–863
- [85] WENZEL, Robert N.: Surface roughness and contact angle. In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 53 (Sep. 1949) Nr. 9, S. 1466–1467. ISSN: 0092-7023
- [86] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of porous surfaces. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (Jan. 1944), S. 546. ISSN: 0014-7672
- [87] ERAL, H. B. ; MANUKYAN, G. ; OH, J. M.: Wetting of a drop on a sphere. In: *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 27 (Mai 2011) Nr. 9, S. 5340–6. ISSN: 1520-5827
- [88] SEMPREBON, Ciro ; BRINKMANN, Martin: “Contact angle on small spheres measured by meniscus deformation”

- [89] CHATZIS, Ioannis ; MORROW, Norman R.: Correlation of capillary number relationships for sandstone. In: *Society of Petroleum Engineers Journal* 24 (Apr. 1984) Nr. 05, S. 555–562. ISSN: 0197-7520
- [90] WILKINSON, David: Percolation model of immiscible displacement in the presence of buoyancy forces. In: *Physical Review A* 30 (Juli 1984) Nr. 1, S. 520–531
- [91] BIROVLJEV, A. ; FURUBERG, L. ; FEDER, J. ; JSSANG, T. ; MLY, K. J. ; AHARONY, A.: Gravity invasion percolation in two dimensions: Experiment and simulation. In: *Physical Review Letters* 67 (Juli 1991) Nr. 5, S. 584–587
- [92] BIROVLJEV, Aleksandar ; WAGNER, Geri ; MEAKIN, Paul ; FEDER, Jens ; JOSSANG, Torstein: Migration and fragmentation of invasion percolation clusters in two-dimensional porous media. In: *Physical Review E* 51 (Juni 1995) Nr. 6, S. 5911–5915
- [93] HOVE, Arvid O. ; DAWE, Richard A. ; EVANS, Richard N.: Gravity segregation at the pore scale in cores under miscible and low interfacial tension conditions including in-situ tomography. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 14 (1995) Nr. 95, S. 89–98
- [94] OR, Dani: Scaling of capillary, gravity and viscous forces affecting flow morphology in unsaturated porous media. In: *Advances in Water Resources* 31 (Sep. 2008) Nr. 9, S. 1129–1136. ISSN: 0309-1708
- [95] MORROW, N. R. ; CHATZIS, I. ; TABER, J. J.: Entrapment and mobilization of residual oil in bead packs. In: *SPE Reservoir Engineering* 3 (1988) Nr. 3, S. 927–934. ISSN: 0885-9248
- [96] DARCY, Henry: Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable. In: DALMONT, Victor (Hrsg.): *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. V. Dalmont. Paris, 1856, S. 590–594

- [97] BEAR, Jacob ; BACHMAT, Y.: *Introduction to modeling of transport phenomena in porous media*. Kluwer Academic Publishers, 1990, S. 553. ISBN: 0792305574
- [98] WHITAKER, Stephen: Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law. In: *Transport in Porous Media* 1 (1986) Nr. 1, S. 3–25. ISSN: 0169-3913
- [99] RICHARDS, L. A.: Capillary conduction of liquids through porous mediums. In: *Journal of Applied Physics* 1 (Dez. 1931) Nr. 5, S. 318. ISSN: 0148-6349
- [100] MUSKAT, M. ; WYCKOFF, R. D. ; BOTSET, H. G. ; MERES, M. W.: Flow of gas-liquid mixtures through sands. In: *Transactions of the AIME* 123 (Apr. 1937) Nr. 01, S. 69–96. ISSN: 0081-1696
- [101] WHITAKER, Stephen: Flow in porous media II: The governing equations for immiscible, two-phase flow. In: *Transport in Porous Media* 1 (1986) Nr. 2, S. 105–125. ISSN: 0169-3913
- [102] SCHEIDEGGER, A. E.: *The physics of flow through porous media*. University of Toronto Press, 1974. ISBN: 9780802018496
- [103] HILDEN, J. L. ; TRUMBLE, K. P.: Numerical analysis of capillarity in packed spheres: Planar hexagonal-packed spheres. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (Nov. 2003) Nr. 2, S. 463–474. ISSN: 0021-9797
- [104] MORRIS, Gareth ; NEETHLING, S. J. ; CILLIERS, Jan J.: Predicting the failure of a thin liquid film loaded with spherical particles. In: *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 30 (Feb. 2014) Nr. 4, S. 995–1003. ISSN: 1520-5827
- [105] MAYER, Raymond P. ; STOWE, Robert A.: Packed uniform sphere model for solids: interstitial access opening sizes and pressure deficiencies for wetting liquids with comparison to reported experimental re-

- sults. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 294 (Feb. 2006) Nr. 1, S. 139–50. ISSN: 0021-9797
- [106] HERMINGHAUS, S.: “Invasion into tetrahedral neighborhoods”. 2014
- [107] FOURNIER, Z. ; GEROMICHALOS, D. ; HERMINGHAUS, S. ; KOHONEN, M. M. ; MUGELE, F. ; SCHEEL, M. ; SCHULZ, M. ; SCHULZ, B. ; SCHIER, C. ; SEEMANN, R. ; SKUDELNY, A.: Mechanical properties of wet granular materials. In: *Journal of Physics Condensed Matter* 17 (2005) Nr. 9, S477–S502
- [108] SCHEEL, M. ; GEROMICHALOS, D. ; HERMINGHAUS, S.: Wet granular matter under vertical agitation. In: *Journal of Physics Condensed Matter* 16 (2004) Nr. 38, S4213–S4218
- [109] KOHONEN, M. M. ; GEROMICHALOS, D. ; SCHEEL, M. ; SCHIER, C. ; HERMINGHAUS, S.: On capillary bridges in wet granular materials. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 339 (2004) Nr. 1-2, S. 7–15
- [110] DI MICHIEL, Marco ; MERINO, Jose Manuel ; FERNANDEZ-CARREIRAS, David ; BUSLAPS, Thomas ; HONKIMÄKI, Veijo ; FALUS, Peter ; MARTINS, Thierry ; SVENSSON, Olof: Fast microtomography using high energy synchrotron radiation. In: *Review of Scientific Instruments* 76 (März 2005) Nr. 4, S. 043702. ISSN: 0034-6748
- [111] GRÖGER, T. ; TÜZÜN, U. ; HEYES, D. M.: Modelling and measuring of cohesion in wet granular materials. In: *Powder Technology* 133 (2003) Nr. 1-3, S. 203–215
- [112] PIERRAT, P. ; CARAM, H. S.: Tensile strength of wet granular materials. In: *Powder Technology* 91 (1997) Nr. 2, S. 83–93
- [113] RICHEFEU, V. ; EL YOUSOUFI, M. S. ; RADJAÏ, F.: Shear strength properties of wet granular materials. In: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 73 (2006) Nr. 5

- [114] BOCQUET, L. ; CHARLAIX, É. ; RESTAGNO, F.: Physics of humid granular media. In: *Comptes Rendus Physique* 3 (2002) Nr. 2, S. 207–215
- [115] RUMPF, H.: The strength of granules and agglomerates. In: KNEPPER, W A (Hrsg.): *Agglomeration*. Interscience, New York, 1962, S. 379–418
- [116] SOULIÉ, F. ; EL YOUSOUFI, M. S. ; CHERBLANC, F. ; SAIX, C.: Capillary cohesion and mechanical strength of polydisperse granular materials. In: *European Physical Journal E* 21 (2006) Nr. 4, S. 349–357
- [117] SCHEEL, M. ; SEEMANN, R. ; BRINKMANN, M. ; DI MICHEL, M. ; SHEPPARD, A. ; BREIDENBACH, B. ; HERMINGHAUS, S.: Morphological clues to wet granular pile stability. In: *Nature Materials* 7 (März 2008) Nr. 3, S. 189–193. ISSN: 1476-1122
- [118] BRAKKE, K. A.: The Surface Evolver and the stability of liquid surfaces. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 354 (1996) Nr. 1715, S. 2143–2157
- [119] SCHEEL, Mario: *Experimental investigations of the mechanical properties of wet granular matter*. Diss. Georg-August-Universität Göttingen, 2009, S. 135
- [120] WILLETT, C. D. ; ADAMS, M. J. ; JOHNSON, S. A. ; SEVILLE, J. P. K.: Capillary bridges between two spherical bodies. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 9396–9405
- [121] FISHER, R. A.: On the capillary forces in an ideal soil; correction of formulae given by W. B. Haines. In: *The Journal of Agricultural Science* 16 (Juli 1926), S. 492–505. ISSN: 1469-5146
- [122] LENORMAND, Roland ; TOUBOUL, Eric ; ZARCONE, Cesar: Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. In: *Journal of Fluid Mechanics* 189 (1988), S. 165–187
- [123] HOMS Y, G. M.: Viscous fingering in porous media. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 19 (Jan. 1987) Nr. 1, S. 271–311. ISSN: 0066-4189

- [124] MALOY, Knut ; FEDER, Jens ; JOSSANG, Torstein: Viscous Fingering Fractals in Porous Media. In: *Physical Review Letters* 55 (Dez. 1985) Nr. 24, S. 2688–2691. ISSN: 0031-9007
- [125] FRETTE, Olav Inge ; MALOY, Knut Jorgen ; SCHMITTBUHL, Jean ; HANSEN, Alex: Immiscible displacement of viscosity-matched fluids in two-dimensional porous media. In: *Physical Review E* 55 (März 1997) Nr. 3, S. 2969–2975. ISSN: 1063-651X
- [126] AKER, Eyvind ; JORGEN MALOY, Knut ; HANSEN, Alex: Viscous stabilization of 2D drainage displacements with trapping. In: *Physical Review Letters* 84 (Mai 2000) Nr. 20, S. 4589–4592. ISSN: 0031-9007
- [127] CHEN, Jing-Den ; WILKINSON, David: Pore-Scale Viscous Fingering in Porous Media. In: *Physical Review Letters* 55 (Okt. 1985) Nr. 18, S. 1892–1895. ISSN: 0031-9007
- [128] NITTMANN, Johann: Fractal viscous fingering: Experiments and models. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 140 (Dez. 1986) Nr. 1-2, S. 124–133. ISSN: 0378-4371
- [129] DULLIEN, F. A. L.: Two-phase flow in porous media. In: *Chemical Engineering and Technology* 11 (1988) Nr. 1, S. 407–424. ISSN: 0930-7516
- [130] CIEPLAK, Marek ; ROBBINS, Mark: Dynamical transition in quasistatic fluid invasion in porous media. In: *Physical Review Letters* 60 (Mai 1988) Nr. 20, S. 2042–2045. ISSN: 0031-9007
- [131] CIEPLAK, Marek ; ROBBINS, Mark: Influence of contact angle on quasistatic fluid invasion of porous media. In: *Physical Review B* 41 (Juni 1990) Nr. 16, S. 11508–11521. ISSN: 0163-1829
- [132] DE GENNES, P. G. ; GUYON, E.: General laws for injection of a fluid in a porous medium. In: *Journal de Mecanique* 17 (1978) Nr. 3, S. 403–432. ISSN: 0021-7832

- [133] WILKINSON, D. ; WILLEMSSEN, J. F.: Invasion percolation: A new form of percolation theory. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 16 (Okt. 1983) Nr. 14, S. 3365–3376. ISSN: 0305-4470
- [134] LENORMAND, Roland ; BORIES, S.: Description of a bond percolation mechanism used for the simulation of drainage with trapping in porous-media. In: *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences Série B* 291 (1980) Nr. 12, S. 279–282
- [135] CHANDLER, Richard ; KOPLIK, Joel ; LERMAN, Kenneth ; WILLEMSSEN, Jorge F.: Capillary displacement and percolation in porous media. In: *Journal of Fluid Mechanics* 119 (Apr. 1982) Nr. 6, S. 249–267. ISSN: 0022-1120
- [136] KABDENOV, A. ; SCHOLL, H. ; SINGH, K. ; DI MICHEL, M. ; SCHEEL, M. ; HERMINGHAUS, S. ; SEEMANN, R.: Effect of wettability on water-oil front progression in porous media. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. Dresden, 2014
- [137] HAYNES, William M.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94. Aufl. Taylor & Francis, 2013. ISBN: 978-1-4665-7114-3
- [138] HENDRIKS, F.: Use of zinc iodide solutions in flow research. In: *Review of Scientific Instruments* 53 (Jan. 1982) Nr. 1, S. 75. ISSN: 0034-6748
- [139] GOEBEL, A. ; LUNKENHEIMER, K.: Interfacial tension of the water / n-alkane interface. In: *Langmuir* 13 (Jan. 1997) Nr. 2, S. 369–372. ISSN: 0743-7463
- [140] LEE, Jessamine Ng ; PARK, Cheolmin ; WHITESIDES, George M.: Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. In: *Analytical Chemistry* 75 (2003) Nr. 23, S. 6544–6554
- [141] TREMSIN, A. S. ; MCPHATE, J. B. ; VALLERGA, J. V. ; SIEGMUND, O. H. W. ; FELLER, W. B. ; LEHMANN, E. ; BUTLER, L. G. ; DAWSON, M.: High-resolution neutron microtomography with noiseless neutron counting

- detector. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 652 (Okt. 2011) Nr. 1, S. 400–403. ISSN: 0168-9002
- [142] DE BEER, F. C. ; BOTHA, H. ; FERG, E. ; GRUNDLINGH, R. ; SMITH, A.: Archaeology benefits from neutron tomography investigations in South Africa. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 605 (Juni 2009) Nr. 1-2, S. 167–170. ISSN: 0168-9002
- [143] ZHANG, Shuo ; BLOCK, Kai Tobias ; FRAHM, Jens: Magnetic resonance imaging in real time: Advances using radial FLASH. In: *Journal of magnetic resonance imaging : JMRI* 31 (Jan. 2010) Nr. 1, S. 101–9. ISSN: 1522-2586
- [144] UECKER, Martin ; ZHANG, Shuo ; VOIT, Dirk ; KARAU, Alexander ; MERBOLDT, Klaus-Dietmar ; FRAHM, Jens: Real-time MRI at a resolution of 20 ms. In: *NMR in biomedicine* 23 (Okt. 2010) Nr. 8, S. 986–94. ISSN: 1099-1492
- [145] KAK, Avinash C ; SLANEY, Malcolm: *Principles of computerized tomographic imaging*. I.E.E.E.Press, 1989. ISBN: 978-0879421984
- [146] MIDDLETON, J. ; AVERDUNK, H. ; SHEPPARD, A.: *Mango user guide for applied mathematics ANU*. 2007. URL: <http://xct.anu.edu.au/mango>
- [147] RUSS, John C. (Hrsg.): *The image processing handbook*. 6th Editio. CRC Press, 2011, S. 885. ISBN: 9781439840450
- [148] GONZALEZ, Rafael C. ; WOODS, Richard E.: *Digital image processing*. 2nd. Boston, MA, USA: Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., 2001. ISBN: 0201180758
- [149] SHEPPARD, Adrian P. ; SOK, Robert M. ; AVERDUNK, H.: Techniques for image enhancement and segmentation of tomographic images of porous materials. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 339 (Aug. 2004) Nr. 1-2, S. 145–151. ISSN: 0378-4371

- [150] MIRZAEI, Mahsanam ; DAS, Diganta Bhusan: Dynamic effects in capillary pressure–saturations relationships for two-phase flow in 3d porous media: Implications of micro-heterogeneities. In: *Chemical Engineering Science* 62 (Apr. 2007) Nr. 7, S. 1927–1947. ISSN: 0009-2509

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Porenraumcharakteristika: Poren und Fließkanäle. . . .	9
Abbildung 2	Kontaktwinkel nach Young-Laplace und Kontaktwinkelhysterese.	12
Abbildung 3	Flüssigkeitsmorphologien in einer feuchten Glaskugelpackung (Quelle: [119]).	21
Abbildung 4	Bildungsprinzip komplexer Flüssigkeitsmorphologien.	24
Abbildung 5	Numerische Simulationen des Frontverhaltens in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses und der Kapillarzahl (Quelle: [122]).	26
Abbildung 6	Schematische Darstellung eines <i>burst</i> , <i>overlay</i> und <i>touch</i> nach Cieplak und Robbins [130].	28
Abbildung 7	Flüssigkeitsfront in einer tetraedrischen Kugelanordnung (Quelle: [106]).	30
Abbildung 8	Laplacedruck als Funktion des Kontaktwinkels (Quelle: [106]).	32
Abbildung 9	Zwei Flüssigkeitsfronten in einer tetraedrischen Kugelanordnung (Quelle: [106]).	34
Abbildung 10	Probenzelle und Hilfsmittel zum Befüllen der Probenzelle.	42
Abbildung 11	Einzelschritte der Befüllprozedur der Probenzelle. . . .	43
Abbildung 12	Schematischer Versuchsaufbau Messstation ID15A ESRF.	47
Abbildung 13	Röntgentomographie von Glas- und Basaltkugeln. . . .	49
Abbildung 14	Versuchsaufbau Messstation ID15A ESRF.	51
Abbildung 15	Vergleich ungefilterter und AD-gelilterter Rohdaten und Grauwertverteilung.	54

Abbildung 16	Einzelsschritte der Dreiphasensegmentierung.	55
Abbildung 17	Darstellungsformen der Ölsättigung.	57
Abbildung 18	Schematische Darstellung der Wasser-Öl-Grenzfläche. .	58
Abbildung 19	Auswahl und Vergleich unterschiedlicher Segmentierungsparameter mit AD-gefilterten Rohdaten.	60
Abbildung 20	Einfluss der Segmentierungsparameter auf die Ölsättigung* und die aktive Grenzfläche.	61
Abbildung 21	Arbeitsweise des Poren-Fließkanal-Algorithmus.	62
Abbildung 22	2D-Schnitte typischer mono- und bidisperser Glaskugelschüttungen.	66
Abbildung 23	Porenraumcharakteristika typischer mono- und bidisperser Glaskugelschüttungen.	68
Abbildung 24	Rohdaten der Experimente zum Einfluss der Porenraumgeometrie.	70
Abbildung 25	Ölsättigung* und aktive Grenzfläche der Experimente zum Einfluss der Porenraumgeometrie.	71
Abbildung 26	Vergleich der Ölmorphologien (3D-Schnitte) für die Experimente zum Einfluss der Porenraumgeometrie. .	76
Abbildung 27	Segmentierte Daten der Experimente zum Einfluss der Gravitation.	78
Abbildung 28	Ölsättigung* und aktive Grenzfläche der Experimente zum Einfluss der Gravitation.	79
Abbildung 29	Rohdaten der Experimente zum Einfluss der Frontgeschwindigkeit.	82
Abbildung 30	Ölsättigung* und aktive Grenzfläche der Experimente zum Einfluss der Frontgeschwindigkeit.	83
Abbildung 31	Segmentierte Daten (3D-Schnitte) der Experimente zum Einfluss der Viskosität.	87
Abbildung 32	Ölsättigung* und aktive Grenzfläche der Experimente zum Einfluss der Viskosität.	88

Abbildung 33	Rohdaten der Experimente zum Einfluss der Benetzung.	91
Abbildung 34	Ölsättigung* und aktive Grenzfläche der Experimente zum Einfluss der Benetzung.	92
Abbildung 35	3D-Darstellung der Flüssigkeitsfronten für die Experimente mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ und $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ zum Einfluss der Benetzung.	94
Abbildung 36	Schematische Darstellung der Funktionsweise des Poren-Fließkanal-Algorithmus.	95
Abbildung 37	Ergebnisse des Poren-Fließkanal-Algorithmus für die Experimente mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ und $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ zum Einfluss der Benetzung.	96
Abbildung 38	3D-Darstellung: <i>burst</i> und <i>overlay</i> nach Cieplak und Robbins [131].	99
Abbildung 39	Rohdaten für eine lagenweise geschichtete Probe aus Glas- und Basaltkugeln.	100
Abbildung 40	3D-Darstellung der öligen Phase für die Experimente mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ und $\theta = (125 \pm 15)^\circ$ zum Einfluss der Benetzung.	102
Abbildung 41	Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des größten perkolierten Ölclusters a) für die Experimente zum Einfluss der Benetzung mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ und $\theta = (125 \pm 15)^\circ$. b) Schematische Darstellung der Ölverdrängung für $\theta = (125 \pm 15)^\circ$	103
Abbildung 42	Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der umflossenen Ölcluster für die Experimente zum Einfluss der Benetzung mit $\theta = (75 \pm 15)^\circ$ und $\theta = (125 \pm 15)^\circ$	106
Abbildung 43	Finale zurückbleibende Ölsättigung als Funktion des voranschreitenden Kontaktwinkels.	109

Abbildung 44 Frontverhalten unter homogener Benetzbarkeit in einer heterogenen RCP-Glaskugelpackung. 114

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Glas- und Basaltkugeln.	38
Tabelle 2	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten.	39
Tabelle 3	Benetzungseigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten.	40
Tabelle 4	Porenraumcharakteristika der Experimente zum Einfluss der Porenraumgeometrie und Gravitation.	117
Tabelle 5	Porenraumcharakteristika der Experimente zum Einfluss der Viskosität.	119
Tabelle 6	Porenraumcharakteristika der Experimente zum Einfluss der Benetzung.	119