

**Das EOS-Modul
SALTREP für den
Code TOUGH2-GRS**

Das EOS-Modul SALTREP für den Code TOUGH2-GRS

Martin Navarro

Februar 2014

Anmerkung:

Dieser Bericht wurde im Rahmen des FE-Vorhabens 3610 R 03230 mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) erstellt.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor. Die hierin geäußerten Meinungen müssen nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

GRS - 321
ISBN 978-3-944161-01-3

Deskriptoren

Endlagerung, EOS, radioaktive Abfälle, SALTREP, Salz, TOUGH2, Zweiphasenfluss

Kurzfassung

TOUGH2 ist ein Code zur Simulation mehrphasiger Strömungsvorgänge in porösen Medien, der vom *Lawrence Berkeley National Laboratory*, Kalifornien, USA, entwickelt wurde. TOUGH2 verwendet EOS-Module, um die Phasen und Phasenkomponenten einzuführen und ihren thermodynamischen Zustand zu berechnen. Zur Simulation von Vorgängen, die bei der Lösung- und Fällung von NaCl auftreten, und des Transports mehrerer volatiler Komponenten hat die GRS das EOS-Modul SALTREP entwickelt. Das Modul arbeitet mit dem Code TOUGH2-GRS.00a zusammen, bei dem es sich um eine von der GRS erweiterte Version des Codes TOUGH2 handelt. Das Handbuch beschreibt das Modul SALTREP in seinem derzeitigen Entwicklungsstand.

Abstract

TOUGH2 is a code for the simulation of multi-phase flow processes in porous media which was developed by the Lawrence Berkeley National Laboratory, California, USA. TOUGH2 uses EOS modules to introduce phases and phase components and to calculate their thermodynamic state. For the simulation of NaCl dissolution and precipitation as well as transport of multiple volatile components, GRS has developed the EOS module SALTREP. The module belongs to the code TOUGH2-GRS.00a, which is an extended version of the TOUGH2 code developed by GRS. The manual describes the module SALTREP in its current state of development.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines zu EOS-Modulen	5
2.1	Phasen und Komponenten	5
2.2	Primär- und Sekundärvariablen	5
2.3	Interaktion mit der Umgebung.....	6
2.4	Aufgaben eines EOS-Moduls.....	9
3	Das EOS-Modul SALTREP	13
3.1	Allgemeines	13
3.1.1	Phasen und Komponenten	13
3.1.2	Verwendete Dichte- und Konzentrationsvariablen.....	15
3.1.3	Primärvariablen	16
3.1.4	Anfangsbedingungen.....	18
3.1.5	Auf das Elementvolumen bezogene Massendichten	19
3.2	Implementierte Eigenschaften und Prozesse	20
3.2.1	Übersicht	20
3.2.2	Dynamische Viskosität der Gasphase.....	21
3.2.3	Massen- und Stoffmengendichte der Lauge.....	23
3.2.4	Lösung und Fällung von NaCl.....	25
3.2.5	Kompression.....	27
3.2.6	Porositätsänderung.....	27
3.2.7	Gaslösung und Partialdrücke.....	28
3.2.8	Kriterien für die Phasenzusammensetzung.....	29
3.3	Numerische Umsetzung.....	30
3.3.1	Behandlung der Festphase	30
3.3.2	Porositätsänderungen.....	31
3.3.3	Schätzwerte und ihre Kennzeichnung.....	32

3.3.4	Programmablauf	33
3.3.5	Ermittlung der Komponentendichten aus den Primärvariablen.....	37
3.3.6	Druck, Porosität, Sättigung und NaCl-Dichten ermitteln.....	40
3.3.7	Aktualisierung der Primärvariablen	47
3.3.8	Tests.....	48
3.4	Datenausgabe	50
4	Zusammenfassung	53
	Literaturverzeichnis.....	55
	Abbildungsverzeichnis.....	57
	Tabellenverzeichnis.....	59
	Symbolerläuterungen	61

1 Einleitung

TOUGH2 ist ein vom *Lawrence Berkeley National Laboratory* entwickelter Code zur Simulation mehrphasiger Strömungsvorgänge in porösen und klüftigen Medien auf der Grundlage eines verallgemeinerten Darcyschen Gesetzes /PRU 99/. TOUGH2 arbeitet in Verbindung mit verschiedenen EOS(equation-of-state)-Modulen, zu deren Aufgabe es gehört, die verfügbaren Phasen und Phasenkomponenten sowie ihr thermodynamisches Verhalten zu definieren.

Die GRS hat in der Vergangenheit verschiedene Erweiterungen am Code für eigene Anwendungen durchgeführt. So wurden etwa im Vorhaben 3609 R 03210 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) die Prozesse der Gebirgs- und Versatzkompaktion, der Gasbildung durch Metallkorrosion, der zeitlichen Veränderung der Barrieren Permeabilität, des druckinduzierten Entweichens von Gas ins Gebirge und der druckinduzierten Öffnung von Mikrorissen in den Code implementiert und unter dem Namen TOUGH2-GRS zusammengefasst /NAV 13b/. Der Code TOUGH2-GRS /NAV 13a/ ist eine Modifikation des Codes TOUGH2, der 1999 vom *DOE's Energy Science and Technology Software Center* herausgegeben wurde. Grundlage der Modifikationen waren die EOS-Module EOS7 und EOS7R. Das Modul EOS7 definiert die Komponenten Wasser, Lauge und Luft. Das Modul EOS7R führt zusätzlich dazu noch zwei Radionuklide ein. Beide EOS-Module können Lösungen beschreiben, die aus einer Mischung von Wasser mit einer Referenzlauge bestehen. Sie eignen sich somit zur Simulation von Lösungen mit unterschiedlichen Laugenkonzentrationen in einem Endlager im Steinsalz.

Der Code TOUGH2-GRS in der Version 00a wurde im Vorhaben UM10 A 03200 „Vorläufige Sicherheitsanalyse Gorleben“ (VSG) auf ein hypothetisches Endlager in Steinsalz angewendet /KOC 12, LAR 13/. Bei dieser Anwendung wurden verschiedene, problemspezifische Einschränkungen der Module EOS7 und EOS7R deutlich:

1. In einem weitgehend trockenen Endlager begrenzt die Menge des in der Versatzfeuchte vorhandenen Wassers den maximalen Umsatz der Metallkorrosion. Die physikalisch verfügbare Wassermasse ist in den Modulen EOS7 und EOS7R auf die beiden Komponenten „Wasser“ und „Lauge“ aufgeteilt. Eine Separation der Komponente „Lauge“ in Wasser und Salz ist jedoch keinem der beiden Module

vorgesehen. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, ein mit Lauge gefülltes Element durch Wasserentzug vollständig auszutrocknen. Auch findet bei Wasserentzug keine Ausfällung von Salz statt.

2. Eine Lösung und Ausfällung von Salz ist in den Modulen EOS7 und EOS7R nicht vorgesehen. Somit werden zwei porositätsverändernde Prozesse nicht berücksichtigt, die in einem Endlager relevant werden könnten. Fragen nach der Porositätsentwicklung bei Eintritt ungesättigter Lösungen ins Endlager oder bei der Evaporation von Wasser in der Nähe wärmeentwickelnder Abfälle können somit nicht behandelt werden.
3. Im Endlager können unterschiedliche Gaskomponenten in nennenswerter Menge auftreten (z. B. Wasserdampf, Luft, Kohlendioxid und Wasserstoff). Die Module EOS7 und EOS7R betrachten jedoch nur zwei Gaskomponenten: Wasserdampf und Luft.
4. Mit dem Modul EOS7R kann der Transport lediglich zweier Radionuklide simuliert werden.

Neben diesen Einschränkungen zeigen die Module EOS7 und EOS7R zuweilen numerische Probleme, wenn sich die Anzahl der Phasen ändert, also beim Verschwinden oder Entstehen einer Phase.

Für die beiden oben genannten Punkte 1 und 4 konnten im Rahmen der Entwicklung der Version 00a des Codes TOUGH2-GRS Lösungen bzw. Teillösungen erarbeitet werden. Die verbleibenden physikalischen und numerischen Einschränkungen der EOS-Module EOS7 und EOS7R bei der Anwendung auf Endlagerkonzepte in Steinsalz sind aber immer noch merklich. Dies gab Anlass zur Entwicklung des EOS-Moduls SALTREP im Rahmen des Vorhabens 3610 R 03230 (Laufzeit: 01.07.2010 – 31.10.2013), das in Kombination mit dem Code TOUGH2-GRS verwendet wird.

Das Modul SALTREP simuliert die Lösung- und Ausfällung von NaCl einschließlich der Auswirkungen auf die Porosität und die Lösungszusammensetzung. Eine Porositätsänderung erfolgt zudem auch druckinduziert durch die Kompressibilität des porösen Mediums, ein Aufgabe, die zuvor von der TOUGH2-Subroutine MULTI übernommen wurde. Darüber hinaus kann eine Hauptgaskomponente und beliebig viele weitere Nebengaskomponenten definiert werden.

Der vorliegende Bericht dokumentiert den aktuellen Entwicklungsstand. Planungen zur zukünftigen Weiterentwicklung umfassen

- die Implementierung des radioaktiven Zerfalls von Nebengaskomponenten,
- die Hinzunahme weiterer Laugen, die z.B. im Kontakt mit Carnallit entstehen können,
- die Verbesserungen der Rechengeschwindigkeit sowie
- die Qualitätssicherung des Codes.

Die nachfolgende Darstellung des EOS-Moduls SALTREP setzt voraus, dass der Leser mit den Grundzügen des Zweiphasenflusses und des Codes TOUGH2 vertraut ist. Zur Erläuterung wesentlicher Elemente des Moduls wird an verschiedenen Stellen auf FORTRAN-Sprachelemente verwiesen. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um Subroutinen und Funktionen sowie Datentypen und Datenstrukturen. Sie werden in diesem Bericht in `nicht-proportionaler Schrift` wiedergegeben.

2 Allgemeines zu EOS-Modulen

2.1 Phasen und Komponenten

Das EOS-Modul definiert die Phasen, die im System auftreten können, und die konstituierenden Komponenten. EOS7 definiert beispielsweise die Phasen „Gas“ und „Flüssigkeit“ mit den Komponenten „Wasser“, „Lauge“ und „Luft“. Die Anzahl der Komponenten speichert TOUGH2 in der Variablen NK . Aufgabe des EOS-Moduls ist es, die Phasenzusammensetzung zu ermitteln und zu bestimmen, wie sich die NK Komponenten auf die Phasen aufteilen. Darüber hinaus bestimmt das EOS-Modul phasenbezogene Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Sättigung, relative Permeabilität und Kapillardruck und stellt sie dem Programm TOUGH2 zur Verfügung.

Viele EOS-Module beschreiben lediglich fluide Phasen. Soll die Lösung und Fällung von Komponenten simuliert werden, so muss zusätzlich eine Festphase eingeführt werden, weil das EOS-Modul die über alle Phasen summierten Komponentenmassen nicht verändern darf. Mit Hilfe der Festphase verbleibt eine Komponente, die aus der flüssigen Phase ausfällt, im System. Die Immobilität der Festphase lässt sich durch eine relative Permeabilität von Null erreichen.

2.2 Primär- und Sekundärvariablen

Der aktuelle Zustand eines Gitterelementes wird in TOUGH2 mit Hilfe der sogenannten Primärvariablen beschrieben, die vom jeweiligen EOS-Modul festgelegt werden und zu denen in der Regel der Gasdruck und die Temperatur gehören. Zur eindeutigen Bestimmung des physikalischen Zustandes (einschließlich der vorhandenen Komponentenmassen) benötigt man neben den Primärvariablen auch die Elementvolumina und die Porositäten.

Wenn das EOS-Modul NK Komponenten definiert, so gibt es für jedes Gitterelement $NK + 1$ Primärvariablen (X_1, \dots, X_{NK+1}) , wobei die Primärvariable X_{NK+1} in der Regel die Temperatur ist. Anzahl und Bedeutung der Primärvariablen werden durch das gewählte EOS-Modul vorgegeben. Die meisten EOS-Module schalten zwischen ver-

schiedenen Primärvariablensätzen hin und her, sobald sich die Anzahl der Phasen ändert.

Weil die Primärvariablen nicht zwingend handhabbare physikalische Größen sein müssen, berechnet die Subroutine `EOS` aus den Primärvariablen die sogenannten Sekundärvariablen. Die Sekundärvariablen stellen den restlichen Routinen physikalische Größen wie etwa die Sättigung, Dichte und Viskosität einer Phase oder die Massenanteile der enthaltenen Komponenten zur Verfügung.

Die Primärvariablen speichert TOUGH2 im Array `X`. TOUGH2 verwendet auch die Primärvariablen-Inkmente `DX`, um mit `X+DX` die Primärvariablen des nächsten Zeitschrittes zu ermitteln¹. Kleine Erhöhungen der Primärvariablen, die TOUGH2 benutzt, um partielle Ableitungen zu bilden, werden vom EOS-Modul im Array `DELX` abgelegt. Für die Sekundärvariablen stellt TOUGH2 das Array `PAR` zur Verfügung.

2.3 Interaktion mit der Umgebung

Der Begriff „EOS-Modul“ bezeichnet üblicherweise alle in der Datei `eos{xyz}.f` enthaltenen Codeteile. Das EOS-Modul umfasst die eigentliche Subroutine `EOS`, die alle Kernfunktionen des EOS-Moduls enthält, sowie zusätzliche, EOS-spezifische Daten, Subroutinen und Funktionen, wie etwa die EOS-spezifische Ergebnisausgabe.

Abb. 2.1 zeigt die modulare Struktur des Programms TOUGH2. Insbesondere zeigt es die Trennung zwischen den Aufgaben des EOS-Moduls (gestrichelt eingegrenzter Bereich) und der übrigen Routinen. Die Zusammenstellung der Flussgleichungen und die Lösung dieser Gleichungen finden außerhalb des EOS-Moduls statt. TOUGH2 beschreibt den Systemzustand mit Hilfe der Primärvariablen, benötigt aber zur Zusammenstellung der Flussgleichungen auch abgeleitete physikalische Parameter. Dies sind die Sekundärvariablen, die vom EOS-Modul bereitgestellt werden. Das EOS-Modul muss sich um die Ergebnisausgabe kümmern, da diese EOS-spezifisch ist.

¹ Bei dem Ausdruck `X+DX` handelt es sich nicht um eine FORTRAN-Operation. Gemeint ist, dass Array-Elemente mit gleichem Index miteinander addiert werden.

Das EOS-Modul kommuniziert mit seiner Umgebung im Wesentlichen über die globalen Arrays X , DX , $DELX$ und PAR , welche die Primärvariablen (X), verschiedene Primärvariablenänderungen (DX und $DELX$) und die Sekundärvariablen (PAR) enthalten. Nach jedem erfolgreichen Zeitschritt stehen die Primärvariablen aller Gitterelemente in dem Array X . Um zu den Primärvariablen des nächsten Zeitschrittes zu gelangen, wird nicht X verändert, sondern das Array DX bestimmt, mit dem man durch $X+DX$ die neuen Primärvariablen erhält. Auf diese Weise braucht man bei Misslingen des Zeitschrittes lediglich DX zu verwerfen, um die Primärvariablen X des letzten Zeitschrittes zurückzuerhalten.

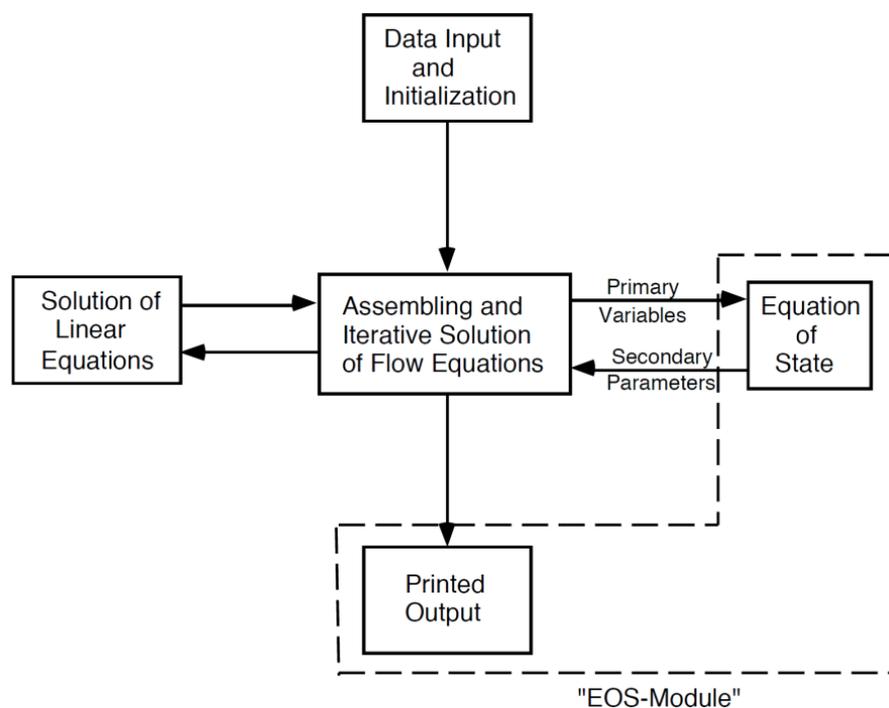


Abb. 2.1 Struktur des Programms TOUGH2 (aus /PRU 99/).

Die Primärvariablen des nächsten Zeitschrittes $X+DX$ werden mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens iterativ approximiert, wobei in jeder Iteration eine neue Schätzung für DX berechnet wird. In jeder Newton-Raphson-Iteration wird ein lineares Gleichungssystem aufgestellt, dessen Lösung die nächste Approximation an die Primärvariablen des nächsten Zeitschrittes liefert. Dieses lineare Gleichungssystem wird durch die Routine `MULTI` erstellt, die dazu die aktuelle Primärvariablenschätzung $X+DX$ und die zugehörigen Sekundärvariablen PAR benutzt. Die anschließende Lösung des linearen Gleichungssystems erfolgt durch die Routine `LINEQ`. Sie verändert das Array DX und

liefert damit einen neuen Schätzwert für die Primärvariablen $\mathbf{x}+\mathbf{dx}$ des neuen Zeitschrittes. Danach aktualisiert die Routine `EOS` die Sekundärvariablen `PAR`. Wenn das EOS-Modul zwischen verschiedenen Primärvariablensätzen hin und her schaltet, muss es zusätzlich dafür sorgen, dass die neuen Schätzwerte in $\mathbf{x}+\mathbf{dx}$ den richtigen Primärvariablensatz verwenden und `DELX` auf diesen Primärvariablensatz abgestimmt ist.

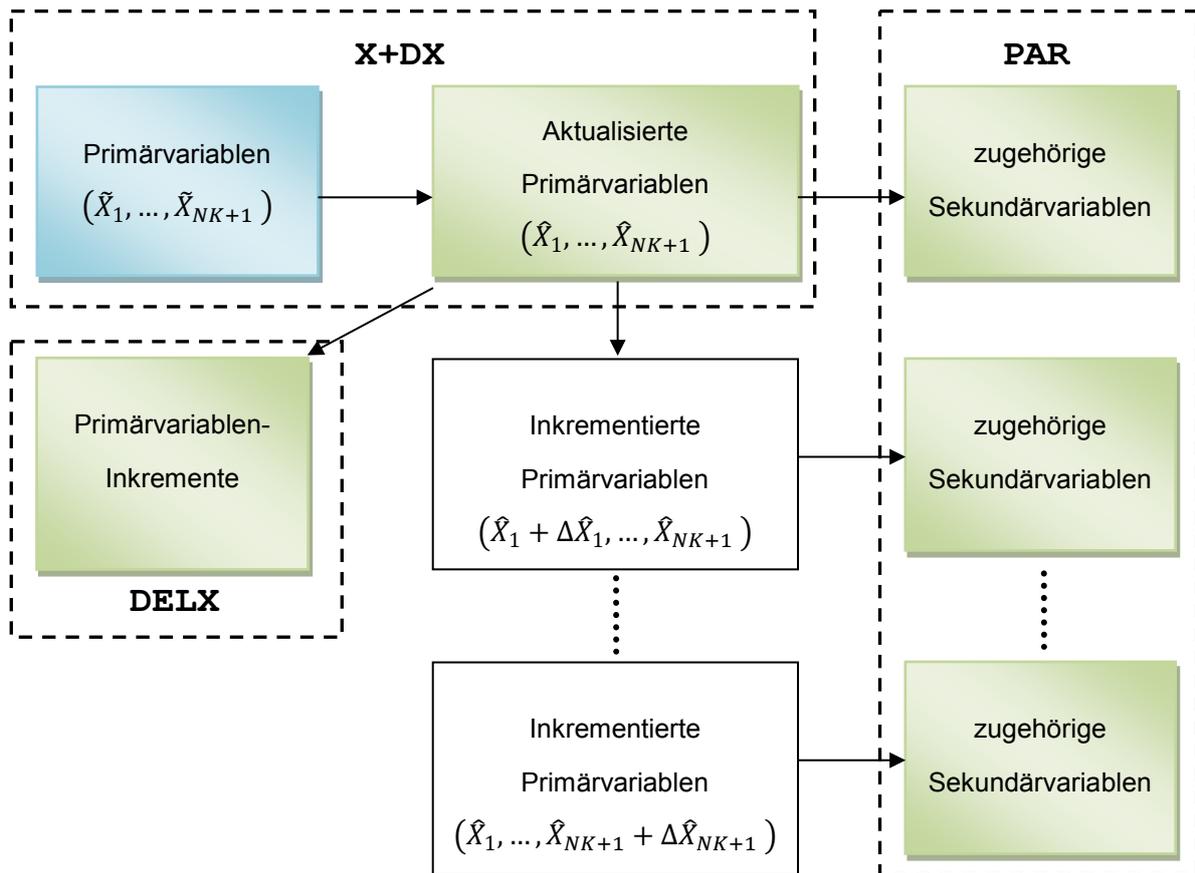


Abb. 2.2 Vom EOS-Modul berechnete Größen für ein Gitterelement

Eingabegrößen sind blau eingefärbt, Ausgabegrößen grün. Größen in weißen Kästen werden nur EOS-intern verwendet. Pfeile kennzeichnen Berechnungen durch das EOS-Modul. Die gestrichelten Linien zeigen, welche globalen Arrays verwendet werden.

Abb. 2.2 veranschaulicht, auf welche globalen Arrays das EOS-Modul zugreift. Als Eingabe erhält das EOS-Modul die Primärvariablen in Form der globalen Arrays `x` und `dx`. Die Primärvariablen $\mathbf{x}+\mathbf{dx}$ werden entsprechend der vom EOS-Modul ermittelten Phasenzahl aktualisiert. Die Aktualisierung erfolgt dabei in der Regel über eine Veränderung des Arrays `dx`. Für die aktualisierten Primärvariablen ermittelt das EOS-Modul die Sekundärvariablen, die es im globalen Array `PAR` ablegt. Sekundärvariablen werden

aber nicht nur für die aktuellen Primärvariablen, sondern auch für kleine Inkremente einzelner Primärvariablen berechnet, damit die Routine `MULTI` die partiellen Ableitungen der Jacobi-Matrix bilden kann. Die kleinen Inkremente der Primärvariablen speichert `EOS` im globalen Array `DELX` ab. Wenn das EOS-Modul den Primärvariablensatz ändert, muss es auch `DELX` ändern, weil die Inkremente zum Primärvariablensatz passen müssen.

2.4 Aufgaben eines EOS-Moduls

Das EOS-Modul erfüllt verschiedene allgemeine Aufgaben:

1. Es führt die verfügbaren Phasen ein (z. B. Gas-, Flüssigkeits- und Festphase).
2. Es führt die verfügbaren Phasenkomponenten ein (z. B. Wasser, NaCl, Luft, Radionuklid).
3. Es führt vor dem ersten Zeitschritt Initialisierungen durch und stellt Zustände des letzten Zeitschrittes wieder her, wenn ein Zeitschritt verworfen wird.
4. Es interpretiert die Primärvariablen in einem Gitterelement physikalisch. Zum Beispiel ermittelt es in jedem Zeitschritt und für jedes Element, welche Phasen vorliegen und wie sich die Komponenten auf die Phasen verteilen.
5. Es aktualisiert die Primärvariablen der Gitterelemente, falls sie die falsche Phasenzusammensetzung repräsentieren oder keinen Gleichgewichtszustand beschreiben. Es kann außerdem zwischen verschiedenen Primärvariablensätzen hin und her schalten, wenn sich die Anzahl der Phasen ändert.
6. Es ermittelt physikalische Größen (z. B. Phasensättigung oder Phasendichte) für die aktualisierten Primärvariablen und speichert sie als Sekundärvariablen.
7. Es legt kleine Inkremente der Primärvariablen `DELX` fest und erzeugt hieraus inkrementierte Primärvariablen, für die wiederum Sekundärvariablen bestimmt werden. Diese Sekundärvariablen werden benötigt, um die im linearen Gleichungssystem enthaltenen partiellen Ableitungen nach den Primärvariablen zu bilden.

Beim letzten Punkt handelt es sich um den empfindlichsten Teil des EOS-Moduls, da mögliche Fehler bei der Berechnung der Sekundärvariablen so klein sein müssen, dass sie die Wirkung der kleinen Primärvariableninkremente `DELX` nicht überdecken.

Die Genauigkeit der Berechnungen des EOS-Moduls hat somit großen Einfluss auf die Genauigkeit der von der Routine `MULTI` erstellten Jacobi-Matrix und somit auf das Konvergenzverhalten des Newton-Raphson-Verfahrens.

Die hohen Präzisionsanforderungen an die Berechnung der Primär- und Sekundärvariablen macht die Implementierung von EOS-Modulen zu einer anspruchsvollen Aufgabe. Eine hohe Genauigkeit ist insbesondere bei denjenigen Sekundärvariablen erforderlich, aus denen die Komponentenmassen ermittelt werden, also bei den Phasendichten, den Massenanteilen der Komponenten in den Phasen sowie bei der Porosität.

Ungenauigkeiten bei den Sekundärvariablen entstehen zum Beispiel, wenn iterative Berechnungsverfahren verwendet werden, die keine ausreichend genauen Näherungslösungen finden. Ungenauigkeiten können in verschiedenen Schritten des Programmablaufs entstehen:

- im Berechnungsverfahren für die Primärvariablen (Aus den Primärvariablen werden in späteren Iterationen Sekundärvariablen abgeleitet)
- im Berechnungsverfahren für die Sekundärvariablen
- bei einem Wechsel von Berechnungsverfahren: Wenn sich bei der Inkrementierung der Primärvariablen um `DELX` die Phasenzusammensetzung ändert, so ändert sich auch das Berechnungsverfahren für die Sekundärvariablen. Sofern die Berechnungsverfahren nicht konsistent oder unterschiedlich genau sind, kann dies zu fehlerhaften Sekundärvariablenänderungen führen.

Das EOS-Modul wird im Code an verschiedenen Stellen aufgerufen. Es gibt erstens den Initialisierungsaufwurf vor dem ersten Zeitschritt, zweitens die Aufrufe innerhalb der Newton-Raphson-Iterationsschleife und drittens einen Aufruf, der nach dem Misslingen eines Zeitschrittes die Startbedingungen wiederherstellen soll. Die Aufgaben des EOS-Moduls unterscheiden sich je nach Aufrufstelle. Das EOS-Modul identifiziert diese anhand der globalen Variablen `KC` und `IHLV`:

- EOS-Aufruf vor dem ersten Zeitschritt (`KC = 0` und `IHLV = 0`)
 - Übertragung der Druck- und Temperaturwerte aus den Primärvariablen x in die globalen Variablen $P(N)$ und $T(N)$
 - Zurücksetzen der Primärvariablenänderungen `DX` auf Null

- EOS-Aufruf innerhalb der Newton-Raphson-Iterationsschleife nach Lösung des linearen Gleichungssystems durch die Routine `LINEQ` ($KC > 0$ und $IHLV = 0$)
 - Aktualisierung der Primärvariablen $X+DX$
 - Definition der Primärvariableninkremente $DELX$
 - Erzeugung der Sekundärvariablen `PAR` für die neuen Primärvariablen $X+DX$ und die Inkremente $X+DX+DELX$
- EOS-Aufruf, wenn der Zeitschritt verworfen werden soll ($KC > 0$ und $IHLV = 1$)
 - Rücksetzung der Primärvariablen von $X+DX$ auf X
 - Definition der Primärvariableninkremente $DELX$
 - Berechnung der Sekundärvariablen `PAR` für die Primärvariablen des letzten Zeitschrittes X und die Inkremente $X+DELX$

Grundsätzlich kann das EOS-Modul auch von anderen Codestellen aus aufgerufen werden. Da das EOS-Modul die Sekundärvariablen in der Regel für die aktuellen Primärvariablen $X+DX$ errechnet, verbietet sich allerdings ein EOS-Aufruf in dem Bereich zwischen dem Update der Primärvariablen ($X:=X+DX$) in der Subroutine `CONVER` und der Rücksetzung $DX=0$ in der Subroutine `CYCIT`. In diesem Bereich spiegelt $X+DX$ nicht den Zustand der Primärvariablen wider.

Tritt im EOS-Modul irgendein schwerwiegender Fehler auf (z. B. weil die übergebenen Primärvariablen fehlerhaft waren), so kann das EOS-Modul eine Wiederholung des Zeitschritts mit reduzierter Zeitschrittweite erzwingen, indem es die globale Variable `IGOOD=1` setzt und die Routine `EOS` beendet. Allerdings darf beim Initialisierungsaufruf des EOS-Moduls kein schwerwiegender Fehler auftreten, da es hier keinen letzten Zeitschritt gibt, den das Modul wiederherstellen könnte.

3 Das EOS-Modul SALTREP

3.1 Allgemeines

3.1.1 Phasen und Komponenten

Das Modul SALTREP (Name zusammengesetzt aus „**salt**“ und „**repository**“) definiert eine Gasphase, eine Flüssigkeitsphase und eine Festphase. Diese Phasen werden aus den Komponenten H₂O, NaCl und einer Hauptgaskomponente aufgebaut. Daneben können in beliebiger Zahl auch Nebengaskomponenten definiert werden. Die Anzahl der Nebengaskomponenten kann durch Setzen der Eingabeparameter NK und NEQ im Datenblock² MULTI gewählt werden. Dabei müssen die Arraygrößen MNK und $MNEQ$ beim Compilieren des Codes so gesetzt sein, dass $NK \leq MNK$ und $NEQ \leq MNEQ$. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht über die im Modul SALTREP definierten Phasen und Komponenten.

Tab. 3.1 Phasen und Komponenten im Modul SALTREP

Phasen	
1	Gas
2	Flüssigkeit
3	Festphase (Steinsalz)
Komponenten	
1	H ₂ O
2	NaCl
3	Hauptgaskomponente
4 bis NK	Nebengaskomponenten

² Der Begriff „Datenblock“ beschreibt im Folgenden einen mit einem Schlüsselwort gekennzeichneten Abschnitt in der TOUGH2-Eingabe. So enthält beispielsweise der Block „ROCKS“ alle gebiets- bzw. gesteinspezifischen Eingabeparameter in einer festen Formatierung.

Im porösen Medium stellt die Gesteinsmatrix die eigentliche Festphase dar, während sich im Porenraum die fluiden Phasen (Gas und Flüssigkeit) aufhalten. Im Folgenden wird der Begriff „Festphase“ jedoch nur für den aus der Komponente NaCl bestehenden Anteil der Festphase, also für das Steinsalz, verwendet. Dieser Anteil wird von SALTREP als eigenständige (TOUGH2-)Phase definiert.

Die Gasphase kann die Gaskomponenten H₂O (Wasserdampf), eine Hauptgaskomponente sowie Nebengaskomponenten enthalten, die vom Anwender bestimmt werden können. Bei Wasserdampf handelt es sich um eine kondensierbare Gaskomponente, während die anderen Gaskomponenten nicht kondensierbar sind. Die Eigenschaften der nicht-kondensierbaren Gaskomponenten wird durch den neu eingeführten Datenblock VOLAT definiert (Tab. 3.2). Für jede dieser Komponenten müssen die molare Masse, die inverse Henry-Konstante, eine Viskositätsfunktion und die spezifische Wärmeleitfähigkeit angegeben werden. Die Eingabe enthält darüber hinaus zwei Felder für die derzeit noch nicht implementierte Simulation eines radioaktiven Zerfalls.

Die Flüssigkeit wird aus den Komponenten H₂O, NaCl und den gelösten nicht-kondensierbaren Gaskomponenten aufgebaut. Das Modul SALTREP beschreibt NaCl-Laugen also nicht wie die Module EOS7 und EOS7R mit Hilfe einer eigenständigen Laugenkomponente, die eine definierte Zusammensetzung besitzt und aus der durch Mischung mit Wasser verschiedene Laugenzusammensetzungen erzeugt werden.

Zur Kennzeichnung der Phasen und Komponenten werden die Variablen im vorliegenden Bericht mit den Indexvariablen β und κ versehen. Die Indexvariable β beschreibt eine Phase oder Phasenkombination. Sie nimmt die Werte „gas“, „liq“ und „sol“ an, um die Gasphase, die Flüssigkeit oder die Festphase anzuzeigen. „fl“ gibt eine Summierung über die fluiden Phasen und „all“ über alle Phasen (also inklusive Festphase) an. Daneben kann β bei folgenden Werten auch auf definierte Phasenzusammensetzungen verweisen:

- „eq“ (flüssige Phase, die eine gesättigte NaCl-Lösung ist)
- „water“ (flüssige Phase, die nur aus reinem Wasser besteht)
- „salt“ (feste Phase, die aus Steinsalz besteht)

Die Indexvariable κ verweist auf die Phasenkomponente. κ nimmt die Werte „H2O“ und „NaCl“ für Wasser und NaCl an sowie „mgc“ für die Hauptgaskomponente („main gas component“), darüber hinaus auch ganzzahlige Werte $i = 1 \dots N$ für die Nebengaskomponenten.

Tab. 3.2 Eingabeparameter des Datenblocks VOLAT

Zeile	Spalte	Inhalt	Format	Einheit	Bedeutung
1	1-5	„VOLAT“	A5		Schlüsselwort
<i>Folgende Zeile für alle $1 \leq NVC \leq NK-2$ Gaskomponenten wiederholen</i>					
2	1-10	EOSN (NVC+3)	A10		Name der volatilen Komponente
2	11-20	MolMass (NVC+2)	G10.4	[kg/mol]	Molare Masse
2	21-30	HC (NVC+2)	G10.4	[1/Pa]	Inverse Henry-Konstante
2	31-40	VisFunc (NVC+2)	A10		Name der Viskositätsfunktion (derzeit erlaubt: „visAIR“ und „visH2“)
2	41-50	CV (NVC+2)	G10.4	[J/kg/K]	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
2	51-60	DaughterName (NVC+2)	A10	[J/kg/K]	Name des Tochternuklids (noch nicht implementiert)
2	61-70	HalfLife (NVC+2)	G10.4	[a]	Halbwertszeit Mutternuklid (noch nicht implementiert)
Letzte		Leerzeile			

3.1.2 Verwendete Dichte- und Konzentrationsvariablen

Um die Funktionsweise des EOS-Moduls SALTREP zu erläutern, werden mehrere Dichte- und Konzentrationsvariablen benötigt. Da ihre Bedeutung unter Umständen nicht sofort ersichtlich ist – zumal unterschiedliche Volumina als Bezugsgrößen dienen – sollen die verschiedenen Variablentypen kurz vorgestellt werden. Eine detaillierte Auflistung der Variablen erfolgt im Symbolverzeichnis am Ende des Berichts.

- Für das Verhältnis einer Masse zum Volumen der sie enthaltenden Phase wird das Symbol ρ verwendet. Handelt es sich um die Phasenmasse, so wird die Größe eine „(Massen-)Dichte“ genannt, handelt es sich dagegen um die Masse einer einzelnen Komponente der Phase, so heißt sie „Massenkonzentration“.
- Für das Verhältnis einer Stoffmenge zum Volumen der sie enthaltenden Phase wird das Symbol C verwendet und entsprechend die Begriffe „Stoffmengendichte“ und

„Stoffmengenkonzentration“ verwendet. Teilweise beziehen sich die Stoffmengenkonzentrationen nicht auf eine einzige Phase, sondern auf die Gesamtheit der fluiden Phasen („Gasphase“ und „Flüssigkeit“), deren Gesamtvolumen dem Porenvolumen entspricht. Dies wird durch den Phasenindex „fl“ kenntlich gemacht.

- Das Verhältnis einer Komponentenmasse zum Volumen eines Gitterelementes wird nachfolgend „Komponentendichte“ genannt und mit dem Größensymbol Y gekennzeichnet. Komponentendichten sind wesentliche Rechengrößen, da sie ohne Kenntnis der Elementvolumina aus den Primär- und Sekundärvariablen abgeleitet werden können.
- Die Variable λ quantifiziert die Menge der Festphase und bezeichnet das Verhältnis der Festphasenmasse zum Porenvolumen. Auch wenn dies formal eine Dichte darstellt, handelt es sich um keine physikalisch bedeutsame Größe, da sich die Festphase nicht im Porenraum aufhält. Die Festphasenmasse wird nur deshalb durch das Porenvolumen geteilt, damit TOUGH2 für alle Phasen die gleichen Berechnungsvorschriften verwenden kann.

3.1.3 Primärvariablen

Auch das Modul SALTREP schaltet zwischen verschiedenen Primärvariablensätzen hin und her, was bedeutet, dass die Primärvariablen (X_1, \dots, X_{NK+1}) je nach Phasenzusammensetzung eine unterschiedliche Bedeutung haben können. Je nachdem, ob es sich um einen rein gasförmigen, einen zweiphasigen oder einen rein flüssigen Fluidzustand handelt, wird ein anderer Primärvariablensatz verwendet.

Für alle Phasenzusammensetzungen ist die erste Primärvariable der Gasdruck in Pascal ($X_1 = P$) und die letzte Primärvariable die Temperatur T in Grad Celsius plus einem Schalterwert Σ , der den aktuellen Primärvariablensatz und damit die aktuelle Phasenzusammensetzung dokumentiert ($X_{NK+1} = T + \Sigma$). Für den Schalterwert werden folgende Festlegungen getroffen:

$$\Sigma = \begin{cases} 0 & \text{für rein gasförmige Fluidzustände} \\ 1000 & \text{für zweiphasige Fluidzustände} \\ 2000 & \text{für rein flüssige Fluidzustände} \end{cases}$$

Die Temperatur lässt sich wegen des Schalterwertes nicht mehr direkt aus der Primärvariablen X_{NK+1} auslesen. Dies ist unproblematisch, weil TOUGH2 die Temperatur nicht aus den Primärvariablen ausliest, sondern aus der globalen Temperaturvariablen $T(N)$, die vom EOS-Modul erzeugt wird und die Temperatur des letzten Zeitschritts wiedergibt.

Für den **rein gasförmigen Zustand** wird der Primärvariablensatz

$$(X, \dots, X_{NK+1}) := (P, C_{H_2O}^{gas}, C_{NaCl}^{gas}, C_1^{gas}, \dots, C_N^{gas}, T),$$

verwendet, wobei die Größe

$$C_{\kappa}^{\beta} := \frac{n_{\kappa}^{\beta}}{V \phi}$$

die auf das Volumen der Phase (bzw. Phasenkombination) β bezogene Stoffmengenkonzentration der Komponente κ ist. Im Primärvariablensatz für den rein gasförmigen Zustand fehlt eine Konzentrationsangabe für die Hauptgaskomponente. Diese kann jedoch aus den gegebenen Primärvariablen abgeleitet werden.

Die Primärvariablen für den **zweiphasigen Zustand** lauten

$$(X, \dots, X_{NK+1}) := (P, S_{liq}, C_{NaCl}^{fl}, C_1^{liq}, \dots, C_N^{liq}, T + 1000).$$

S_{liq} ist die Flüssigkeitssättigung. Für die Bestimmung des NaCl-Gehaltes wird eine Konzentration C_{NaCl}^{fl} verwendet, die auf das Porenvolumen und nicht auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen ist (ausgedrückt durch den Index „fl“ für die Gesamtheit der fluiden Phasen). Grund hierfür ist, dass eine Erhöhung der flüssigkeitsbezogenen NaCl-Konzentration im Falle $S_{liq} = 0$ wirkungslos wäre, was bei einigen der durchgeführten Testrechnungen zu numerischen Problemen führte.

Die Primärvariablen für den **rein flüssigen Zustand** werden durch

$$(X, \dots, X_{NK+1}) := (P, C_{mgc}^{liq}, C_{NaCl}^{liq}, C_1^{liq}, \dots, C_N^{liq}, T + 2000)$$

definiert.

3.1.4 Anfangsbedingungen

In TOUGH2 werden Anfangsbedingungen durch eine geeignete Wahl von Primärvariablenwerten festgelegt. Beim Setzen der Anfangsbedingungen ist es erlaubt, inkonsistente Primärvariablensätze zu verwenden. Beispielsweise lässt sich ein zweiphasiger Zustand mit einem Primärvariablensatz für den rein gasförmigen Zustand beschreiben. Dies kann vorteilhaft sein, wenn sich der rein gasförmige Zustand durch die verfügbaren Daten leichter charakterisieren lässt. Wenn inkonsistente Primärvariablensätze verwendet werden, schaltet SALTREP automatisch auf den richtigen Primärvariablensatz um. Physikalisch unplausible und numerisch problematische Anfangswerte der Primärvariablen sollten hingegen vom Anwender vermieden werden. Sie treten zum Beispiel in folgenden Fällen auf:

- Rein gasförmiger Zustand
 - Die Summe der durch $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}, C_1^{\text{gas}}, \dots, C_N^{\text{gas}}$ entstehenden Partialdrücke übersteigt den Gesamtdruck P . Dichte der Hauptgaskomponente wird dadurch negativ.
 - Positive NaCl-Gehalte ergeben keine physikalisch plausiblen Anfangsbedingungen für den rein gasförmigen Zustand. Falls diese dennoch angegeben werden, dürfen durch die NaCl-Ausfällung keine Porositäten < 0 entstehen.
- Zweiphasiger Zustand
 - Die Konzentrationen $C_1^{\text{liq}}, \dots, C_N^{\text{liq}}$ dürfen nicht so groß sein, dass die Summe der damit implizierten Partialdrücke den Wert von P übersteigt. Hiermit ergäbe sich eine negative Konzentration für die Hauptgaskomponente.
 - Werte für $C_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$, die bei gegebener Sättigung kein Lösungsgleichgewicht darstellen, können (sofern die Ausfällung und Lösung von NaCl eingeschaltet ist) zu einer signifikanten Änderung des Flüssigkeitsvolumens führen. Bei vollständiger oder fast vollständiger Sättigung kann dies eine erhebliche Druckänderung und Konvergenzschwierigkeiten bewirken, insbesondere, wenn die Kompressibilität sehr klein ist.
- Rein flüssiger Zustand
 - Im rein flüssigen Zustand ist die Summe der Partialdrücke kleiner gleich dem Druck P . Wird gegen diese Bedingung verstoßen, ohne dass das System in ei-

nen zweiphasigen Zustand überwechseln kann, so liegt ein illegaler Zustand vor.

- Bei der iterativen Berechnung des rein flüssigen Zustandes wird in Gleichung (3.19 auf S. 44) durch die Kompressibilität χ geteilt. Die Kompressibilität muss daher größer als 0 sein. Eine sehr kleine Kompressibilität kann das Konvergenzverhalten des Iterationsvorganges verschlechtern.
- Weicht $c_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$ stark vom Lösungsgleichgewicht $c_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}$ ab, so kann sich das Flüssigkeitsvolumen bei NaCl-Lösung oder -Fällung signifikant ändern. Dies kann bei sehr kleiner Kompressibilität erhebliche Druckänderungen bewirken.

3.1.5 Auf das Elementvolumen bezogene Massendichten

Zur Berechnung der Komponentenmassen wird, wie oben erwähnt, das Elementvolumen benötigt. Bei inaktiven bzw. praktisch inaktiven Elementen³, deren Volumen nachträglich auf Null oder einen sehr hohen Wert gesetzt wurde, ist das wahre Elementvolumen allerdings nicht bekannt. Somit können für die genannten Elemente keine Komponentenmassen ermittelt werden. Ermittelt werden können jedoch die Komponentenmassen pro Elementvolumen, die folgendermaßen definiert werden

$$Y_{\kappa}^{\text{all.}} = \sum_{\beta} Y_{\kappa}^{\beta} \quad \text{mit} \quad Y_{\kappa}^{\beta} := \frac{m_{\kappa}^{\beta}}{V}$$

und die der Einfachheit halber „Komponentendichten“ genannt werden sollen. Dabei bezeichnet Y_{κ}^{β} die Masse der Komponente κ in der Phase β pro Elementvolumen. Die Komponentendichten sind zentrale Rechengrößen im Modul SALTREP, denn sie sind auch für Gitterelemente bestimmbar, deren Volumen unbekannt ist. Einige der Komponentendichten können dabei direkt aus den Primärvariablen durch

³ TOUGH2 unterscheidet zwischen aktiven und inaktiven Elementen. Inaktive Elemente besitzen zeitlich konstante Eigenschaften und werden deshalb dazu benutzt Randbedingungen einzuführen. Aktive Elemente, denen künstlich ein sehr großes Volumen zugewiesen wurde, verhalten sich praktisch wie inaktive Elemente, weil sie ihren Zustand kaum verändern. Auch solche Elemente können zur Definition von Randbedingungen benutzt werden. Sie haben gegenüber inaktiven Elementen den Vorteil, dass sie während der Laufzeit noch verändert werden können, z. B. um zeitabhängige Randbedingungen zu formulieren.

$$Y_{\kappa}^{\text{liq}} = C_{\kappa}^{\text{liq}} \phi \mu_{\kappa} S_{\text{liq}}, \quad Y_{\kappa}^{\text{gas}} = C_{\kappa}^{\text{gas}} \phi \mu_{\kappa} (1 - S_{\text{liq}}) \quad \text{oder} \quad Y_{\kappa}^{\text{fl}} = C_{\kappa}^{\text{fl}} \phi \mu_{\kappa}$$

berechnet werden, wobei ϕ die Porosität und μ_{κ} die molare Masse der Komponente κ ist.

3.2 Implementierte Eigenschaften und Prozesse

3.2.1 Übersicht

Ausgehend von den gegebenen Primärvariablen ermittelt das Modul SALTREP einen Gleichgewichtszustand, der durch folgende Eigenschaften, Zustände und Prozesse geprägt ist:

- **H₂O**

Die Komponente Wasser liegt in flüssiger oder gasförmiger Form vor. Die temperatur- und druckabhängige Dichte des flüssigen, reinen Wassers wird durch die TOUGH2-Routine `COWAT` bestimmt. Der Dampfdruck entspricht im zweiphasigen sowie im rein flüssigen Zustand dem Sättigungsdampfdruck, der durch die TOUGH2-Routine `SAT` ermittelt wird. Wenn keine Flüssigkeit vorhanden ist, bestimmt die Stoffmenge an H₂O den Wasserdampfdruck. Dieser wird über die allgemeine Gasgleichung berechnet (Vereinfachung, insbesondere in Bezug auf Wasserdampf).

- **NaCl**

Die Komponente NaCl kann sowohl in der Flüssigkeit als auch in der Festphase vorkommen. Lösungs- und Fällungsprozesse bewirken einen NaCl-Transfer zwischen der Flüssigkeit und der Festphase. Es wird angenommen, dass sich der Porenraum durch NaCl-Auflösung um das Volumen der aufgelösten Festphase vergrößert. Die Auflösung von NaCl verändert die Flüssigkeitsdichte und führt zu einer Porositäts- und Druckänderung, die über die Kompressibilität miteinander gekoppelt ist. Auch ändert sich die Viskosität der Flüssigkeit.

- **Nicht-kondensierbare Gaskomponenten**

Es wird zwischen einer Hauptgaskomponente und optionalen Nebengaskomponenten unterschieden. Die Gaskomponenten kommen in der Gasphase und gelöst auch in der Flüssigkeit vor.

Die Gaslösung wird nach dem Henry-Gesetz berechnet. Der Partialdruck bestimmt die im Gas befindliche Stoffmenge der nicht-kondensierbaren Gaskomponenten über die allgemeine Gasgleichung. (Es wird also von einem idealen Gas ausgegangen.) Die Viskosität des Gasgemisches aus Wasserdampf und den nicht-kondensierbaren Gaskomponenten wird über ein Mittelungsverfahren aus der Viskosität der binären Systeme aus Wasserdampf und einem nicht-kondensierbaren Gas ermittelt.

3.2.2 Dynamische Viskosität der Gasphase

Für jede nicht-kondensierbare Gaskomponente kann eine Viskositätsfunktion gewählt werden, welche die Viskosität eines Gemisches aus der jeweiligen Gaskomponente mit Wasserdampf beschreibt. Bei Anwesenheit von Nebengaskomponenten kann die Gasphase aus mehr als zwei Gaskomponenten bestehen. Für solche Gemische wird die Viskosität über Mittelwertbildung aus den Viskositätsfunktionen für die binären Systeme mit Wasserdampf abgeleitet. Dies wird weiter unten beschrieben.

Derzeit wurden zwei Viskositätsfunktionen implementiert: eine für H₂-H₂O-Gemische und eine für Luft-H₂O-Gemische. Jeder nicht-kondensierbaren Gaskomponente wird genau eine Viskositätsfunktion zugeordnet. Dies geschieht im Datenblock „VOLAT“ über die Angabe von „visH2“ oder „visAir“ bei den aufgeführten, nicht-kondensierbaren Gaskomponenten.

Für Luft-H₂O-Gemische (spezifiziert durch „visAir“) wird die Viskositätsfunktion des EOS7-Moduls verwendet. Für H₂-H₂O-Gemische (spezifiziert durch „visH2“) wurde eine temperaturabhängige Viskositätsfunktion aus /LAN 69/ verwendet, die um einen druckabhängigen Faktor erweitert wurde. Die Viskosität eines H₂-H₂O-Gemisches bei der Temperatur T , dem Druck P , und dem H₂-Massenanteil x_{H_2} lautet demnach

$$\eta_{H_2}(T, P, x_{H_2}) = g_1(T) \cdot g_2(x_{H_2}) \cdot g_3(P) \cdot 191.8 \cdot 10^{-7} \text{ Pa s}$$

mit der temperaturabhängigen Funktion

$$g_1(T) = \left(\frac{T}{273.16 \text{ K}} \right)^n \quad \text{mit}$$

$$n = x_{\text{H}_2} \left(0.674 - 0.034 \cdot 10^{-4} \frac{(T - 273.16 \text{ K})}{1 \text{ K}} \right) + x_{\text{H}_2\text{O}} \left(1.082 - 0.25 \cdot 10^{-4} \frac{(T - 273.16 \text{ K})}{1 \text{ K}} \right),$$

der vom H₂-Massenanteil abhängigen Funktion

$$g_2(x_{\text{H}_2}) = \left(1 + \sqrt{2 (2.016 x_{\text{H}_2} + 18.016 x_{\text{H}_2\text{O}})} \right) \frac{0.6355 x_{\text{H}_2} + 0.439 x_{\text{H}_2\text{O}}}{4.36 x_{\text{H}_2} + 6.31 x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{mit } x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{H}_2}$$

und der druckabhängigen Funktion

$$g_3(P) = \left(\frac{P}{101325 \text{ Pa}} \right)^{0.005}.$$

Die Funktion $g_3(P)$ wurde an die Viskositätsfunktion des EOS5-Moduls für H₂ angepasst.

Die Viskosität eines Gemisches aus mehreren nicht-kondensierbaren Gaskomponenten und Wasserdampf wird über ein stark vereinfachendes Mittelungsverfahren bestimmt. Zunächst werden die Viskositäten η_γ eines hypothetischen binären Gemisches aus Wasserdampf und einer einzelnen nicht-kondensierbaren Gaskomponente $\gamma \in \{\text{mgc}; 1, \dots, N\}$ ermittelt. Dies geschieht unter der Annahme, dass die Komponentendichte der Komponente γ gleich der Summe der Komponentendichten der tatsächlich vorhandenen nicht-kondensierbaren Gaskomponenten ist. (Der Index „ncg“ steht hier für „non-condensable gas component“). Die Gesamtviskosität η wird danach über eine komponentendichten-gewichtete Mittelung der Viskositäten η_γ bestimmt:

$$\eta = \frac{1}{Y_{\text{ncg}}^{\text{gas}}} \sum_{\gamma} Y_{\gamma}^{\text{gas}} \cdot \eta_{\gamma} \left(T, P, \frac{Y_{\text{ncg}}^{\text{gas}} \mu_{\gamma}}{Y_{\text{ncg}}^{\text{gas}} \mu_{\gamma} + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} \mu_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad \text{mit } Y_{\text{ncg}}^{\text{gas}} := \sum_{\gamma} Y_{\gamma}^{\text{gas}} \quad (3.1)$$

3.2.3 Massen- und Stoffmengendichte der Lauge

Die temperaturabhängige Dichte einer NaCl-gesättigten Lauge ρ^{eq} kann nach Thurmond et al. /THU 84/ für den Temperaturbereich $10\text{ °C} \leq \vartheta \leq 105\text{ °C}$ durch

$$\rho^{\text{eq}} = 1210,88 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 0.438857 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{\vartheta}{1\text{ °C}} + 6.124017 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \left(\frac{\vartheta}{1\text{ °C}} \right)^2$$

berechnet werden. Von der Dichte der Flüssigkeitsphase sind die Massenkonzentrationen $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}$ und $\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}$ zu unterscheiden, welche die Massen von H₂O bzw. NaCl pro Volumen der gesättigten Lauge darstellen und für die $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}} + \rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} = \rho^{\text{eq}}$ gilt. Der prozentuale Gewichtsanteil von NaCl in der gesättigten Lauge kann nach Potter et al. /POT 77/ durch

$$\frac{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}}{\rho^{\text{eq}}} = 0,26218 + 7,2 \cdot 10^{-5} \frac{\vartheta}{1\text{ °C}} + 1,06 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\vartheta}{1\text{ °C}} \right)^2$$

ermittelt werden. Diese Formel wurde nach Chou /CHOU 87/ aus Messwerten für den Temperaturbereich zwischen 0 °C und $424,5\text{ °C}$ bestimmt. Die NaCl-Konzentration $\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}$ kann hieraus leicht berechnet werden.

Zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte ρ^{liq} für NaCl-Gehalte, die nicht derjenigen einer gesättigten Lösung entsprechen, wird linear zwischen der Dichte von reinem Wasser ρ^{water} und der Dichte gesättigter Lauge ρ^{eq} interpoliert. Dies geschieht in Abhängigkeit von Verhältnis der auf das Gitterelementvolumen bezogenen Komponentendichten $Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$ und $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ von NaCl und H₂O:

$$\rho^{\text{liq}} = \frac{Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}} (\rho^{\text{eq}} - \rho^{\text{water}}) + \rho^{\text{water}} \quad (3.2)$$

Hiermit ist $\rho^{\text{liq}} = \rho^{\text{water}}$ bei Abwesenheit von NaCl und $\rho^{\text{liq}} = \rho^{\text{eq}}$, wenn das NaCl-H₂O-Massenverhältnis dem der Sättigungskonzentration entspricht. Die temperatur- und druckabhängige Dichte des reinen Wassers ρ^{water} wird durch die TOUGH2-Routine COWAT ermittelt.

Die H₂O-Dichte $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ in Gleichung (3.2) lässt sich bei zweiphasigen Zuständen nicht direkt aus den Primärvariablen bestimmen. In diesem Fall wird ausgenutzt, dass

$$\phi S_{\text{liq}} = \frac{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{\rho^{\text{liq}}}$$

gilt. Substituiert mit dieser Gleichung $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ in Gleichung (3.2), so erhält man für Porositäten ϕ und Sättigungen S_{liq} größer 0 die Flüssigkeitsdichte durch

$$\rho^{\text{liq}} = -\frac{p}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \quad (3.3)$$

mit der NaCl-Konzentration

$$\rho_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} := \frac{Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{\phi S_{\text{liq}}}$$

und

$$p := -\rho^{\text{water}} - \rho_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$$

$$q := \rho_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} \left(\rho^{\text{water}} - \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}} (\rho^{\text{eq}} - \rho^{\text{water}}) \right).$$

Hierdurch lässt sich durch die Beziehung

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \rho^{\text{liq}} - \rho_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$$

zwischen der H₂O und NaCl-Konzentration auch die Flüssigkeitsdichte ρ^{liq} bestimmen und damit auch die Stoffmengenkonzentration der Flüssigkeit

$$C^{\text{liq}} = \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{\mu_{\text{NaCl}}} \right), \quad (3.4)$$

die für die Berechnung der Gaslösung benötigt wird.

3.2.4 Lösung und Fällung von NaCl

Die Vorgänge der NaCl-Lösung und -fällung können in SALTREP für einzelne Materialien⁴ gemeinsam an- und abgeschaltet werden. Als Schalter wird die Eingabevariable $XKD3$ des Datenblocks ROCKS benutzt, wobei $XKD3=0$ für eine Deaktivierung und $XKD3=1$ für eine Aktivierung steht. Eine Ausnahme bildet der Fall, in dem bloß eine Gasphase vorliegt. Auch bei $XKD3=0$ gehen hier die durch die Primärvariablen vorgegebenen NaCl-Gehalte vollständig in die Festphase über.⁵

Generell wird bei der Lösung und Fällung von NaCl von einer sofortigen Einstellung der Sättigungskonzentration ausgegangen, es sei denn, es wäre für die Lösung von NaCl nicht genügend NaCl in der Festphase vorhanden.

Die Komponentendichte von NaCl in der Festphase Y_{NaCl}^{sol} kann, wie in Abschnitt 3.3.1 ausgeführt wird, durch

$$Y_{NaCl}^{sol} = \phi\lambda$$

ermittelt werden. Da die Gesamtmasse des NaCl im Gitterelement erhalten bleiben muss, ergeben sich die Änderungen von Y_{NaCl}^{sol} durch die Änderung der Komponentendichte Y_{NaCl}^{liq} in der Flüssigkeit:

$$\Delta Y_{NaCl}^{sol} = -\Delta Y_{NaCl}^{liq} \quad (3.5)$$

Y_{NaCl}^{sol} bestimmt die verfügbare bzw. maximale NaCl-Menge, die in einem Gitterelement in Lösung gehen kann. Eine vollständige Ausfällung des gelösten NaCl ist immer möglich.

⁴ „Material“ bezeichnet nachfolgend benutzerdefinierte Gruppen von Gitterelementen, denen von TOUGH2 gemeinsame Eigenschaften zugewiesen werden können. Dies geschieht im Datenblock ROCKS.

⁵ Bei diesem Vorgang handelt es sich nicht um einen physikalischen Prozess. Positive NaCl-Gehalte besitzen im rein gasförmigen Zustand keine physikalische Bedeutung. Sie können jedoch entstehen, wenn einem laugengefüllten Element außerhalb der Routine EOS Wasser entzogen wird.

Der Anwender setzt für jedes Material einen Anfangswert für $Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$, den er über die Eingabevariable `XKD4` im Datenblock `ROCKS` übermittelt. Dieser Wert sollte aus numerischen Gründen nicht auf unrealistisch hohe Werte gesetzt werden, weil das EOS-Modul die Wirkung kleiner Inkremente von $Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$ ermitteln muss. (Zur Speicherung von $Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$ wird der Datentyp `DOUBLE PRECISION` verwendet).

Durch die Lösung der Festphase und die damit einhergehende Erhöhung der NaCl-Dichte in der Flüssigkeit $\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$ ändert sich die Porosität um den Betrag

$$\Delta\phi = \frac{\Delta m_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{V \rho^{\text{salt}}} = \frac{\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{\rho^{\text{salt}}}.$$

Hierbei ist ρ^{salt} die Dichte der Festphase (Steinsalz), V das Elementvolumen und $\Delta m_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$ die Erhöhung der gelösten NaCl-Masse. Wenn die Lösung und -Fällung von NaCl deaktiviert wurde, ist $\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} := 0$ und damit $\Delta\phi = 0$. Andernfalls wird durch

$$\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} = Y_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} - Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$$

die Sättigungskonzentration angestrebt, wobei $Y_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}$ für das Lösungsgleichgewicht aus der den temperaturabhängigen NaCl- und H₂O- Konzentrationen durch

$$Y_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} = Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} \frac{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}(T)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}(T)}$$

bestimmt wird. (Im zweiphasigen Zustand wird hierfür die Näherung $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} \approx Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$ verwendet, was bedeutet, dass der Wasserdampf der Flüssigkeit zugeschlagen wird.)

Eine Ausnahme bildet der Fall, in dem nicht genügend NaCl in der Festphase vorliegt, um durch Lösung die Sättigungskonzentration zu erreichen, also wenn

$$Y_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} - Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} > Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}.$$

In diesem Fall wird $\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} := Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$ gesetzt.

3.2.5 Kompression

Die Lösung und Ausfällung von NaCl verändert die Flüssigkeitsdichte. Gleichzeitig verändert sich durch die Änderung der Festphase das Porenvolumen. Unter undrainierten Bedingungen und bei Abwesenheit einer Gasphase müssen diese Volumenänderungen wegen der geringen Kompressibilität von Wasser zu einer Deformation der Gesteinsmatrix führen.

Die Fähigkeit der Gesteinsmatrix, die Porosität bei Porendruckänderung zu verändern, wird in TOUGH2 durch die Kompressibilität beschrieben. Die Kompressibilität verhindert, dass unter den genannten Umständen extreme Druckschwankungen auftreten. Die Matrixkompression muss also gemeinsam mit den Prozessen der Lösung und Fällung im EOS-Modul behandelt werden. Im ursprünglichen TOUGH2-Code wurde die Kompressibilität in der Subroutine `MULTI` behandelt. Dieses Verfahren wird bei Anwendung von `SALTREP` deaktiviert, da es mit der Kompressibilitätsbehandlung im EOS-Modul kollidiert.

Wie im Ursprungscode wird die Kompressibilität des porösen Mediums durch

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta P} = \chi \phi \quad (3.6)$$

beschrieben. Dabei entspricht die Kompressibilität χ dem materialspezifischen Eingabeparameter `COM` im Datenblock `ROCKS`. Es ist darauf zu achten, dass bei Abwesenheit einer Gasphase und bei aktivierter NaCl-Lösung und -Fällung die Kompressibilität größer als 0 ist.

3.2.6 Porositätsänderung

Die Porositätsänderung setzt sich aus der durch Lösung und Fällung bedingten Porositätsänderung $(\Delta\phi)_{\text{NaCl}}$ und aus der fluiddruckbedingten Porositätsänderung $(\Delta\phi)_P$ zusammen:

$$\Delta\phi = (\Delta\phi)_{\text{NaCl}} + (\Delta\phi)_P = \frac{\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{\rho^{\text{salt}}} + \chi\phi\Delta P. \quad (3.7)$$

Für $\phi\chi > 0$ lässt sich dies nach

$$\Delta P = \frac{\Delta\phi - \frac{\Delta Y_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}}{\rho^{\text{salt}}}}{\phi\chi} \quad (3.8)$$

umformen, um im Falle des rein flüssigen Zustands die Druckänderung zu ermitteln (siehe Abschnitt 3.3.6.2).

3.2.7 Gaslösung und Partialdrücke

Im Modul SALTREP können alle nicht-kondensierbaren Gaskomponenten (also alle Gaskomponenten außer Wasserdampf) in Lösung gehen. Vereinfachend wird angenommen, dass sie mit der Lösung nicht reagieren. Zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes zwischen Partialdruck und gelöster Stoffmengenkonzentration wird das Henry-Gesetz

$$P_j = \frac{n_j^{\text{liq}}}{n^{\text{liq}} h_j}$$

verwendet. Hierbei ist P_j der Partialdruck der nicht-kondensierbaren Gaskomponente j , n_j^{liq} die Stoffmenge dieser Komponente in der Flüssigkeit und n^{liq} die Stoffmenge der Lösungsbestandteile H_2O und NaCl . (Die Stoffmengen der gelösten Gase werden vernachlässigt.) Der Parameter h_j bezeichnet die inverse Henry-Konstante der Komponente j . Unter Verwendung der molaren Masse μ_j und der Beziehung

$$n^{\text{liq}} = V\phi S_{\text{liq}} C^{\text{liq}}$$

ergibt sich hieraus

$$P_j = \frac{m_j^{\text{liq}}}{V\phi S_{\text{liq}} \mu_j h_j C^{\text{liq}}} \quad (3.9)$$

Die numerische Bestimmung des Partialdruckes P_j anhand dieser Gleichung kann jedoch ungenau werden, wenn die Flüssigkeitssättigung S_{liq} und die gelöste Masse m_j^{liq} sehr klein werden.

Um den Partialdruck P_j für alle Sättigungen berechnen zu können, wird die Komponentendichte Y_j^{fl} betrachtet, die sich aus einem gelösten und einem gasförmigen Anteil zusammensetzt:

$$Y_j^{\text{fl}} = \frac{m_j^{\text{liq}}}{V} + \frac{m_j^{\text{gas}}}{V}. \quad (3.10)$$

m_j^{liq} lässt sich mit Hilfe von Gleichung (3.9) substituieren. Zur Substitution von m_j^{gas} wird die allgemeine Gasgleichung für ein ideales Gas

$$P_j V = n_j^{\text{gas}} R T = \frac{m_j^{\text{gas}}}{\mu_j} R T$$

verwendet. Somit kann aus Gleichung (3.10) für den Partialdruck

$$P_j = \frac{Y_j^{\text{fl}}}{\phi \mu_j \left[S_{\text{liq}} h_j C^{\text{liq}} + \frac{1 - S_{\text{liq}}}{RT} \right]} \quad (3.11)$$

abgeleitet werden. Der Partialdruck lässt sich damit für alle Sättigungen und für Porositäten $\phi > 0$ eindeutig bestimmen.

3.2.8 Kriterien für die Phasenzusammensetzung

Ein hinreichendes und notwendiges Kriterium für den rein gasförmigen Zustand ist, dass der Wasserdampfpartialdruck kleiner gleich dem Sättigungsdampfdruck ist, damit keine Kondensation auftritt. Es muss also

$$P_{\text{H}_2\text{O}} \leq P_{\text{sat}}$$

gelten.

Ein hinreichendes und notwendiges Kriterium zur Feststellung eines rein flüssigen Zustandes unter Annahme eines idealen Gases ist, ein Druck, der die Summe der Partialdrücke übersteigt:

$$P_{\text{sat}} + P_{\text{mgc}} + \sum_{i=1}^N P_i < P.$$

Das damit beschriebene Ungleichgewicht zwischen den Partialdrücken und dem Gesamtdruck auf die Fluide führt zum Verschwinden bzw. zur Unterdrückung der Gasphase. Der Index „mgc“ steht in der Ungleichung für „main gas component“ und bezeichnet die Hauptgaskomponente. Die Partialdrücke P_i sind die Partialdrücke der N Nebengaskomponenten.

Ist keines der oben genannten Kriterien erfüllt, so kann auf einen zweiphasigen Zustand geschlossen werden.

3.3 Numerische Umsetzung

3.3.1 Behandlung der Festphase

Das Modul SALTREP speichert die in der Festphase enthaltene NaCl-Masse nicht in den Primärvariablen, um deren Anzahl und damit den Umfang des linearen Gleichungssystems klein zu halten. Die Masse der NaCl-Festphase wird stattdessen im Array der Sekundärvariablen gespeichert.

Dass die Primärvariablen keine Informationen zur Festphasenmasse enthalten, kann toleriert werden, weil TOUGH2 diese Masse nicht benötigt, um die Primärvariablen des nächsten Zeitschrittes zu ermitteln. TOUGH2 muss dazu lediglich die diesbezüglichen Massenänderungen kennen. Diese Massenänderungen können wegen der Forderung nach Massenerhalt aus den Primärvariablenänderungen abgeleitet werden. (Wenn sich die NaCl-Masse in der Flüssigkeit verringert, muss die Festphasenmasse um eben diesen Betrag anwachsen.)

Mit Hilfe der Sekundärvariablen ist es möglich, die Masse der NaCl-Festphase zu ermitteln, z. B. um festzustellen, wieviel NaCl überhaupt gelöst werden kann. SALTREP speichert die dazu benötigten Informationen in den Sekundärvariablen, damit die Festphasenmasse wie in TOUGH2 üblich durch

$$m_{\kappa}^{\beta} = VS_{\beta}\phi\rho_{\beta}X_{\kappa}^{\beta}$$

bestimmt werden kann. Dabei ist m_{κ}^{β} die Masse der Komponente κ in der Phase β , V das Elementvolumen, S_{β} die Phasensättigung, ϕ die Porosität, ρ_{β} die Phasendichte

und X_k^β der Massenanteil der Komponente in der betreffenden Phase. Bis auf das Elementvolumen sind alle Größen auf der rechten Seite der Gleichung Sekundärvariablen. (Die Porosität wird im Modul SALTREP auch im Sekundärvariablen-Array gespeichert.)

Bei der Bestimmung der Festphasenmasse $m_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$ sind einige Besonderheiten zu berücksichtigen. Phasensättigung S_{sol} und der NaCl-Massenanteil $X_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$ werden für die Festphase beide auf 1 festgesetzt. (Die Phasensättigung ist in Bezug auf die Festphase nicht definiert, weil die NaCl-Festphase nicht Teil des Porenraums ist). Die Masse der Festphase beträgt somit

$$m_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} = V\phi\lambda.$$

Für die Komponentendichte von NaCl in der Festphase, die SALTREP intern verwendet, gilt

$$Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} = \frac{m_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}}{V} = \phi\lambda. \quad (3.12)$$

Die Variable λ bezeichnet das Verhältnis zwischen Feststoffmasse und Porenvolumen. Bei Änderungen der Porosität oder der Festphasenmasse muss das EOS-Modul die Variable λ entsprechend der anvisierten Feststoffmasse nachführen.

3.3.2 Porositätsänderungen

Das Modul SALTREP verwendet zur Berechnung der ablaufenden Prozesse die Komponentendichten, also die Komponentenmassen pro Elementvolumen. Diese Größen sind auch bei veränderlicher Porosität Erhaltungsgrößen und können ohne Kenntnis der Elementvolumina aus den Primärvariablen berechnet werden. Zur Ermittlung dieser Komponentendichten wird die Porosität benötigt. Dies unterscheidet SALTREP von anderen EOS-Modulen, bei denen die Porosität zur Berechnung der Phasenzustände nicht benötigt wird.

Kompressibilitätsbedingte Porositätsänderungen werden nun in SALTREP und nicht mehr in der Routine `MULTI` abgehandelt. (Die Routine `MULTI` wurde entsprechend geändert.) Allgemein sind Porositätsänderungen, die innerhalb der Newton-Raphson-Iterationsschleife und außerhalb des EOS-Moduls durchgeführt werden, nicht mehr

erlaubt. Der Grund hierfür ist, dass eine Änderung der Porositätsvariablen implizit auch eine Änderung der NaCl-Menge in der Festphase herbeiführt, da diese über Gleichung (3.12) ermittelt wird. Dies verfälscht die für den Lösungsprozess verfügbare NaCl-Menge in der Festphase. Damit dies nicht geschieht, ist eine Nachführung der Festphasendichte λ durch SALTREP erforderlich. Entsprechend sollten Porositätsänderungen innerhalb der Newton-Raphsons-Iterationsschleife ausschließlich von SALTREP durchgeführt werden.

Aus der Inkrementierung der Primärvariablen durch SALTREP können unterschiedliche Porositäten resultieren. Diese Porositäten speichert SALTREP in den Sekundärvariablen. Die Routine `MULTI` liest nun diese Porositäten aus, damit es auch für die inkrementierten Primärvariablen auf die richtigen Porositätswerte zurückgreift.

Die Aktualisierung des Porositätsarrays `PHI` erfolgt weiterhin über die Routine `CONVER`. Hierzu führt SALTREP das Array `DPHIEOS` ein, das für alle Element die durch das EOS-Modul hervorgerufenen Porositätserhöhungen enthält. Das Array `PHI` wird in `CONVER` elementweise um die jeweiligen Werte von `DPHIEOS` erhöht.

3.3.3 Schätzwerte und ihre Kennzeichnung

In der Newton-Raphson-Iterationsschleife werden die Primärvariablen des neuen Zeitschrittes iterativ ermittelt (siehe dazu auch Abschnitt 2.3). Dies geschieht, indem die Schätzwerte für den nächsten Zeitschritt iterativ verbessert werden. Das EOS-Modul kümmert sich dabei um die Korrektur der Primärvariablen und die Bereitstellung der Sekundärvariablen. Es ist also an der Schätzung der Zustände des nächsten Zeitschrittes maßgeblich beteiligt.

Das Modul SALTREP kann zur Berechnung der Phasenzustände auf verschiedene Schätzungen der Primärvariablen zurückgreifen, und zwar die Primärvariablen des letzten Zeitschrittes und auf die aktuelle Primärvariablenschätzung für den neuen Zeitschritt. Für die Berechnung der Druckentwicklung bedeutet dies, dass der Druck zum neuen Zeitschritt \hat{P} anhand des Druckes des letzten Zeitschrittes \acute{P} oder anhand der letzten Druckschätzung \tilde{P} innerhalb Iterationsschleife erfolgen kann.

Um die verschiedenen Schätzungen der physikalischen Größen zu kennzeichnen, werden die Akzente $\acute{}$, $\tilde{}$ und $\hat{}$ verwendet. Der Akzent $\acute{}$ bezeichnet die Schätzung, mit welcher der letzte Zeitschritt abgeschlossen wurde, also den Variablenwert des letzten Zeitschrittes. Der Akzent $\tilde{}$ kennzeichnet die letzte Schätzung innerhalb der aktuellen Newton-Raphson-Iterationsschleife vor Aufruf des EOS-Moduls. Der Akzent $\hat{}$ markiert die Neuschätzung, die das EOS-Modul vornimmt und in die nächste Newton-Raphson-Iteration einspeist.

3.3.4 Programmablauf

Die grundlegende Funktionsweise eines EOS-Moduls wurde in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die tatsächlichen Abläufe in der Subroutine `EOS` des Moduls `SALTREP` zeigt das Flussdiagramm in Abb. 3.1. Im Diagramm nicht aufgeführt sind Plausibilitätskontrollen sowie Prüfungen des Massenerhalts, die an verschiedenen Stellen der Subroutine durchgeführt und in Abschnitt 3.3.8 näher erläutert werden. Nachfolgend werden die einzelnen Schritte des Flussdiagramms erläutert.

1. Initialisierungen beim ersten EOS-Aufruf

Der erste Aufruf des EOS-Moduls initialisiert Konstanten, Default- und Reset-Werte. Darüber hinaus wird die Genauigkeit der Gleitkommazahlen ermittelt. Der erste EOS-Aufruf wird durch den Variablenzustand $KC = 0$ identifiziert.

2. Start N-Schleife über Elemente

Das EOS-Modul iteriert über alle Elemente, deren Primär- und Sekundärvariablen aktualisiert werden müssen. Dies umfasst beim ersten EOS-Aufruf ($KC = 0$) auch die inaktiven Elemente. Die Laufvariable der Schleife lautet N .

3. Setze Primärvariable xx

Der aktuelle Primärvariablenstatus des Elementes N wird im Array xx abgespeichert. Falls das EOS-Modul aufgerufen wurde, um nach dem Scheitern eines Zeitschrittes einen Reset durchzuführen ($IHLV \neq 0$), so wird $xx=x$ gesetzt, ansonsten $xx=x+dx$. Das Array xx wird später entsprechend der identifizierten Phasenzusammensetzung aktualisiert (Punkt 11) und bildet die Grundlage für die nachfolgende Ableitung der in xxd gespeicherten, inkrementierten Primärvariablen

(Punkt 7), für welche die Phasenzustände und Sekundärvariablen berechnet werden.

4. NaCl-Dichte aus x ermitteln

Zur Ermittlung der Porositätsänderungen wird die NaCl-Dichte in der Flüssigkeit zum letzten Zeitschritt benötigt. Sie wird aus der Primärvariablen x abgeleitet.

5. Phasenzustand von xx ermitteln

Anhand des in der Temperaturvariablen enthaltenen Schalters wird ermittelt, welcher Primärvariablensatz für xx momentan verwendet wird, d. h. ob ein rein gasförmiger, ein zweiphasiger oder ein rein flüssiger Zustand ausgewiesen wird.

6. Start m -Schleife über Elemente

Die Sekundärvariablen eines Elements müssen sowohl für die nicht-inkrementierten Primärvariablen xx als auch für kleine Inkremente einzelner Primärvariablen berechnet werden. Es werden damit $NEQ+1$ Sekundärvariablensätze für das jeweilige Element benötigt, wobei NEQ die Anzahl der zu lösenden Gleichungen und damit die Anzahl der zu inkrementierenden Primärvariablen bezeichnet. Die Berechnung der Sekundärvariablensätze erfolgt über eine Schleife mit der Laufvariablen m .

7. Primärvariablen xxD setzen

Die Sekundärvariablen werden stets für die Primärvariablen xxD ermittelt. Im ersten Schleifendurchlauf ($m = 1$) mit nicht-inkrementierten Primärvariablen ist $xxD=xx$. In den folgenden Durchläufen wird für die jeweils zu inkrementierende Primärvariable das Inkrement bestimmt und in $DELX$ abgespeichert. Die entsprechende Primärvariable in xxD wird um dieses Inkrement erhöht.

8. Komponentendichten aus den Primärvariablen xxD ermitteln

Aus den Primärvariablen xxD werden die auf das Elementvolumen bezogenen Komponentendichten im Porenraum ermittelt und im Array $MPEV$ (Abkürzung für „mass per element volume“) abgespeichert. Diese Berechnungen werden in Abschnitt 3.3.5 dargelegt.

9. Druck, Porosität, Sättigung und NaCl-Konzentration ermitteln

Die in `XXD` abgelegten Primärvariablen müssen keinen Gleichgewichtszustand beschreiben. Es kann auch sein, dass der auf der Temperaturvariablen sitzende Schalter eine falsche Phasenzusammensetzung anzeigt. Um die richtige Phasenzusammensetzung zu ermitteln und die Primärvariablen ggf. zu korrigieren, müssen die Größen Druck, Porosität und Sättigung sowie die NaCl-Dichte in der Flüssigkeit und im Feststoff für den Gleichgewichtszustand ermittelt werden. Diese Berechnungen werden in Abschnitt 3.3.6 ausführlich erläutert.

10. Primärvariablen `XXD` aktualisieren

Anhand der ermittelten Werte für den Druck, die Porosität, die Sättigung und die NaCl-Dichte werden die Primärvariablen `XXD` neu berechnet. Diese Berechnungen werden in Abschnitt 3.3.7 ausgeführt.

11. `xx`, Porosität und Feststoffdichte im ersten Durchlauf aktualisieren

Um auch `xx` zu aktualisieren, wird im ersten Durchlauf der `M`-Schleife ($M = 1$) `xx=xxd` gesetzt. Außerdem werden die Porosität und die Feststoffdichte aktualisiert, da die Primärvariablen `xx` den Zustand der fluiden Phasen und des Feststoffes erst zusammen mit diesen Größen eindeutig beschreiben.

12. Sekundärvariablen `PAR` ermitteln

Die Sekundärvariablen für die Primärvariablen `XXD` werden im Array `PAR` abgespeichert. Die für die verschiedenen Werte von `M` ermittelten Porositäten werden an der Stelle `PAR((N-1)*NSEC*NEQ1 + (M-1)*NSEC + NSEC)` abgespeichert. Hierdurch kann man z. B. in der Routine `MULTI` auf die von `M`-abhängigen Porositäten zugreifen.

13. Abschließende Arbeiten beim ersten EOS-Aufruf oder falls Zeitschritt verworfen wird

Die Porosität `PHI` und die Druck- und Temperaturarrays `P` und `T` werden gesetzt, falls es sich um den initialisierenden EOS-Aufruf handelt (`KC = 0`) oder `EOS` den Zustand des letzten Zeitschrittes wiederherstellen soll (`IHLV ≠ 0`).

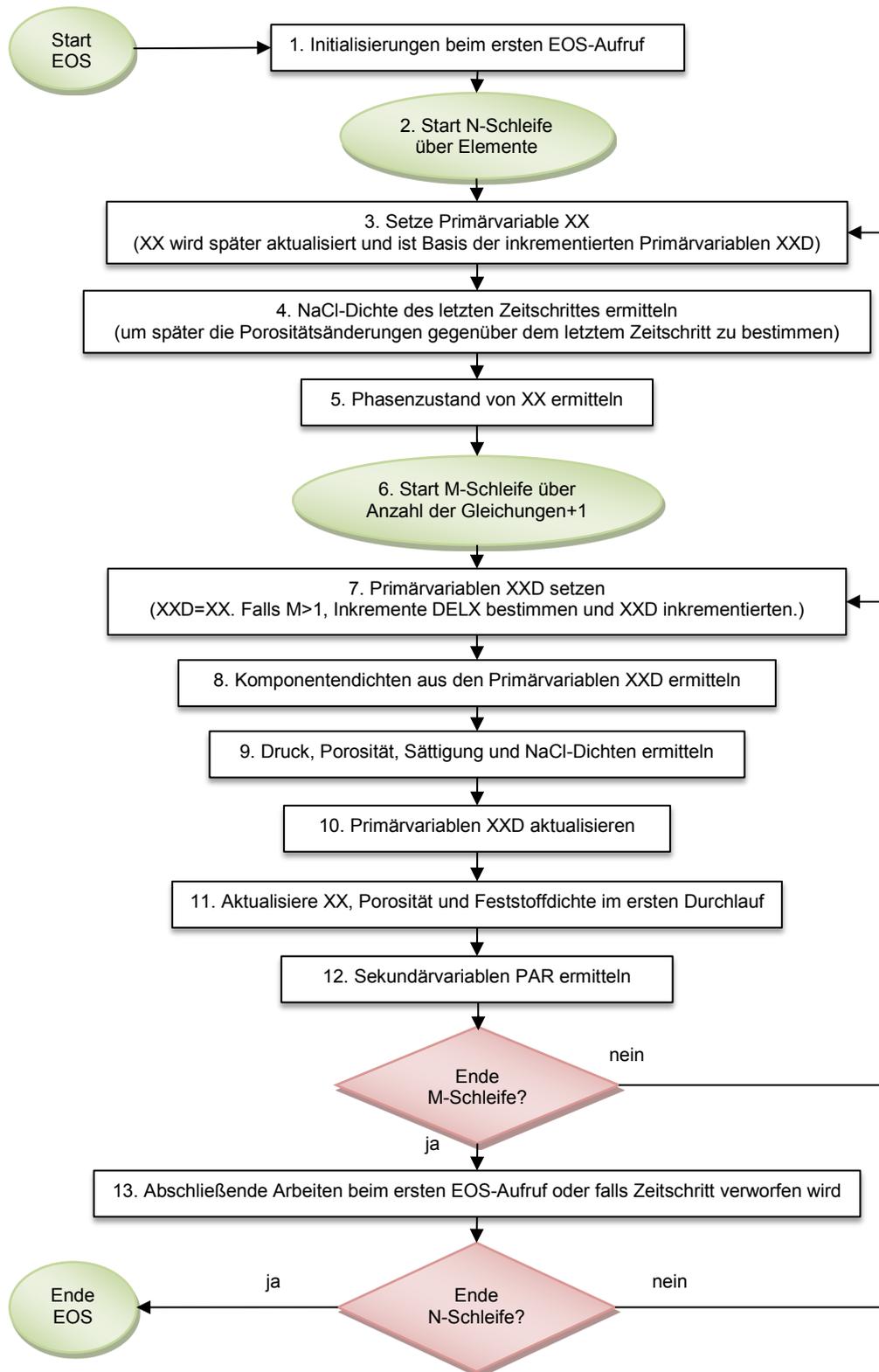


Abb. 3.1 Ablauf der Subroutine EOS im Modul SALTREP

3.3.5 Ermittlung der Komponentendichten aus den Primärvariablen

Die Berechnung der Sekundärvariablen aus den Primärvariablen erfolgt im Modul SALTREP über die Ermittlung der auf das Elementvolumen bezogenen Komponentendichten Y_k^β (siehe Punkt 8 im Abschnitt 3.3.4). Die Gleichungen zur Bestimmung dieser Dichten variieren in Abhängigkeit vom vorliegenden Primärvariablenatz, d. h. von der ausgewiesenen Phasenzusammensetzung. Die Komponentendichten werden im Rahmen der Newton-Raphson-Iterationsschleife immer für die aktuellen Schätzwerte der Primärvariablen und der Porosität ermittelt. Variablen, die solche Schätzwerte sind, werden durch eine Tilde (\sim) gekennzeichnet.

3.3.5.1 Rein gasförmiger Zustand

Bei gasförmigen einphasigen Zuständen wird der Primärvariablenatz

$$(\tilde{P}, \tilde{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}, \tilde{C}_{\text{NaCl}}^{\text{gas}}, \tilde{C}_1^{\text{gas}}, \dots, \tilde{C}_N^{\text{gas}}, \tilde{T})$$

verwendet. Für Wasser, NaCl und die Nebengaskomponente i können die aktuellen Schätzwerte der Komponentendichten durch

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{C}_{\text{NaCl}}^{\text{gas}} \mu_{\text{NaCl}}$$

$$\tilde{Y}_i^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{C}_i^{\text{gas}} \mu_i$$

aus den aktuellen Schätzwerten der Primärvariablen $(\tilde{P}, \tilde{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}, \tilde{C}_{\text{NaCl}}^{\text{gas}}, \tilde{C}_1^{\text{gas}}, \dots, \tilde{C}_N^{\text{gas}}, \tilde{T})$ berechnet werden. Wegen des einphasigen Zustands gilt stets $\tilde{Y}_k^{\text{fl}} = \tilde{Y}_k^{\text{gas}}$. Die Komponentendichte der Hauptgaskomponente wird unter Anwendung der allgemeinen Gasgleichung aus dem Gasdruck bestimmt:

$$\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}} = \frac{\tilde{m}_{\text{mgc}}^{\text{fl}}}{V} = \frac{\mu_{\text{mgc}}}{V} \left(\frac{V \tilde{\phi} \tilde{P}}{RT} - \tilde{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} - \sum_{i=1}^N \tilde{n}_i \right) = \mu_{\text{mgc}} \tilde{\phi} \left[\frac{\tilde{P}}{RT} - \tilde{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} - \sum_{i=1}^N \tilde{C}_i^{\text{gas}} \right]$$

3.3.5.2 Zweiphasiger Zustand

Bei zweiphasigen Zuständen wird der Primärvariablensatz

$$\left(\tilde{P}, \tilde{S}_{\text{liq}}, \tilde{C}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}, \tilde{C}_1^{\text{liq}}, \dots, \tilde{C}_N^{\text{liq}}, \tilde{T} + 1000 \right)$$

verwendet. Die Komponentendichte von NaCl, das ausschließlich in der flüssigen Phase vorliegt, berechnet sich durch

$$\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \mu_{\text{NaCl}} C_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}. \quad (3.13)$$

Die (auf das Elementvolumen bezogene) Komponentendichte für Wasser ergibt sich aus der Summe der entsprechenden Komponentendichten in der flüssigen und in der gasförmigen Phase, also aus

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}. \quad (3.14)$$

Dabei beträgt die Komponentendichte des Wassers in der Gasphase

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} \tilde{\phi} (1 - \tilde{S}_{\text{liq}}) P_{\text{sat}}}{RT}, \quad (3.15)$$

wobei P_{sat} der durch die Funktion SAT ermittelbare Sättigungsdampfdruck ist. Die Komponentendichte von Wasser in der Flüssigkeit lässt sich mit Hilfe der NaCl-Dichte $\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} = \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ durch

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \tilde{\phi} \tilde{S}_{\text{liq}} \tilde{\rho}^{\text{liq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} = \tilde{\phi} \tilde{S}_{\text{liq}} \tilde{\rho}^{\text{liq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} \quad (3.16)$$

bestimmen, wobei $\tilde{\rho}^{\text{liq}} := \tilde{\rho}^{\text{liq}}(\tilde{P}, \tilde{T}, \tilde{\phi}, \tilde{S}_{\text{liq}}, \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}})$ die Dichte der Flüssigkeit bezeichnet, deren Berechnung in Abschnitt 3.2.3 vorgestellt wurde. Wegen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichte sind alle direkt oder indirekt abhängigen Komponentendichten ebenfalls druck- und temperaturabhängig.

Mit den Gleichungen (3.14) bis (3.16) ergibt sich für die Wasserkomponentendichte

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{S}_{\text{liq}} \tilde{\rho}^{\text{liq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} + \frac{\tilde{\phi} \mu_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \tilde{S}_{\text{liq}}) P_{\text{sat}}}{RT}.$$

Die Komponentendichten der Nebengaskomponenten ergeben sich ebenfalls durch eine Summation der Anteile in den beiden Phasen durch

$$\tilde{Y}_i^{\text{fl}} = \tilde{Y}_i^{\text{liq}} + \tilde{Y}_i^{\text{gas}}.$$

Mit Hilfe von

$$\tilde{Y}_i^{\text{liq}} = \tilde{\phi} \tilde{S}_{\text{liq}} \mu_i \tilde{C}_i^{\text{liq}}$$

und

$$\tilde{Y}_i^{\text{gas}} = \frac{\mu_i \tilde{\phi} (1 - \tilde{S}_{\text{liq}}) \tilde{P}_i}{RT}$$

sowie dem sich aus dem Henry-Gesetz ergebenden Partialdruck

$$\tilde{P}_i = \frac{\tilde{C}_i^{\text{liq}}}{\tilde{C}^{\text{liq}} h_i}$$

ergibt sich für die Nebengaskomponenten

$$\tilde{Y}_i^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \mu_i \tilde{C}_i^{\text{liq}} \left[\tilde{S}_{\text{liq}} + \frac{1 - \tilde{S}_{\text{liq}}}{\tilde{C}^{\text{liq}} RT h_i} \right].$$

Die Dichte der Hauptgaskomponente muss auf andere Weise bestimmt werden, da die Primärvariablen keine Konzentrationsangaben für diese Komponente enthalten. Die Berechnung erfolgt daher durch Umformung von Gleichung (3.11) durch

$$\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \mu_{\text{mgc}} \tilde{P}_{\text{mgc}} \left[\tilde{S}_{\text{liq}} \tilde{C}^{\text{liq}} + \frac{1 - \tilde{S}_{\text{liq}}}{RT} \right]$$

mit dem Partialdruck

$$\tilde{P}_{\text{mgc}} = \tilde{P} - \tilde{P}_{\text{sat}} - \sum_{i=1}^N \tilde{P}_i.$$

3.3.5.3 Flüssiger einphasiger Zustand

Bei flüssigen einphasigen Zuständen liegt der Primärvariablensatz

$$\left(\tilde{P}, \tilde{C}_{\text{mgc}}^{\text{liq}}, \tilde{C}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}, \tilde{C}_1^{\text{liq}}, \dots, \tilde{C}_N^{\text{liq}}, \tilde{T} + 2000 \right)$$

vor. Die Komponentendichten können hier direkt aus den Konzentrationsangaben und der Flüssigkeitsdichte gewonnen werden:

$$\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{C}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} \mu_{\text{NaCl}}$$

$$\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{\rho}^{\text{liq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$$

$$\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{C}_{\text{mgc}}^{\text{liq}} \mu_{\text{mgc}}$$

$$\tilde{Y}_i^{\text{fl}} = \tilde{\phi} \tilde{C}_i^{\text{liq}} \mu_i$$

Wegen des einphasigen Zustands gilt stets $\tilde{Y}_k^{\text{fl}} = \tilde{Y}_k^{\text{liq}}$.

3.3.6 Druck, Porosität, Sättigung und NaCl-Dichten ermitteln

Nachdem die Komponentendichten bestimmt wurden, wird die Phasenzusammensetzung für den Gleichgewichtszustand ermittelt (siehe Punkt 9 im Abschnitt 3.3.4). Es ist möglich, dass der vorliegende Primärvariablensatz die falsche Phasenzusammensetzung repräsentiert, oder dass die vorliegenden Primärvariablen keinen Gleichgewichtszustand beschreiben. In diesen Fällen ergeben sich meist Änderungen des Druckes, der Porosität, der Sättigung und der NaCl-Komponentendichte. Das Modul SALTREP ermittelt neue Schätzwerte \hat{P} , $\hat{\phi}$, \hat{S}_{liq} und $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ für diese Größen unter der Annahme eines Gleichgewichtszustandes und des Massenerhalts, der alle Komponenten außer NaCl betrifft, da diese Komponente ausfallen kann. Wegen des Massenerhalts gelten zusätzlich die Beziehungen $\hat{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$, $\hat{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}} = \tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}}$ und $\hat{Y}_i^{\text{fl}} = \tilde{Y}_i^{\text{fl}}$.

Die Schätzwerte \hat{P} , $\hat{\phi}$, \hat{S}_{liq} und $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ werden ermittelt, indem hintereinander verschiedene Annahmen zur Phasenzusammensetzung abgeprüft werden. Zunächst werden die Variablen \hat{P} , $\hat{\phi}$, \hat{S}_{liq} und $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ unter der Annahme errechnet, dass es sich um einen rein gasförmigen Zustand handelt. Anschließend wird geprüft, ob die für diesen Zustand

notwendige und hinreichende Bedingung $\hat{P}_{\text{H}_2\text{O}} \leq P_{\text{sat}}$ erfüllt ist. Ist dies der Fall, wurde die Phasenzusammensetzung erfolgreich bestimmt. Ansonsten werden die genannten Variablen unter Annahme eines rein flüssigen Zustandes errechnet und das notwendige und hinreichende Kriterium

$$P_{\text{sat}} + \hat{P}_{\text{mgc}} + \sum_{i=1}^N \hat{P}_i < \hat{P}$$

für diesen Zustand abgeprüft. Ist es erfüllt, liegt ein flüssiger einphasiger Zustand vor, ansonsten muss von einem zweiphasigen Zustand ausgegangen werden. Für diesen werden dann die Variablen \hat{P} , $\hat{\phi}$, \hat{S}_{liq} und $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ erneut bestimmt. Mit Hilfe des Schätzwertes $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ kann nun die NaCl-Komponentendichte $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$ im Feststoff unter Anwendung von Gleichung (3.5) durch

$$\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} = \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} + \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} - \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$$

berechnet werden. Die einzelnen Prüfschnitte werden in den folgenden drei Abschnitten näher erläutert.

3.3.6.1 Annahme eines rein gasförmigen Zustandes

Im rein gasförmigen Zustand gilt $\hat{S}_{\text{liq}} = 0$ und $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} = 0$. NaCl-Komponentendichten $\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} > 0$ führen zur vollständigen Ausfällung, und zwar auch dann, wenn der Prozess der NaCl-Lösung und -fällung durch Setzen von $\text{XKD3}=0$ deaktiviert wurde (siehe Abschnitt 3.2.4). Somit gilt auch $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = 0$.

Der neue Schätzwert der Porosität ergibt sich nach Gleichung (3.7) aus

$$\hat{\phi} = \tilde{\phi} + \frac{\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} - \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\rho_{\text{salt}}} + \chi \tilde{\phi} (\hat{P} - \tilde{P}),$$

was sich durch die Bedingung $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = 0$ zu

$$\hat{\phi} = \tilde{\phi} - \frac{\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\rho_{\text{salt}}} + \chi \tilde{\phi} (\hat{P} - \tilde{P}) \quad (3.17)$$

vereinfacht. Für den neuen Druckschätzwert gilt die Beziehung

$$\hat{P} = \frac{RT}{\hat{\phi}} \left(\frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{mgc}}} + \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{Y}_i^{\text{fl}}}{\mu_i} \right), \quad (3.18)$$

die auf der Annahme beruht, dass das gesamte Wasser in Form von Wasserdampf vorliegt. \hat{P} kann demnach sehr groß werden, wenn in Wirklichkeit eine flüssige Phase existiert. Das Kriterium $\hat{P} > 10^9$ Pa wird deshalb als zusätzliches, grobes, aber hinreichendes Kriterium für das Scheitern der Annahme des rein gasförmigen Zustands verwendet.

Aus den Gleichungen (3.17) und (3.18) lässt sich die quadratische Gleichung

$$\hat{\phi}^2 + \left(\chi \tilde{\phi} \tilde{P} + \frac{\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\rho^{\text{salt}}} - \tilde{\phi} \right) \hat{\phi} - \chi \tilde{\phi} RT \left(\frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{mgc}}} + \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{Y}_i^{\text{fl}}}{\mu_i} \right) = 0$$

ableiten, deren Lösung den neuen Schätzwert der Porosität

$$\hat{\phi} = -\frac{\chi \tilde{\phi} \tilde{P}}{2} - \frac{\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{2\rho^{\text{salt}}} + \frac{\tilde{\phi}}{2} + \sqrt{\left(-\frac{\chi \tilde{\phi} \tilde{P}}{2} - \frac{\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{2\rho^{\text{salt}}} + \frac{\tilde{\phi}}{2} \right)^2 + \chi \tilde{\phi} RT \left(\frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{mgc}}} + \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{Y}_i^{\text{fl}}}{\mu_i} \right)}$$

ergibt. Hiermit kann mit Gleichung (3.18) auch der neue Schätzwert des Druckes berechnet werden.

Die Annahme des rein gasförmigen Zustandes ist genau dann korrekt, wenn das Kriterium $\hat{P}_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{sat}}$ erfüllt ist. Der Wasserdampfpartialdruck $\hat{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ kann mit Hilfe von Gleichung (3.11) und der Bedingung $\hat{S}_{\text{liq}} = 0$ durch

$$\hat{P}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{RT}{\hat{\phi}} \frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}$$

ermittelt werden. Als zusätzliches, hinreichendes Kriterium für die Richtigkeit der Annahme eines rein gasförmigen Zustands wird $\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0$ verwendet.

3.3.6.2 Annahme eines rein flüssigen Zustandes

Wurde der rein gasförmige Zustand widerlegt, so wird als nächstes der rein flüssige Zustand abgeprüft. In diesem Zustand liegt vollständige Sättigung vor ($\hat{S}_{\text{liq}} = 1$) und der Wasserdampfpartialdruck entspricht dem Sättigungsdampfdruck ($\hat{P}_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{sat}}$). Weil keine Gasphase vorhanden ist, gilt für die Porosität

$$\hat{\phi} = \frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} + \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\rho^{\text{liq}}}.$$

Sollte an dieser Stelle $\hat{\phi} = 0$ auftreten, so würde das auf $\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0$ schließen lassen und somit Annahme eines rein flüssigen Zustandes widerlegen.

Um die NaCl-Komponentendichte zu bestimmen, wird zunächst die Gleichgewichtsdichte betrachtet. Für diese gilt

$$\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} = \hat{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} \frac{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}(T)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}(T)},$$

woraus sich wegen $\hat{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \hat{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$

$$\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} = \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} \frac{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}(T)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}(T)}$$

ableiten lässt. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.2.4 kann nun der neue Schätzwert für die NaCl-Komponentendichte durch

$$\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = \begin{cases} \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} & \text{falls Salzlösung ausgeschaltet} \\ \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} & \text{falls } \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} \leq Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} \\ Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} + \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} & \text{falls } \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} > Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} \end{cases}$$

berechnet werden. Im Anschluss werden die neuen Schätzwerte für die Flüssigkeitsdichte, die Porosität und den Druck iterativ ermittelt. Eine iterative Approximation der Schätzwerte ist erforderlich, weil die Flüssigkeitsdichte druckabhängig sein kann.

Innerhalb der Iterationsschleife werden zuerst die Massendichte $\hat{\rho}^{\text{liq}}$ und die Stoffmengendichte \hat{C}^{liq} der Lauge ermittelt. Diese sind auch ohne Kenntnis der Porosität und Sättigung bestimmbar, und ihre Abhängigkeit vom Druck ist im Allgemeinen gering. In

der ersten Iteration wird $\hat{\rho}^{\text{liq}}$ anhand von Gleichung (3.2) ermittelt, in folgenden Iterationen, in denen bereits erste Schätzwerte für $\hat{\phi}$ und \hat{S}_{liq} vorliegen, anhand von Gleichung (3.3). Gleichung (3.3) wird im Modul SALTREP überwiegend verwendet. Durch die einheitliche Berechnungsweise sollen numerische Abweichungen bei der Dichtebe-
rechnung reduziert werden. Im Anschluss an die Bestimmung von $\hat{\rho}^{\text{liq}}$ kann die Stoff-
mengendichte \hat{C}^{liq} anhand von Gleichung (3.4) berechnet werden.

Nach der Bestimmung der Flüssigkeitsdichten wird die Porosität bestimmt. Diese ergibt sich mit dem soeben ermittelten Schätzwert von $\hat{\rho}^{\text{liq}}$ zu

$$\hat{\phi} = \frac{\tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} + \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\hat{\rho}^{\text{liq}}}.$$

Die neue Druckschätzung ergibt sich aus Gleichung (3.8):

$$\hat{P} = \tilde{P} + \frac{\hat{\phi} - \tilde{\phi} - \frac{\tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\rho^{\text{salt}}}}{\tilde{\phi}\chi}. \quad (3.19)$$

Hiermit beginnt eine neue Iteration. Liegen die Veränderung der Variablen $\hat{\phi}$ und \hat{P} zwischen zwei aufeinanderfolgenden Iterationsläufen jedoch unterhalb 10^{-6} bzw. 10^{-2} Pa Pa, so wird die iterative Approximation der neuen Schätzwerte abgeschlossen. Muss hierfür öfter als 10-mal iteriert werden, so endet das EOS-Modul mit dem Signal IGOOD=1, wodurch eine Wiederholung des Zeitschrittes mit reduzierter Zeitschrittweite ausgelöst wird.

Die Annahme eines rein flüssigen Zustandes wird genau dann bestätigt, wenn das Kriterium

$$P_{\text{sat}} + P_{\text{mgc}} + \sum_{i=1}^N P_i < \hat{P}$$

erfüllt ist, das unter den getroffenen Annahmen

$$P_{\text{sat}} + \frac{1}{\hat{\phi}\hat{C}^{\text{liq}}} \left[\frac{\tilde{Y}_{\text{mgc}}^{\text{fl}}}{\mu_{\text{mgc}} h_{\text{mgc}}} + \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{Y}_i^{\text{fl}}}{\mu_i h_i} \right] < \hat{P}$$

lautet. Liegt in Wirklichkeit ein zweiphasiger Zustand vor, so wird die Porosität wie oben ausgeführt auf das Flüssigkeitsvolumen verkleinert. Hierdurch steigen die Partialdrücke der Gaskomponenten, so dass es zu einer Verletzung des Kriteriums für den rein flüssigen Zustand kommt. Bei einer sehr großen Löslichkeit (die durch große Werte der inversen Henry-Konstanten repräsentiert wird) könnte diese Partialdruckerhöhung allerdings sehr klein ausfallen. Bei Flüssigkeitssättigungen nahe 1 könnte das Kriterium dann aufgrund numerischer Ungenauigkeiten fälschlicherweise als erfüllt angesehen werden. Hierauf ist bei der Wahl der inversen Henry-Konstanten zu achten.

3.3.6.3 Annahme eines zweiphasigen Zustandes

Ausgehend von einer ersten Schätzung werden die Werte von $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$, $\hat{\rho}^{\text{liq}}$, \hat{C}^{liq} , \hat{S}_{liq} , \hat{P} und $\hat{\phi}$ iterativ bestimmt.

Für die Erstschätzung wird $\hat{\rho}^{\text{liq}} = 1200 \text{ kg/m}^3$ angesetzt. Zur Bestimmung der NaCl-Dichte wird angenommen, dass sich das Wasser ausschließlich in der Flüssigkeit aufhält. Anhand der auf diese Weise bestimmten NaCl-Dichte wird dann die Porositätsänderung abgeschätzt. Führt diese voraussichtlich zu einer Kompression des porösen Mediums, so wird der Druck unter Verwendung von Gleichung (3.6) angenähert. Andernfalls wird der Druck unter der Annahme einer Expansion oder Kompression der Gasphase entsprechend der allgemeinen Gasgleichung abgeschätzt. Grundsätzlich sind auch andere Methoden der Erstschätzung möglich, solange sie zu einer schnellen Konvergenz des Iterationsverfahrens führen.

Innerhalb einer Iteration werden als erstes die Massen- und Stoffmengenichte der Flüssigkeit $\hat{\rho}^{\text{liq}}$ und \hat{C}^{liq} mit Hilfe der Gleichungen (3.3) und (3.4) und anhand von \hat{P} , $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$, $\hat{\phi}$ und \hat{S}_{liq} berechnet. Im Anschluss folgt die Bestimmung der Komponentendichte des Wassers in der Flüssigkeit:

$$\hat{\rho}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \tilde{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} - \frac{\hat{\phi} \mu_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \hat{S}_{\text{liq}}) P_{\text{sat}}}{RT}$$

Mit dieser lässt sich durch

$$\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} = \hat{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} \frac{\rho_{\text{NaCl}}^{\text{eq}}(T)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}(T)}$$

und

$$\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = \begin{cases} \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} & \text{falls Salzlösung ausgeschaltet} \\ \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} & \text{falls } \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} \leq Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} \\ Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} + \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} & \text{falls } \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{eq}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} > Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}} \end{cases}$$

die NaCl-Komponentendichte bestimmen. Die Beziehung

$$\hat{\phi} = \tilde{\phi} + \frac{\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} - \tilde{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\rho^{\text{salt}}} + \chi \tilde{\phi} (\hat{P} - \tilde{P})$$

erlaubt eine Ermittlung der Porosität, und der neue Schätzwert für die Sättigung ergibt sich durch Umformung der Gleichung

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} = \left(\hat{\phi} \hat{S}_{\text{liq}} \hat{\varrho}^{\text{liq}} - \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} + \frac{\hat{\phi} \mu_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \hat{S}_{\text{liq}}) P_{\text{sat}}}{RT} \right)$$

zu

$$\hat{S}_{\text{liq}} = \frac{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} + \hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} - \frac{\hat{\phi} \mu_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{sat}}}{RT}}{\hat{\phi} \hat{\varrho}^{\text{liq}} - \frac{\hat{\phi} \mu_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{sat}}}{RT}}$$

Die Sättigung wird anschließend auf den Bereich [0; 1] begrenzt. Abschließend wird der Gesamtdruck anhand der Partialdrücke berechnet:

$$\hat{P} = P_{\text{sat}} + \frac{Y_{\text{mgc}}^{\text{fl}}}{\hat{\phi} \mu_{\text{mgc}} \left[\hat{S}_{\text{liq}} h_{\text{mgc}} \hat{C}^{\text{liq}} + \frac{1 - \hat{S}_{\text{liq}}}{RT} \right]} + \sum_{i=1}^N \frac{Y_i^{\text{fl}}}{\hat{\phi} \mu_i \left[\hat{S}_{\text{liq}} h_i \hat{C}^{\text{liq}} + \frac{1 - \hat{S}_{\text{liq}}}{RT} \right]}$$

Die iterative Bestimmung von $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$, $\hat{\varrho}^{\text{liq}}$, \hat{C}^{liq} , \hat{S}_{liq} , \hat{P} und $\hat{\phi}$ endet, sobald die ermittelten Werte \hat{S}_{liq} , \hat{P} und $\hat{\phi}$ und die Werte \check{S}_{liq} , \check{P} und $\check{\phi}$ der letzten Iteration die Bedingungen

$$|\hat{S}_{\text{liq}} - \check{S}_{\text{liq}}| < \max(\hat{S}_{\text{liq}}, \check{S}_{\text{liq}}) \cdot \varepsilon_1 \quad \vee \quad (\hat{S}_{\text{liq}} < \varepsilon_2 \quad \wedge \quad \check{S}_{\text{liq}} < \varepsilon_2)$$

$$|\hat{P} - \check{P}| < \max(\hat{P}, \check{P}) \cdot \varepsilon_1 \quad \vee \quad (\hat{P} < \varepsilon_2 \quad \wedge \quad \check{P} < \varepsilon_2)$$

$$|\hat{\phi} - \check{\phi}| < \max(\hat{\phi}, \check{\phi}) \cdot \varepsilon_1 \quad \vee \quad (\hat{\phi} < \varepsilon_2 \quad \wedge \quad \check{\phi} < \varepsilon_2)$$

erfüllen. In den bisherigen Testrechnungen wurde mit Werten von $\varepsilon_1 = \alpha \cdot 10^4$ und $\varepsilon_2 = 10^{-12}$ gearbeitet, wobei α die numerische Genauigkeit der Fließkommazahlen darstellt.

3.3.7 Aktualisierung der Primärvariablen

Nachdem die neuen Schätzwerte \hat{P} , $\hat{\phi}$, \hat{S}_{liq} und $\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}$ vorliegen, können die Primärvariablen aktualisiert werden (siehe Punkt 10 im Abschnitt 3.3.4). Beim rein gasförmigen Zustand mit den Primärvariablen

$$(\hat{P}, \hat{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}}, \hat{C}_{\text{NaCl}}^{\text{gas}}, \hat{C}_1^{\text{gas}}, \dots, \hat{C}_N^{\text{gas}}, \hat{T})$$

ergeben sich die fehlenden Primärvariablen aus

$$\hat{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} = \frac{\hat{Y}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \hat{C}_i^{\text{gas}} = \frac{\hat{Y}_i^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_i} \quad \text{und} \quad \hat{C}_{\text{NaCl}}^{\text{gas}} = \frac{\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_{\text{NaCl}}} = 0.$$

Beim zweiphasigen Zustand werden die Primärvariablen

$$(\hat{P}, \hat{S}_{\text{liq}}, \hat{C}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}, \hat{C}_1^{\text{liq}}, \dots, \hat{C}_N^{\text{liq}}, \hat{T} + 1000)$$

durch

$$\hat{C}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}} = \frac{\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_{\text{NaCl}}} \quad \text{und} \quad \hat{C}_i^{\text{liq}} = \frac{\hat{Y}_i^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_i \left[\hat{S}_{\text{liq}} + \frac{1 - \hat{S}_{\text{liq}}}{\hat{C}_i^{\text{liq}} R T h_i} \right]}$$

vervollständigt, beim rein flüssigen Zustand

$$(\hat{P}, \hat{C}_{\text{mgcl}}^{\text{liq}}, \hat{C}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}, \hat{C}_1^{\text{liq}}, \dots, \hat{C}_N^{\text{liq}}, \hat{T} + 2000).$$

durch

$$\hat{C}_{\text{mgcl}}^{\text{liq}} = \frac{\hat{Y}_{\text{mgcl}}^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_{\text{mgcl}}}, \quad \hat{C}_{\text{NaCl}}^{\text{liq}} = \frac{\hat{Y}_{\text{NaCl}}^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_{\text{NaCl}}} \quad \text{und} \quad \hat{C}_i^{\text{liq}} = \frac{\hat{Y}_i^{\text{fl}}}{\hat{\phi}\mu_i}.$$

3.3.8 Tests

Das Modul SALTREP führt verschiedene Tests durch, einerseits zur Prüfung der Übergabewerte, die es erhält, andererseits zur Prüfung der Richtigkeit der SALTREP-internen Berechnungen.

Prüfung der Übergabewerte

Da das EOS-Modul von der Routine `LINEQ` fehlerhafte Primärvariablen erhalten kann, prüft SALTREP die erhaltenen Primärvariablen auf Plausibilität und verwirft gegebenenfalls den Zeitschritt. Bei der Plausibilitätsprüfung werden kleine Überschreitungen der zulässigen Primärvariablen Grenzen toleriert (z. B. die Entstehung von Sättigungen größer als 1). Andernfalls wären Übergänge zwischen zweiphasigen und einphasigen Zuständen nicht möglich. Das liegt daran, dass Änderungen der Phasenzahl meist dadurch angestoßen werden, dass es zu kleinen Überschreitungen der Wertebereiche der Primärvariablen kommt, die das EOS-Modul als Wechsel der Phasenzusammensetzung identifizieren muss. Beispielsweise können Sättigungswerte über 1 oder unter 0 den Vorgang des Verschwindens oder Hinzukommens einer Phase beschreiben.

SALTREP wendet derzeit folgende Plausibilitätskriterien an, bei deren Nichterfüllung der Zeitschritt verworfen wird: $0 \leq P \leq 10^9$ Pa, daneben auch $-0.1 \leq S_{liq} \leq 1.1$ für zweiphasige Zustände, $-10 \leq C_{H_2O} \leq 10^9$ mol/m³ bei rein gasförmigen Zuständen und $-10 \leq D_{mgc} \leq 10^9$ mol/m³ bei rein flüssigen Zuständen.

Prüfung der SALTREP-internen Berechnungen

Zur Laufzeit der Subroutine `EOS` des SALTREP-Moduls werden verschiedene Tests durchgeführt, um die Korrektheit der Berechnungen zu überprüfen. Testmöglichkeiten ergeben sich insbesondere durch die Verfügbarkeit der Komponentendichten, bei denen die Erfüllung des Massenerhalts abgeprüft werden kann.

Der erste Laufzeittest, den SALTREP durchführt, beruht auf der Prüfung des Massenerhalts während der im Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Schritte 9 und 10, die zur Aktualisierung der Primärvariablen `XXD` führen. Die Komponentendichten zu Beginn von Schritt 9 liegen im Array `MPEV` vor. Diese müssen den Komponentenmassen entsprechen, die sich aus dem aktualisierten Array `XXD` ableiten lassen. Vom Massenerhalt

ausgenommen ist die Komponente NaCl, weil die Primärvariablen nur über die Komponentenmassen in den fluiden Phasen Auskunft geben.

Der zweite Laufzeittest vergleicht die aus den Primärvariablen abgeleiteten Sekundärvariablen mit den Sekundärvariablen für die inkrementierten Primärvariablen. Dies geschieht, in dem aus den Sekundärvariablen Komponentendichten ermittelt werden und der Massenerhalt abgeprüft wird. Ein Massenerhalt kann allerdings nur für solche Komponenten gefordert und abgeprüft werden, die von der Inkrementierung der jeweiligen Primärvariablen nicht berührt werden.⁶ Beispielsweise ist bei allen Komponenten, deren Massen von der Flüssigkeitsdichte abhängen, eine Massenänderung zu erwarten, sobald Druck oder Temperatur inkrementiert werden, da die Flüssigkeitsdichte von diesen Primärvariablen abhängt. Hier darf also kein Massenerhalt gefordert und abgeprüft werden.

Tab. 3.3 zeigt für ein isothermes System mit einer einzigen Nebengaskomponente, welche Komponentenmassen erhalten werden müssen und welche nicht. Das System besitzt 4 Komponenten ($N_K = 4$) und, da kein Wärmetransport betrachtet wird, 4 lösende Gleichungen ($N_{EQ} = N_K = 4$). Das EOS-Modul also berechnet $N_{EQ} + 1$ Sekundärvariablensätze und benutzt dazu die Laufvariable M . Bei $M=1$ werden die Sekundärvariablen für die nicht-inkrementierten Primärvariablen berechnet, bei $M = 2$ für die inkrementierte Primärvariable 1 (Gasdruck), bei $M = 3$ für die inkrementierte Primärvariable 2 und so fort. Bei den Prüfungen werden die bei $M>1$ ermittelten Komponentendichten mit den bei $M = 1$ ermittelten Komponentendichten verglichen. Daher fehlt in Tab. 3.3 eine Angabe für $M = 1$.

Neben den bisher geschilderten Laufzeittests wurde bei der Entwicklung des EOS-Moduls vor allem auch der Einfluss einer Primärvariableninkrementierungen auf die Komponentendichten und die Sekundärvariablen im Detail untersucht und auf Plausibi-

⁶ Wird in einem gegebenen Primärvariablensatz eine einzelne Primärvariable inkrementiert, so beschreibt dies – da es sich um Zustandsvariablen handelt – einen neuen Zustand, der auch andere Komponentenmassen besitzen kann. Insofern kann bei einer Primärvariableninkrementierung nicht per se ein Massenerhalt gefordert werden. Die Inkrementierung der Primärvariablen beschreibt keinen physikalischen Vorgang mit Massenerhalt, sondern dient allein dazu, die partiellen Ableitungen der Komponentenmassen nach den Primärvariablen für die Erstellung des linearen Gleichungssystems zu ermitteln.

lität geprüft. Zur Ausgabe dieser Daten kann die Subroutine `PRINTPAR` verwendet werden.

Tab. 3.3 Massenerhalt-Forderungen

Die Massenerhalt-Forderungen (dunkle Markierung) werden durch Vergleich der vom EOS-Modul aktualisierten, nicht-inkrementierten Primärvariablen mit den aktualisierten, inkrementierten Primärvariablen geprüft.

		Wassererhalt gefordert	Erhalt gelöstes NaCl gefordert	Erhalt der Hauptgas-komponente gefordert	Erhalt der Nebengas-komponente gefordert
nur Gas	M=2: P inkrementiert				
	M=3: $C_{H_2O}^{gas}$ inkrementiert				
	M=4: C_{NaCl}^{gas} inkrementiert		= 0		
	M=5: C_1 inkrementiert				
zweiphasig	M=2: P inkrementiert				
	M=3: S_{liq} inkrementiert				
	M=4: C_{NaCl}^n inkrementiert				
	M=5: C_1^{liq} inkrementiert				
nur Flüssigk.	M=2: P inkrementiert				
	M=3: C_{mgc}^{liq} inkrementiert				
	M=4: C_{NaCl}^{liq} inkrementiert				
	M=5: C_1^{liq} inkrementiert				

3.4 Datenausgabe

Die Ausgabe der Zustände und Flüsse ist im Allgemeinen Aufgabe des EOS-Moduls, da es die Phasen und Komponenten des Systems festlegt. Tab. 3.4 gibt Auskunft über die elementbezogenen Größen, die über den Ausgabekanal `STDOUT` und in die Datei `FOFT` ausgegeben werden. In Tab. 3.5 sind die auf Elementverbindungen bezogenen Größen aufgeführt, die über `STDOUT` und in die Datei `COFT` ausgegeben werden.

Tab. 3.4 Elementbezogene Größen, die über STDOUT und FOFT ausgegeben werden

Die Nummern der ersten Spalte beziehen sich auf die Reihenfolge der Ausgabegrößen für das jeweilige Gitterelement.

Nr.	Parameter	Bedeutung	Einheit
1	P_{gas}	Gasdruck	[Pa]
2	T	Temperatur	[°C]
3	S_{liq}	Flüssigkeitssättigung	[1]
4	ϕ	Porosität	[1]
5	$\Delta\phi$	Porositätsänderung wahre Porosität (entspricht ohne Kompaktion der TOUGH2-Porosität)	[1]
6	$ P_{\text{cap}} $	Betrag des Kapillardrucks	[Pa]
7	$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$	Gesamtmasse des Wassers in allen Phasen	[kg]
8	$m_{\text{NaCl}}^{\text{liq}}$	NaCl-Masse in der Flüssigkeit	[kg]
9	$m_{\text{mgc}}^{\text{fl}}$	Gesamtmasse der Hauptgaskomponente in allen Phasen	[kg]
10	m_i^{fl}	Gesamtmasse der Nebengaskomponente in allen Phasen	[kg]
<i>wiederhole für alle NSG Nebengaskomponenten</i>			
10+ NSG	$m_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$	NaCl-Masse in der Festphase	[kg]

Tab. 3.5 Verbindungsbezogene Größen, die über STDOUT und COFT ausgegeben werden

Flüsse sind positiv, wenn der Fluss vom 2. zum 1. Element stattfindet.

Nr.	Parameter	Bedeutung	Einheit
1	Q_{gas}	Massenstrom der Gasphase	[kg/s]
2	Q_{liq}	Massenstrom der Flüssigphase	[kg/s]
3	Q_{heat}	Wärmestrom	[W]

4 Zusammenfassung

Der Code TOUGH2 ist ein vom *Lawrence Berkeley National Laboratory* entwickelter Code zur Simulation mehrphasiger Strömungsvorgänge in porösen und klüftigen Medien. TOUGH2 wird mit verschiedenen sogenannten EOS-Modulen betrieben, welche die verfügbaren Phasen und Phasenkomponenten sowie deren thermodynamisches Verhalten festlegen.

Zur Simulation von Prozessen in salinaren Endlagern wurde auf der Grundlage des Codes TOUGH2-GRS – einer von der GRS erstellten Erweiterung des Codes TOUGH2 /NAV 13a/ – im Forschungsvorhaben 3610 R 03230 das Modul SALTREP entwickelt. Das Modul SALTREP simuliert die Lösung- und Ausfällung von NaCl einschließlich der damit verbundenen Porositäts- und Zustandsänderungen als isothermen Prozess. Darüber hinaus kann in SALTREP eine Hauptgaskomponente und beliebig viele weitere Nebengaskomponenten bzw. Tracer eingeführt werden.

Das Modul SALTREP überwindet verschiedene Einschränkungen der Standardmodule EOS7 und EOS7R, die für die Modellierung salinärer Grundwassersysteme konzipiert wurden:

- In SALTREP werden Laugen als Gemische von Wasser und NaCl definiert und nicht, wie in den EOS-Modulen EOS7 und EOS7R, durch eine Laugenkomponente. Hierdurch ist das physikalisch vorhandene Wasser auch als Phasenkomponente vorhanden und kann dem System vollständig entzogen werden. Dies z. B. für die Simulation des vollständigen Wasserentzugs durch Metallkorrosion erforderlich.
- NaCl kann gelöst und gefällt werden. Gleichzeitig wird der Einfluss dieser Prozesse auf die Porosität und die thermodynamischen Zustände erfasst.
- Es können Systeme mit mehreren Gaskomponenten (z. B. Wasserdampf, Luft, Kohlendioxid und Wasserstoff) definiert werden. Diese können auch wie Tracer behandelt werden.

Das Modul SALTREP ist für diese Zwecke einsatzfähig, aber noch nicht qualitätsgesichert.

Die geplante Weiterentwicklung des Moduls umfasst insbesondere folgende Aspekte:

- die Implementierung des radioaktiven Zerfalls von Nebengaskomponenten,
- die Hinzunahme weiterer Laugen, die z. B. im Kontakt mit Carnallit entstehen können, sowie
- die Verbesserungen der Geschwindigkeit.

Eine Qualitätssicherung des Codes ist vorgesehen.

Literaturverzeichnis

- /CHOU 87/ Chou, I.-M.: Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O. III: Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and redetermination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H₂O to 1000°C and 1500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, No. 7, S. 1965-1975, 1987.
- /KOC 12/ Kock, I., Eickemeier, R., Frieling, G., Heusermann, S., Knauth, M., Minkley, W., Navarro, M., Nipp, H.-K., Vogel, P.: Integritätsanalyse der geologischen Barriere. Bericht zum Arbeitspaket 9.1, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-286, ISBN: 978-3-939355-62-5, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Köln, 2012.
- /LAN 69/ Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II. Band, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 5. Teil, Transportphänomene, Kinetik, homogene Gasgleichgewichte. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1969.
- /LAR 13/ Larue, J., Baltés, B., Fischer, H., Frieling, G., Kock, I., Navarro, M., Seher, H.: Radiologische Konsequenzenanalyse. Bericht zum Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-289, ISBN 978-3-939355-65-6, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Köln, 2013.
- /NAV 13a/ Navarro, M.: Handbuch zum Code TOUGH2-GRS.00a, Erweiterungen des Codes TOUGH2 zur Simulation von Strömungs- und Transportprozessen in Endlagern. GRS-310, ISBN 978-3-939355-89-2, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Cologne, 2013a.
- /NAV 13b/ Navarro, M., Beuth, T., Bracke, G., Fischer, H., Hotzel, S., Kock, I., Seher, H.: Forschung und Entwicklung zum Nachweis der Langzeitsicherheit von tiefen geologischen Endlagern, Abschlussbericht zum Vorhaben 3609R03210. GRS-A-3705, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Köln, 2013b.

- /POT 77/ Potter, R. W., Babcock, R. S., Brown, D. L.: A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures. J. Research U. S. Geol. Surv., Vol. 5, No. 3, S. 389-395, 1977.
- /PRU 99/ Pruess, K., Oldenburg, C., Moridis, G.: TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. LBNL-43134, Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California, USA, 1999.
- /THU 84/ Thurmond, V. L., Potter, R. W., Clynne, M. A.: The densities of saturated solutions of NaCl and KCl from 10 degrees to 105 degrees C. 84-253, 10 p. Seiten, U.S. Geological Survey, 1984.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Struktur des Programms TOUGH2 (aus /PRU 99/)	7
Abb. 2.2	Vom EOS-Modul berechnete Größen für ein Gitterelement	8
Abb. 3.1	Ablauf der Subroutine EOS im Modul SALTREP	36

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Phasen und Komponenten im Modul SALTREP	13
Tab. 3.2	Eingabeparameter des Datenblocks VOLAT.....	15
Tab. 3.3	Massenerhalt-Forderungen.....	50
Tab. 3.4	Elementbezogene Größen, die über STDOUT und FOFT ausgegeben werden.....	51
Tab. 3.5	Verbindungsbezogene Größen, die über STDOUT und COFT ausgegeben werden	51

Symbolerläuterungen

Indizes

Die verwendeten Größensymbole verwenden folgende Indizes:

- β : Index für die Phase oder eine Phasenkombination. Mit den Indexwerten „gas“, „liq“ und „sol“ werden die Phasen „Gasphase“, „Flüssigkeit“ und „Festphase“ bezeichnet. „fl“ kennzeichnet eine Summierung über die fluiden Phase, „all“ eine Summierung über alle Phasen. Darüber hinaus verweisen folgende Indexwerte auf definierte Phasenzusammensetzungen:
 - „eq“: flüssige Phase, die eine gesättigte NaCl-Lösung ist
 - „water“: flüssige Phase, die nur aus reinem Wasser besteht
 - „salt“: feste Phase, die aus Steinsalz besteht
- κ : Index für die Phasenkomponente. Der Index nimmt die Werte „H2O“ und „NaCl“ für Wasser und NaCl an, sowie „mgc“ für die Hauptgaskomponente („primary gas component“) und ganzzahlige Werte $i = 1 \dots N$ für die Nebengaskomponenten.

Akzente

Die Größensymbole werden teilweise mit den Akzenten $\acute{}$, $\tilde{}$ und $\hat{}$ versehen, um die Werte in verschiedenen Stadien des Programmablaufs zu kennzeichnen. Der zent $\acute{}$ bezeichnet den Schätzwert des letzten erfolgreichen Zeitschrittes, der zent $\tilde{}$ den Schätzwert, der in der aktuellen Newton-Raphson-Iteration durch die Subroutinen MULTI und LINEQ bestimmt wurde. Der Akzent $\hat{}$ markiert die Neuschätzung, die das EOS-Modul daraufhin vornimmt. Mit dieser Neuschätzung beginnt die nächste Newton-Raphson-Iteration.

Massen- und Stoffmengendichten

Es werden verschiedene Massen- und Stoffmengendichten eingeführt, bei denen zu beachten ist, dass sie sich auf unterschiedliche Volumina beziehen können, nämlich auf das Phasenvolumen, das Porenvolumen oder das Volumen des Gitterelementes:

- Für das Verhältnis einer Masse zum Volumen der sie enthaltenden Phase wird das Symbol ρ verwendet. Handelt es sich dabei um die Phasenmasse, so wird die Größe eine „(Massen-)Dichte“ genannt, handelt es sich dagegen um eine einzelne Phasenkomponente, so heißt sie „Massenkonzentration“.
- Für das Verhältnis einer Stoffmenge zum Volumen der sie enthaltenden Phase wird das Symbol C verwendet und entsprechend die Begriffe „Stoffmengendichte“ und „Stoffmengenkonzentration“ verwendet. Teilweise beziehen sich die Stoffmengenkonzentrationen nicht auf eine einzige Phase, sondern auf die Gesamtheit der fluiden Phasen („Gasphase“ und „Flüssigkeit“), deren Gesamtvolumen dem Porenvolumen entspricht. Dies wird durch den Phasenindex „fl“ kenntlich gemacht.
- Das Verhältnis einer Komponentenmasse zum Volumen eines Gitterelementes wird nachfolgend „Komponentendichte“ genannt und mit dem Größensymbol Y gekennzeichnet. Komponentendichten sind wesentliche Rechengrößen, da sie ohne Kenntnis der Elementvolumina aus den Primär- und Sekundärvariablen abgeleitet werden können.
- Die Variable λ bezeichnet das Verhältnis der Festphasenmasse zum Porenvolumen. Auch wenn dies formal eine Dichte darstellt, handelt es sich um keine physikalisch bedeutsame Größe, da sich die Festphase nicht im Porenraum aufhält. Die Variable λ wird lediglich eingeführt, damit TOUGH2 für alle Phasen die gleichen Berechnungsvorschriften verwenden kann.

Größensymbole

In der nachfolgenden Auflistung der Größensymbole sind in Klammern ihre Dimensionen gemäß dem „International System of Units“ (SI) aufgeführt. Die mit Komponenten- und Phasenindizes versehenen Variablen werden im Bericht teilweise nicht für alle Komponenten und Phasen (bzw. Phasenkombinationen) definiert.

C_{κ}^{β}	Stoffmengenkonzentration der Komponente κ in der Phase β ($N \cdot L^{-3}$)
C^{β}	Stoffmengendichte der Phase β ($N \cdot L^{-3}$)
χ	Kompressibilität ($L^1 \cdot M^{-1} \cdot T^2$)

g_i	g_1, g_2 und g_3 sind Hilfsfunktionen zur Ermittlung der Viskosität eines H ₂ -H ₂ O-Gemisches (1)
h_κ	die inverse Henry-Konstante der nicht-kondensierbaren Gaskomponente κ (L ¹ ·M ⁻¹ ·T ²)
λ	NaCl-Masse in der Festphase geteilt durch Porenvolumen (M·L ⁻³)
m_κ^β	Masse der Komponente κ in der Phase β (M)
m_κ	Summe der Massen der Komponente κ in allen Phasen (M)
m_{ncg}	Gesamtmasse der nicht-kondensierbaren Gaskomponenten in der Gasphase (M)
Δm_{NaCl}^{liq}	Durch Lösung oder Fällung bedingte Änderung der gelösten NaCl-Masse (M)
μ_κ	Molare Masse der Komponente κ (M·N ⁻¹)
n_κ^β	Stoffmenge der Komponente κ in der Phase β (N)
n^β	Gesamtstoffmenge der Phase β (N)
N_c	Anzahl der durch das EOS-Modul definierten Komponenten (1)
N	Anzahl Nebengaskomponenten (1)
η	Dynamische Viskosität (M·L ⁻¹ ·T ⁻¹)
P	Gasdruck (L ⁻¹ ·M·T ⁻²)
P_{sat}	Sättigungsdampfdruck (L ⁻¹ ·M·T ⁻²)
P_κ	Partialdruck der Komponente κ (L ⁻¹ ·M·T ⁻²)
ϕ	Porosität (1)
$\Delta\phi$	Porositätsänderung (1)
$(\Delta\phi)_{NaCl}$	Durch Lösung oder Fällung bedingter Anteil der Porositätsänderung (1)
$(\Delta\phi)_P$	Durch die Porendruckänderung bedingter Anteil der Porositätsänderung (1)
R	Universelle Gaskonstante (L ² ·M·T ⁻² ·N ⁻¹ ·Θ ⁻¹)
ρ^β	Dichte der Phase β (M·L ⁻³)
ρ_κ^β	Massenkonzentration der Komponente κ in der Phase β (M·L ⁻³)

S_β	Sättigung der Phase β , d. h. Anteil des Porenraums, den die Phase einnimmt (1)
Σ	Schalterwert (1)
T	Temperatur in K (θ)
ϑ	Temperatur in Grad Celsius (θ)
V	Gitterelementvolumen (L^3)
X_κ^β	Massenanteil der Komponente κ in der Phase β (1)
x_{H_2}	H ₂ -Massenanteil in einem H ₂ -H ₂ O-Gemisch (1)
x_{H_2O}	H ₂ O-Massenanteil in einem H ₂ -H ₂ O-Gemisch (1)
Y_κ^β	Masse der Komponente κ in der Phase β pro Gitterelementvolumen („Komponentendichte“) ($M \cdot L^{-3}$)

TOUGH2-Variablen

DX	Primärvariablenänderung im Zeitschritt
DELX	Array kleiner Primärvariableninkremente
DPHIEOS	Array für die durch SALTREP verursachten Porositätserhöhungen der Elemente
IGOOD	Zeigt Fehler an, wenn > 0
IHLV	Flag zur Reduzierung der Zeitschrittweite
KC	Aktuelle Zeitschrittnummer
M	Laufvariable für Primärvariableninkrementierung
MEQ	Maximale Anzahl an Gleichungen
MNK	Maximale Anzahl an Komponenten
MPEV	das Elementvolumen bezogenen Dichten der Komponenten Y_κ^β im Porenraum
N	Elementindex
NEQ	Anzahl Gleichungen
NEQ1	NEQ+1

NK	Anzahl Komponenten
NSEC	Anzahl Sekundärvariablen pro Element
P	Druck zum letzten Zeitschritt in Pascal
PAR	Sekundärvariablen-Array
PHI	Porositäts-Array
T	Temperatur zum letzten Zeitschritt in ° Celsius
X	Primärvariablen-Array
XKD3	Schalter für die Aktivierung des Lösungs-Fällungs-Prozesses
XKD4	Anfangswert für $Y_{\text{NaCl}}^{\text{sol}}$
XX	SALTREP-interne Primärvariablenspeicher. Grundlage für die Ableitung der in XXD gespeicherten, inkrementierten Primärvariablen
XXD	SALTREP-interne Primärvariablenspeicher für die inkrementierten Primärvariablen

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum

85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de