

University of Groningen

Highly precise atmospheric oxygen measurements as a tool to detect leaks of carbon dioxide from Carbon Capture and Storage sites

van Leeuwen, Charlotte

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2015

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van Leeuwen, C. (2015). *Highly precise atmospheric oxygen measurements as a tool to detect leaks of carbon dioxide from Carbon Capture and Storage sites*. [Groningen]: University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

In onze huidige samenleving spelen fossiele brandstoffen nog altijd een belangrijke rol en in de strijd tegen klimaatverandering is ondergrondse opslag van koolstofdioxide (CO₂) daarom een belangrijke techniek. In deze techniek, waarvoor de Engelse afkorting CCS (Carbon Capture and Storage) wordt gebruikt, wordt CO₂ niet uitgestoten in de atmosfeer, maar in plaats daarvan opgevangen bij de bron (bijvoorbeeld een elektriciteitscentrale) en ondergronds opgeslagen in een geologische formatie. Hoewel deze ondergrondse opslag van CO₂ beschouwd wordt als erg veilig, is lekkage van het opgeslagen gas terug naar de atmosfeer een belangrijke zorg. Dit is niet eens zozeer wegens gevaar voor de volksgezondheid, maar vooral ook vanwege de effectiviteit van de techniek tegen klimaatverandering. Hoe minder lekkage van CO₂ in het gehele proces van afvang tot opslag, hoe nuttiger het is.

Het detecteren en kwantificeren van lekken van CO₂ in de atmosfeer is ingewikkeld, omdat het ontsnapte gas snel mengt met de omgeving en de CO₂-concentratie in de atmosfeer van nature al sterk varieert. Bronnen van CO₂ (zowel afkomstig uit de biosfeer als van het verbranden van fossiele brandstoffen) en putten van CO₂ (fotosynthese) in combinatie met atmosferische menging en ontmenging beïnvloeden allemaal de lokale CO₂-concentratie. Dagelijkse schommelingen van onder de 400 ppm (dag) tot boven de 450 ppm (nacht) zijn heel normaal. In dit proefschrift worden twee technieken gepresenteerd die ondanks de snelle menging en hoge natuurlijke schommelingen lekken van CO₂ in de atmosfeer kunnen opsporen.

In de eerste techniek worden meerdere CO₂-sensoren vlakbij elkaar geplaatst. Ook al varieert de CO₂-concentratie veel in de tijd, hij varieert niet veel in de ruimte (althans niet op kleine schaal). Sensoren die samen in een klein gebied zijn geplaatst meten in principe allemaal dezelfde achtergrondconcentratie, tenzij er zich in het gebied een bron van CO₂ bevindt. In dat geval meten sommige sensoren nog steeds de achtergrondconcentratie, terwijl één of meerdere andere een verhoging laten zien, afhankelijk van de windrichting. Dit principe is gedemonstreerd tijdens een meetcampagne in Ten Post (Groningen, Nederland), waar vijf relatief simpele CO₂-sensoren (Vaisala Carbocap GMP343) werden geplaatst in een raster van 70 x 70 meter, waarbij het monitoren van een CO₂-pijpleiding werd geïmiteerd (hoofdstuk 2). De sensoren bleken robuust genoeg om meer dan een jaar lang de weersinvloeden te weerstaan. Wel moest rekening gehouden worden met het feit dat de sensoren allemaal anders reageerden op veranderingen in de omgevingstemperatuur. Twee verschillende correctiemethoden zijn ontwikkeld om de invloed van temperatuur op de CO₂-metingen weg te nemen: een correctie bepaald in het laboratorium en een correctie bepaald met behulp van data uit het veld. Beide methoden zijn geschikt maar hebben hun eigen nadelen. Een laboratoriumcorrectie is arbeidsintensief en daarom duur, terwijl een correctie gebaseerd op data uit het veld niet goed bepaald kan worden bij onvoldoende variabiliteit van de weersomstandigheden. Daarnaast wordt bij deze laatste methode het risico gelopen dat er een echt lek wordt weggecorrigeerd. Het principe van lekdetectie met deze opzet werd gedemonstreerd in een experiment waarbij CO₂ werd vrijgelaten met 10 g s⁻¹ gedurende ongeveer 16 uur in het midden van het raster met sensoren. Een lek > 3 g s⁻¹ bleek makkelijk gedetecteerd te kunnen worden in een raster van 70 x 70 meter.

De tweede techniek die gedemonstreerd wordt in dit proefschrift om een lek van CO₂ van een CCS locatie te detecteren is veel geavanceerder. Deze techniek combineert zeer precieze metingen van de CO₂-concentratie met zeer precieze metingen van de zuurstof (O₂)-concentratie in de atmosfeer. Bronnen en putten van CO₂ en O₂ zijn gekoppeld in bijna alle (land)processen op aarde. Bij fotosynthese wordt tegelijkertijd CO₂ opgenomen en O₂ vrijgelaten. Bij het verbranden van fossiele brandstoffen en rottingsprocessen in de biosfeer is dit omgekeerd. De ratio tussen O₂ en CO₂ hangt af van het proces en is ongeveer -1.1 voor processen in de biosfeer en gemiddeld ongeveer -1.4 voor het verbranden van fossiele brandstoffen. De concentratie van CO₂ en O₂ laten een grofweg gespiegeld patroon zien in de tijd, en wanneer je ze tegen elkaar uitzet in een grafiek laten ze een lineair verband zien met een helling van ongeveer -1.1 of iets lager, afhankelijk van het aandeel van de verbranding van fossiele brandstoffen in de gemeten lucht. Een CO₂ lek van een CCS locatie heeft geen tegenhanger in de O₂ concentratie. Dit leidt tot een "helling" gelijk aan nul in een O₂ – CO₂ grafiek. Het principe van lekdetectie met deze techniek werd gedemonstreerd met verschillende experimenten, waarbij CO₂ werd vrijgelaten op een kleine afstand van de luchtinlaat van een nieuw, transportabel, O₂ – CO₂ meetsysteem (hoofdstuk 4). Om een O₂ – CO₂ dataset te kunnen analyseren op zoek naar lekken van CO₂ zijn twee (elkaar aanvullende) strategieën ontwikkeld. In de eerste strategie wordt de relatie tussen O₂ en CO₂ van verschillende tijdsintervallen vergeleken met de algemene relatie tussen O₂ en CO₂. Dit gebeurt door te kijken of een tijdsinterval afwijkt van wat als normaal wordt beschouwd (een helling van ongeveer -1.1). In de tweede strategie wordt de helling tussen O₂ en CO₂ bepaald voor een bepaald tijdsinterval en vervolgens worden de hellingen uitgezet in de tijd. Als de helling hoger is dan een bepaalde gedefinieerde limiet dan wordt het tijdsinterval aangemerkt als verdacht (wat betekent dat er wellicht een lek is gedetecteerd).

Het moeilijkste van de techniek om CO₂ lekken op te sporen met gecombineerde O₂ en CO₂ metingen is het meten van de atmosferische O₂-concentratie. In tegenstelling tot het meten van CO₂, wat steeds eenvoudiger is geworden in de laatste decennia, is het meten van O₂ nog altijd een uitdagende taak, die slechts door een dozijn laboratoria in de wereld wordt gedaan. De reden hiervoor is de hoge achtergrondconcentratie van O₂ in de atmosfeer (21% ofwel 210000 ppm, vergeleken met 400 ppm voor CO₂) wat het moeilijk maakt om de relatief kleine veranderingen te meten. Het Centrum voor IsotopenOnderzoek (CIO) van de Rijksuniversiteit Groningen (Nederland) is één van de laboratoria die in staat is deze zeer precieze metingen te doen. Het CIO meet al meer dan vijftien jaar flessen gevuld met lucht van de atmosferisch meetstations Lutjewad (Nederland) en Mace Head (Ierland) voor de O₂ concentratie. De flessen worden gemeten op een Micromass Optima Dual Inlet Isootop Ratio Massa Spectrometer (DI-IRMS) in een klimaatgecontroleerde ruimte in het laboratorium in Groningen. Eerder heeft het CIO ook flessen gemeten afkomstig van andere locaties (het Noordzee gasplatform F3 (Nederland), Fyodorovskoye (Rusland) en Jungfrauoch (Zwitserland)). Zeer recent worden ook flessen gevuld in het Halley meetstation op Antarctica. Naast het nemen van flesmonsters voor O₂-metingen worden ook continue metingen gedaan van de atmosferische O₂-concentratie op F3 sinds 2008 en in Lutjewad sinds 2011. Al deze metingen kunnen waardevolle informatie geven over de wereldwijde koolstofcyclus en specifiek over de opname van CO₂ door de oceanen, waarbij - net als bij CCS processen - O₂ en CO₂ niet gekoppeld zijn.

Dit proefschrift geeft een update van de datasets van de flessen gevuld in Lutjewad en Mace Head en geeft ook de eerste continue metingen van O_2 en CO_2 in Lutjewad (hoofdstuk 5). Door alleen flessen te gebruiken die gevuld zijn tijdens ‘achtergrondcondities’ kan een trend en seizoenscyclus worden gefit aan de datasets. Dankzij de afgelegen locatie in combinatie met een windrichting die overwegend van de oceaan komt is de dataset van Mace Head zeer robuust. Helaas heeft de Mace Head dataset een groot gat rond 2009 (veroorzaakt door verontreiniging in de flessen) wat het moeilijk maakt om de trend goed te fitten. Voor Lutjewad geldt dat meer flessen lokaal beïnvloed waren en dus verwijderd moesten worden uit de dataset voor de trend en seizoenscyclus gefit konden worden. Er werd hier ook meer variatie gevonden in de trend en seizoenen door de tijd heen. Het nieuwe continue $O_2 - CO_2$ meetsysteem dat sinds 2011 in Lutjewad meet heeft te maken met veel gaten in de dataset, wat problemen geeft bij het fitten van de trend en de seizoenscyclus. Het fitten van de trend en de seizoenscyclus is een gevoelige taak, net als het meten van O_2 op zich.

Voor het opsporen van lekken van een CCS-locatie is een nieuw, makkelijk te vervoeren apparaat ontwikkeld dat continu CO_2 en O_2 kan meten (hoofdstuk 3). Het ontwerp van het nieuwe apparaat is gebaseerd op de originele continue $O_2 - CO_2$ meetsystemen van het CIO (in Lutjewad en op F3), maar is vervoerbaar gemaakt door drie belangrijke dingen te veranderen: het verpakken van de belangrijke meetapparatuur, de instrumenten voor gasbehandeling en de bijbehorende elektronica (1), het verpakken van de hoge druk gascilinders die nodig zijn voor de heel nauwkeurige O_2 metingen (2) en het drogen van de lucht (3) – iets dat ook noodzakelijk is bij atmosferische O_2 metingen. Naast deze drie belangrijke punten die ervoor zorgen dat het apparaat makkelijk te vervoeren is, zijn nog enkele dingen van de oude systemen verbeterd, waaronder de CO_2 sensor, de kleppen en de schakeltijd. Het mobiele systeem bestaat uit drie kisten (één voor de apparatuur, één voor de gascilinders en één voor het drogen van de inkomende lucht) en een zes meter hoge mast met de luchtinlaat. De drie kisten worden binnen geplaatst en de mast met de luchtinlaat wordt buiten geplaatst. Alle drie de continue systemen van het CIO gebruiken de brandstofceltechniek (met het commercieel beschikbare apparaat Oxzilla II van Sable Systems) om de O_2 -concentratie te meten. Anders dan bij de twee vaste systemen van het CIO maakt het nieuwe, mobiele systeem gebruik van een hoog-kwaliteit CO_2 sensor (Uras26 NDIR van ABB) welke zeer precieze CO_2 -metingen ($\pm 0.01 - 0.02$ ppm) kan doen.

De kwaliteit van de atmosferische O_2 metingen van het CIO (uitgebreid beschreven in de bijlage van dit proefschrift) is voldoende, echter niet zo goed als dat van enkele andere laboratoria. Voor de metingen met de DI-IRMS hangt de precisie af van het type meting. De precisie van een enkele meting van een hoge druk gascilinder is 10 – 14 per meg, terwijl de precisie van een enkele meting van een fles ongeveer 6 per meg is: een factor twee beter. Dit verschil wordt veroorzaakt door de noodzaak van het gebruik van reduceerventielen op de gascilinders om met de hoge druk om te kunnen gaan. De problemen met het meten van hoge druk gascilinders zorgen ook voor problemen met het vastleggen van de metingen op de internationale schaal, aangezien het internationaal handhaven van deze schaal gebaseerd is op gascilinder metingen. Momenteel wordt gewerkt aan een verbetering van deze metingen. Voor de twee continue meetsystemen is de precisie van de O_2 metingen gelijk aan 11 – 15 per meg voor (target) gas cilinder metingen. Vergelijkbare waarden werden gevonden voor de buitenluchtmetingen van het nieuwe

mobiele systeem. Voor het vaste systeem in Lutjewad werd een significant betere precisie gevonden voor buitenluchtmetingen (rond de 3 per meg), wat aangeeft dat ook hier problemen lijken te zijn met het meten van hoge druk gascilinders.

De precisie van zowel de CO₂- als O₂-metingen van het transportabele systeem is erg belangrijk: dit bepaalt de detectielimiet voor het opsporen van lekken van CO₂. Hoe kleiner de spreiding van de metingen rondom het lineaire verband tussen O₂ en CO₂ in natuurlijke omstandigheden, hoe kleiner de lekken zijn die gedetecteerd kunnen worden. De detectielimiet van het nieuwe mobiele systeem wordt geschat op 6 ppm CO₂. Als een mobiel ontwerp niet nodig is zou de precisie dusdanig kunnen worden verbeterd dat de lekdetectielimiet naar 3 ppm gebracht zou kunnen worden. Dit komt neer op het detecteren van een lek van 1000 ton CO₂ per jaar (32 g s⁻¹) op een afstand tot vijfhonderd meter, mits de weersomstandigheden (windrichting en stabiliteit van de atmosfeer) gunstig zijn. De natuurlijke variatie in de O₂ – CO₂ uitwisselingsratio beperkt een verdere verbetering van de detectielimiet.

Voor een echt CCS-bewakingssysteem zou een combinatie van de twee gepresenteerde technieken waarschijnlijk ideaal zijn. Verschillende combinaties zijn hierbij mogelijk. Voor CO₂-metingen zouden simpele en goedkope instrumenten zoals gepresenteerd in dit proefschrift gebruikt kunnen worden. Een andere optie is om minder CO₂ metingen te doen maar dan met kwalitatief betere sensoren of de CO₂-concentratie over een groot gebied te meten met de lange afstand open pad laserspectroscopie techniek. Atmosferische O₂-metingen zouden gedaan kunnen worden in slechts een deel van de meetlocaties in het te monitoren gebied, maar men kan ook een mobiel instrument zoals gepresenteerd in dit proefschrift inzetten op verdachte locaties. Er is niet één juiste atmosferische bewakingstechniek te geven: de strategie hangt af van het gebied dat bewaakt moet worden. Het gebruiken van atmosferische O₂-metingen voor het bewaken van een CCS opslaglocatie heeft wel altijd het voordeel dat het onderscheid kan maken tussen willekeurige (fossiele) bronnen van CO₂ en een echt lek.

De belangrijkste conclusie is wellicht dat dit proefschrift aantoont dat de technieken voor het opsporen van CO₂-lekken in de atmosfeer bestaan, en dat deze technieken vrij eenvoudig in te zetten zijn, mocht er een beslissing vallen om CO₂ ondergronds op te slaan onder land.