

TNO-report TR 2019/0087| Eindrapport

**Circular Economy &
Environment**

Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
P.O. Box 80015
3508 TA Utrecht
The Netherlands

www.tno.nl

T +31 88 866 22 78
infodesk@tno.nl

Return Address: P.O. Box 80015, 3508TA Utrecht, The Netherlands

NAM

T.a.v. de heer Th. van Schaftinghen
Schepersmaat 2
9405 TA Assen

Emissiemeting van NAM putlocatie Monster-2A

Date	9 juli 2019
Pages	17
Appendices	0
Order number	060.36517
File number	
Issued by	Environmental Modelling, Sensing and Analysis



Author
Arjan Hensen



Reviewer
Ilona Velzeboer

All rights reserved.

No part of this publication may be re-produced and/or published by print, photoprint, microfilm or any other means without the previous written consent of TNO.

In case this report was drafted on instructions, the rights and obligations of contracting parties are subject to either the Standard Conditions for Research Instructions given to TNO, or the relevant agreement concluded between the contracting parties.

Submitting the report for inspection to parties who have a direct interest is permitted.

© 2019 TNO

1 Introductie

Er is een verzoek bij TNO in Petten binnengekomen om de emissie van methaan rond een gasput Monster-2A te bepalen.

Op de put MON-2A is op de 20" casing een riser gelast waarop een adaptor is geplaatst. De emissie-bron lag in augustus 2018 volgens NAM tussen de MON-2A 20" casing en de 30"conductor aan de bodem van de putkelder en was in contact met de omgevingslucht. Rond de gasput is een betonnen putkelder gebouwd, welke is afgedicht met een kunststof rooster. Het terrein rond de kelder is geasfalteerd.

Verzoek was om tijdens de zogenaamde nulmeting in kaart te brengen wat in augustus 2018 de emissie van methaan bedraagt. Na de definitieve afsluiting van de put (van september 2018 tot maart 2019) is de methaan emissie nogmaals bepaald om te identificeren of het resultaat van de interventie voldoet aan de wettelijke voorschriften.

Universiteit Utrecht heeft met box-metingen de emissie van de put bepaald. Universiteit Utrecht/TNO/WUR rapporteert in de tweede helft van 2017 40 gram CH₄/m²/uur. Op basis van meting in een kamer van 0,1 m², dus minimaal 4 gram/uur, wat overeenkomt met 134 liter CH₄ per dag.

NAM heeft zelf metingen gedaan na opgraven van de put en komt met gasflow bepaling uit op ongeveer 5 liter CH₄ per dag.

TNO Petten heeft op 29 augustus 2018 metingen uitgevoerd voorafgaand aan definitief afsluiten van deze put door NAM. Op 21 juni 2019 werden, 3 maanden na het definitief afsluiten van de put, weer metingen aan de put uitgevoerd. Deze rapportage beschrijft de resultaten van beide onderzoeken. De metingen zijn gedaan met Quantum Cascade Laserspectrometer (QCL, fabrikant Aerodyne, Billerica VS, dual laser continuous wave system).

2 Methode en materialen

Om een box-meting over de put uit te kunnen voeren, is de kelder zelf als 'box' gebruikt. Met een plastic zeil (PTFE) op het rooster wordt de putkelder afgedekt (Figuur 1).



Figuur 1 Opzet van het experiment, op de voorgrond de afgedekte putkelder, blauw de lachgasrelease en op de achtergrond de meetwagen met de instrumenten.

Door het afdekken van de kelder verzamelt het ontsnappende aardgas zich in de ruimte en loopt de concentratie in de kelder op. Als de emissie constant is in de tijd en de luchtmenging goed is en de afdekking goed is uitgevoerd, zal de concentratietoename bij benadering lineair zijn. Uit de stijging van de concentratie in de tijd kan uitgerekend worden hoe groot de bronsterkte van het lek is.

Om de lucht in de kelder goed te mixen is een ventilator op een accuboormachine gebruikt. In de tweede campagne werd dezelfde ventilator op een perslucht aandrijving gebruikt. Mengen van de lucht in de kelder is belangrijk, omdat er anders een gelaagdheid vanuit de bodem komend gas in de kelder kan optreden.

Om uit te sluiten dat dit gebeurt, werden er bij het eerste experiment zowel metingen met aanzuigdiepte van 2 als 1 meter lucht uit de kelder aangezogen en naar de QCL geleid. Op twee dieptes meten had tot doel om te zien of de ventilator, waarmee de lucht in de putkelder wordt gemengd, homogeen is en er geen gelaagdheid in de kelder optreedt.

Daarnaast is het effect van de ventilator gecontroleerd door met een constante flow lachgas in de kelder te injecteren. Dit lachgas wordt simultaan met het methaan gemeten. Als lachgas een constante stijging laat zien, is aangetoond dat het mengen van de lucht in de kelder ook goed verloopt.

Hieronder een voorbeeld concentratiemeting van methaan (Figuur 2) van de eerste campagne (29 augustus 2018).

Het gaslek is niet geheel constant en de gasverdeling is niet volledig uniform, waardoor over een redelijke tijd gemeten moet worden om de emissie te kunnen uitmiddelen in de tijd. In dit geval heeft TNO bepaald dat er ca. 15 minuten afgedekt gemeten moest worden. Daarna werd het plastic weer verwijderd, zodat de kelder gedurende 15 minuten kon luchten.

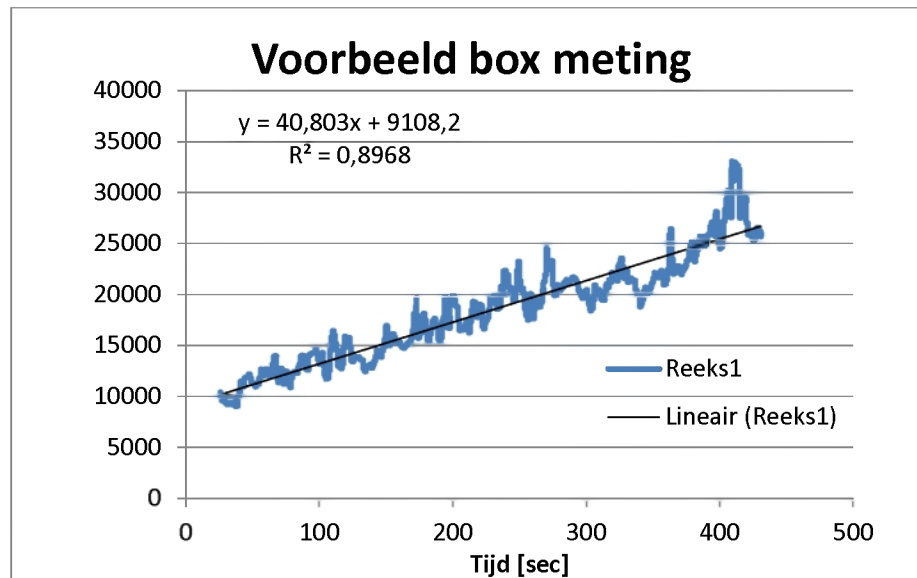
Bij het tweede experiment in juni 2019 was de emissie veel kleiner dan bij het eerste experiment van augustus 2018. Er is daarom per meting langer (30-45 minuten) doorgemeten. Het duurt dan immers langer voor de concentratie van de gassen in de putkelder voldoende gestegen is om een emissie uit te kunnen rekenen.

Het gebruikte meetinstrument (Aerodyne TDL systeem) meet met 10 metingen per seconde en kan verschillen in de methaan concentratie op ppb niveau meten. In de buitenlucht is de methaan concentratie boven Nederland en de rest van het Noordelijk halfrond op deze breedtegraad rond de 2000 ppb. In de put was die hoeveelheid hoger tijdens de eerste meetcampagne.

3 Experimenten

3.1 Meetresultaten augustus 2018

Bij de metingen stijgt de methaanconcentratie in de afgedekte put van 6.000 naar rond de 50.000 ppb CH₄ en dat is dus met het gebruikte instrument heel goed meetbaar.



Figuur 2 Voorbeeld van een box-meting.

Uit de toename van de concentratie per seconde rekenen we de emissie uit:

$$\text{Emissie} = \text{ppb CH}_4 / \text{sec (nliter/liter/sec)} \times \text{volume (liter)}$$

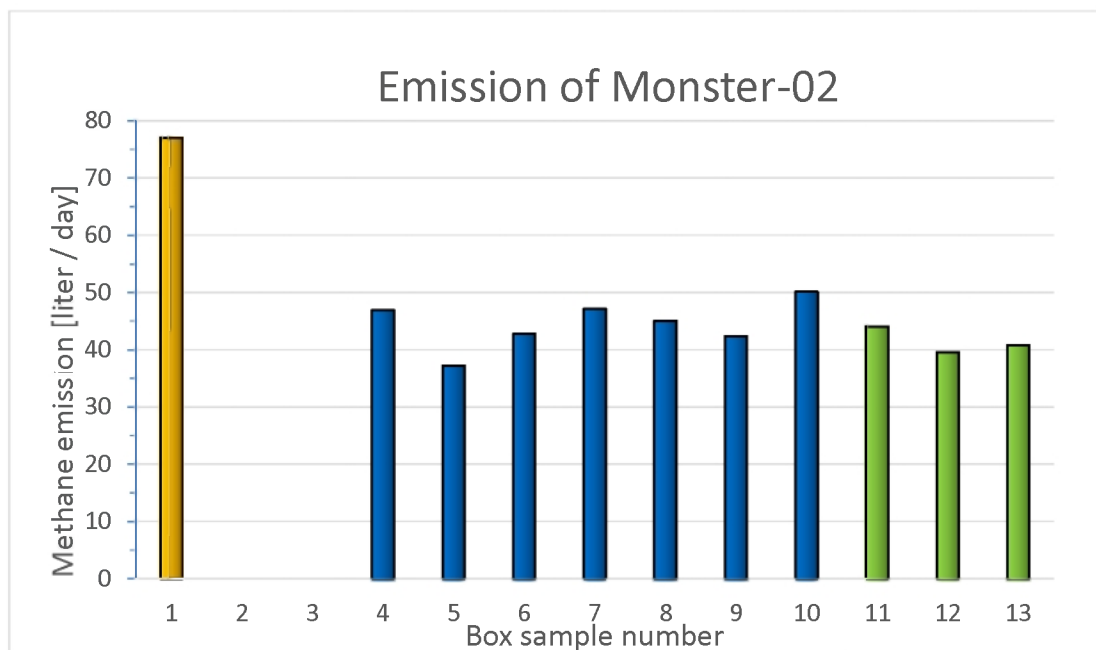
De kelder met daarin de basis van de grote rood gekleurde conductor heeft een luchtvolume van ongeveer 13 m³.

Naast de box-meting is er een inventariserende pluimmeting om het terrein uitgevoerd. Dit hield bij de heersende westelijke wind in dat we met de meetauto over de zuidoostelijk gelegen Rijnweg reden. Bij deze scan werden geen methaanpiekjes waargenomen die boven de achtergrond uitkwamen. Bij stilstaan op de parkeerplaats werden een aantal piekjes in de buitenlucht waargenomen op het moment dat de wind van de put naar de meetauto kwam. Deze kunnen gebruikt worden voor een emissieberekening, maar de onzekerheid in die getallen is vele male groter dan de onzekerheid in de box-metingen.

De resultaten van de nulmetingen in augustus 2018 zijn weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 Methaanemissie via de box-metingen in liter per dag.

Box nummer	Starttijd meting	CH ₄ emissie [liter/dag]	Opmerking
1	10:58	77	Kelder niet goed gemengd
2	11:10	---	Meting mislukt
3	11:28	---	Meting mislukt
4	11:50	47	Meting op 200 cm diepte
5	12:03	37	Meting op 200 cm diepte
6	12:22	43	Meting op 200 cm diepte
7	12:49	47	Meting op 200 cm diepte
8	13:08	45	Meting op 200 cm diepte
9	13:33	42	Meting op 200 cm diepte
10	13:58	50	Meting op 200 cm diepte
11	14:23	44	Meting op 100 cm diepte
12	14:47	40	Meting op 100 cm diepte
13	15:04	41	Meting op 100 cm diepte
Gemiddeld		44	Meting 4 t/m 13
St. Deviatie		4	Meting 4 t/m 13



Figuur 3 Methaanemissies van de box-metingen in liter per dag.

Figuur 3 laat de resultaten van de boxmetingen in een staafdiagram zien.

Oranje: Mislukte meting, het goed afgedekt krijgen van de put en het zorgen voor een goede menging ging niet meteen goed.

Blauw: Meting op 200 cm diepte.

Groen: Meting op 100 cm diepte.

Figuur 2, Figuur 3 en Tabel 1 laten zien dat de gemeten emissie gemiddeld overeenkomt met 44 L CH₄ per dag. Om dat in perspectief te plaatsen: dit is ongeveer 10% van een emissie van een koe.

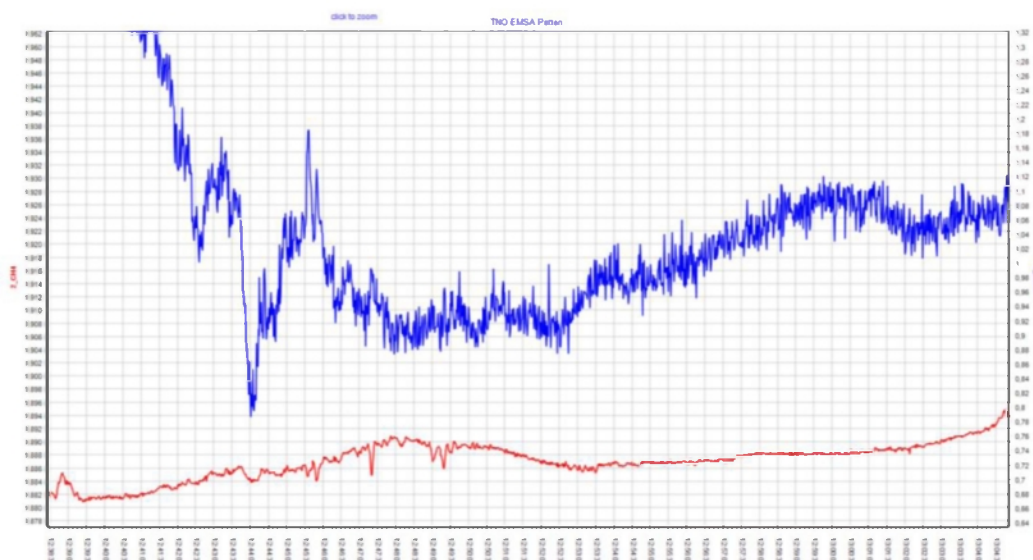
3.2 Meetresultaten juni 2019

Bij de metingen in de tweede campagne werd op voorhand al verwacht dat de emissie veel kleiner zou zijn dan bij de eerste campagne in augustus 2018. Voorafgaand aan de metingen is het water in de put weggezogen, waardoor het volume van de put iets groter was dan in de eerste meetcampagne (van 13,3 naar 14,8 m³).

Bij de metingen in 2018 waren de stijgingen in de CH₄ en C₂H₆ concentratie dermate goed meetbaar voor het uiterst gevoelige meetinstrument dat TNO gebruikt. Voor de metingen in 2019 opereren we op ondergrens van de gevoeligheid van het meetinstrument. Daarbij zijn allerlei mogelijke verstoringen van de meting veel eerder een probleem, zoals de mate van menging, de afsluiting en de temperatuur. Daarom zijn er een aantal kwaliteitschecks gedaan:

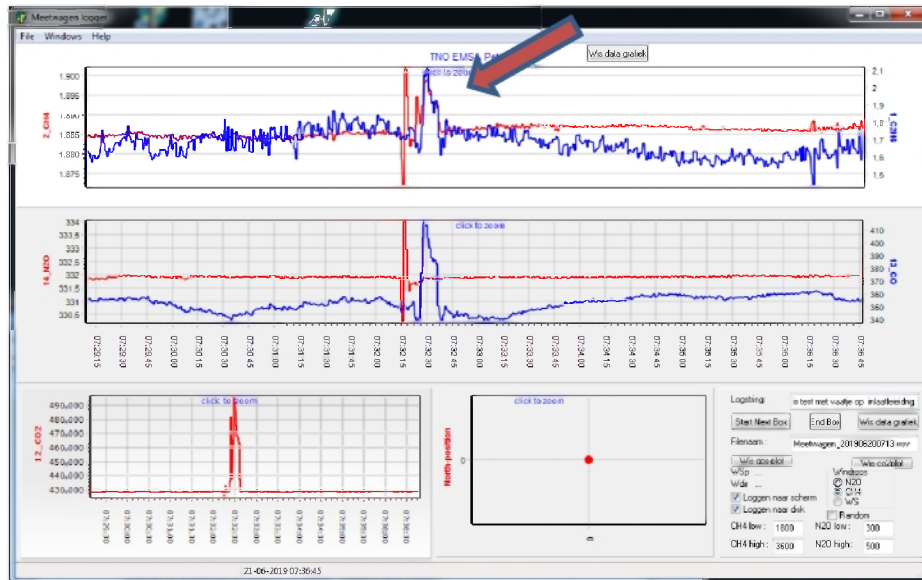
- Testen van leidingen
- Kalibratie voor en na de box-metingen (Figuur 9)
- Testen effect van water via m.b.v. silica-patroon

Om deze mogelijke verstoringen in kaart te brengen zijn, voorafgaand aan de metingen van juni 2019, in het lab bij TNO in Petten extra testen uitgevoerd. TNO heeft geconstateerd dat daarbij de oude leidingen die we al lang gebruiken in accumulatiemodus een ethaanflux laten zien (Figuur 4). Hierdoor zijn voor de metingen in juni 2019 nieuwe meetslangen gebruikt in het onderzoek. Er is gekeken hoe klein de toename in de concentratie van methaan of ethaan kan zijn, terwijl we toch nog een emissie kunnen meten. In 2018 zagen we een toename van 20.000 ppb methaan in 10 minuten. De detectiegrens van onze metingen ligt, op basis van de lab experimenten, rond de 10 ppb in 10 minuten. In zo'n geval meten we dus langer om meer zekerheid te hebben en de stijging in de concentratie uit de ruis in het signaal te kunnen halen.



Figuur 4 Screenshot van meting in een (niet hermetisch) afgesloten box op de vloer van de TNO meetwagen in Petten. Ethaan (blauw) laat een slinger beweging van 0.1 ppb zien, methaan (rood) varieert zo'n 10 ppb in de tijd.

Test meting op locatie bij Monster-2A



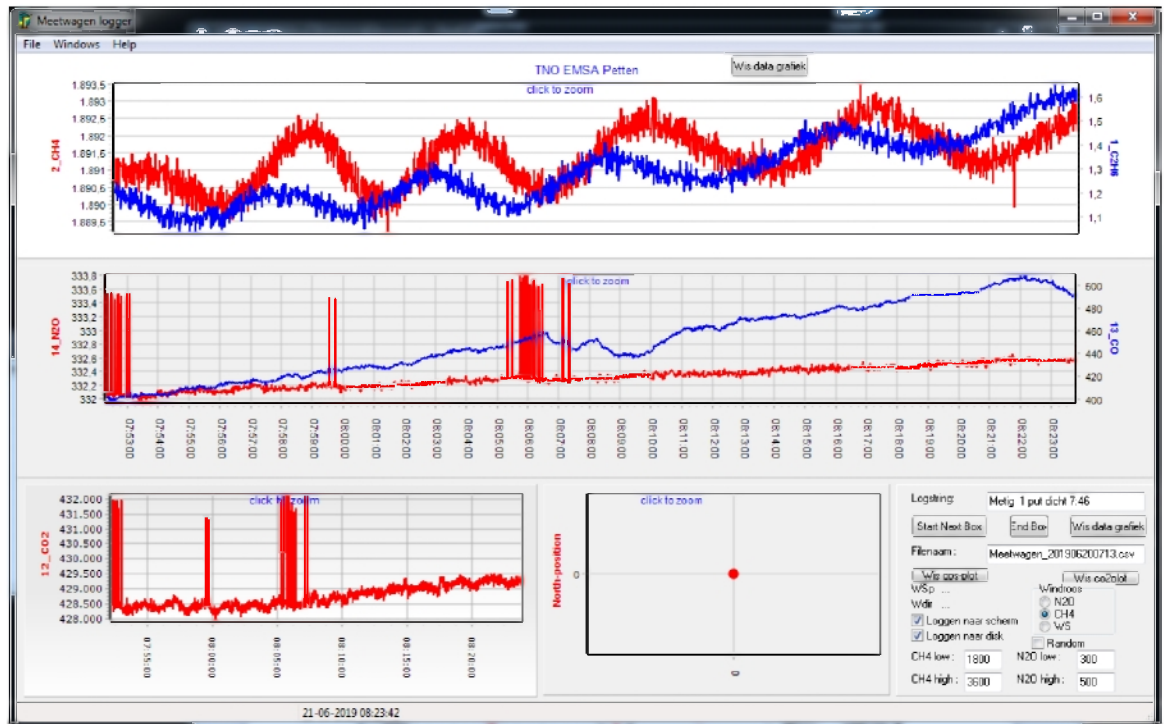
Figuur 5 Screenshot: Piek geeft een test aan waarbij een plexiglasvaatje bij de inlaatleiding wordt aangesloten, het vaatje laat een geheugen van methaan en ethaan zien.

Als we op de inlaat van de 20 meter lange leiding, die het gas vanuit de putkelder naar de meetwagen voert, een oud en al veel gebruikt plexiglas vaatje koppelen, zien we een piek van 0.4 ppb ethaan en 5 ppb methaan (Figuur 5). Hiermee tonen we het nut aan van het gebruik van nieuwe leidingen bij een experiment waarbij de concentratietoename in de meetkamer heel klein zal zijn. Bij reguliere boxmetingen wordt dit ondervangen door op een plek waar geen emissie is (een betonplaat of andere vloer) een referentiemeting te doen met de meetbox. Maar hier is de putkelder zelf de meetkamer en is een dergelijke referentiemeting dus niet mogelijk.

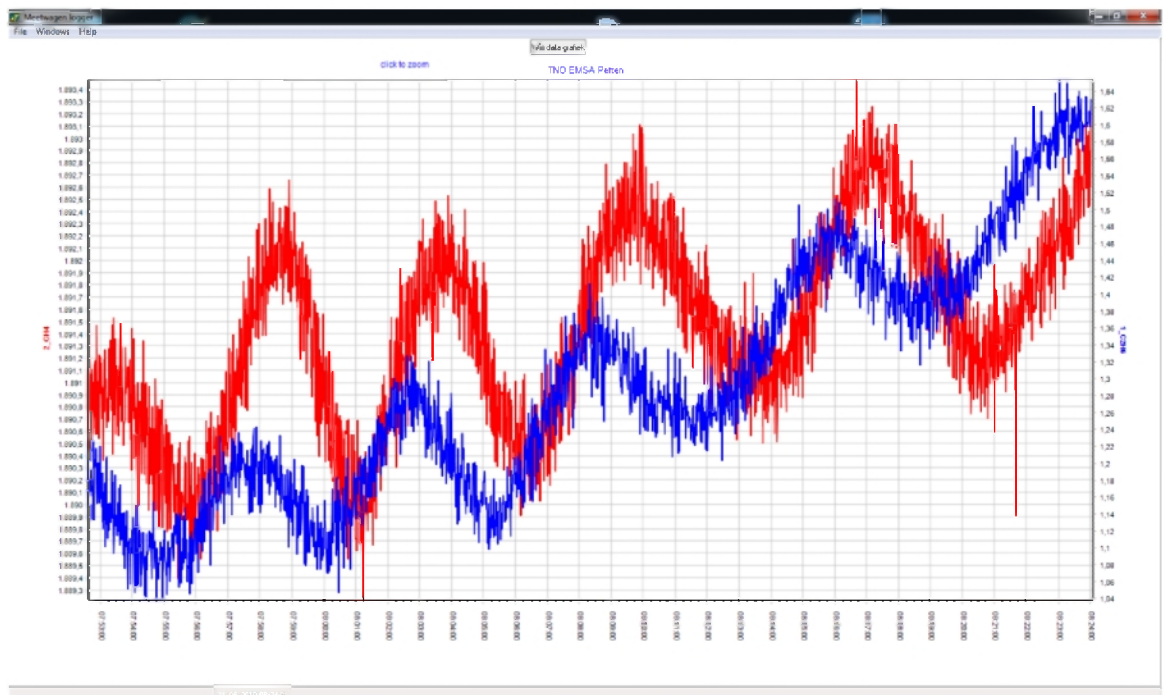
Boxmeting 1: start 07:46 29 juni 2019 (Figuur 6)

Metingen laten zien dat methaan en ethaan oplopen, beide met een sinusvormige verstoring (Figuur 7).

- De concentratietoename is in de orde van 1 ppb per half uur in de kelder.
- Verder is er ook een toename van CO₂ en N₂O zichtbaar, wat duidt op een inflow van biogas of een productie van biogas uit het restje water / prut dat onderin de put ligt.



Figuur 6 Screenshot: Eerste boxmeting van Monster-2A.

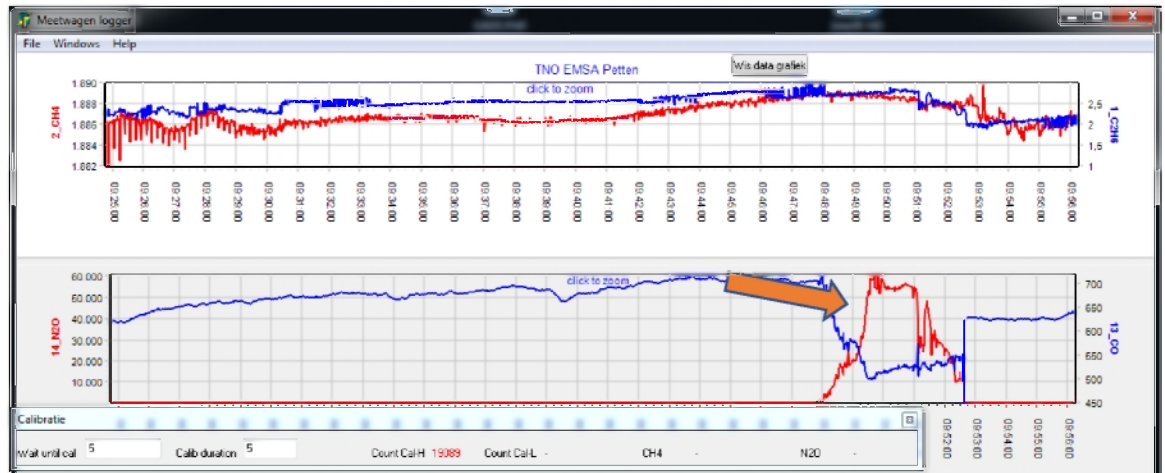


Figuur 7 Screenshot: Eerste boxmeting, ingezoomd op CH₄ en C₂H₆

Vervolgens is een meting aan de buitenlucht gedaan, waarin ook een sinus te zien is met zelfde amplitude.

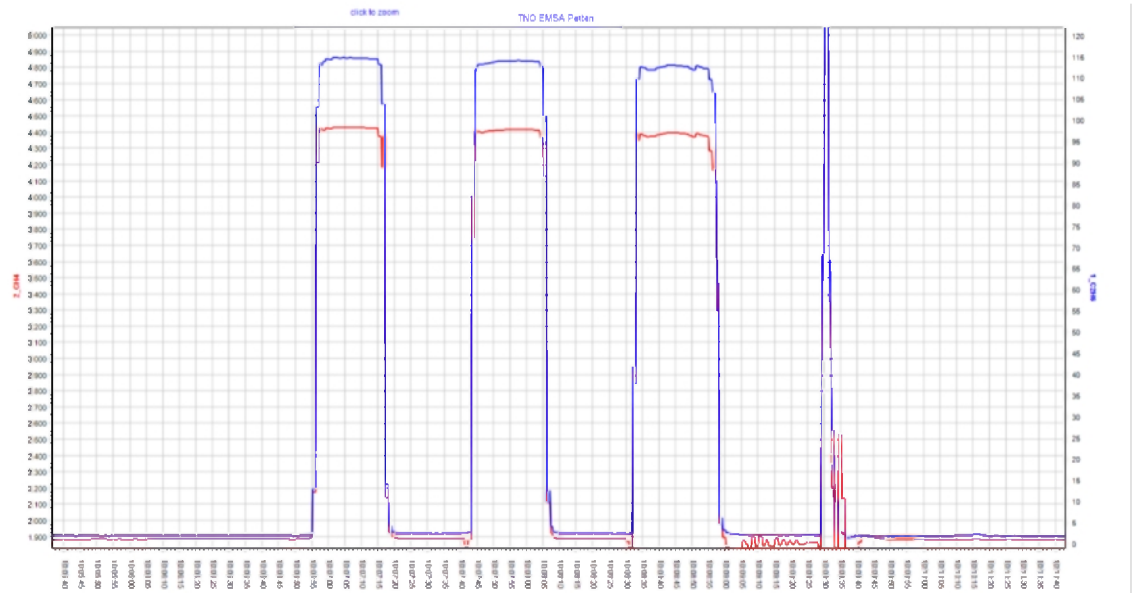
Boxmeting 2: start 09:02 29 juni 2019

- Metingen laten zien dat het gebruikte meetinstrument in storing is, door de oplopende temperatuur in de meetwagen, waarschijnlijk vanwege het warme weer.
- Een deel van de metingen is (09:40 t/m 09:50) bruikbaar en daaruit is een emissiegetal berekend.
- Aan het eind van boxmeting 2 werd de N_2O injectie gestart, maar de flow daarvan was initieel te hoog (Figuur 8).



Figuur 8 Screenshot: Toename van CH_4 en C_2H_6 , hoge piek van N_2O als fles aangaat met te hoge flow (oranje pijl).

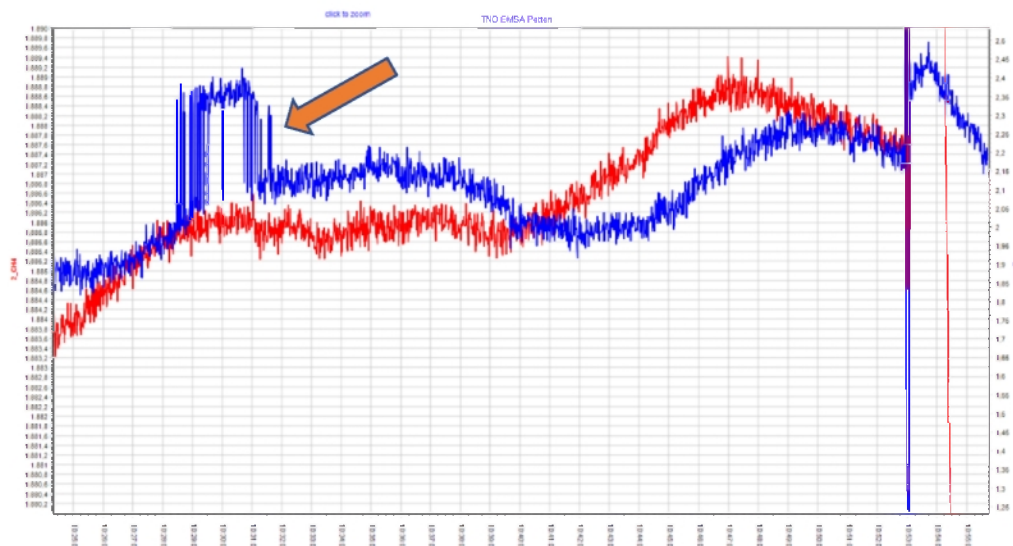
Na de tweede boxmeting is een calibratie uitgevoerd (Figuur 9). Het meetinstrument wordt gecalibreerd met werkstandaarden, gasflessen met opgepompte buitenlucht waarvan de concentratie op de meetmast Cabauw is vergeleken met de uit Jena (Duitsland) afkomstige standaarden van het Europees ICOS netwerk. De hoge standaard ligt rond de 4850 ppb CH_4 en 98 ppb C_2H_6 , de lage standaard op de 1950 ppb CH_4 en 1.5 ppb C_2H_6 .



Figuur 9 Screenshot: Calibratie met calibratiegas van Cabauw.

Boxmeting 3: start 10:40 29 juni 2019

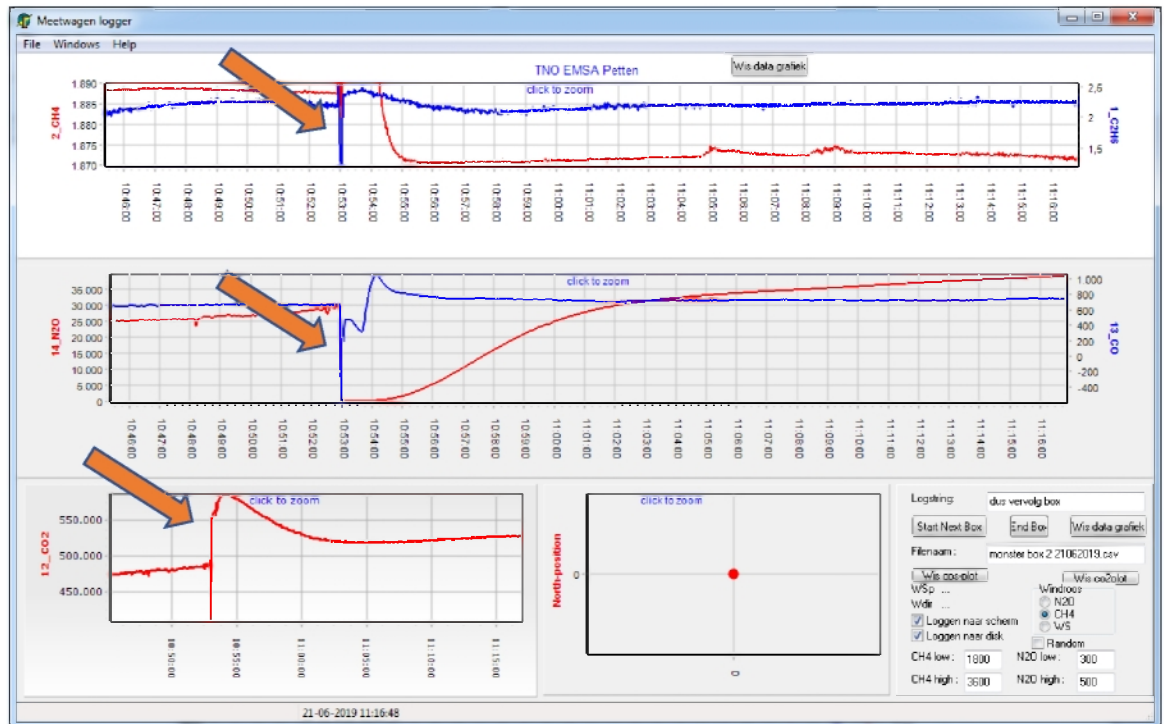
De N_2O flow is naar beneden bijgesteld. De metingen bij box 3 laten vervolgens een duidelijk meetbare stijgende concentratie van N_2O zien. Daarmee weten we dat de put goed gemengd was. Deze keer werd niet op meerdere dieptes gemeten zoals eerste keer. Dat was nu (met de ervaring van eerste keer) niet nodig. Tijdens deze meting is een zeil over de meetwagen gespannen, omdat de temperatuur in de meetwagen opliep en de QCL storingen in C_2H_6 liet zien (Figuur 10).



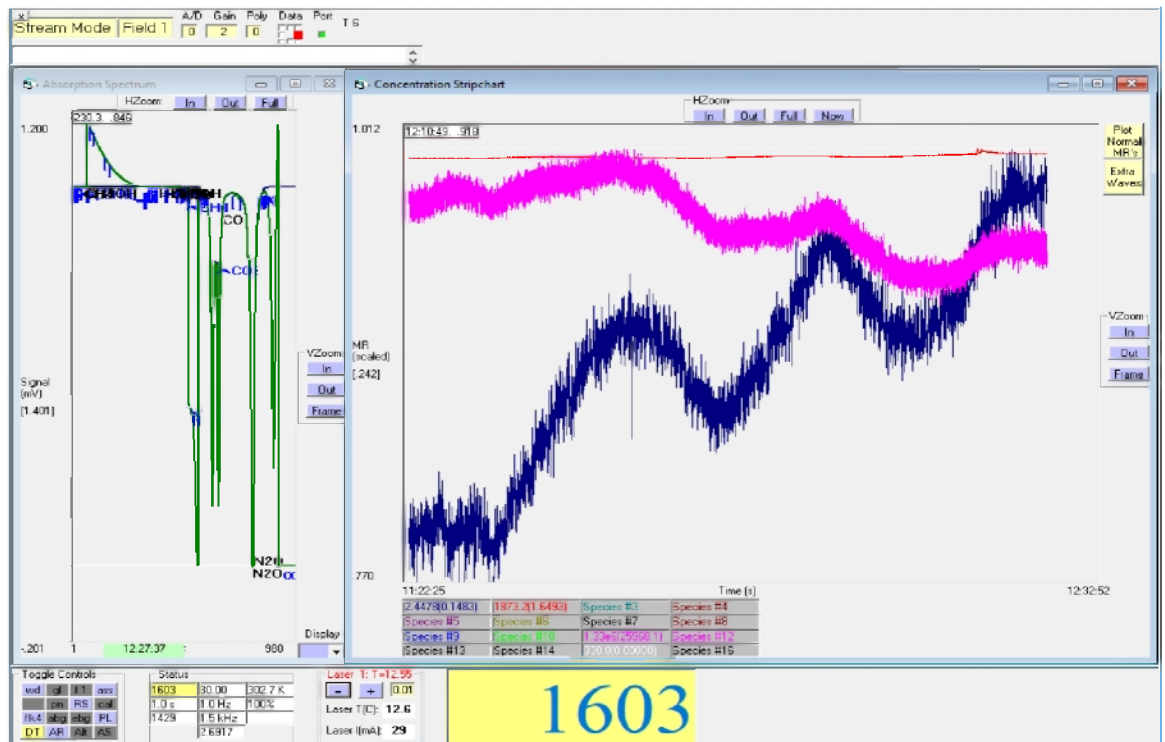
Figuur 10 Screenshot: Deel van box-meting 3, oranje pijl geeft storing in C_2H_6 aan, dat door verhoging van de temperatuur in de meetwagen wordt veroorzaakt.

We meten weer toenames in concentratie en een sinuspatroon. Dat geldt voor zowel methaan als ethaan die heel dicht bij de detectielimieten van het meetsysteem zitten. Daarbij bestaat de kans dat, omdat water sterk toeneemt als de put dicht gaat, er een crossinterferentie kan zijn die de CH_4 en C_2H_6 toename verklaart. Bij boxmeting 3 is daarom de monsterlucht via een silicapatroon gedroogd vlak voor het de QCL ingaat (Figuur 11).

Het overschakelen van de meting met water naar de meting met gedroogde lucht geeft geen verschil. Voor methaan is maar een gering signaal zichtbaar, maar ethaan blijft stijgen.

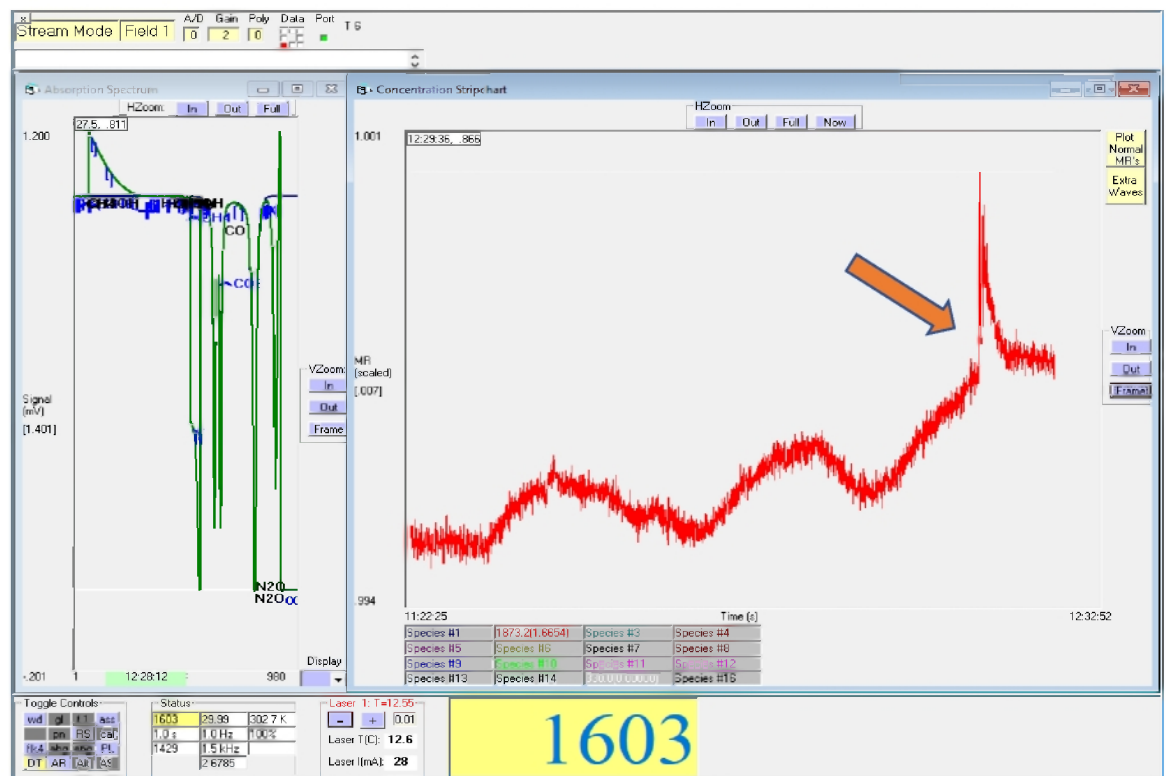


Figuur 11 Omschakeling naar meting met gedroogde lucht via silicatrone (10:53 UTC; oranje pijlen).



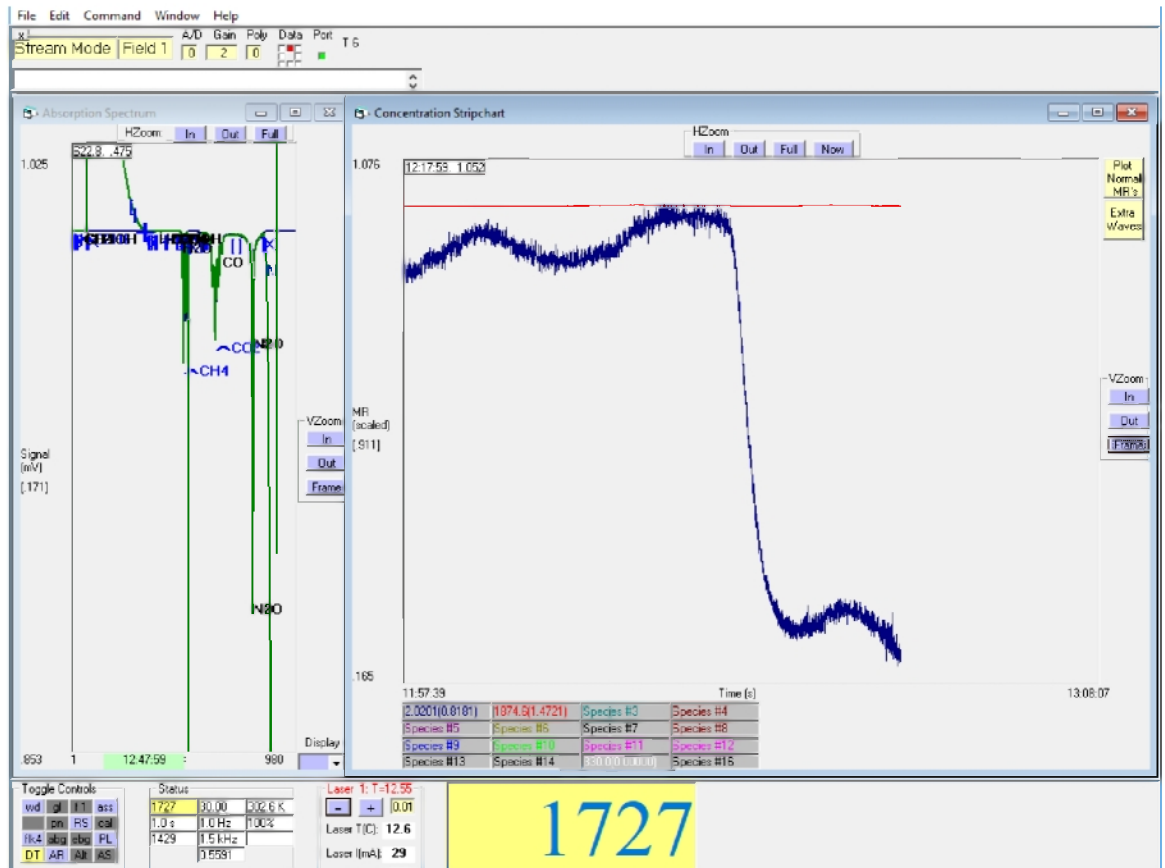
Figuur 12 Ethaan (blauw) stijgt ook als water (roze) daalt.

Figuur 12 laat zien dat C_2H_6 ook stijgt wanneer water daalt. Dus de flux in box-meting 1 & 2 is geen schijnflux door watercompensatie. De simultane meting voor methaan is weergegeven in Figuur 13 en laat een bubbelmethaan (de piek in de rode lijn zien) die we niet in ethaan zien. Dat suggereert, samen met de CO_2 en N_2O concentratiestijging in box 1 dat er biogeen (= niet fossiel/thermogeen) CH_4 de kelder in komt.



Figuur 13 Screendump: Een methaan emissie bubbel die niet in ethaan is te zien (oranje pijl).

Hoewel de toename van de ethaan in de put erg klein is, is deze toch goed meetbaar. Dat zien we ook in Figuur 14 als we aan het eind van boxmeting 3 de kelder ventileren en ethaan naar beneden zien gaan. De sprong naar beneden is te groot om niet correct te zijn. Er komt dus echt ethaan uit de put. De vraag is echter hoeveel methaan daarbij hoort.

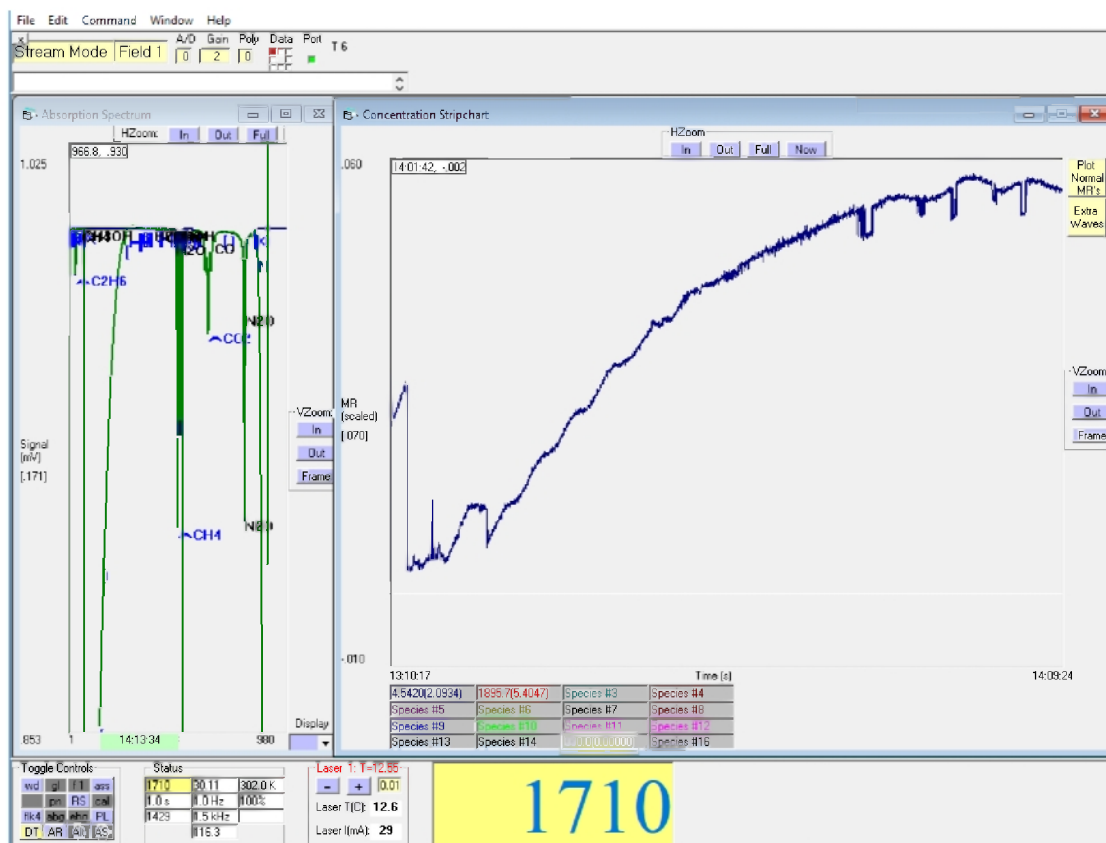


Figuur 14 Screenshot: Eind van boxmeting 3, overschakelen op meting aan de buitenlucht.

Omdat we inmiddels weten dat ethaan zich gedurende langere tijd aan een oppervlak kan hechten (de meetslangen, het meetvaatje uit Figuur 5), kan het zijn dat de oliehoudende prut die op de bodem van de putkelder ligt ook nog ethaan afgeeft. Om dat te testen is er een vierde experiment uitgevoerd.

Meting 4: residumeting

Voor meting 4 zijn tien lappen tissue aan touw door de prut onderin de put gesleept, die daarna snel onder de houten meetbox zijn gelegd. De meting laat de C₂H₆ flux zien (Figuur 15) en niet de CH₄ flux. Probleem is dat deze flux ook bij de nulmeting al te zien is. Daarna wordt weer een meting aan de buitenlucht gedaan. Daarin zien we dezelfde sinus en ook een stijging van ethaan (Figuur 16).



Figuur 15 Screenshot: Meting aan residu in de put geabsorbeerd aan een set tissues gemeten in de meetbox, er is een duidelijke ethaanflux zichtbaar, maar geen methaan (Figuur 16).



Figuur 16 Screenshot: Meting aan buitenlucht, ook sinus zichtbaar en een stijging van C₂H₆ (Figuur 15).

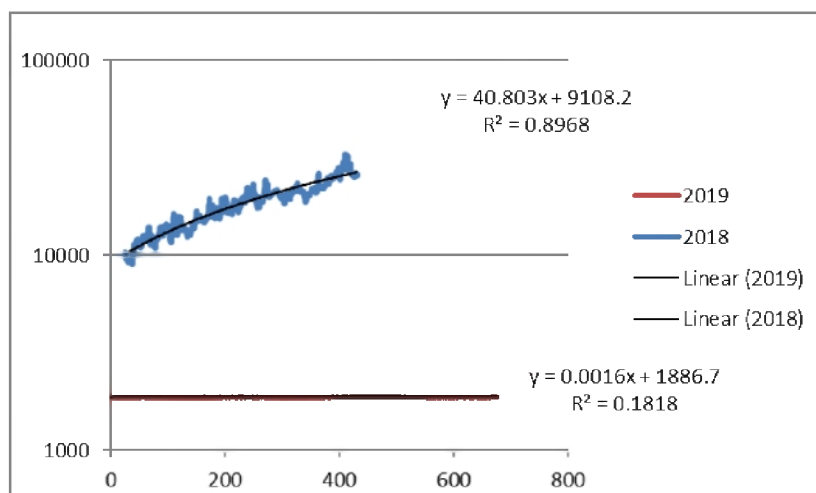
4 Samenvatting en conclusies

Bij de metingen in 2018 werd een emissie van gemiddeld 44 liter CH₄ per dag gemeten. De ethaan/methaanratio uit die metingen was 5% en ligt daarmee dicht bij het getal dat door NAM is afgegeven als karakteristiek voor het thermogene gas van 6%, verkregen via Twan Wittenberg (45 %mol methaan en 2.9 %mol ethaan).

Tabel 2 Methaanemissie via de boxmetingen in liter per dag van de 2019 campagne.

Box nummer	Starttijd Meting (UTC)	CH ₄ emissie [liter/dag]	Opmerking
1	07:46	0.0017	Residumeting, geen CH ₄
2	09:02	0.0058	
3	10:40	0.0009	
4	13:19	---	
Gemiddeld		0.0028	Meting 1 t/m 3
St. Deviatie		0.0026	Meting 1 t/m 3

De methaanemissie in 2019 ligt gemiddeld op 3 mL CH₄/dag en is daarmee dus meer dan een factor 1000 lager dan in 2018 (Tabel 2; Figuur 17). Deze lage emissie is aanzienlijk moeilijker te meten dan de veel hogere emissie in 2018. Ondanks het feit dat we de meest gevoelige apparatuur die op dit moment in Europa beschikbaar is, hebben ingezet. We zien een sinusvorm in de metingen, veroorzaakt door kleine temperatuurveranderingen (een opticaprobleem in het meetinstrument), maar ook een stijging (moeilijker te zien door sinus, maar na een half uur wel boven de ruis uit).



Figuur 17 Vergelijking tussen de meting in 2018 en box 1 in 2019. Geplot op een log schaal om voor de 2019 meting beter in te zoomen. De rode lijn is dezelfde als in Figuur 7. Dit figuur laat zien dat het afdichten heeft geholpen.

De vraag is vervolgens of de resterende methaanemissie thermogeen of biogeen is. Ethaan is de component die daarover uitsluitsel moet geven. Uit de experimenten met het drogen van de meetlucht blijkt dat water en de dichtheidscorrectie die daarvoor wordt uitgevoerd geen

aanleiding kan geven tot een “schijnemissie” van ethaan. We zien dus echt een ethaanemissie (van ongeveer 2 ppb per half uur, in 2018 was dat 2 ppb per seconde).

In de metingen van 2019 ligt de ethaan/methaanratio op 15% en dat komt niet overeen met het gas dat we in 2018 vonden met 5% als verhouding ($\text{molC}_2\text{H}_6/\text{molCH}_4$).

De experimenten in het lab en op locatie tonen aan dat ethaan (bij deze hele lage concentraties en bij deze kleine concentratieverschillen) een geheugen heeft in leidingen. Hypothese is dat de wanden van de put en het restmateriaal dat op de bodem ligt ook zo'n ethaannalevering kunnen veroorzaken. Uit die wanden van de putkelder en uit de prut op de bodem van de putkelder is dan een ethaanemissie te zien, die niet voort hoeft te komen uit een thermogeenlek uit de put zelf op het moment van metingen.

Uit het experiment met de prut uit de put blijkt dat ook daar een ethaanemissie is te zien. Helaas kunnen we daar geen methaan/ethaangehalte voor bepalen, omdat methaan daar daalde terwijl ethaan steeg.

Eindconclusie

Met deze metingen kan TNO concluderen dat de totale methaanemissie van gemiddeld 3 mL/d in juni 2019 meer dan een factor 1000 lager is dan de gemeten emissie in augustus 2018.

TNO detecteert wel nog ethaan en methaan, maar methaan komt ook in bellen naar boven die geen ethaan laten zien. Daarmee is een deel (hoe groot precies is uit de beperkte meetset van 1 dag niet af te leiden) van de emissie die nu nog meetbaar is biogeen (dus niet thermogeen). Omdat de slurry in de putkelder en waarschijnlijk ook de putwanden nog ethaan uitwasemen, kan TNO concluderen dat de thermogene methaanemissie uit de put zelf hoogstens een fractie van de totale gemeten emissie van 3 mL/dag bedraagt. Als er dus thermogeenmethaan uit de put zelf aanwezig zou zijn, dan ligt deze emissie waarschijnlijk onder de detectielimiet van de nu gebruikte meetopzet (de meest gevoelige apparatuur die op dit moment in Europa beschikbaar is).