

# Composiet versus staal in de geothermie

**Bachelor Thesis**

**Delft, 2010**

**Door Laura van Leeuwen**

**Onder supervisie van**

**Dr. K.H.A.A Wolf**

**Dr. E.S.J. Rudolph**



# Inhoudsopgave

---

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| <b>Inhoudsopgave</b>         | <b>1</b>  |
| <b>Voorwoord</b>             | <b>2</b>  |
| <b>1 Inleiding</b>           | <b>3</b>  |
| 1.1 Aanleiding               | 3         |
| 1.2 Doelstelling             | 4         |
| <b>2 Theorie</b>             | <b>5</b>  |
| 2.1 Scaling                  | 5         |
| 2.1.1 Reacties               | 6         |
| 2.1.2 Oplosbaarheidsproduct  | 8         |
| 2.1.3 scale componenten      | 13        |
| 2.2 Corrosie                 | 14        |
| 2.3 Geothermie met composiet | 17        |
| 2.4 Geothermie projecten     | 19        |
| <b>3 Het experiment</b>      | <b>22</b> |
| 3.1 De opstelling            | 22        |
| 3.2 Analysemethoden          | 24        |
| 3.2.1 Gewicht                | 25        |
| 3.2.2 Dichtheid              | 25        |
| 3.2.3 Contacthoek            | 25        |
| 3.2.4 CT-scan                | 26        |
| 3.2.5 Ruwheidsmeting         | 27        |
| 3.2.6 Vickers Hardheid       | 27        |
| <b>4 Resultaat</b>           | <b>28</b> |
| 4.1 Gewicht                  | 28        |
| 4.2 Dichtheid                | 28        |
| 4.3 Contacthoek              | 29        |
| 4.4 CT-scan                  | 30        |
| 4.5 Ruwheidsmeting           | 31        |
| 4.6 Vickers Hardheid         | 36        |
| <b>5 Discussie</b>           | <b>39</b> |
| <b>6 Conclusie</b>           | <b>40</b> |
| 6.1 Conclusie                | 40        |
| 6.2 Verwachting              | 41        |
| <b>7 Literatuurlijst</b>     | <b>43</b> |
| <b>8 Appendices</b>          | <b>45</b> |

# Voorwoord

---

Dit verslag is geschreven naar aanleiding van mijn Bachelor eindopdracht. Deze opdracht maakt deel uit van de bacheloropleiding 'Technische aardwetenschappen' aan de Technische Universiteit Delft. Voor deze thesis is zowel laboratoriumonderzoek gedaan als literatuuronderzoek. Bij beide onderzoeken stonden de verschillen tussen composiet en staal centraal. In het bijzonder wanneer het toegepast wordt in de geothermie.

Bijna alle experimenten zijn verricht op de faculteit Civiele Techniek en Geowetenschappen van de Technische Universiteit Delft. De proeven zijn uitgevoerd bij verschillende afdelingen van de faculteit, echter is één proef uitgevoerd op de faculteit Geowetenschappen aan de Universiteit van Utrecht bij het departement Aardwetenschappen.

Graag wil ik iedereen bedanken die heeft geholpen met het tot stand komen van deze thesis. Met name mijn begeleiders Dr. K.H.A.A Wolf en Dr. E.S.J. Rudolph. Ten tweede wil ik Henk van Asten bedanken voor de technische begeleiding van het laboratoriumonderzoek. Ten slotte wil ik iedereen bedanken die geholpen heeft met het uitvoeren van de proeven, namelijk J. van Meel, W. Verwaal, J. Voncken, N. Karadimitriou en L.J. van Leeuwen.

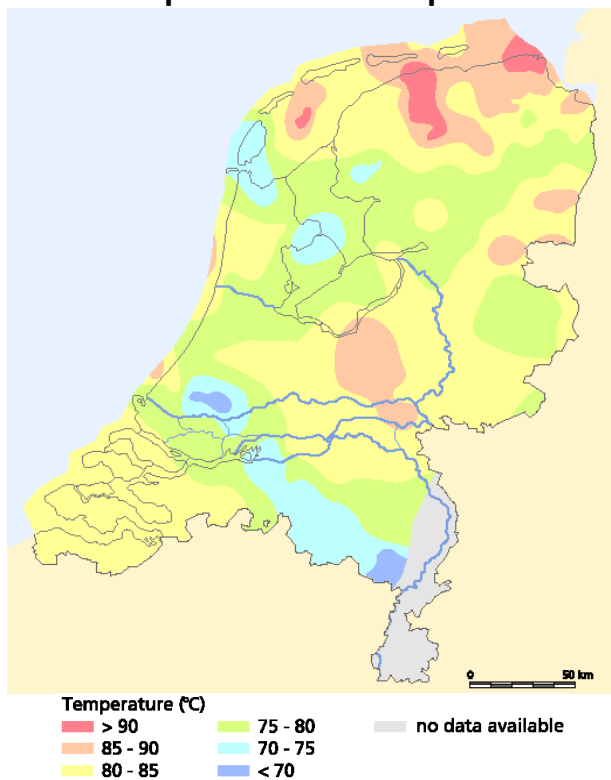
# 1. Inleiding

## 1.1 Aanleiding

Het is niet nieuw om aardwarmte te gebruiken. Het eerste experiment waarin een dynamo werd aangedreven met stoom van kokend grondwater, dateert al uit 1904 [22]. Andere projecten volgden. Maar omdat de gas- en olieprijs gunstig waren, bleef geothermie in de meeste Europese landen zeldzaam. Maar waar het hete grondwater op geringe diepte zit, zoals in IJsland, Nieuw-Zeeland en plekken in Italië (Toscane), wordt het al op grotere schaal toegepast. Daar dient het niet alleen voor verwarming, maar ook om elektriciteit op te wekken. [23]

In Nederland is aardwarmte een relatief nieuwe bron voor warmte (en energie). In Nederland ligt het warme water niet aan het oppervlak, zoals bijvoorbeeld in IJsland, maar moet het omhoog gepompt worden van ongeveer 2 kilometer diepte (zie figuur 1). Een tomatenteler uit Bleiswijk heeft als eerste in Nederland diepe aardwarmte ter beschikking. Zijn kassen worden vanaf maart 2007 al verwarmd met grondwater van 65 graden Celsius.

**Temperatuurkaart van de Nederlandse ondergrond  
op 2000 meter diepte**



*Figuur 1 [A]*

Wereldwijd zit er meer dan genoeg energie in de grond. Alleen al in de buitenste zes kilometer aardkorst zit 50.000 keer zoveel energie als in alle olie- en gasvoorraden ter wereld. [22]

Hier wordt nog maar weinig gebruik van gemaakt. Maar door de stijgende olie- en gasprijzen wordt winning van aardwarmte economisch rendabel. Aardgas wordt steeds duurder en is niet onuitputtelijk. Daarom wordt er in Nederland steeds vaker gedacht aan het gebruik van aardwarmte.

Voorbeelden waar aardwarmte in Nederland goed kan worden gebruikt zijn: kassen, gebouwen en de industrie. Kassen bedekken in Nederland 10.000 ha, waarvan 60% zich bevindt in grote clusters. Daarnaast zijn woonwijken en flats grote potentiële afnemers van aardwarmte. Bovendien kan de warmte goed gebruikt worden in de industrie voor bijvoorbeeld het drogen van grondstoffen.

Echter, geothermisch water kan lastig zijn om mee te werken. Alle elementen uit het periodieke systeem kunnen aanwezig zijn in het formatiewater. De chemische watersamenstelling kan sterk verschillen, zelfs binnen een klein gebied. Deze verschillen zijn ontstaan door de geologie, de temperatuur, de druk en de waterbron.

Geothermisch water wordt geproduceerd en geïnjecteerd via de casing. Doordat het water door de casing stroomt kunnen er mineralen uit het water neerslaan op de binnenwand van de casing of kan de casing worden aangetast door bijvoorbeeld agressieve stoffen.

Respectievelijk worden deze processen scaling en corrosie genoemd. Ook is het mogelijk dat beide processen tegelijk voorkomen.

Deze processen kunnen zeer veel verschillende negatieve gevolgen hebben voor het succesvol verlopen van het oppompen van geothermische water. Bijvoorbeeld kunnen de casing en de apparatuur beschadigd raken, er kunnen lekken ontstaan in de casing of de stroomsnelheid van het rondgepompte water kan verlaagd zijn.

Stalen casings hebben vaak veel last van corrosie, gedacht wordt dat door het gebruik van nieuwe materialen, zoals “composiet” geen corrosie meer optreedt. Het is nog niet bekend of neerslag (scale) zich makkelijker hecht aan composiet of staal.

## 1.2 Doelstelling

Het doel van deze studie is het vergelijken van de gevolgen van het rondpompen van ‘geothermisch’ water bij verhoogde temperaturen voor composiet en voor stalen putten. De onderzoeksvragen zijn: “Bij welk materiaal ontstaat er meer scale?” en “Wordt een composiet casing minder aangetast door corrosie?” Dit wordt onderzocht door in een experiment beide materialen gelijktijdig aan hetzelfde geothermische water bloot te stellen. Hiervoor wordt er ook aandacht besteed aan het vergelijken van de materiaaleigenschappen.

# 2. Theorie

---

## 2.1 Scaling

Scaling is een type fouling, wat betekent dat ongewenste materialen zich accumuleren op vaste oppervlakken, ofwel neerslaan.

De vorming van scale kan zeer snel gaan, tot wel 1 mm per dag. [1]

Er zijn veel verschillende types neerslagen mogelijk in verschillende geothermische gebieden en zelfs binnen één gebied. Dit komt doordat de samenstelling van het formatiewater zeer kan verschillen.

Oorzaken van scaling kunnen zijn: [2]

- Opgeloste zouten die door een druk- of temperatuurverandering neerslaan
- Het meekomen van colloïdale deeltjes uit de formatie die zich ophopen
- Biologische processen zoals de accumulatie van bacteriën

In dit verslag wordt alleen gekeken naar scaling door het neerslaan van opgeloste zouten en mineralen.

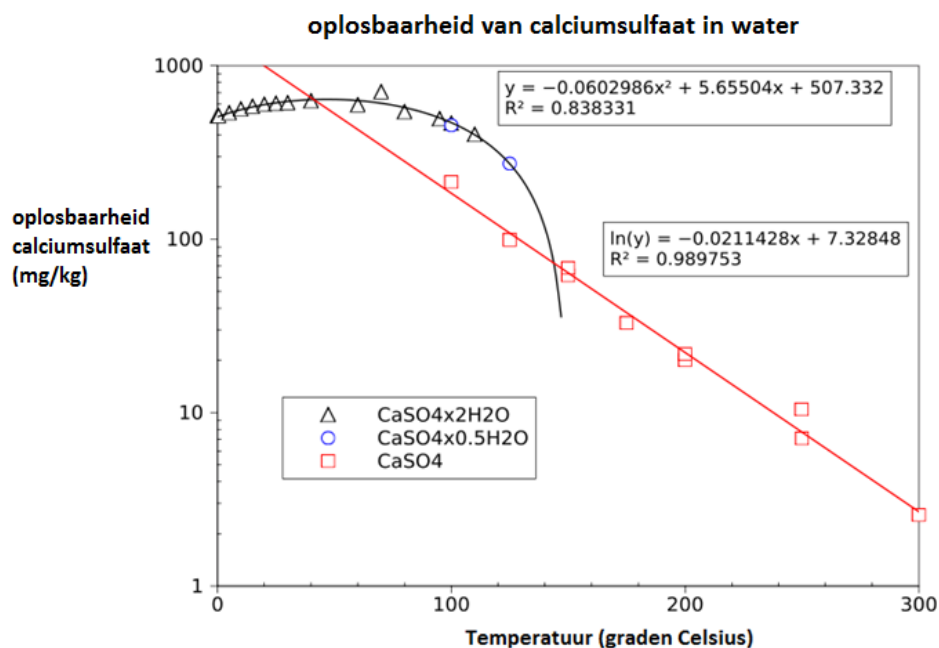
De afhankelijkheid van het zout of de mineralen van de temperatuur en het voorkomen van verdamping is vaak de oorzaak dat het zout of het mineraal neerslaat. Hierbij wordt nog het onderscheid gemaakt tussen normale en retrograde temperatuursafhankelijkheid. Bij zouten met een normale afhankelijkheid verhoogd de oplosbaarheid bij toenemende temperatuur. Deze zouten zullen dus neerslaan op koelere oppervlakken. Wanneer het hete grondwater naar boven stroomt, zal de temperatuur dalen, hierdoor neemt de oplosbaarheid af en kunnen dus mineralen neerslaan.

Bij zouten met een retrograde afhankelijkheid wordt de oplosbaarheid verbeterd met afnemende temperatuur; deze zouten zullen dus neerslaan op hete oppervlakken. Een voorbeeld van een zout met retrograde oplosbaarheid is calciumsulfaat (zie figuur 2).

Verder hebben ook  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  retrograde oplosbaarheid. [3]

Verder is ook druk van invloed op het neerslaan van mineralen. Als de druk wordt verlaagd, wat het geval is wanneer het water omhoog wordt gepompt, zullen mineralen eerder neerslaan omdat de oplosbaarheid afneemt.

Bovendien zijn ionen die in het water zijn opgelost ook van invloed op de oplosbaarheid van de verschillende zouten. Voor een grove afschatting kan er worden verondersteld, dat wanneer er geen van de ionen van het op te lossen zout in de oplossing aanwezig zijn, de oplosbaarheid groter is dan in zuiver water. Als er wel gemeenschappelijke ionen in de oplossing zitten is de oplosbaarheid lager dan wanneer het opgelost zou worden in zuiver water. [19]



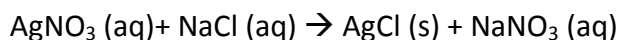
*Figuur 2 [B]*

### 2.1.1 Reacties

Precipitatie is de vorming van een vaste stof uit een oplossing door een chemische reactie of diffusie. Een precipitaat is een niet oplosbaar reactieproduct. De reacties waardoor een precipitaat kan ontstaan zijn neerslagreactie, zuur-base reactie en redox-reactie. Deze reacties worden hieronder verder uitgelegd.

#### Neerslagreactie

Een precipitaat kan ontstaan doordat ionen van partner verwisselen. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de volgende reactie:



Dit wordt een neerslagreactie genoemd.

Een neerslagreactie kan worden voorspeld aan de hand van tabel 1. De aanwezige kationen (de positieve ionen aan de linkerzijde van de tabel) zijn slecht, matig of goed oplosbaar in water met bepaalde anionen (de negatief geladen ionen aan de bovenzijde van de tabel). Relatief wordt dit genoteerd als s, m of g. Indien het slecht oplosbaar is betekent dit dat minder dan 0,01 mol per liter kan oplossen in water en er zich makkelijk een zout zal vormen. Van een matig oplosbaar zout lossen maximaal tussen de 0,01 en de 0,1 mol per liter op; een zout wordt goed oplosbaar genoemd als er meer dan 0,1 mol per liter oplossen.

|                              | OH <sup>-</sup> | O <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | I <sup>-</sup> | S <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Ag <sup>+</sup>              | -               | s               | s               | s               | s              | s               | g                            | s                             | m                             | s                             |
| Al <sup>3+</sup>             | s               | s               | g               | g               | g              | -               | g                            | -                             | g                             | s                             |
| Ba <sup>2+</sup>             | g               | -               | g               | g               | g              | m               | g                            | s                             | s                             | s                             |
| Ca <sup>2+</sup>             | m               | -               | g               | g               | g              | m               | g                            | s                             | m                             | s                             |
| Cu <sup>2+</sup>             | s               | s               | g               | g               | -              | s               | g                            | s                             | g                             | s                             |
| Fe <sup>2+</sup>             | s               | s               | g               | g               | g              | s               | g                            | s                             | g                             | s                             |
| Fe <sup>3+</sup>             | s               | s               | g               | g               | -              | s               | g                            | -                             | g                             | s                             |
| Hg <sup>2+</sup>             | -               | s               | g               | m               | s              | s               | g                            | s                             | -                             | s                             |
| K <sup>+</sup>               | g               | -               | g               | g               | g              | g               | g                            | g                             | g                             | g                             |
| Mg <sup>2+</sup>             | s               | s               | g               | g               | g              | g               | g                            | g                             | g                             | g                             |
| Na <sup>+</sup>              | g               | -               | g               | g               | g              | g               | g                            | g                             | g                             | g                             |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | -               | -               | g               | g               | g              | -               | g                            | -                             | g                             | -                             |
| Pb <sup>2+</sup>             | s               | s               | m               | m               | s              | s               | g                            | s                             | s                             | s                             |
| Sn <sup>2+</sup>             | s               | s               | g               | g               | g              | s               | -                            | -                             | g                             | s                             |
| Zn <sup>2+</sup>             | s               | s               | g               | g               | g              | s               | g                            | s                             | g                             | s                             |

Tabel 1: Oplosbaarheidstabel voor zouten. [C]

– betekent dat het zout niet bestaat of dat het reageert met water.

|                                 | g/L   | mol/L   |
|---------------------------------|-------|---------|
| Na <sup>+</sup>                 | 36,3  | 1,58    |
| K <sup>+</sup>                  | 0,2   | 0,0051  |
| Ca <sup>2+</sup>                | 3,6   | 0,09    |
| Mg <sup>2+</sup>                | 0,8   | 0,033   |
| Sr <sup>2+</sup>                | 0,58  | 0,0066  |
| Ba <sup>2+</sup>                | 0,035 | 0,00026 |
| Fe <sup>2+</sup>                | 0,033 | 0,00059 |
| Cl <sup>-</sup>                 | 55    | 1,55    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   | 0,15  | 0,0016  |
| H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> | 0,06  | 0,00062 |
| HCO <sub>3</sub>                | 0,02  | 0,00033 |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 0,02  | 0,00021 |

Tabel 2: De ionen met hun concentraties aanwezig in het formatiewater.

De ionen in tabel 2 zijn aanwezig in het formatiewater, wat in dit onderzoek wordt gebruikt.

Zoals is af te lezen in tabel 3, zijn Na<sup>+</sup> en K<sup>+</sup> altijd goed oplosbaar in combinatie met bijna alle anionen. Echter kunnen Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> en Fe<sup>2+</sup> wel neerslaan als ze met bepaalde anionen in het water aanwezig zijn.

| kation                            | Anion (aanwezig in formatiewater) dat slecht (s) of matig (m) oplost met het kation |                                   |                                   |                                   |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Na <sup>+</sup> en K <sup>+</sup> |                                                                                     |                                   |                                   |                                   |
| Ca <sup>2+</sup>                  | OH <sup>-</sup> (m)                                                                 | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (s) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (m) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (s) |
| Mg <sup>2+</sup>                  | OH <sup>-</sup> (s)                                                                 | O <sup>2-</sup> (s)               | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (s) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (s) |
| Ba <sup>2+</sup>                  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (s)                                                   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (s) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (s) |                                   |
| Fe <sup>2+</sup>                  | OH <sup>-</sup> (s)                                                                 | O <sup>2-</sup> (s)               | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (s) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (s) |

Tabel 3: Mogelijke neerslagen.

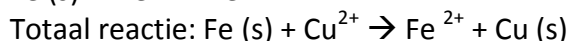
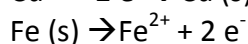
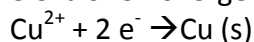


### Zuur-base reactie

Een tweede manier om een precipitaat te vormen is via een zuur-base reactie. De vorming van natriumchloride is een voorbeeld van een zuur-base reactie die een precipitaat vormt.  
 $\text{HCl (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \text{NaCl (s)}$

### Redox-reactie

Een redox-reactie heet voluit een reductie-oxidatie reactie. Hierbij worden één of meer elektronen overgebracht op de reactiepartner.



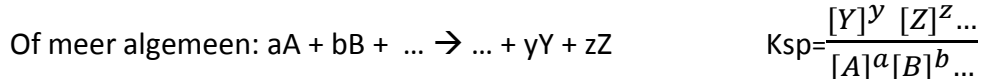
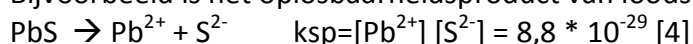
Bij deze reactie wordt dus koper neerslag gevormd.

Het roesten van ijzer is ook een redox-reactie, zie hiervoor paragraaf 2.2.

## 2.1.2 Oplosbaarheidsproduct

Scaling ontstaat doordat de oplosbaarheid van een stof wordt overschreden. De oplosbaarheid van een zout in water kan door een chemische reactie worden beschreven, de zogenoemde dissociatie. Het oplosbaarheidsproduct  $K_{sp}$  die dan voor de berekening van de oplosbaarheid wordt gebruikt, is in feite de thermodynamische evenwichtsconstante van de dissociatie reactie. Deze evenwichtsconstante is specifiek voor een zout. Hoe lager de  $K_{sp}$ , des te slechter lost het zout op en des te makkelijker ontstaat er een neerslag.

Bijvoorbeeld is het oplosbaarheidsproduct van loodsulfide in zuiver water:

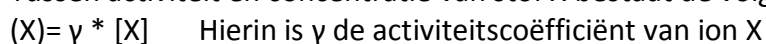


### Activiteit

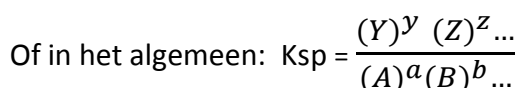
Wisselwerkingen tussen ionen zijn Coulomb krachten die ook over lange afstanden werking hebben. Dus al bij lage concentraties van ionen opgelost in het water, zullen de ionen een wisselwerking op elkaar uitoefenen. Elektrolytsystemen gedragen zich dus altijd als niet-ideaal. Hoe hoger de valentie is van de vrije ionen des te sterker is het niet-ideale gedrag. De kracht die ionen op elkaar uitoefenen wordt beschreven met de volgende formule:  $F = \frac{-z_1 z_2}{d^2}$

waarin is  $z$  de valentie van een ion en  $d$  de afstand tussen de ionen. Om rekening te houden met deze niet-idealiteit, wordt in het algemeen voor de berekening van het oplosbaarheidsproduct niet de concentratie maar de activiteit gebuikt.

Tussen activiteit en concentratie van stof X bestaat de volgende relatie:



In het voorbeeld van loodsulfide wordt het oplosbaarheidsproduct bij hogere concentratie dus gelijk aan:  $K_{sp} = \gamma_+ [\text{Pb}^{2+}] \gamma_- [\text{S}^{2-}] = (\text{Pb}^{2+}) (\text{S}^{2-})$



In ideale oplossingen, vaste stoffen en vloeistoffen wordt  $\gamma$  gelijk aan 1.

### Activiteitscoëfficiënt berekenen

De wisselwerkingen tussen de vrije ionen (en andere geladen deeltjes) worden beschreven door  $\gamma_{\pm}$ , de gemiddelde activiteitscoëfficiënt. Hierbij geldt  $\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \cdot \gamma_-^{v-}$ . [19]

De activiteitscoëfficiënt is afhankelijk van alle ionen; om dit goed te beschrijven wordt de samenstelling niet in concentraties, maar in de zogenoemde ionensterkte  $I$  gegeven.

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \text{ [mol/L]}$$

$c_i$  = concentratie van ion  $i$  [ mol/L]

$z_i$  = valentie van ion  $i$

Voor de berekening van de activiteitscoëfficiënt bestaan er verschillende modellen. De Debye-Hueckel theorie is de eerste theorie die de wisselwerkingen van ionen beschreef. De oorspronkelijke vorm representeert data voor  $I < 0,005$  mol/L.

$$\log(\gamma) = -0,509 z^2 \sqrt{I} \quad \text{voor } I < 0,005$$

Voor iets hogere concentraties, tot 0,1 mol/L, is de oorspronkelijke vorm niet voldoende. Dan kan beter met de extended Debye-Hueckel theorie worden gewerkt:

$$\log(\gamma) = -0,509 z^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad \text{voor } 0,005 < I < 0,1$$

Voor nog hogere concentraties, waar dus niet alleen attractieve maar ook repulsieve krachten heersen, kan beter de Stokes vergelijking worden toegepast:

$$\log(\gamma) = -0,509 z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right) \quad \text{voor } 0,1 < I < 0,5$$

Het product van de concentratie en de activiteitscoëfficiënt van een ion geeft de activiteit

$$\text{van het ion: } a_i = \frac{c_i}{c^0} \cdot \gamma_i$$

Hier is  $c^0$  de standaardconcentratie van 1 mol/liter. Deze term wordt meegenomen zodat het een dimensieloos getal wordt.

### Reactie quotiënt

Wanneer we willen weten of in een bepaalde oplossing een neerslag zal worden gevormd, moeten we de concentraties in het water vergelijken met de evenwichtsconcentraties.

Hiertoe moeten we eerst de reactie quotiënt ( $Q$ ) uitrekenen.  $Q$  beschrijft in feite hetzelfde als de evenwichtsconstante, maar dan gebaseerd op de concentraties, of andere grootheden die de samenstelling en de bijbehorende activiteitscoëfficiënten beschrijven van de ionen.

Dus als bijvoorbeeld de volgende reactie optreedt:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$

kunnen we met behulp van de bekende partiële drukken  $Q$  berekenen:

$$Q = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} \quad [4]$$

Vervolgens vergelijken we  $Q$  met  $K$ . Wanneer  $Q$  groter is dan  $K$ , zijn de partiële drukken of molaire concentraties van de reactieproducten (in dit geval HI) hoger dan de evenwichtswaarden, zodat de reactie dus in de richting van de beginstoffen zal lopen ( $\text{H}_2$  en  $\text{I}_2$ ). Wanneer  $Q$  kleiner is dan  $K$  zal de reactie in de richting van de reactieproducten lopen.

Wanneer Q gelijk is aan K is de oplossing in evenwicht en zal de reactie niet extra beginstoffen of reactieproducten vormen.

Een zout zal dus neerslaan als  $K_{sp} < Q$ .

Dus hoe groter  $K_{sp}$  des te moeilijker een zout zal neerslaan.

In het algemeen wordt de invloed van de druk op het oplosbaarheidsproduct verwaarloosd. Dus het oplosbaarheidsproduct van een elektrolyt is alleen afhankelijk van de temperatuur. Dit betekent niet dat de oplosbaarheid van een elektrolyt constant is bij een constante temperatuur, de oplosbaarheid hangt namelijk ook nog af van onder andere het aantal en soort ionen in de oplossing.

### Saturatie-index

Een andere manier om af te kunnen schatten of een zout of mineraal neerslaat of niet is via de zogenaamde saturatie-index SI, zie onderstaande vergelijking. Dit komt op hetzelfde neer als het vergelijken van Q met K, alleen komt er nu een getal uit dat bepaald of er een zout kan vormen; als het SI getal groter is dan nul, kan er een zout vormen. Wanneer het getal gelijk is aan nul is de oplossing verzadigd en wanneer het getal kleiner is dan nul kan er geen zout vormen.

$$SI = \log \left( \frac{IP_{ij}}{K_{sp,ij}} \right) \quad [5]$$

waarin:

SI = saturatie-index

$K_{sp,ij}$  = oplosbaarheidsproduct zout ij

$IP_{ij}$  = ionproduct van vrije ionen i en j =  $\gamma_+ [i] \gamma_- [j]$

IP is dus te vergelijken met Q (het reactiequotiënt).

### Voorbeeld

We nemen als voorbeeld het wel of niet vormen van het zout calciumsulfide ( $\text{CaSO}_4$ ).

Voor de berekening van de ionsterkte is de concentratie van de ionen ( $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) nodig.

Het De Lier formatiewater bevat 3,6 gr/L  $\text{Ca}^{2+}$ . Om de concentratie in mol/L te verkrijgen delen we door de molaire massa:  $3,6/40,08 = 0,0898$  mol/L.

Op dezelfde manier geldt voor  $\text{SO}_4^{2-}$  dat de concentratie van 0,15 gr/L wordt omgerekend in 0,00156 mol/L.

De valentie (z) voor beide ionen is twee. Deze gegevens worden vervolgens ingevuld in de formule voor de ionsterkte (I).

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2$$

$$I = 0,5 * (0,0898 * 2 + 0,00256 * 2) = 0,09136$$

Voor  $0,005 < I < 0,1$  geldt de volgende formule voor de activiteitscoëfficiënt:

$$\log(\gamma) = -0,509 z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Hieruit volgt dat  $\gamma = 0,34$ .

Vervolgens kunnen we  $IP_{ij}$  uitrekenen:  $IP = \gamma_+ [\text{Ca}^{2+}] \gamma_- [\text{SO}_4^{2-}] = (0,34 * 0,0898) (0,34 * 0,00156) = 1,59 * 10^{-5}$

De waarde van  $K_{sp}$  voor  $\text{CaSO}_4$  is bekend en is  $2,4 * 10^{-5}$  [4]

Ten slotte worden deze gegevens ingevuld in:  $SI = \log \left( \frac{IP_{ij}}{K_{sp,ij}} \right)$

$$SI = \log \left( \frac{1,59 \cdot 10^{-5}}{2,4 \cdot 10^{-5}} \right) = -0,18$$

De saturatie-index is dus kleiner dan nul, dit betekent dat onder deze omstandigheden het zout niet zal neerslaan.

#### Formatiewater

Echter zijn niet alleen  $Ca^{2+}$  en  $SO_4^{2-}$  aanwezig in de oplossing, maar nog veel meer andere ionen. Hierdoor zal de ionsterkte flink verhoogd worden. Door alle concentraties (mol/L) te vermenigvuldigen met de valenties in het kwadraat en deze bij elkaar op te tellen, wordt de werkelijke ionsterkte 1,83.

Dit betekent dat  $I > 0,5$  en dat er dus geen formule is om de activiteitscoëfficiënt te berekenen. Om toch een indicatie te krijgen, nemen we de formule voor  $0,1 < I < 0,5$

$$\log(\gamma) = -0,509 z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right)$$

Hieruit volgt dat de activiteitscoëfficiënten voor  $Ca^{2+}$  en  $SO_4^{2-}$  0,38 zijn.

$$IP = \gamma_+ [Ca^{2+}] \gamma_- [SO_4^{2-}] = (0,38 \cdot 0,0898) (0,38 \cdot 0,00156) = 1,98 \cdot 10^{-5}$$

De waarde van  $K_{sp}$  bij 25 graden Celsius voor  $CaSO_4$  is  $2,4 \cdot 10^{-5}$  [4]

Omdat het formatiewater ongeveer 60° C is, en het oplosbaarheidsproduct afhankelijk is van temperatuur, zal de  $K_{sp}$  dus ook veranderen. Met de volgende formule is het oplosbaarheidsproduct bij andere temperaturen te berekenen.

$$-R \ln \left( \frac{K(T2)}{K(T1)} \right) = \Delta H^0 \left( \frac{1}{T2} - \frac{1}{T1} \right)$$

Waarbij  $R$  = de gasconstante = 8,314472 J/(K mol)

$K(T2)$  = oplosbaarheidsproduct bij  $T2$

$K(T1)$  = oplosbaarheidsproduct bij  $T1$

$\Delta H^0$  = reactie enthalpie

In deze situatie geldt:  $\Delta H^0 = -1434,11$  kJ/mol [4]

$$T1 = 25^\circ C = 298 K$$

$$T2 = 60^\circ C = 333 K$$

$$K(T1) = K(25) = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

Hiermee is vervolgens  $K(T2)$  te bepalen:  $K(60) = 2,3 \cdot 10^{-5}$

Ten slotte worden deze gegevens ingevuld in:  $SI = \log \left( \frac{IP_{ij}}{K_{sp,ij}} \right)$

$$SI = \log \left( \frac{1,98 \cdot 10^{-5}}{2,3 \cdot 10^{-5}} \right) = -0,06$$

De  $SI$  waarde is dus kleiner dan nul, dit betekent dat er geen neerslag zal ontstaan.

Deze berekeningen zijn ook uitgevoerd op de andere mogelijke neerslagen. Deze zijn weergegeven in tabel 4.

|                                                 | valentie |       | H° [4] [21] | IP          | ksp(25) [4] [20] | ksp(60)     | SI    |
|-------------------------------------------------|----------|-------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------|
|                                                 | kation   | anion |             |             |                  |             |       |
| CaSO <sub>4</sub>                               | 2        | 2     | -1434,1     | 1,98036E-05 | 0,000024         | 2,25823E-05 | -0,06 |
| CaCO <sub>3</sub>                               | 2        | 2     | -1207,1     | 4,1581E-06  | 8,7E-09          | 8,26537E-09 | 2,70  |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 2        | 3     | -4120,8     | 7,84505E-07 | 1,0E-26          | 8,4E-27     | 19,97 |
| Ca(OH) <sub>2</sub>                             | 2        | 1     | 986,09      | 0,264446309 | 4,7E-06          | 4,9E-06     | 4,73  |
| MgCO <sub>3</sub>                               | 2        | 2     | -1095,8     | 1,5204E-06  | 6,8E-03          | 0,006490887 | -3,63 |
| Mg(OH) <sub>2</sub>                             | 2        | 1     | -924,54     | 0,096694112 | 5,6E-12          | 5,38444E-12 | 10,25 |
| BaCO <sub>3</sub>                               | 2        | 2     | 197,35      | 1,17774E-08 | 2,6E-09          | 2,62188E-09 | 0,65  |
| BaSO <sub>4</sub>                               | 2        | 2     | -1473,2     | 5,60916E-08 | 1,1E-10          | 1,03331E-10 | 2,73  |
| Fe(OH) <sub>2</sub>                             | 2        | 1     | -569        | 0,002218027 | 4,9E-17          | 4,78305E-17 | 13,67 |
| SrCO <sub>3</sub>                               | 2        | 2     | -291,2      | 3,05828E-07 | 5,6E-10          | 5,53119E-10 | 2,74  |
| SrSO <sub>4</sub>                               | 2        | 2     | -345,2      | 1,45655E-06 | 3,4E-07          | 3,35053E-07 | 0,64  |
| Sr(OH) <sub>2</sub>                             | 2        | 1     | -229,3      | 0,019450006 | 0,0064           | 0,006337997 | 0,49  |

Tabel 4: Berekening voor de saturatie index

Mogelijke neerslagen waarvan in de literatuur geen Ksp en/of reactie enthalpie bekend is, zijn opgezocht in het MSDS Chemiekaartenboek:

| Solubility                                      |                              |
|-------------------------------------------------|------------------------------|
| MgO                                             | niet oplosbaar in heet water |
| Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | niet oplosbaar               |
| Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | niet oplosbaar               |
| FeO                                             | niet oplosbaar               |
| FeCO <sub>3</sub>                               | niet oplosbaar               |
| FePO <sub>4</sub>                               | niet oplosbaar in heet water |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | Niet oplosbaar               |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                  | Niet oplosbaar               |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                 | Niet oplosbaar               |

Tabel 5: oplosbaarheid van mineralen

Bij een temperatuur van 60°C en de concentraties van de De Lier Formatie zijn dus veel neerslagen mogelijk (positieve SI of niet oplosbaar). Alleen MgCO<sub>3</sub> en CaSO<sub>4</sub> zullen niet neerslaan.

### Andere aspecten in scaling

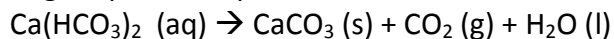
Maar oververzadiging is niet het enige aspect dat zorgt voor scaling. Ook de kinetika speelt een belangrijke rol bij het voorkomen van scale. De kinetika gaat over twee processen in de neerslagvorming, namelijk nucleatie (het eerste begin van de kristalgroei) en kristalaangroei. Daarnaast is neerslagvorming afhankelijk van de oppervlakteruwheid. Hoe ruwer het oppervlak van de casing is, des te makkelijker zal een neerslag zich vormen aan het oppervlak. Wanneer een precipitaat zich heeft gevormd aan het oppervlak is daarmee de oppervlakteruwheid toegenomen en hierdoor zullen nieuwe mineralen nog gemakkelijker neerslaan. [6]

### 2.1.3 Scale componenten

Scale in geothermische toepassingen bevat meestal in ieder geval één van de volgende componenten: calcium, silica and sulfide.

#### Calcium scales

Calciumcarbonaat vormt vooral wanneer er een drukval plaatsvindt, dan zal CO<sub>2</sub> dat in oplossing is, uit de oplossing komen. (Henry's law: De oplosbaarheid van een gas in een vloeistof is evenredig aan de druk[4]). Dit is vooral het geval na bochten in pijpleidingen. Hierdoor is het CO<sub>2</sub> gehalte in de oplossing kleiner en dus zal de pH toenemen. Bij een hogere pH is de oplosbaarheid van calciumcarbonaat veel lager en zal het dus neerslaan.



Het komt voor in een bepaald interval in de casing en wordt ook wel 'kookpunt scaling' genoemd.

#### Silica scales

Silica scales zijn de moeilijkst te verwijderen scales die voorkomen in de geothermie. Formatiewater bevat bijna altijd silica. De silicaconcentratie in het water is direct gerelateerd aan de watertemperatuur. Hoe hoger de temperatuur, des te meer silica in het water is opgelost. Wanneer het geothermische water door de casing naar het oppervlak stroomt, zal de temperatuur dalen en daardoor daalt de oplosbaarheid van silica. Silica kan dan neerslaan als amorfe silica of het anion kan reageren met een van de kationen zoals Fe, Mg, Ca en Zn. [8]

Amorfe silica is lastiger te verwijderen en kan in het gehele productiesysteem voorkomen. Als de watertemperatuur gedaald is tot het saturatiepunt van silica, zal silica zeer snel neerslaan en de pijpleiding blokkeren. De neerslag snelheid van silicascale hangt af van de pH, de ionsterkte, de temperatuur en de amorfe silica over-saturatie. [9]

#### Sulfide scales

Sulfide ionen zijn anionen die met bepaalde kationen een sterke scale vormt dat moeilijk te verwijderen is.

Een voorbeeld van een sulfide scale is ijzersulfide. Voor het vormen van deze scale zijn waterstofsulfide en ijzer nodig. Waterstofsulfide kan ontstaan door sulfaat reducerende bacteriën, decompositie van sulfaat bij hoge temperaturen of het wordt in de casing geïnjecteerd voor gaslift (het omhoog brengen van vloeistof door het injecteren van een gas). IJzer kan gevormd worden uit de formatie (vooral bij zandsteen) en kan ook ontstaan door corrosie processen. [7]

## 2.2 Corrosie

Corrosie is het degraderen van een materiaal door een ongewenste chemische reactie, vaak een oxidatie reactie [4]. Geothermisch water kan zeer schadelijk zijn voor het materiaal waar de vloeistof door stroomt omdat het zeer corrosief kan zijn. Het water is warm en bevat veel opgeloste stoffen.

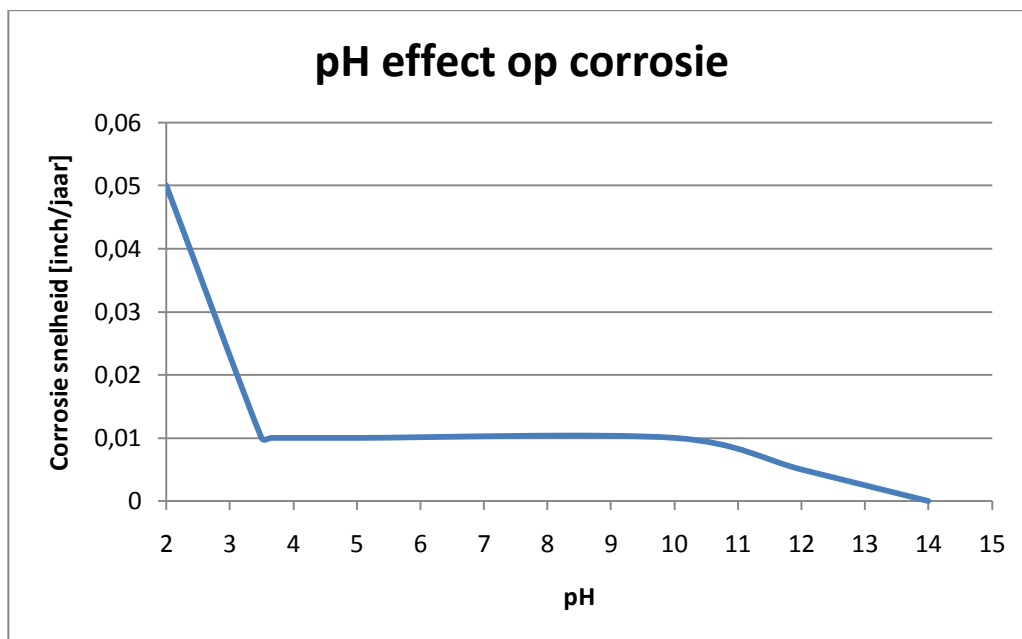
Er zijn een aantal stoffen die het formatiewater kan bevatten die zeer corrosief zijn, namelijk: [8]

- Koolstofdioxide
- Waterstofsulfide
- Waterstofchloride
- Ijzersulfide
- Zwavelzuur
- Zuurstof
- Gedispergeerde korrels

Daarnaast hebben de temperatuur en de vloeistofstromen ook invloed op de corrosie.

Aantasting door corrosie wordt namelijk versneld door de relatieve beweging van een corrosieve vloeistof en een metaaloppervlak. De aantasting vindt plaats in gebieden met hoge snelheid of turbulente stroming. [24]

Bovendien zijn oplossingen met een pH kleiner of gelijk aan 3,5 zeer corrosief (zie figuur 3).



Figuur 3 [D]

Door corrosie neemt de materiaalsterkte af. Dit komt doordat de corrosieproducten (oxides en zouten) minder sterk zijn ingebouwd in het rooster van de vaste stof dan het metaal zelf. Hierdoor kunnen de corrosieproducten afbrokkelen en de echte dikte van het metaal wordt dunner waardoor zelfs gaten kunnen ontstaan. Daarnaast nemen corrosieproducten een groter volume in dan het metaal. De gevormde corrosieproducten hebben namelijk op molaire basis een tot viervoudig volume ten opzichte van het oorspronkelijke ongecorrodeerde staal. Doordat de reactieproducten niet goed kristallijn zijn en een hoge

porositeit bezitten, kan het uiteindelijke volume wel tienvoudig zijn toegenomen ten opzichte van het oorspronkelijke uitgangsmateriaal. [25]

Niet alleen aan de binnenkant van de casing, maar ook aan de buitenkant is er kans op corrosie. Vooral bij de eerste meter onder de cellar (een gegraven gat dat nodig is voor het boren) is er vaak sprake van corrosie aan de buitenzijde, doordat er hier water, zuurstof en waterstofsulfide aanwezig zijn. [2]

### **Typen corrosie**

Corrosie typen kunnen worden onderscheiden gebaseerd op de chemische reacties die verantwoordelijk zijn voor corrosie. Hier worden alleen de typen corrosie besproken die kunnen voorkomen bij geothermie.

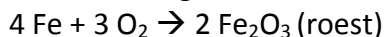
### **Algemene aantasting**

Dit wordt ook wel gelijkmatige aantasting genoemd. Het is de minst gevaarlijke vorm van corrosie, omdat de aantasting plaatsvindt over het gehele oppervlak van een metalen voorwerp.

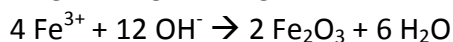
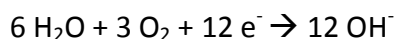
De mate van aantasting is gemakkelijk te bepalen door bijvoorbeeld de gewichtsafname per tijd per oppervlakte-eenheid of de meer gebruikelijke dikteafname per tijd (mm/jaar). [12]

### **Zuurstofcorrosie**

Dit is de belangrijkste vorm van corrosie, ook wel roesten genoemd. Hierbij worden opgeloste zuurstofmoleculen gereduceerd tot hydroxide ionen ( $\text{OH}^-$ ) terwijl het metaal tot een oxide reageert. Het roesten van ijzer is beschreven door de volgende reactie:



Deze reactie is onderverdeeld in de volgende reacties:



### **Corrosie door zwerfstromen**

Zwerfstromen in de bodem ontstaan door spoor- en tramlijnen en grote elektrolysebedrijven (voor chloor- en aluminiumproductie). Door deze stromen worden metalen voorwerpen in de bodem, zoals pijpleidingen en olie- en benzinetanks, aangetast.

### **Spanningscorrosie**

Spanningscorrosie wordt vaak aangeduid met SCC (Stress Corrosion Cracking). Het treedt op in bepaalde metalen onder de gelijktijdige inwerking van een corrosief medium en trekspanningen. Het metaal zal waarschijnlijk geen corrosie vertonen wanneer deze trekspanningen niet aanwezig zouden zijn. Bij spanningscorrosie ontstaan scheuren in de legering.

Het bekendste voorbeeld van scheurvormende spanningscorrosie is chloride spanningscorrosie in roestvast staal. Dit treedt op wanneer er chloride in het water aanwezig is, de temperatuur hoger is dan 50 graden Celsius en er trekspanningen aanwezig zijn.



**Hoge temperatuur corrosie**

Dit type corrosie vindt plaats wanneer een metaal wordt blootgesteld aan hoge temperaturen, terwijl het ook in contact komt met zuurstof, zwavel of andere verbindingen die materiaal kunnen oxideren. Dit type is alleen relevant in aardwarmte projecten waarbij het water zo heet is dat er energie opgewekt kan worden.

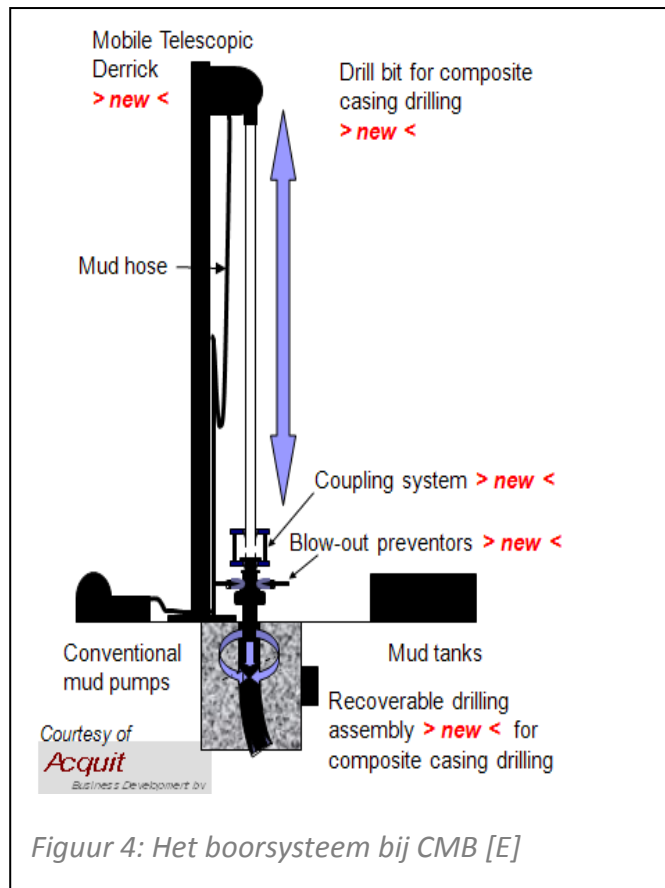
**Galvanische corrosie**

Wanneer twee verschillende metalen onder gedompeld zijn in een waterige elektrolyt oplossing kan galvanische corrosie optreden. Het is een elektrochemisch proces. De metalen hebben verschillende electrochemische potentialen waardoor electronen van de één naar de ander worden getransporteerd. Hierdoor zal het anodische metaal dan corroderen. Temperatuur, vochtigheid en saliniteit zijn van invloed op de galvanische corrosie. [11]

## 2.3 Geothermie met composiet

In de drilling is een nieuwe techniek ontwikkeld, het composiet mantelbuisboren (CMB), waar met composietcasings gewerkt wordt in plaats van met stalen casings. Hierbij zijn twee recente technologische ontwikkelingen gecombineerd, het casingboren en het gebruik van lichtgewicht composiet casings. Casingboren is een techniek waarbij de casing direct al borend in het boorgat wordt aangebracht en gecementeerd wordt.

Boren met een composiet casing verandert de hele opzet van het boorsysteem (zie figuur 4). Hier is met >new< aangegeven welke onderdelen verschillen van conventionele boorsystemen.



### Voor- en nadelen van CMB

Composiet casings zijn zo licht dat ze in de boorvloeistof blijven drijven, hierdoor hoeven alleen de restkrachten voor de wrijvingsweerstand overwonnen te worden. De boorinstallatie kan daarom klein zijn. In stedelijke gebieden is dit een groot voordeel. Ook het maken van horizontale secties wordt eenvoudiger.

Door gebruik te maken van 'lasmoffen' kunnen de composiet buizen bij een relatief lage temperatuur snel aan elkaar worden gelast. De composiet casing is aan de binnenwand zeer glad en heeft daardoor een lage dynamische hydraulische weerstand. Door deze lagere weerstand is het debiet groter en daarmee ook de warmteopbrengst. Daarnaast is de wand dik en thermisch isolerend, waardoor de temperatuur van het water tijdens het omhoogpompen nauwelijks afneemt.

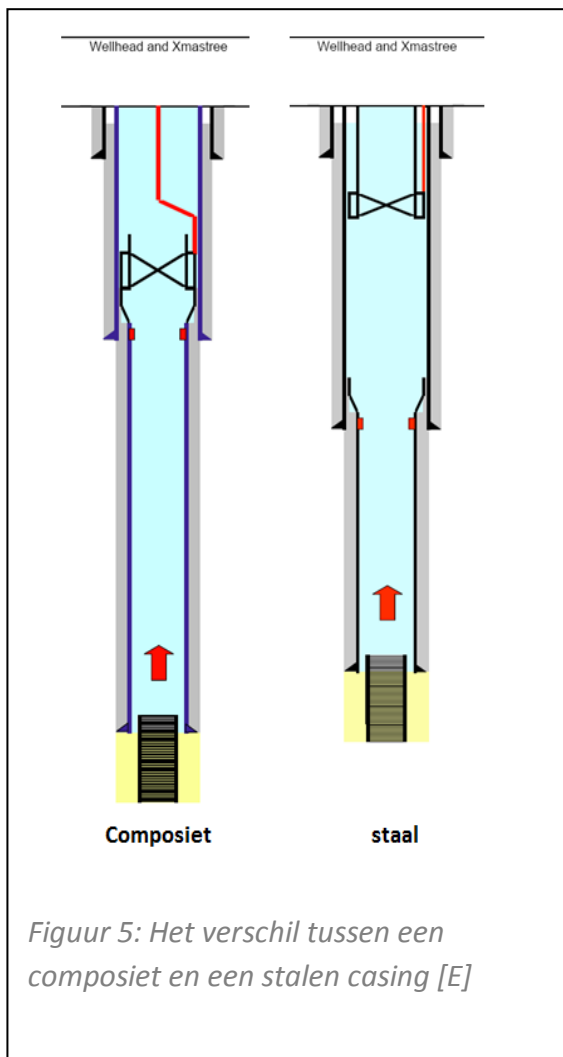
Een ander voordeel van composiet is dat de constructie goedkoper is dan bij staal. Ook de operationele kosten zijn lager bij het gebruik van composiet. De composiet casing is wel duurder dan een stalen casing. Verder zou composiet bestendig zijn tegen corrosie zodat er een minimum aan onderhoud nodig is en is de geluidsoverlast bij het boren minder, wat een groot voordeel is in stedelijke gebieden.

Daarentegen is composiet veel flexibeler, zodat het moeilijker is om de boorrichting te beïnvloeden. Wanneer men naar een grote diepte boort, kan dit problematisch zijn. Bovendien is het materiaal zwakker dan staal. Om toch genoeg stevigheid te verkrijgen, dient de casingwand dikker te zijn en omdat de binnendiameter hetzelfde moet zijn is de buitendiameter van een composiet casing groter dan eenzelfde stalen casing. Ten slotte zijn composiet casings erg geschikt voor elektrische en magnetische metingen in het boorgat, omdat het composiet deze stralingen doorlaat.

## Rek

Een stalen boorstring van 2 kilometer zal een rek hebben van 2 meter. Tijdens het boren wordt de boorstring dus 2 meter in elkaar gedrukt. Wanneer de boorkop los van de bodem moet komen, moet er dus 2 meter buis opgetild worden. Omdat composiet 10 maal zo elastisch is als staal, moet er dus 20 meter buis opgetild worden.

Om te voorkomen dat de boorkop vast gaat zitten in het boorgat en om te sturen, wordt de boorstring gedraaid. Ook hier geldt dan dat een boorstring van composiet 10 maal zo veel gedraaid moet worden dan een boorstring van staal.



Voordat het composiet mantelbuisboren echt wordt toegepast, wordt het eerst getest met een veldtest. Dit wordt gedaan met DIRT (Demonstratie INPUT/REGION Technologie) in een realistische maar ondiepe booroperatie.

Mogelijk wordt CMB in de toekomst ook toegepast voor andere projecten, namelijk de productie van water met temperaturen hoger dan 100 graden Celsius, ondergrondse CO<sub>2</sub> opslag, CO<sub>2</sub> co-injecties en de exploratie en productie van olie en gas. [13]

*Figuur 5: Het verschil tussen een composiet en een stalen casing [E]*

## 2.4 Geothermie projecten

In Nederland wordt aardwarmte sinds kort pas gebruikt op grotere schaal. Tot nu toe zijn de volgende geothermie projecten gestart of in de planning:

- Den Haag
- Van den Bosch (Bleiswijk & Lansingerland)
- Ammerlaan
- Koekoekspolder
- Heerlen
- Delft

### **Den Haag**

In juli 2007 is het startschot gegeven voor het geothermie project in Den Haag Zuid-West. In de eerste fase van het project zullen circa 4.000 woningen en 20.000 m<sup>2</sup> verwarmd worden met aardwarmte. In een tweede fase zullen hier nog eens 2.000 woningen aan toegevoegd worden. In september 2008 is de Aardwarmte Den Haag Vof opgericht. Vervolgens is gestart met de aanleg van het distributienet. Op 1 maart 2010 was de start van de boring.

### **Van den Bosch (Bleiswijk en Lansingerland)**

Het Tuinbouwbedrijf A en G van den Bosch bv in Bleiswijk is in 2007 begonnen met de realisatie van hun geothermie project voor de duurzame verwarming van een kassencomplex van 7,2 hectare voor de teelt van tomaten.

De boorwerkzaamheden aan dit eerste echt diepe Nederlandse aardwarmte doublet zijn in de zomer van 2007 afgerond. De diepte van de bron is circa 1.600 meter en de temperatuur is ongeveer 60 graden Celsius. De productie- en de injectieput staan ongeveer 1700 meter uit elkaar. Sinds de winter van 2007-2008 heeft het aardwarmte de kas verwarmd. Het debiet was met 160 m<sup>3</sup> per uur hoger dan voorspeld, daarom is de kas uitgebreid.

Van den Bosch bv gaat uit van een terugverdientijd van 5 jaar. De beperkende factor bij de productie van dit doublet was de capaciteit van de pomp. De pomp is inmiddels vervangen door een krachtiger exemplaar en het debiet van de bron is daarmee verhoogd tot 200 kubieke meter per uur.

In 2009 heeft A + G van den Bosch een tweede doublet geboord voor een andere locatie. Op deze locatie is tot een grotere diepte geboord, namelijk 1800 meter. De temperatuur is daardoor bij deze kas hoger (> 65 graden Celsius). Het debiet ligt op 130 m<sup>3</sup> per uur, maar kan op termijn nog toenemen. [18]

### **Ammerlaan Grond- en Hydrocultuur Pijnacker**

Tuinbouwbedrijf Ammerlaan Grond- en Hydrocultuur is op 9 maart 2010 met boren gestart. Verwacht wordt dat de geschikte aardlaag op 2000 meter diepte zit en dat het water een temperatuur van ongeveer 70 graden Celsius heeft. De warmte wordt gebruikt om zijn 5 ha kassen te verwarmen. Daarnaast wordt de warmte voor een nabijgelegen zwembad, school en sportcentrum gebruikt. Als het project ideaal verloopt, zullen misschien zelfs meerdere kassen kunnen worden aangesloten of een aantal woningen.

### **Koekoekspolder, Overijssel**

Samenwerkende glastuinders, de gemeente Kampen en de provincie Overijssel staan op het punt om in het glastuinbouwgebied de Koekoekspolder bij Kampen-IJsselmuiden een pilot met energiewinning uit aardwarmte te realiseren.

De Koekoekspolder is een duurzaam tuinbouwgebied in ontwikkeling. Samen omvatten de bedrijven ongeveer 100 hectare aan glasoppervlak en er is nog 100 hectare uitbreidingsruimte beschikbaar. [17]

### **Vierpolders Project Zuid-Holland**

In het Vierpolders gebied bij Brielle is een diep geothermie project in ontwikkeling. De formatie van de geothermische bron ligt op een diepte van 2.200 meter en zal een onttrekkingstemperatuur van ongeveer 88 graden Celsius hebben. Bovendien is de formatie zeer permeabel. Verwacht wordt dat het boren in 2011 begint. De bron zal warmte aan een collectief van tuinders en daarnaast aan enige honderden woningen leveren.

### **Heerlen**

Het doel van het Mijnwaterproject is om duurzame energie uit het water van de oude steenkolenmijn Oranje Nassau III te winnen voor de verwarming en koeling van gebouwen. De twee putten, die vanaf maart 2006 geboord werden, dienen voor de energie-voorziening van woonwijken en utiliteitsbouw. Het water wordt daarbij onttrokken uit de oude mijngangen van de kolenmijn. Hierin onderscheidt zich het Heerlens mijnwaterproject van de andere geothermieprojecten. Een bijzonderheid van het project in Heerlen is bovendien dat er hoge eisen gesteld worden aan de nauwkeurigheid van de boringen. Het is immers heel wat lastiger om precies uit te komen bij een uitgezochte locatie in een mijngang (met een diameter van 2,5 meter op een diepte van 700 meter), dan om een brede zandlaag in de ondergrond aan te boren.

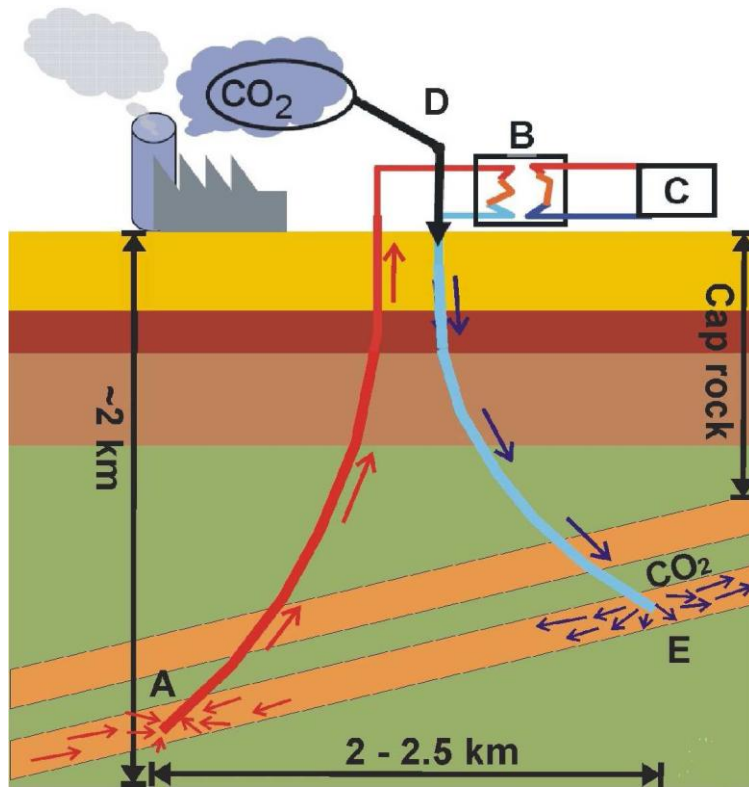
### **Delft**

Verwacht wordt dat eind 2010 er twee geothermische composiet putten worden geboord op de campus van Technische Universiteit Delft. Hiervoor worden composiet casings gebruikt (zie H2.3). Deze techniek wordt op dit moment onder andere door de TU Delft ontwikkeld. Onderzocht wordt of het gebruik van composiet casings om aardwarmte op te pompen gecombineerd kan worden met het injecteren van CO<sub>2</sub>. Onder de campus van de Technische Universiteit Delft liggen het Rijswijk en het Delft zandsteen. Deze lagen zijn afgezet tijdens de Jura en liggen tussen de 1800 en 2400 meter diep. Het water heeft een temperatuur van 75 graden Celsius en doordat de zandstenen heel permeabel zijn, kan er ongeveer 150 m<sup>3</sup> water per uur geproduceerd worden. Het doel is om uit de Delft Zandsteen het water te halen en water met CO<sub>2</sub> te injecteren (zie figuur 6).

In het gebied waar de boringen zullen komen zijn geen grote geologische structuren zoals breuken aanwezig. Wel is de zandsteen zeer poreus, waardoor er grote hoeveelheden water in aanwezig zijn.

Omdat geboord moet worden in stedelijk gebied, kan alleen gebruik worden gemaakt van kleine boorinstallaties. Door gebruik te maken van licht gewicht composiet materiaal is dit mogelijk.

In eerste instantie wordt er een normale aardwarmte doublet aangelegd en later wordt waarschijnlijk CO<sub>2</sub> aan het geïnjecteerde water toegevoegd. [16]



Figuur 6: De opzet van het geothermie project in Delft [F]

# 3. Het experiment

Er wordt een experiment uitgevoerd waarmee wordt onderzocht of composiet echt minder wordt aangetast door corrosie dan staal. Verder wordt na het experiment gekeken bij welk materiaal meer scale ontstaat. Dit wordt gedaan door beide materialen bloot te stellen aan geothermisch water in een laboratoriumopstelling. Bovendien worden er materiaaleigenschappen met elkaar vergeleken

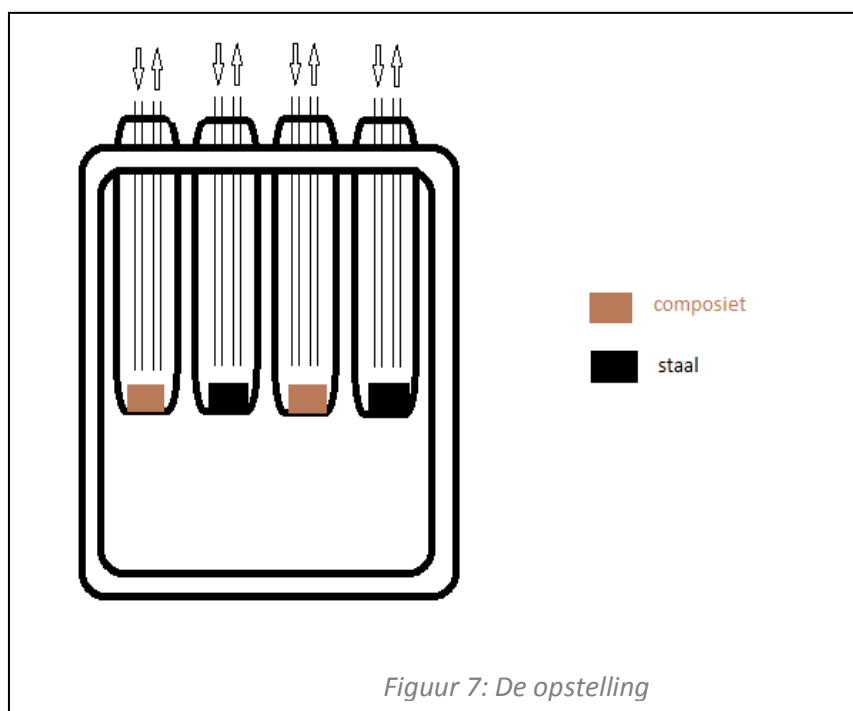
## 3.1 De opstelling

Voor het onderzoek worden van een composiet casing en van een stalen casing blokjes van ongeveer  $1\text{ cm}^3$  gezaagd. De beide materialen worden gelijktijdig en onder dezelfde omstandigheden blootgesteld aan geothermisch water met een temperatuur van  $60^\circ\text{C}$ . Om de reproduceerbaarheid van de metingen te testen worden de metingen in duplo uitgevoerd.

Het experiment wordt uitgevoerd in een glazen bak met een inhoud van 10 liter die als thermostaat dient. Deze buizen staan niet in contact met elkaar om te vermijden dat de aanwezigheid van de andere casing stukjes de resultaten beïnvloeden. In deze bak komen vier buisjes te hangen waarin zich de stukjes casing bevinden. Door gebruik te maken van pompjes stroomt het 'geothermische water' constant in en uit de buisjes met een debiet van 150 L/uur. Zo worden de stukjes casing constant blootgesteld aan stromend water van initieel dezelfde samenstelling die echt geothermisch water nabootst.

Het reservoir wordt op temperatuur (60 graden Celsius) gehouden door in de dubbele wand van de glazen bak hete olie te laten stromen.

In elk van de buizen zit één stukje casing. Deze zitten vastgelijmd aangezien het debiet erg hoog is en het blokje anders niet op een vaste plaats in de buis blijft zitten. Er zijn vier buisjes in het reservoir gehangen. In twee daarvan zit een blokje composiet en in de andere twee zitten blokjes staal. Op deze manier wordt er dus een duplo meting gedaan (zie figuur 7).



Figuur 7: De opstelling

Er wordt nagebootst 'geothermisch' water door de opstelling rondgepompt. Voor de chemische samenstelling van het water is de samenstelling van de De Lier Formatie gebruikt, zie tabel 5. [14]

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| <b>Na<sup>+</sup></b>               | 36,3  |
| <b>K<sup>+</sup></b>                | 0,20  |
| <b>Ca<sup>2+</sup></b>              | 3,6   |
| <b>Mg<sup>2+</sup></b>              | 0,8   |
| <b>Sr<sup>2+</sup></b>              | 0,58  |
| <b>Ba<sup>2+</sup></b>              | 0,035 |
| <b>Fe<sup>2+</sup></b>              | 0,033 |
| <b>Cl<sup>-</sup></b>               | 55    |
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>  | 0,15  |
| <b>H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></b> | 0,06  |
| <b>HCO<sub>3</sub></b>              | 0,02  |
| <b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>  | 0,02  |
| <b>TDS</b>                          | ~97   |

Tabel 5: concentraties in g/L in het water in g/L

Tabel 6 laat zien hoeveel gram zout(hydraat) toegevoegd moet worden aan 10 liter water om deze concentraties te verkrijgen (Zie Appendix B voor de berekening). Ook is in de tabel te zien hoeveel gram maximaal kan oplossen in 10 liter water bij een watertemperatuur van 60 °C. Bovendien wordt uit de tabel duidelijk dat alle zout(hydraten) oplossen.

| Stof                                                 | Hoeveelheid (gram) | Maximaal oplosbaar in 10 L (gr) bij 60 °C |
|------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|
| NaHCO <sub>3</sub>                                   | 0,275              | 1600                                      |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O | 5,02               | 4530                                      |
| FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                 | 1,173              | 7830                                      |
| BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O                 | 0,623              | 4620                                      |
| SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                 | 17,650             | 8180                                      |
| MgCl <sub>2</sub>                                    | 31,4               | 6100                                      |
| CaCl <sub>2</sub>                                    | 132,078            | 13700                                     |
| KCl                                                  | 3,82               | 4580                                      |
| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O | 1,773              | * Goed oplosbaar                          |
| NaCl                                                 | 920,5/ 750,9       | 3710                                      |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 0,2                | ** Goed oplosbaar                         |

Tabel 6: Hoeveel van welke stof wordt toegevoegd en hoeveel is maximaal oplosbaar [G] \*[H] \*\*[I]

De concentraties worden gemeten en zo nodig aangepast in het waterreservoir, door regelmatig samples van het water te nemen en deze te analyseren. Dit reservoir is tevens helemaal afgesloten in verband met waterverlies door verdamping. Als er verdamping plaatsvindt, zullen de concentraties van de opgeloste stoffen namelijk veel groter worden, waardoor er geen goed beeld van de werkelijkheid wordt verkregen. Daarnaast wordt het reservoir afgesloten om zo min mogelijk warmteverlies te hebben.

### Aannames

We nemen aan dat tijdens het rondpompen er geen CO<sub>2</sub> vrijkomt uit het formatiewater en dat er geen formatiezand mee omhoog wordt gepompt.



### 3.2 Analysemethoden

Om het composiet en het staal goed met elkaar te kunnen vergelijken zijn er een aantal proeven uitgevoerd. Deze proeven zijn uitgevoerd om de eigenschappen van het materiaal te bekijken en om verschil te kunnen maken tussen voor en na het experiment.

#### Vorbereiding

Allereerst zijn er blokjes van de beide casingbuizen gezaagd (zie figuur 8 en 9). In totaal zijn er zes composiet blokjes en zes stalen blokjes gezaagd. Deze blokjes zijn genummerd, zodat steeds dezelfde blokjes met elkaar vergeleken kunnen worden. De blokjes zijn allemaal ongeveer  $1\text{ cm}^3$ .



*Figuur 8: De casingbuizen; links staal en rechts composiet*



*Figuur 9: Een blokje composiet*

#### Procedure

Voor het uitvoeren van elke proef wordt steeds dezelfde procedure voor het schoonmaken van de casing stukjes uitgevoerd. Namelijk het schoonmaken van de blokjes met vaatwasmiddel, vervolgens het spoelen met normaal kraanwater en ten slotte spoelen met gedemineraliseerd water. Na de blokjes schoongemaakt te hebben, mogen ze uiteraard niet meer met handen aangeraakt worden, omdat anders vet en vervuiling aan de blokjes kan worden afgegeven. Hierdoor zouden de metingen onnauwkeuriger kunnen worden.

### 3.2.1 Gewicht

Om te kunnen bepalen of er materiaal is opgelost en weggespoeld of -geslagen, worden de casingstukjes van tevoren heel nauwkeurig gewogen, op vier decimalen nauwkeurig.

Na het experiment worden de blokjes nog eens gewogen. Als er gewichtsafname heeft plaatsgevonden is er sprake van corrosie en als er gewichtstoename heeft plaatsgevonden is er sprake van scale.

### 3.2.2 Dichtheid

De dichtheden van de blokjes zijn met behulp van een Pentapycnometer bepaald. Bij de Penta Pycnometer wordt een gas in het stukje casing gelaten. Als gas wordt helium gebruikt omdat helium vrij inert is en ook in de kleinste poriën kan dringen. Echter kan helium niet in de afgesloten poriën, zodat alleen de effectieve porositeit bepaald kan worden. Het volume van de blokjes kan worden bepaald door verhoging van de heliumdruk; van P1 naar P2.

$$V_{ma} = V - \left( \frac{P_2}{P_1 - P_2} \right) * \Delta V$$

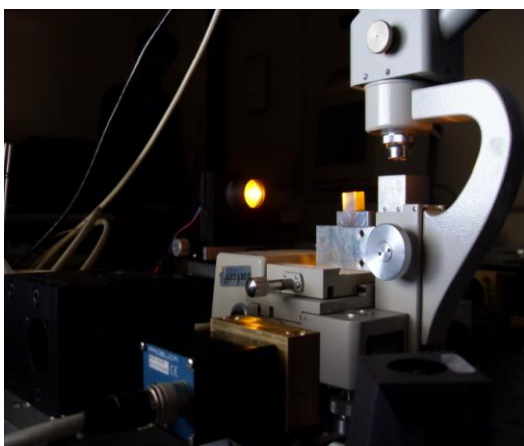
$V_{ma}$  = het volume van de matrix

$V$  = het totale volume van het blokje

$P$  = druk

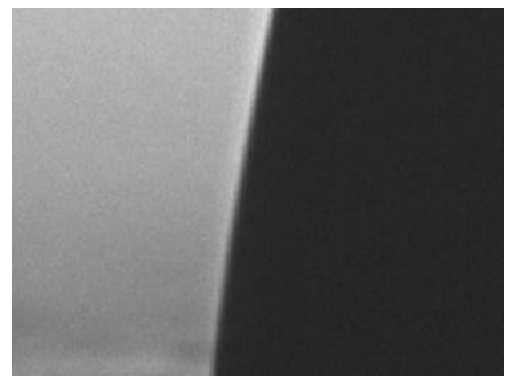
### 3.2.3 Contacthoek

Met behulp van een surface tensiometer kan de contacthoek van een waterdruppel op een oppervlak worden bepaald. Met de contacthoek kan vervolgens een uitspraak worden gedaan over de wettability van het oppervlak. In dit experiment werden de contacthoeken tussen water, lucht en composiet en de contacthoeken tussen water, lucht en staal bepaald. De surface tensiometer bestaat grofweg uit een microscoop en een camera (zie figuur 10). Het sample wordt horizontaal geplaatst en een waterdruppel wordt er voorzichtig op gezet waarvan dan vervolgens een foto wordt gemaakt. Met behulp van deze foto en een Matlab programma kan de contacthoek worden bepaald.



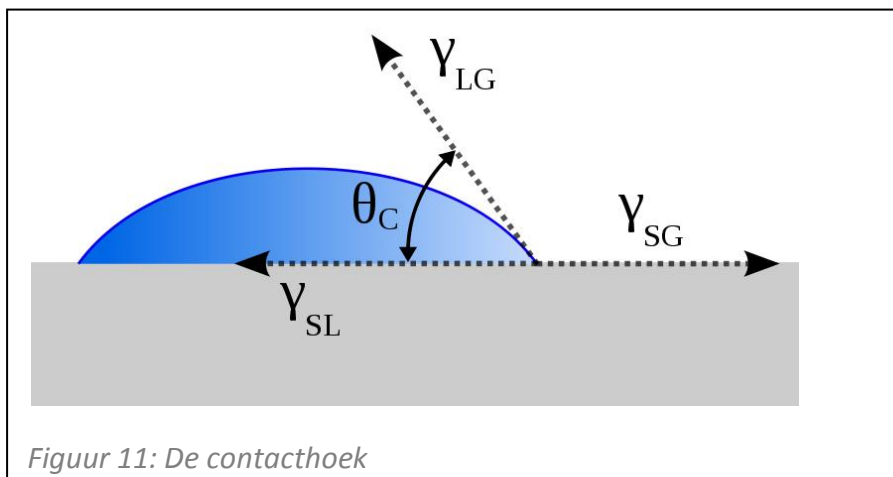
*Figuur 10: De surface tensiometer en een voorbeeldfoto van een waterdruppel op een oppervlak*

Voor de bepaling van de contacthoeken is een Matlab programma geschreven. Hiervoor worden de foto's in Matlab geïmporteerd. Elke pixel wordt een bepaalde waarde gegeven. Een donkere pixel heeft een lage waarde en een lichte pixel heeft een hoge waarde. Door het gewenste deel van de foto te selecteren, (zie figuur 14) en met het contrast tussen licht en donker kan de contacthoek vrij nauwkeurig worden bepaald.



*Figuur 14: Bepaling van de contacthoek*

Bij het aanbrengen van een waterdruppel (of een andere vloeistof) op een oppervlak, wordt er een contacthoek gevormd. De druppel kan 'bol' staan of zich uitspreiden. Wanneer de druppel bol staat is de contacthoek groter dan 90°, de druppel is dan niet benattend. Als de druppel spreidt over het oppervlak, dan is de contacthoek minder dan 90° en is er sprake van benetting (zie figuur 11).



*Figuur 11: De contacthoek*

De volgende relatie geldt dan:  $\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$

Hierin is  $\theta$  de contacthoek,  $\gamma$  de oppervlakte spanning, en de subscript s, v en l respectievelijk solid, vapor en liquid ofwel vast, gas en vloeistof.

### 3.2.4 CT scan

CT-scan ook wel CAT genoemd, is een afkorting van computertomografie, het is een onderzoeksmethode dat gebruik maakt van straling of golven. Aan de ene kant van het voorwerp bevindt zich een röntgenbron en aan de andere kant een röntgendetector. De straling wordt door het voorwerp verzwakt. Dit gebeurt van verschillende hoeken en van verschillende dunne plakjes. Hieruit kan dan een driedimensionale weergave van het voorwerp worden gemaakt. Op de scans zijn grijs tinten te zien. De verschillende tinten staan voor verschillende dichtheden. Lichtgrijze delen hebben een hogere dichtheid dan de donkerdere delen.

De gebruikte CT-scanner is een Nanotom, een soort micro-CT-scanner, gemaakt door het bedrijf Phoenix-Xray. De resolutie is afhankelijk van de grootte van het voorwerp, maar de maximale resolutie is 0,5 micrometer (bij een klein voorwerp).

Echter kan er geen scan worden gemaakt van de stalen blokjes, want staal kan vanwege zijn hoge attenuatie niet in de CT-scanner.

### 3.2.5 Ruwheidsmetingen

De oppervlakteruwheid van de verschillende casings is met behulp van de zogenaamde stereo-opnames bepaald. Deze opnames worden gemaakt met een Leica 3D Explorer microscoop. Er zijn oppervlakte foto's gemaakt van de stukjes casing, zodat het oppervlak nauwkeurig kan worden geanalyseerd op hobbels, gleuven en dergelijke. De ruwheid van het oppervlak heeft invloed op de hoeveelheid en de plaats dat mineralen precipiteren.

### 3.2.6 Vickers Hardheid

Het Vickers Hardness Number (VHN) is een algemeen geaccepteerde methode om de microhardheid van materialen weer te geven. De test is gebaseerd op de indruk die een speciaal geslepen diamantkristal achterlaat in het oppervlak van het materiaal. De diamant wordt gedurende een gecontroleerde tijdsperiode en met een constante druk (door een gewichtje) in het materiaal gedrukt. Op deze manier wordt een vierkante indruk gemaakt waarvan de lengte van de diagonalen wordt gemeten. Het is mogelijk om deze lengte in mm nauwkeurig te meten.

Om hieruit het VHN te berekenen wordt de volgende formule toegepast:

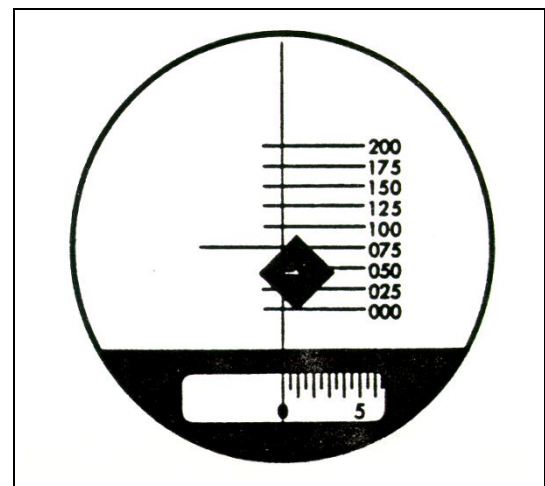
$$VHN_p = \frac{1854.4P}{d^2}$$

P: gebruikte gewicht ("load"), meestal 100 gram.

d: gemiddelde lengte van de diagonalen van de indruk,  $\mu\text{m}$ .

In principe geldt dat beide diagonalen even lang zijn ( $d_1 = d_2$ ), daarom is er steeds maar één diagonaal opgemeten.

De eenheid van het VHN-getal is  $\text{kg/mm}^2$ .



*Figuur 12: Het beeld door het oculair van de microhardheidsmeter.*



*Figuur 13: De Vickers Hardheidsmeter*

# 4. Resultaten

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de proeven gepresenteerd. Steeds is duidelijk gemaakt welke blokjes precies zijn onderzocht, zodat voor een vervolgstudie de juiste stukjes met elkaar vergeleken kunnen worden.

## 4.1 Gewicht

Het gewicht van de blokjes is voor de nauwkeurigheid 10 maal gewogen op de balans. Deze balans kan het gewicht in gram op vier decimalen nauwkeurig meten. Van de tien metingen worden het hoogste en het laagste gewicht niet meegenomen en van de overige acht gewichten wordt het gemiddelde genomen. In tabel 6 zijn de gewichten van de casing blokjes weergegeven.

|                            | Composiet      |                | Staal          |                |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                            | 3 (gram)       | 6 (gram)       | 3 (gram)       | 6 (gram)       |
|                            | 3,9278         | 3,6264         | 10,0074        | 10,0586        |
|                            | 3,9277         | 3,6265         | 10,0074        | 10,0583        |
|                            | 3,9275         | 3,6264         | 10,0072        | 10,0584        |
|                            | 3,9272         | 3,6263         | 10,0074        | 10,0581        |
|                            | 3,9272         | 3,6263         | 10,0074        | 10,0585        |
|                            | 3,9270         | 3,6264         | 10,0073        | 10,0581        |
|                            | 3,9271         | 3,6263         | 10,0076        | 10,0583        |
| <b>Gemiddeld</b>           | <b>3,927</b>   | <b>3,626</b>   | <b>10,007</b>  | <b>10,058</b>  |
| <b>Standaard-afwijking</b> | <b>0,00026</b> | <b>0,00008</b> | <b>0,00012</b> | <b>0,00019</b> |

Tabel 7: De gewichten van de blokjes

## 4.2 Dichtheid

Met de Pycnometer zijn de dichtheden van beide materialen bepaald. In de onderstaande tabel zijn de resultaten weergegeven. De standaarddeviatie van de gemeten dichtheid is voor het staal  $0,008 \text{ g/cm}^3$  en voor het composiet  $0,032 \text{ g/cm}^3$ . De resultaten van de Pycnometer wordt gegeven in 4 decimalen, maar omdat de laatste 2 decimalen erg variëren, zijn er dus maar twee decimalen relevant.

| Dichtheid Composiet 3<br>( $\text{gr/cm}^3$ ) | Dichtheid Staal 3<br>( $\text{gr/cm}^3$ ) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 2,05                                          | 7,66                                      |
| 2,04                                          | 7,62                                      |
| 2,03                                          | 7,62                                      |
| 2,03                                          | 7,59                                      |
| 2,03                                          | 7,58                                      |
| 2,03                                          | 7,59                                      |
| 2,02                                          | 7,58                                      |
| 2,02                                          | 7,58                                      |

|                    |              |              |
|--------------------|--------------|--------------|
|                    | 2,03         | 7,57         |
|                    | 2,02         | 7,56         |
| <b>gemiddeld</b>   | <b>2,03</b>  | <b>7,59</b>  |
| standaardafwijking | <b>0,008</b> | <b>0,032</b> |

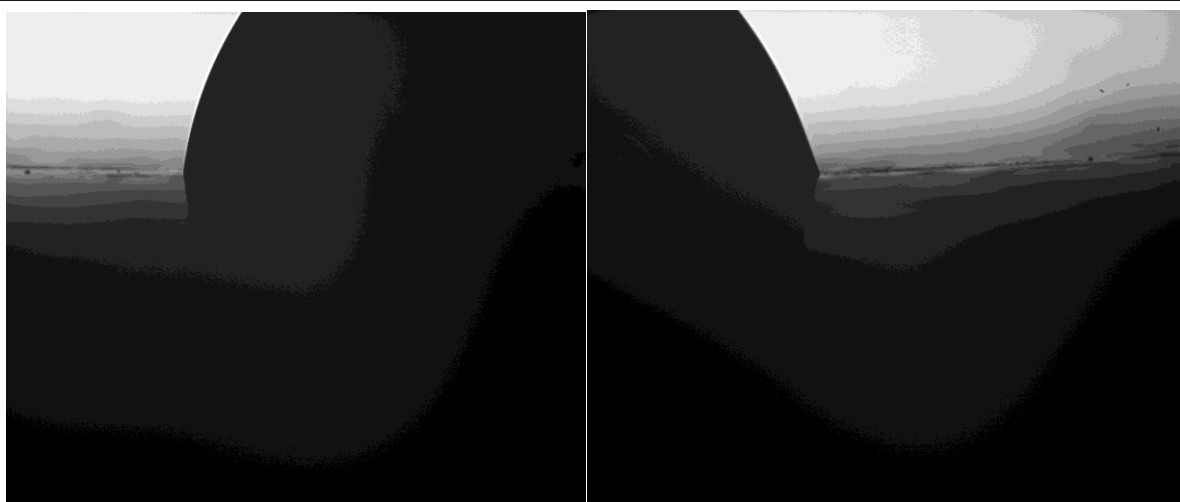
Tabel 8: De dichtheden van de blokjes

### 4.3 Contacthoek

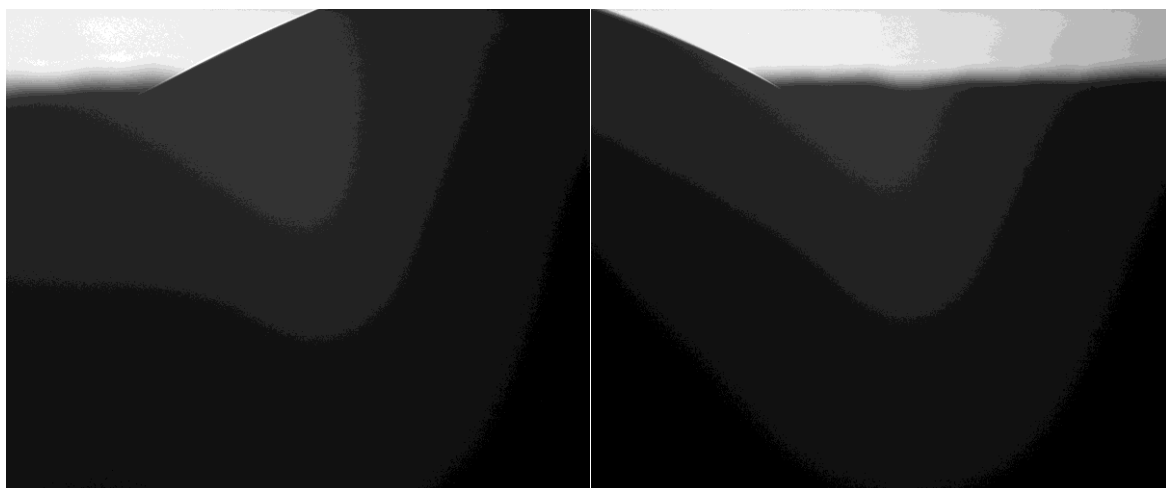
In figuur 15 zijn de foto's te zien die gemaakt zijn van de druppels die op de stukjes composiet en staal zijn gedeponeerd. Door de ruwheid van de oppervlaktes en/of door het niet perfect horizontaal gepositioneerde blokje zijn de contacthoeken aan de linker- en rechterkant niet gelijk. Vooral bij het blokje composiet is een groot verschil te zien tussen de linker- en rechterkant van de druppel, hier is de standaardafwijking 9,8 terwijl dit voor staal een kleiner verschil is, een standaardafwijking van 1,7. De metingen kunnen dus alleen kwantitatief gebruikt worden.

Wel is duidelijk te zien is dat de contacthoek bij composiet veel groter is dan bij staal.

Met behulp van het Matlab programma zijn vervolgens de contacthoeken bepaald. De resultaten zijn weergegeven in tabel 9.



Composiet 3



Staal 3

Figuur 15: Foto's van de contacthoeken



|                    | Contacthoek (°)<br>Links | Contacthoek (°) Rechts | Gemiddeld (°) | standaardafwijking |
|--------------------|--------------------------|------------------------|---------------|--------------------|
| <b>Composiet 3</b> | 80,4                     | 66,6                   | 74            | 9,8                |
| <b>Staal 3</b>     | 26,5                     | 28,9                   | 28            | 1,7                |

Tabel 9: de resultaten van de surface tensiometer

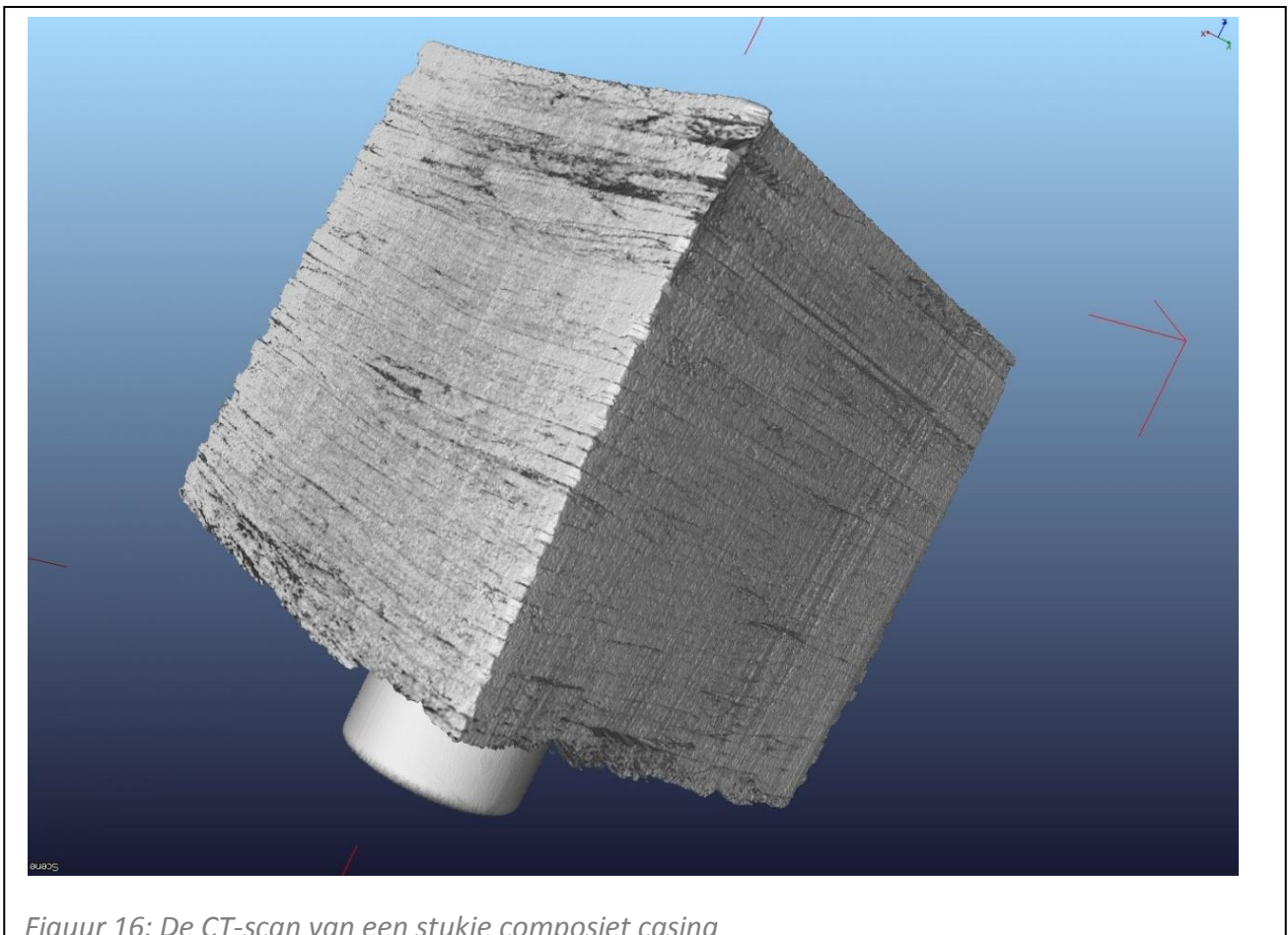
Beide materialen hebben een contacthoek die kleiner is dan 90°, dit betekent dat water de 'wetting phase' is, ofwel benattend is.

#### 4.4 CT scan

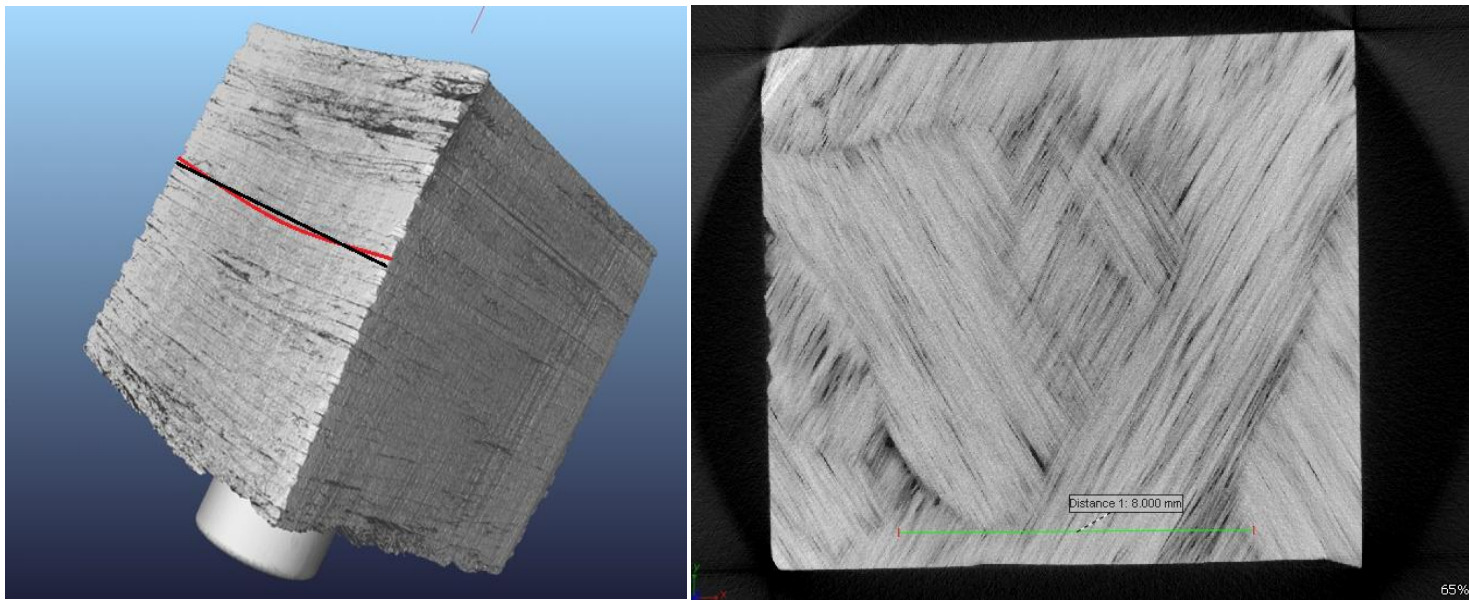
Hieronder is het totaalplaatje te zien dat gemaakt is met een micro-CT scanner van composiet sample 5. Op de scans zijn duidelijk laminaties te zien. De laminaties hebben verschillende dichtheden, dit is te zien door de afwisseling van donkere en lichtere 'strepen'. In figuur 17 is de doorsnede vanaf de bovenkant (de binnenkant van de casingbuis) te zien, hier zijn duidelijk vezels zichtbaar. Deze vezels zijn in laagjes van verschillende oriëntaties op elkaar gestapeld. Omdat het een verticale doorsnede is van het blokje en het blokje geen kubus is, maar een stukje casing, lijkt het alsof de vezels door elkaar lopen en dus niet per laag georiënteerd zijn (zie figuur 17).

De poriën zijn op de foto's te zien als de zwarte delen. Dit komt doordat lucht een hele lage dichtheid heeft in vergelijking tot het overige materiaal; hoe kleiner de dichtheid, des te donkerder de kleur in de foto's.

De CT-scan is erg nauwkeurig, de resolutie bij het composiet blokje is 16 µm.



Fiauur 16: De CT-scan van een stukie composiet casina



Figuur 17: verticale doorsnede van een stukje composiet casing. Zwarte lijn: doorsnede; rode lijn:structuur

## 4.5 Ruwheidsmeting

Van de binnenkanten van de blokjes 3 en 6 van zowel composiet als staal zijn oppervlakte foto's gemaakt. Zowel 2- als 3-dimensionaal. De foto's zijn gemaakt met behulp van de Leica 3D Explorer microscoop en zijn weergegeven in de figuren 18 tot en met 25.

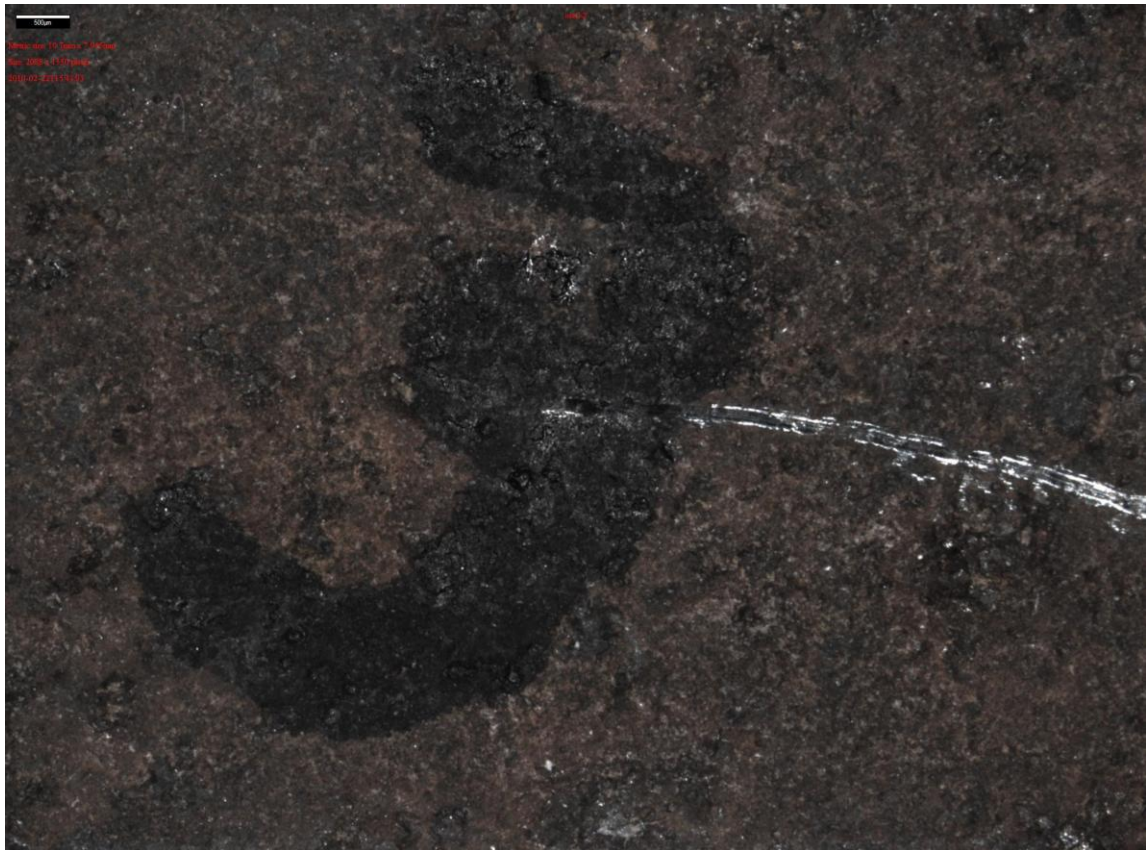
Duidelijk te zien is dat bij het staal het oppervlak niet glad is, maar gebobbeld. Het oppervlak van composiet is ogenschijnlijk veel gladder. De vezels in het composiet zijn ook goed te zien.

In tabel 10 zijn de ruwheid en de gemiddelde hoogtes weergegeven. De ruwheid is bepaald door het oppervlak inclusief het reliëf, ofwel de 'true area', te delen door het oppervlak, ofwel de 'projected area'. De gemiddelde hoogte van het reliëf is het getal wat doorgaans wordt gebruikt om de ruwheid in uit te drukken. Ook uit deze tabel wordt duidelijk dat het staal ruwer is dan het composiet.

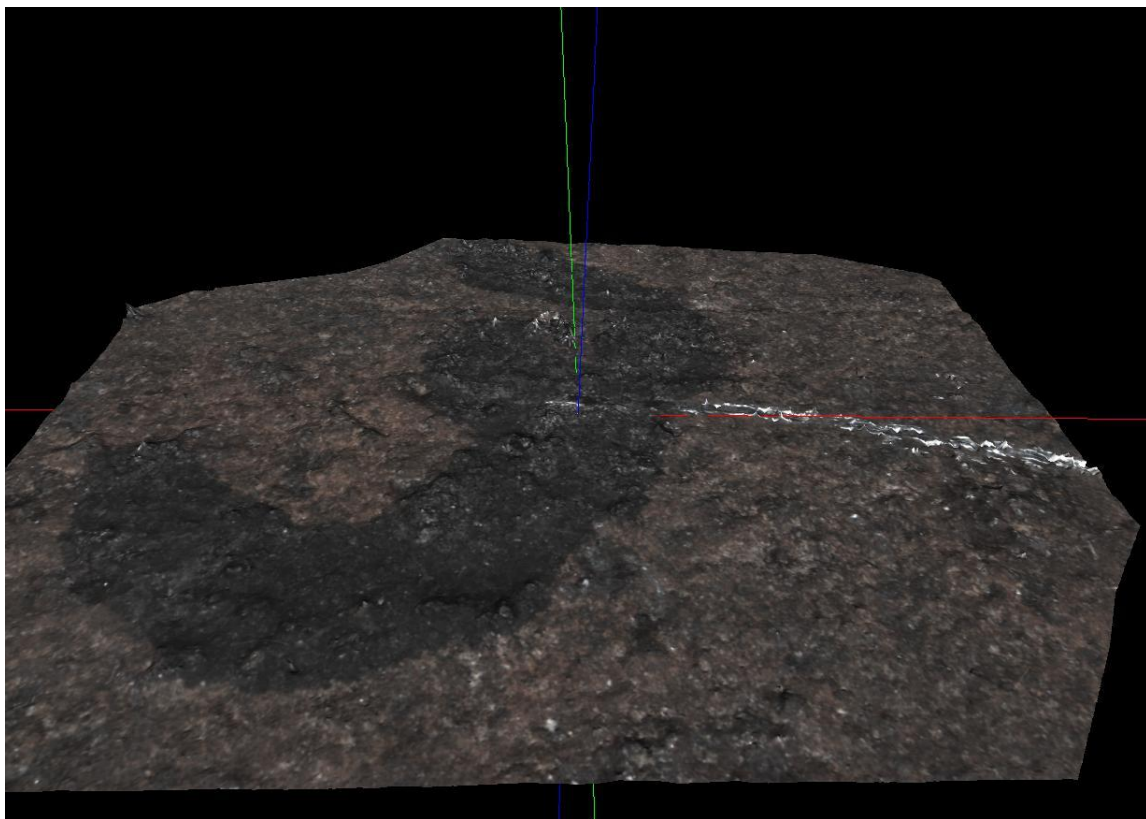
| blokje nummer      | staal   |                        | composiet |                        |
|--------------------|---------|------------------------|-----------|------------------------|
|                    | ruwheid | gemiddelde hoogte (mm) | ruwheid   | gemiddelde hoogte (mm) |
| 1                  | 1,043   | 0,0330                 | 1,028     | 0,0063                 |
| 2                  | 1,051   | 0,0110                 | 1,012     | 0,0049                 |
| 3                  | 1,045   | 0,0099                 | 1,015     | 0,0061                 |
| 4                  | 1,067   | 0,0110                 | 1,024     | 0,0067                 |
| 5                  | 1,047   | 0,0041                 | 1,016     | 0,0079                 |
| 6                  | 1,048   | 0,0110                 | 1,019     | 0,0052                 |
| gemiddeld          | 1,050   | 0,0130                 | 1,019     | 0,0060                 |
| standaardafwijking | 0,0087  | 0,0100                 | 0,006     | 0,0010                 |

Tabel 10: De ruwheidsmetingen

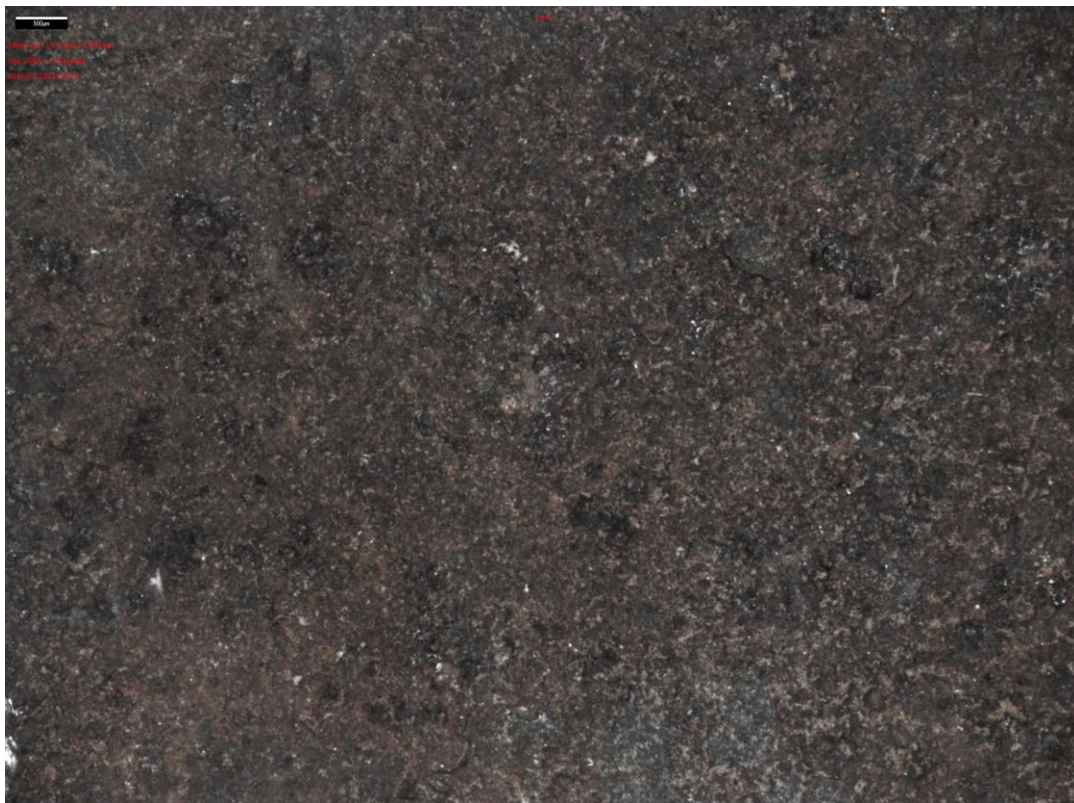




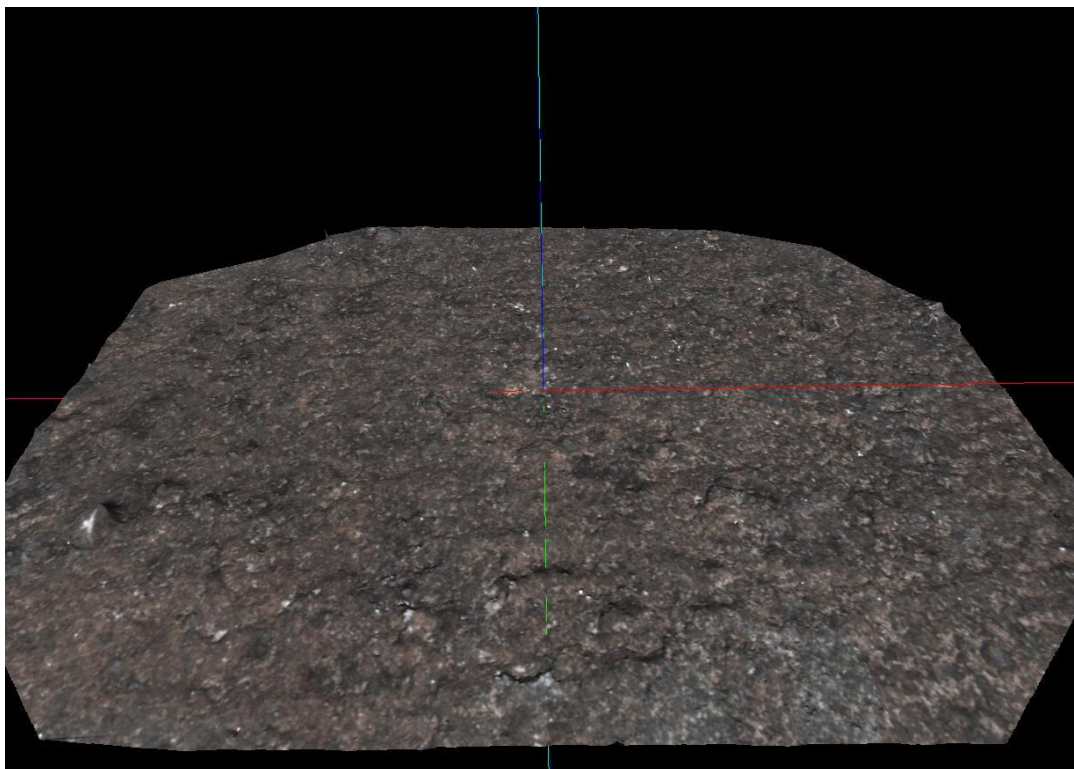
*Figuur 18: 2D foto van staal 3*



*Figuur 19: 3D foto van staal 3*

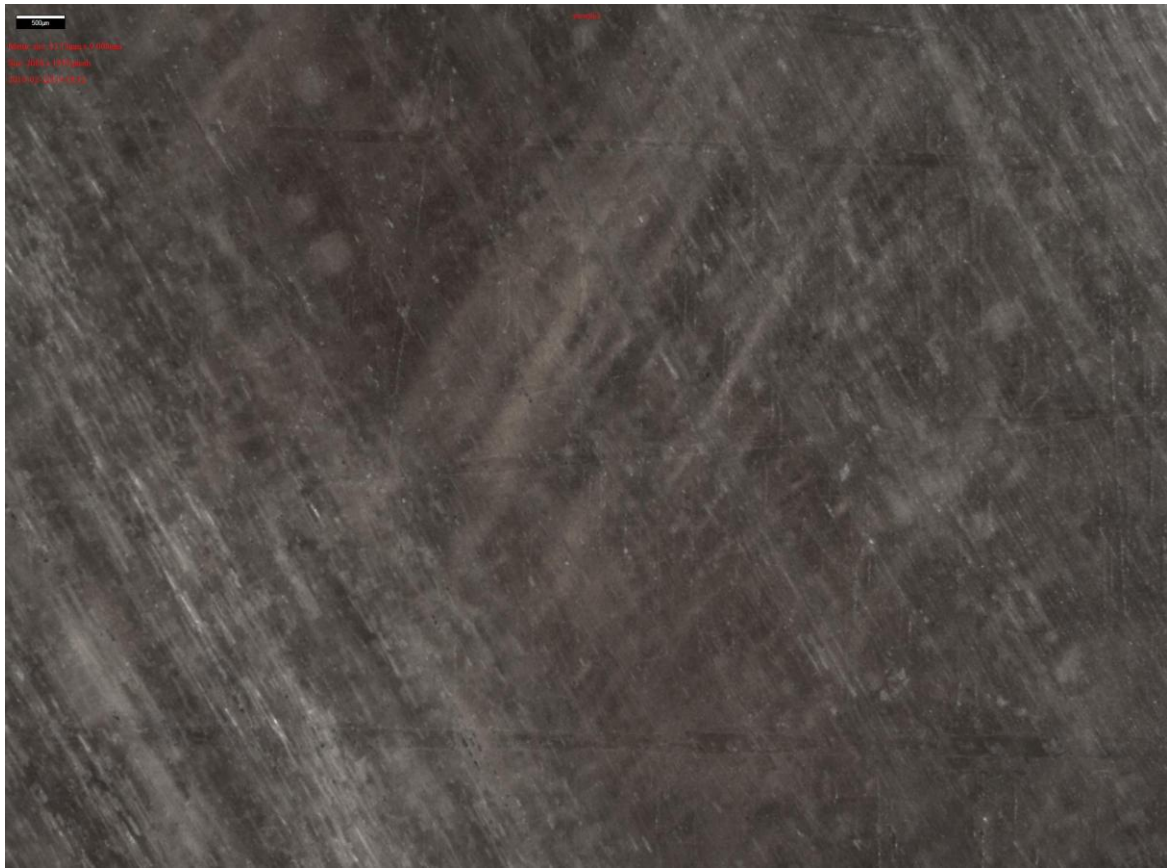


*Figuur 20: 2D foto van staal 6*

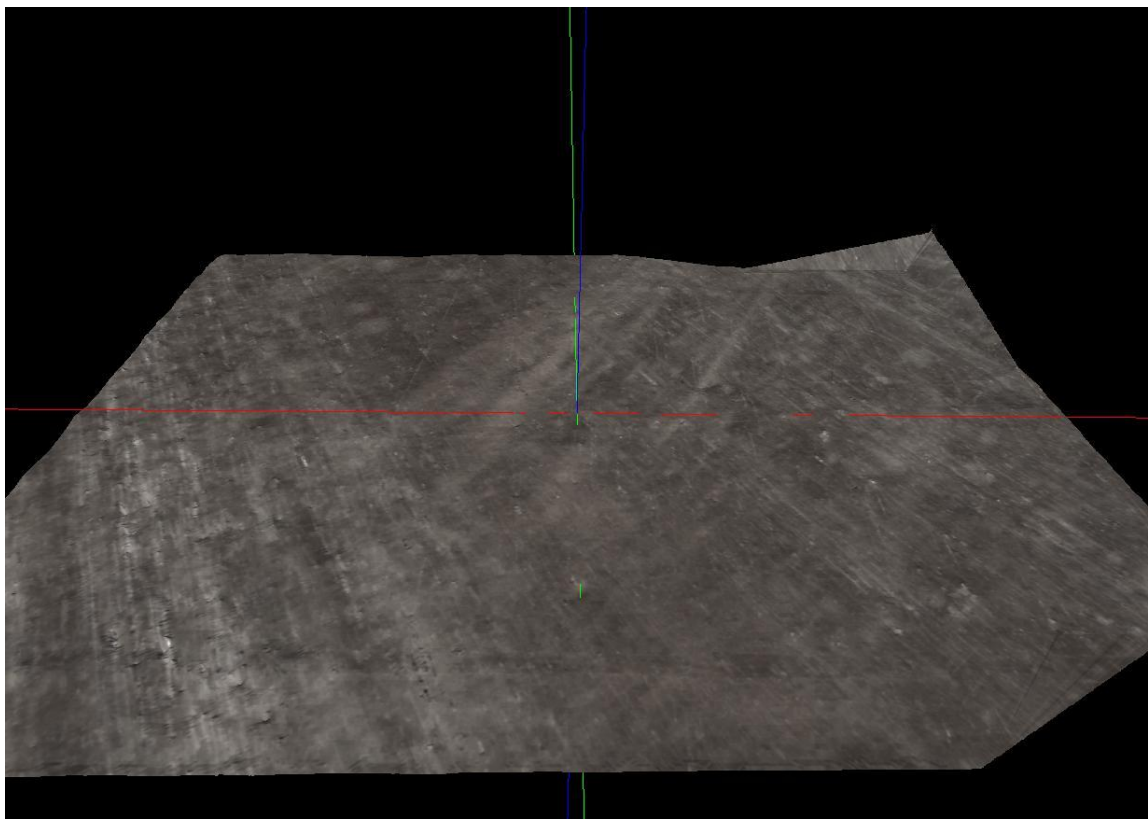


*Figuur 21: 3D foto van staal 6*

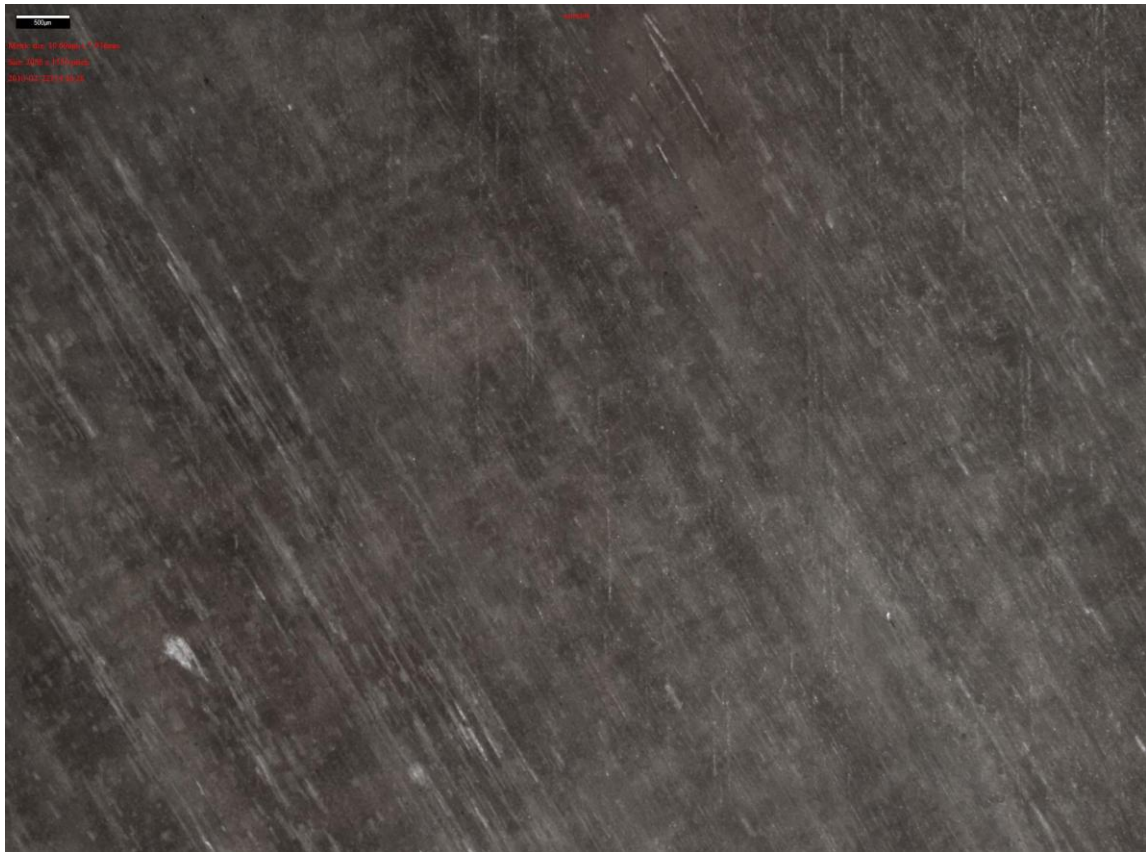




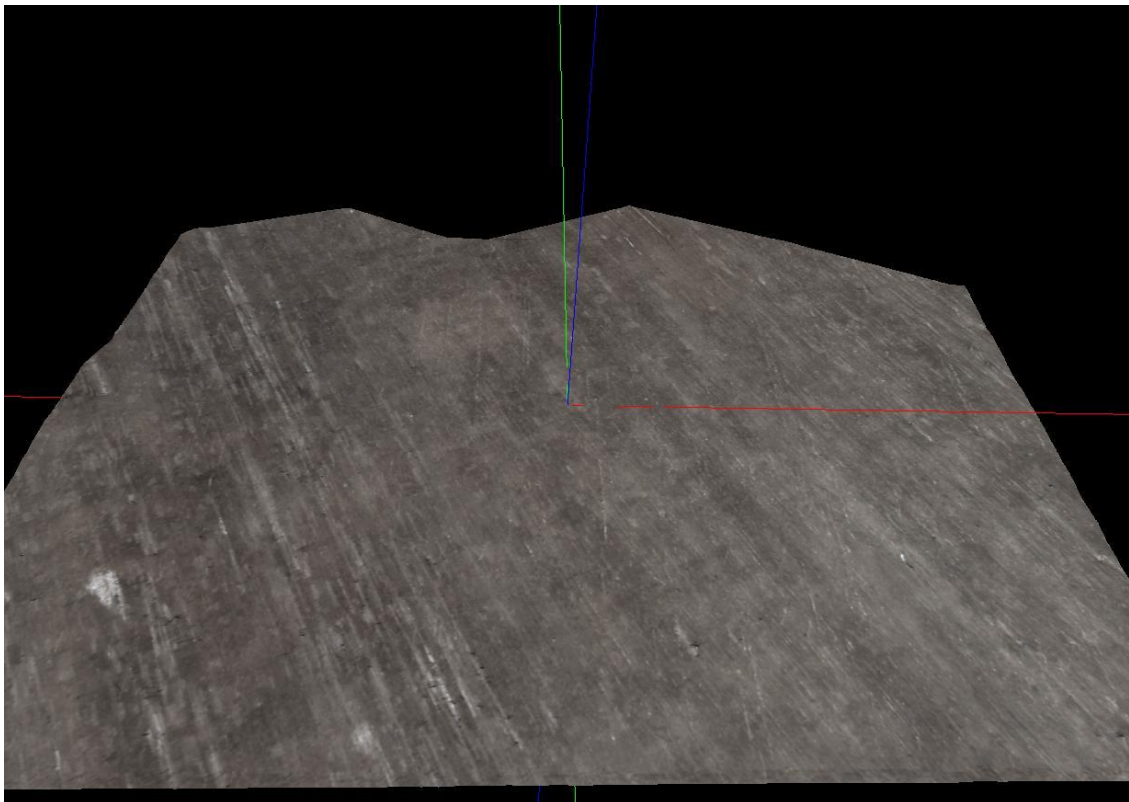
*Figuur 22: 2D foto van composiet 3*



*Figuur 23: 3D foto van composiet 3*



*Figuur 24: 2D foto van composiet 6*



*Figuur 25: 3D foto van composiet 6*

## 4.6 Vickers Hardheid



*Figuur 26: De drukkpers*

Voor het meten van de hardheid, moet eerst gezorgd worden dat het sample precies horizontaal ligt om reproduceerbare resultaten te verkrijgen. Dit wordt gedaan met de drukkpers, zie figuur 26.

Verder moet ervoor gezorgd worden dat de indrukken op het sample niet te dicht bij elkaar worden gemaakt. In een cirkel rond de indruk is het materiaal namelijk gedeformeerd wat andere waarden dan bij onaangetast materiaal oplevert.

Omdat composiet gelamineerd is en de laminatie verschilt over de dikte van de casing, zal de hardheid van de binnenkant dus ook verschillen van de hardheid aan de buitenkant. Daarom zijn bij het composiet zowel de binnen- als de buitenkant getest. Dit is niet nodig voor de stalen casing omdat staal zich isotroop gedraagt.



*Figuur 27: De opstelling voor de Vickers Hardheid*

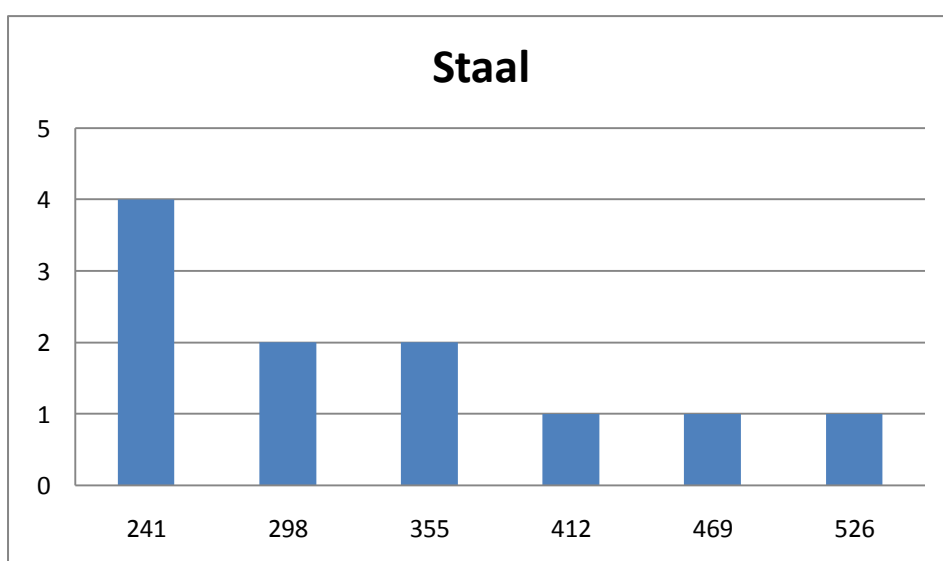
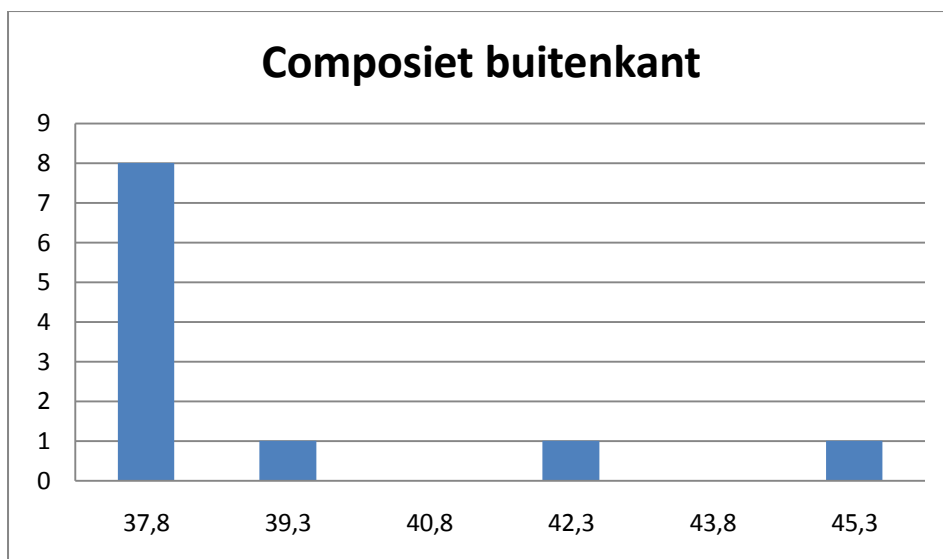
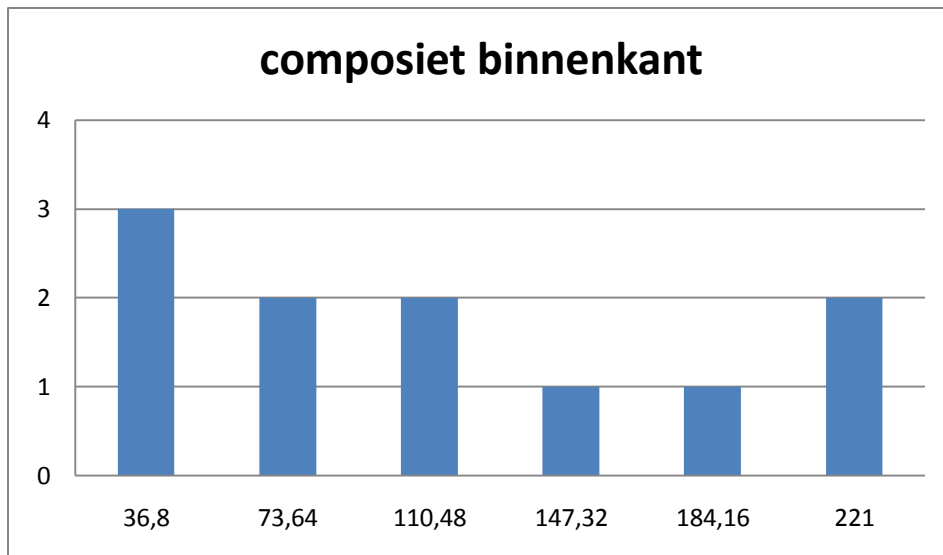
Voor het composiet sample is een load van 100 gram gebruikt en voor staal is een load van 500 gram gebruikt.

Voor staal is een zwaarder gewichtje gebruikt omdat anders het indrukje te klein zou worden.

Ook zijn er histogrammen gemaakt van de resultaten.

| Composiet binnenkant               |                                 | Composiet buitenkant               |                                 | Staal                              |                                 |
|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Diagonaal lengte ( $\mu\text{m}$ ) | VHN ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) | Diagonaal lengte ( $\mu\text{m}$ ) | VHN ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) | Diagonaal lengte ( $\mu\text{m}$ ) | VHN ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) |
| 71                                 | 36,8                            | 70                                 | 37,8                            | 62                                 | 241                             |
| 78                                 | 30,5                            | 67                                 | 41,3                            | 42                                 | 526                             |
| 62                                 | 48,2                            | 64                                 | 45,3                            | 54                                 | 318                             |
| 31                                 | 193                             | 72                                 | 35,8                            | 46                                 | 438                             |
| 34                                 | 160                             | 72                                 | 35,8                            | 57                                 | 285                             |
| 47                                 | 83,9                            | 78                                 | 30,5                            | 54                                 | 318                             |
| 29                                 | 221                             | 75                                 | 33,0                            | 65                                 | 219                             |
| 46                                 | 87,6                            | 71                                 | 36,8                            | 64                                 | 226                             |
| 63                                 | 47,6                            | 86                                 | 25,1                            | 60                                 | 258                             |
| 72                                 | 35,8                            | 73                                 | 34,8                            | 48                                 | 402                             |
| 37                                 | 135,0                           | 69                                 | 39,0                            | 67                                 | 210                             |
| <b>Gemiddeld</b>                   | <b>92</b>                       |                                    | <b>36</b>                       |                                    | <b>301</b>                      |
| <b>Standaard-afwijking</b>         | <b>68</b>                       |                                    | <b>5</b>                        |                                    | <b>102</b>                      |

*Tabel 11: Resultaten van de Vickers Hardheidstest*



*Figuur 28: Histogrammen van de Vickers Hardheidsmetingen*

Zoals te zien is in figuur 28, is de buitenkant van de composiet casing veel consistent in hardheid. De minimale en de maximale gemeten waarden liggen niet ver bij elkaar vandaan en bovendien zitten bijna alle gemeten waarden in de eerste range. De standaardafwijking is  $5 \text{ kg/mm}^2$  en de hardheid van de composiet buitenkant zal ongeveer liggen bij  $38 \text{ kg/mm}^2$ . De waarden van de composiet binnenkant en het staal wisselen sterk; de standaardafwijking van de composiet binnenkant is namelijk  $68 \text{ kg/mm}^2$  en van staal  $102 \text{ kg/mm}^2$ . Hierdoor is het moeilijk om iets te zeggen over de hardheid, maar het hardheidsgetal van staal zal waarschijnlijk rond  $280 \text{ kg/mm}^2$  liggen en voor de binnenkant van het composiet rond  $90 \text{ kg/mm}^2$ .

# 5. Discussie

---

## Experiment

Ook al is in het experiment zo goed als mogelijk de werkelijkheid benaderd van het omhoogpompen van geothermisch water, het zal nooit precies nagebootst kunnen worden. Daarom zal de uitkomst van het experiment geen garantie geven voor een geothermie project in het veld. Vooral de druk- en temperatuurverlaging die belangrijk zijn voor het neerslaan van bepaalde mineralen is niet gesimuleerd. Bovendien zullen er in de werkelijkheid fijne zandkorrels meekomen uit de formatie, die invloed kunnen hebben op zowel corrosie als scaling. Daarnaast is ook een stukje casing niet gelijk aan een casingbuis. De stroming zal bijvoorbeeld anders verlopen in een casingbuis dan over een blokje.

## Proeven

Niet alle uitgevoerde proeven, zijn even nauwkeurig of betrouwbaar. De standaardafwijkingen van de metingen van het gewicht en van de dichtheid zijn erg laag, dit betekent dat deze metingen nauwkeurig zijn. Bij het meten van de contacthoek is er wel een grote spreiding. Dit komt vooral omdat er op elk materiaal slechts één druppel is gelegd, waarvan vervolgens één foto per zijde is gemaakt. Per materiaal zijn er dus maar twee contacthoeken bepaald. Daarnaast wijken deze twee metingen af door de ruwheid en het niet perfect horizontaal liggen van de blokjes. Bij het composiet wijkt de linkerzijde nog meer af van de rechterzijde dan bij het staal, dit kan komen doordat composiet een heterogeen materiaal is. De meting is te verbeteren door eerst te zorgen dat het materiaal perfect horizontaal ligt, bijvoorbeeld met de drukpers en het klei, zoals bij het bepalen van de hardheid. Maar belangrijker is het om meer metingen te doen. Bovendien is ook de standaardafwijking bij het bepalen van het Vickers Hardheidsgetal groot. Dit is omdat een kleine afwijking in de opgemeten diameter van de indruk een groot verschil in VHN veroorzaakt. Bovendien is het aflezen van de diameter niet erg nauwkeurig. Bij de ruwheidsmetingen zijn de spreidingen klein, maar omdat er door reflectie bij het staal een aantal 'spikes' zijn ontstaan is de meting toch niet heel nauwkeurig. De ruwheid van staal zal hierdoor namelijk iets groter lijken dan het in werkelijkheid is.



# 6. Conclusie

---

**Aangezien het experiment nog niet is afgerond kan er nog geen conclusie over de materiaalbestandigheid worden getrokken. Wel kan ik iets zeggen over welke conclusies er worden verwacht. Zowel voor de proeven die voor en na het experiment moeten worden uitgevoerd, als voor het experiment. Daarentegen is er al wel een conclusie te trekken uit de proeven die alleen de eigenschappen van de materialen moeten vergelijken.**

## 6.1 Conclusie

Het gewicht en daarmee de dichtheid van staal is aanzienlijk hoger dan dat van composiet. Dit is ook een van de grote voordelen van composiet. Want door het lage gewicht kan er met een veel kleinere installatie gewerkt worden en is geothermie ook toepasbaar in de stedelijke gebieden. Omdat de volumes van de blokjes nogal verschillen is vooral de dichtheid van belang. Deze is voor staal  $7,59 \text{ gr/cm}^3$  en voor composiet  $2,03 \text{ gr/cm}^3$ . De contacthoeken van waterdruppels op de materialen verschillen erg veel. De contacthoek van een waterdruppel op composiet is  $73,5^\circ$  en op staal  $27,7^\circ$ . De contacthoeken zijn beide kleiner dan  $90^\circ$ , dus zowel composiet als staal zijn benattend.

Uit de CT-scan blijkt dat het composiet uit vezels bestaat. Daarnaast is het materiaal gelamineerd en bestaan de laminaties uit verschillende bestanddelen (verschillende dichtheden). Bovendien is uit deze scan te concluderen dat composiet porositeit bevat. Doordat de porositeit zich ook bevindt aan het oppervlak van het composiet, kan dit gevolgen hebben voor de hoeveelheid scale of corrosie. Een hogere porositeit zal meer scale en corrosie veroorzaken.

Uit de oppervlakte analyse blijkt dat de materialen niet geheel glad zijn. Beide materialen bevatten onregelmatigheden, maar duidelijk is wel dat composiet veel gladder is dan staal. Het oppervlak van staal is namelijk behoorlijk bobbelig. Deze onregelmatigheden zullen invloed hebben op de hoeveelheid scale en corrosie. Hoe meer reliëf, des te meer scale en/of corrosie er zal plaatsvinden. Op de foto's van het composiet zijn duidelijk de vezels zichtbaar die allemaal dezelfde oriëntatie hebben.

Bij de Vickers hardheidstest wordt het duidelijk dat het staal veel harder is dan het composiet. Bij het composiet verschilt de hardheid aan de buitenkant van de casing met die aan de binnenkant. Dit komt doordat het composiet gelamineerd is en de materiaaleigenschappen veranderen met de straal. Het VHN van staal is  $301 \text{ kg/mm}^2$  en van composiet is het VHN aan de binnenkant van de casing  $92 \text{ kg/mm}^2$  en aan de buitenkant  $36 \text{ kg/mm}^2$ .

## 6.2 Verwachting

### Experiment

Er is een verwachting op te maken welke mineralen zullen neerslaan in het experiment. De mineralen met de hoogste saturatie index (SI) zullen het eerst neerslaan.

Hieruit blijkt dat de mineralen in deze volgende volgorde zullen neerslaan:

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
Fe(OH)<sub>2</sub>  
Mg(OH)<sub>2</sub>  
Ca(OH)<sub>2</sub>  
SrCO<sub>3</sub>  
BaSO<sub>4</sub>  
CaCO<sub>3</sub>  
BaCO<sub>3</sub>  
SrSO<sub>4</sub>  
Sr(OH)<sub>2</sub>

Verder zullen ook de volgende componenten kunnen neerslaan omdat ze niet oplosbaar zijn in water:

MgO, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FeO, FeCO<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Maar hierbij is het niet duidelijk of de oplosbaarheid is overschreden.

Ook is te verwachten dat de mineralen MgCO<sub>3</sub> en CaSO<sub>4</sub> niet zullen neerslaan in het experiment. Dit komt doordat zij een negatieve saturatie index hebben.

### Proeven

Wat de uitkomsten zullen zijn van de proeven na het experiment kan worden afgeschat. Bij elk proefje dat ook na het experiment herhaald moet worden, zal ik daarom ook een verwachting van de uitkomst geven.

#### Gewicht

De stukjes composiet zullen waarschijnlijk zijn toegenomen in gewicht. Dit komt doordat er mineralen zullen precipiteren aan het oppervlak van het composiet. Daarnaast is het composiet corrosiebestendig, zodat er niets van het materiaal zal oplossen in het water. De stalen stukjes casing zullen nauwelijks in gewicht toe- of afnemen. Er zal namelijk wat corroderen en wat neerslaan. Deze processen zullen elkaar dan opheffen.

#### Dichtheid

De dichtheden zullen nauwelijks veranderen, dit geldt vooral voor het composiet, want het eventuele neerslag zal ongeveer een gelijke dichtheid hebben aan de dichtheid van het composiet. Het staal heeft wel een veel hogere dichtheid, daarom zal de nieuwe dichtheid

van het staal afnemen wanneer er zich een neerslag heeft gevormd, maar dit zal nauwelijks van invloed zijn. Wanneer er sprake is van corrosie zal ook de dichtheid van het staal afnemen, dit komt doordat corrosieproducten een lagere dichtheid hebben dan staal.

#### **CT-scan**

Er wordt verwacht dat de CT-scans aantonen dat de blokjes alleen aan het oppervlak aangetast worden. Er wordt namelijk verwacht dat het formatiewater niet van invloed zal zijn in het materiaal, maar slechts aan het oppervlak. Dit zal tot uiting komen door een andere grijs tint aan het oppervlak.

#### **Oppervlakte analyse**

De invloed van het formatiewater zal waarschijnlijk groter zijn op de plaatsen waar eerst groeven, gleuven, bobbels of andere onregelmatigheden zaten, doordat dit meer weerstand geeft op de stroming. Op deze plaatsen zal er dus meer geprecipiteerd zijn of juist meer corrosie plaatsvinden.

# 7. Literatuurlijst

---

## Literatuur

- [1] T.R. Bott, "Fouling of Heat Exchangers (Chemical Engineering Monographs)", 1995
- [2] Dr. T. Heimovaara, Geothermics course, 2009
- [3] S. Patel, M. A. Finan, New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants, 1999
- [4] L. Jones, P. Atkins, chemistry: molecule, matter, and change , 2000
- [5] G. Heijnen, Water voor het Westland, 2002, Msc. Thesis
- [6] S.F.E. Boerlage, Scaling and Particulate Fouling in Membrane Filtration Systems, 2001
- [7] H.A. Nasr-El-Din, A.Y. Al-Humaidan, Saudi Aramco, Iron Sulfide Scale: Formation, Removal and Prevention, International Symposium on Oilfield Scale, 30-31 January 2001
- [8] M. Stapleton, Scaling and corrosion in geothermal operation, 2002
- [9] I. Gunnarsson, S. Arnórsson, Silica scaling: The main obstacle in efficient use of high-temperature geothermal fluids, 2003
- [10] P. Alto, Modeling PWR Fuel Corrosion Product Deposition and Growth Processes, 2004
- [11] Encyclopedia of chemistry
- [12] Kennis transfer centrum bouw en industrie, Introductie op corrosie
- [13] Acquit, CMB Technology
- [14] Zuurdeeg, 1983
- [15] J.H.L. Voncken, Ertsmicroscopie, 2009
- [16] K.H.A.A. Wolf, D. Gilding, A. Wever, A geothermal site combined with CO<sub>2</sub>-storage, 2009
- [17] Stichting Platform Geothermie, Koekoekspolder aardwarmte project, 2010
- [18] Stichting Platform Geothermie, The sky is the limit, 2008
- [19] E.J.S Rudolph, Electrolyte
- [20] <http://www.digischool.nl/sk/Binas/oplosbaarheidsproduct.htm>

- [21] H.J. Rösler en H. Lange, Geochemical tables, 1972
- [22] P. de Jaeger, Energie uit de grond, 2007
- [23] <http://nl.wikipedia.org/wiki/Aardwarmte>
- [24] [http://cbs.grundfos.com/GNL\\_Netherlands/lexica/LIT\\_Erosion\\_corrosion.html](http://cbs.grundfos.com/GNL_Netherlands/lexica/LIT_Erosion_corrosion.html)
- [25] <http://eco-remain.nl/het-elektrochemische-proces.html>

## Figuren

- [A] : A. Lokhorst & Th.E. Wong, Geothermal Energy, 2007
- [B] P. Cohen, The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems, 1989
- [C] T. Pieters, Wolters' scheikunde in je Pocket, 2004
- [D] DOE FUNDAMENTALS HANDBOOK CHEMISTRY, 1993
- [E] Acquit Development
- [F] K.H.A.A Wolf, D Gilding, A Wever, A geothermal site combined with CO<sub>2</sub>-storage, 2009
- [G] <http://nl.wikipedia.org/wiki/Oplosbaarheidstabel>
- [H] <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim500.htm#SectionTitle:3.3%20Physical%20properties>
- [I] <http://nl.wikipedia.org/wiki/Fosforzuur>

# 8. Appendices

---

## Appendix A: Symbolenlijst

$a_i$  = activiteit van het component i  
 $c_0$  = standaardconcentratie = 1 mol/L  
 $c_i$  = de concentratie van ion i  
 $d$  = lengte diagonalen [ $\mu\text{m}$ ]  
 $I$  = ionsterkte  
 $IP_{ij}$  = ionproduct van vrije ionen i en j  
 $K_{sp}$  = oplosbaarheidsproduct  
 $P$  = load [gram]  
 $P$  = partiele druk [atm]  
 $Q$  = reactiequotient  
 $SI$  = saturatie index  
 $T$  = temperatuur [ $^{\circ}\text{C}$ ] of [K]  
 $V$  = volume in [ $\text{m}^3$ ]  
 $v$  = valentie  
 $VHN$  = Vickers Hardness Number [ $\text{kg}/\text{mm}^2$ ]  
 $(X)$  = de activiteit van ion X  
 $[X]$  = de concentratie van ion X [mol/L]  
 $x$  = reactiecoëfficiënt  
 $z_i$  = de valentie van ion i  
 $\gamma$  = activiteitscoëfficiënt  
 $\gamma$  = de oppervlakte spanning  
 $\theta$  = de contacthoek

## Appendix B: Berekeningen

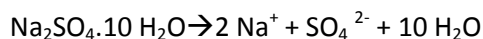


84                      23        61

0,2 gr.  $\text{HCO}_3^-$  :  $0,2/61 = 0,0033 \text{ mol HCO}_3^-$

$0,0033 * 84 = 0,275 \text{ gr NaHCO}_3$

**$0,0033 * 23 = 0,0754 \text{ gr Na}^+$**

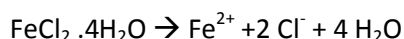


322,065                      23        96,065        18

1,5 gr.  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $1,5/96,065 = 0,0156 \text{ mol SO}_4^{2-}$

$0,0156 * 322,065 = 5,02 \text{ gr. Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

**$0,0156 * 2 * 23 = 0,718 \text{ gr Na}^+$**

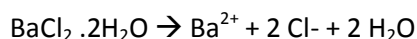


198,85                      55,85        35,5

0,33 gr.  $\text{Fe}^{2+}$  :  $0,33/55,85 = 0,0059 \text{ mol Fe}^{2+}$

$0,0059 * 198,85 = 1,173 \text{ gr. FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

**$0,0059 * 2 * 35,5 = 0,4189 \text{ gr Cl}^-$**

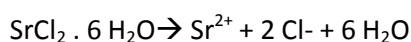


244,33    137,33    35,5

0,35 gr.  $\text{Ba}^{2+}$  :  $0,35/137,33 = 0,00255 \text{ mol Ba}^{2+}$

$0,00255 * 244,33 = 0,623 \text{ gr BaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

**$0,00255 * 2 * 35,5 = 0,181 \text{ gr Cl}^-$**



266,62    87,62        35,5

5,8 gr  $\text{Sr}^{2+}$  :  $5,8/87,62 = 0,0662 \text{ mol Sr}^{2+}$

$0,0662 * 266,62 = 17,650 \text{ gr. SrCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

**$0,0662 * 2 * 35,5 = 4,70 \text{ gr Cl}^-$**

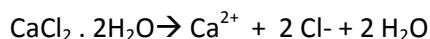


95,3        24,3        35,5

8 gr.  $\text{Mg}^{2+}$  :  $8/24,3 = 0,33 \text{ mol Mg}^{2+}$

$0,33 \text{ MgCl}_2 * 95,3 = 31,4 \text{ gr. MgCl}_2$

**$0,33 * 2 * 35,5 = 23,43 \text{ gr. Cl}^-$**

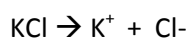


147,08    40,08        35,5

36 gr  $\text{Ca}^{2+}$  :  $36/40,08 = 0,898 \text{ mol Ca}^{2+}$

$0,898 * 147,08 = 132,078 \text{ gr. CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

**$0,898 * 2 * 35,5 = 63,76 \text{ gr Cl}^-$**



74,6    39,1        35,5

2 gr  $\text{K}^+$  :  $2/39,1 = 0,0512 \text{ mol K}^+$

$0,0512 * 74,6 = 3,82 \text{ gr KCl}$

**$0,0512 * 35,5 = 1,82 \text{ gr Cl}^-$**

$\text{H}_4\text{SiO}_4$  : 0,06 g/L  $\rightarrow$  0,6 gram in 10 L

$\text{H}_4\text{SiO}_4$ : 96,09 g/mol



$0,6 / 96,09 = 0,00624 \text{ mol Si}^{4+}$   
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} : 284,09 \text{ gr/mol}$   
 $0,00624 * 284,09 = 1,773 \text{ gr Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$   
 $0,00624 * 2 * 23 = 0,287 \text{ gr Na}^+$

$\text{H}_3\text{PO}_4 : 0,02 \text{ g/L} \rightarrow 0,2 \text{ gram in 10 L}$

**NaCl**

**363 gram  $\text{Na}^+$  : wat is nog te weinig?**

$363 - 0,0754 - 0,718 - 0,287 = 361,92 \text{ gr}$

$361,92 / 23 = 15,736 \text{ mol Na}^+$

$15,736 * 58,5 = 920,5 \text{ gr NaCl nodig}$

**550 gram  $\text{Cl}^-$  : wat is nog te weinig?**

$550 - 0,4189 - 0,181 - 4,7 - 23,43 - 63,76 - 1,82 = 455,69 \text{ gr}$

$455,69 / 35,5 = 12,84 \text{ mol Cl}^-$

$12,84 * 58,5 = 750,9 \text{ gr NaCl nodig}$

**Dus 920,5 of 750,9 gram NaCl toevoegen**

## Appendix C: script voor het bepalen van de contacthoek

```
s=importdata('specimen 3 steel right side-1-1-1-1.tif');

grens = 175;

line = 0;

for i=1:2050;

    test(i)=mean(s(i,1000:1500));

end
figure
plot(test)

liney =305;

s3 =s;
s3(liney-10:liney+10,1000:1500) = 255;

imwrite(s3,'s3.tiff','tiff')

figure
plot(s(liney-10:liney+10,:))
liney = liney - 10;

for j = 1:20
    x(j) = 0;
    for k = 1:1500
        if s(liney+j,k) > 70 && x(j) == 0
            x(j) = k;
        end
    end
end

figure
plot(x)

y = [1:20];

[f g] = polyfit(y,x,1);

h = -1/f(1);

hoek = atand(h)
```

## Appendix E: De meetprocedure van de Vickers Hardheidstest

Afstelling van het apparaat:

1. Stel de kruisdraad en de afleesschaal scherp door middel van de ring op het oculair.
2. Stel de onderste schaal op nul, met de stelschroef.
3. Selecteer een deel van het monster met de lage vergroting objectief ("korte lens").

Meting:

1. Stel de te meten spot scherp met de hoge vergroting ("lange lens").
2. Plaats de diamant boven de meetplek.
3. Druk kort op de ontspanner.
4. Wacht 35 seconden (dit omvat de tijd nodig om de diamant het preparaat te laten raken en de tijd in welke de diamant in het preparaat drukt).
5. Draai de diamant naar boven.
6. Draai de hoge vergroting boven de meetplek.
7. Plaats de onderste hoek van de indruk op één van de horizontale lijnen (bijvoorbeeld de "0-lijn" of de "25-lijn") met de stelschroeven aan de tafel.
8. Meet de verticale diameter van de indruk, met behulp van de horizontale lijnen (getallen zijn afstanden in  $\mu\text{m}$ 's). De horizontale schaalverdeling onder in beeld is de fijnafstelling, en geeft waarden tussen twee zwarte lijnen in. Deze fijnafstelling wordt bediend met de stelschroef links van het oculair. [15]