

MEMORANDUM

Naar: Nedmag B.V.

Onderwerp: Dieseldeken alternatieven

Schrijver: R. Gielisse

Review: W. Vink

Goedgekeurd: A.J. Smit

(Publiekvriendelijke Nederlandse vertaling van memo "Diesel blanket alternatives" versie 2.3 van 16-10-2017. Deze Engelstalige versie is leidend.)

1 Introductie

Dekenvloeistoffen of- gassen worden gebruikt in de oplosmijnbouw om de vorm van de cavernes te beheersen, verticale oplossing te vertragen en het caveerne dak te beschermen tegen oplossing. Dekenmedia zijn inert ten opzichte van het zout en hebben een lagere dichtheid dan het geïnjecteerde water en de gevormde pekkel. Door het dekenmedium in de caveerne te pompen ontstaat er een afzonderlijke vloeistof- of gaslaag bovenop de pekkel in de caveerne.

Diesel is het dekenmedium dat meest gebruikt wordt in de zout oplosmijnbouw. Diesel heeft gunstige fysische eigenschappen waardoor het als inerte dekenvloeistof kan fungeren. Nedmag heeft de afgelopen 40 jaar hiervoor rode diesel (EN590 10ppm B0, een gehalte van 10 ppm zwavel en 0 % biodiesel) gebruikt, wat goede stabiliteit heeft getoond. Echter het gebruik van diesel als een dekenmedium is minder geschikt vanuit een Veiligheid, Gezondheid en Milieu (VGM) standpunt vanwege de toxiciteit voor zowel mensen als het milieu en de brandbaarheid. Dit memorandum onderzoekt de mogelijke toepassing van alternatieve stoffen als dekenmedium.

2 Discussie

Om als chemische stof als dekenmedium te kunnen fungeren moet het aan bepaalde criteria voldoen. De onderstaande criteria zijn belangrijk bij het vergelijken van dekenmedium alternatieven met diesel. Deze criteria zijn:

1. VGM:

Algemene eis met betrekking tot toxiciteit voor mens, milieu en aquatische organismes is dat die zo laag mogelijk moet zijn. Het gebruik van gassen als dekenmedium zal de druk in de verbuizing en de puthoofd/spuitkruis aanzienlijk verhogen, en daarbij ook de operationele risico's.

2. Dichtheid:

De dichtheid van een dekenmedium moet lager zijn dan die van het geïnjecteerde water en caveernepekkel zodat het dekenmedium op de caveernevloeistof zal drijven en het caveerne dak beschermt tegen oplossing.

3. Oplosbaarheid:

De oplosbaarheid van het dekenmedium in de caveernepekkel moet zo laag mogelijk zijn: oplosbaarheid resulteert in vermenging met de caveernevloeistof en verlies van het beschermende dekenmedium in de caveernevloeistof, waardoor het medium uiteindelijk ook in de geproduceerde pekkel terecht kan komen. Ook zal oplosbaarheid zorgen voor het dispergeren van de interface, wat de dieptebevestiging van deze interface door middel van dichtheidsmetingen bemoeilijkt. Tevens moet de oplosbaarheid van het zout in het dekenmedium minimaal zijn om ongewenste oplossing te voorkomen.

4. Meetbaarheid:

Om controle te behouden over het dekenmedium en de ontwikkeling van de caverne is het van belang om de diepte van de interface tussen dekenmedium en caverne pekel te bepalen. Dit wordt gedaan door neutron-dichtheid metingen, echter is het hiervoor van belang dat er een duidelijke onderscheid is tussen het dekenmedium en de caverne pekel om deze diepte te bepalen. Verder kunnen op basis van drukmetingen van het dekenmedium gradiënt berekeningen uitgevoerd worden om de interfaciediepte in te schatten.

5. Vries-, kook- en vlampunt

De temperatuur afhankelijkheid van de fysische staat van het dekenmedium moet zodanig zijn dat het niet van fase verandert bij de temperaturen op locatie en in de caverne. Het vlampunt, de temperatuur waarbij de chemische stof ontbrandt, van het dekenmedium is bij voorkeur gelijk of hoger dan dat van diesel ($\sim 50^{\circ}\text{C}$).

6. Stabiliteit:

Gebrek aan chemische stabiliteit, door degradatie onder hoge temperatuur, druk of door micro-organismes, zal voor verlies van de effectiviteit van het dekenmedium zorgen. Daarbij kan microbiologische degradatie de VGM-risico's vergroten door mogelijke gas en sludge vorming en door microbiologisch beïnvloede corrosie van stalen apparatuur. Het geïnjecteerde water is een continue bron van microben waardoor bio-activiteit kan accumuleren in de daarvoor vatbare media. De stabiliteit van een deken kan ook worden beïnvloed wanneer het dekenmedium gemakkelijk in het omringende cavernezout kan weglekken.

7. Gebruik:

Een gemakkelijk en goed hanteerbaar dekenmedium vermindert de injectie- en operationele tijd. Bijvoorbeeld de viscositeit van een dekenmedium moet laag genoeg zijn om het gemakkelijk te kunnen verpompen. Echter het gebruik van gassen bemoeilijkt het gebruik aangezien dit speciale hogedrukapparatuur benodigt voor opslag, compressie en debiet bepaling.

8. Prijs:

Aangezien het dekenmedium volume dat nodig is voor de caverne ontwikkelingsfase groot is (voor VE-5 en VE-6 wordt 2500 m^3 diesel per caverne verwacht) is de prijs ook een belangrijk criterium (prijs voor diesel is ca. € 0,36/L, budget Nedmag juni 2017).

Geëvalueerde chemische groepen

In totaal zijn er 8 verschillende chemische groepen geëvalueerd op de hiervoor beschreven criteria. De VGM-evaluatie is uitgevoerd met het NFPA 704 scoresysteem ((G)ezondheid, (B)randbaarheid, (R)eactiviteit) zoals te vinden op het veiligheidsvoorschrift van specifieke chemicaliën. In dit scoresysteem wordt de mate van gevaar aangegeven met behulp van cijfers (0, 1, 2, 3, 4), waar 0 een laag gevaar en 4 een hoog gevaar aanduidt voor G, B en R.

Gassen

Gassen hebben een lagere dichtheid dan de cavernevloeistof en zijn inert ten opzichte van zout waardoor een gas als deken kan fungeren die het cavernedak beschermt tegen oplossing. De dichtheid van gassen is drie ordes van grootte lager dan die van vloeistoffen onder standaardomstandigheden. Deze lage dichtheid reduceert de uitgeoefende tegendruk op de cavernevloeistof, wat de druk in de verbuizing en puthoofd/spuitkruis aanzienlijk verhoogt. Butaan is licht ontvlambaar wat het risico op vuur en explosie doet verhogen. Stikstof is een ruim verkrijgbaar gas met lage reactiviteit en toxiciteit.

Bij een cavernediepte van 1900 m (geplande verticale diepte VE-6 put) vertaalt zich in een maximale cavernedruk van 431 bar (op basis van een aangenomen gemiddeld lithostatisch soortelijk gewicht van 2,31). Stikstof bij 95 °C en 431 bar wordt gecompriemd tot een dichtheid van 0.31 kg/m³. Als deze dichtheid wordt aangenomen voor het gehele annulaire putvolume (hierbij wordt het uitgeoefende tegendruk overschat) vertaalt zich dit in een maximale putdruk van 373 bar aan het oppervlak. Deze hoge druk vereist het gebruik van 10K drukbestendige puthoofden en gasdichte verbuizingen en apparatuur, waardoor de investeringskosten aanzienlijk toenemen. Het VE-5/-6 putontwerp voldoet aan de geanticiperde maximale druk aangezien de interne barstweerstand van de 9-5/8" 47# L80 en de bezwijk sterkte van de 7" 29# L80 (verbuizingontwerp voor de deken annulus VE-6 onder het puthoofd) van 430 en 440 bar niet zullen worden bereikt (gebruikmakend van een veiligheidsfactor van 1.1). De compressibiliteit van een gas is zeer hoog, expansie van stikstof bij 431 bar bij 95 °C naar atmosferische condities is ongeveer 306 m³/m³. Deze samendrukbaarheid introduceert een hoog VGM-risico bij verlies van controle over of integriteit van de put, waarbij een explosieve gas expansie naar 765.000 m³ (2.500 m³ x 306 m³/m³) plaatst kan vinden. Ook kan sterk gecompriemd stikstofgas gevangen raken in oneffenheden van het caveerne dak gedurende de ontwikkelingsfase, dit introduceert het risico van het plotseling vrijkomen van gas onder hoge druk in de put.

Vanwege de kleine moleculaire grootte van stikstof kan het gemakkelijker in het omringende zout weglekken (ref. 1). Het verlies van blanketdeken door het weglekken in zout vereist continue monitoring en injectie om de gewenste dekendruk te handhaven. De kosten voor stikstof zijn relatief laag (0,43 €/Nm³ offerte WSG 2016), gecorrigeerd voor compressibiliteit komt dit neer op ongeveer 0,13 €/L. Het gebruik van gas vereist echter gespecialiseerde hogedrukapparatuur voor opslag, compressie en debiet monitoring.

Het voordeel van de lage toxiciteit van stikstof compenseert niet de grote operationele VGM-risico's en andere nadelen die samenhangen met het werken met sterk gecompriemde gassen als dekenmedium.

Tabel 1 Eigenschappen van gassen

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55*	170 - 390	-18 - -8
<i>Gassen</i>						
Stikstof	0,0,0	0,0013	20	-	-196	-210
Butaan	1,4,0	0,0025	61	-60	-1 - 1	-140 - -134

*Geeft minimale vlampunt aan, aanpassing t.o.v. 70 °C diesel vlampunt in originele memo (Diesel blanket alternatives_v2.3)

Esters

Esters zijn een groep van chemicaliën gemaakt door middel van verestering van een alcohol en carbonzuur. Over het algemeen zijn esters zeer licht ontvlambaar (lage vlamtemperatuur) en oplosbaar in water, beide eigenschappen worden minder sterk bij toenemende organische ketenlengte zoals aangegeven in tabel 2.

Pure biodiesels zijn chemisch geproduceerde vetzuur methylesters (FAME), gemaakt door middel van verestering van organische vetzuren (verkregen uit plantaardige en dierlijke bron) met een alcohol. Biodiesel heeft een dichtheid lager dan die van water, een lage oplosbaarheid in water en een relatief hoog kook- en vlampunt. Hoewel de fysische eigenschappen vergelijkbaar zijn met die van diesel bevat biodiesel geen zwavelverbindingen en aromaten die wel in diesel aanwezig zijn. Dit maakt biodiesel minder giftig en milieuvriendelijker. Huidige dieselbrandstoffen bevatten tot 7% biodiesel (diesel B7). Vanwege de polaire moleculaire structuur is biodiesel meer hygroscopisch (aantrekken van water uit de omgeving) dan diesel. De groei van microbiologische activiteit, in (an)aerobe omstandigheden, in biodiesel en ook in mengsels van biodiesel met fossiele diesel kan leiden tot mogelijke biodegradatie (ref. 2). Bij omzetting kan methaangas ontstaan wat het risico op brand en explosie verhoogt. Ook kan de groei van microben leiden tot microbiologisch beïnvloede corrosie van stalen apparatuur (ref. 3, 4).

Brandstofleverancier AVIA heeft verklaard dat het gebruik van biodiesel kan leiden tot sludgevorming als gevolg van interactie met water en zuurstof, een proces dat kan worden voortgezet wanneer het in de put wordt gepompt, totdat de zuurstof is opgebruikt. Ook is corrosie van opslagtanks bekend bij de leverancier, zelfs met diesel-biodiesel mengsels. De biodegradatie bij anaerobe omstandigheden in de put en caverne is onbekend en daarom een aanzienlijk risico, wat de toepassing van biodiesel als dekenvloeistof verhindert. Toevoeging van biocides zou kunnen om de biologische afbraak te verminderen (ref. 5), echter de effectiviteit zal hoogstwaarschijnlijk afnemen in de loop van tijd en het gebruik van biocides introduceert ongewenste VGM- risico's.

Aangezien biodiesel chemisch wordt geproduceerd is de prijs 60% hoger dan die van diesel (~€0.60/L, aannemende dat brandstofaccijns niet van toepassing is).

Tabel 2 Eigenschappen van esters

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Esters</i>						
Methyl methanoaat	2,4,0	0,98	Oplosbaar	-19	32	-100
Methyl acetaat	1,3,0	0,98	250000	-10	56,9	-98
Methyl propanoaat	2,3,0	0,915	72000	-2	80	-88
Propyl propanoaat	4,2,0	0,833	2745	19	123	-76
Pure biodiesel	0,1,0	0,88	13 - 100	100 - 170	315 - 350	-5 - -10

Hernieuwbare diesel

Vergelijkbaar met biodiesel, is hernieuwbare diesel ontwikkeld om CO₂ uitstoot van verbrandingsmotoren te verminderen. Gehydrogeneerde plantaardige olie (HVO) wordt geproduceerd via een proces waarbij afval- en residu-vetfracties worden omgezet tot hernieuwbare diesel door middel van waterstofbehandeling en isomerisatie. HVO bestaat uit koolwaterstofketens vergelijkbaar met bestaande diesel, maar zonder toxische componenten (zeer laag gehalte van zwavelverbindingen en aromaten). Het heeft daarom vergelijkbare fysische eigenschappen met diesel, maar een lagere toxiciteit en hoger vlampunt. Aangezien het productieproces verschilt met dat van biodiesel heeft HVO geen polair moleculaire structuur waardoor het minder water zal aantrekken uit de omgeving dan biodiesel. Het veiligheidsvoorschrift van HVO geeft de potentie tot biodegradatie aan. De prijs voor hernieuwbare diesel is 2-3 keer hoger dan die van diesel (~€1.10/L, aannemende dat brandstofaccijns niet van toepassing is).

Tabel 3 Eigenschappen van hernieuwbare diesel

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Hernieuwbare diesel</i>						
HVO	0,2,0	0,77 - 0,79	Lage oplosbaarheid	61	180 - 320	-20

Plantaardige oliën

Plantaardige oliën bestaan voornamelijk uit onoplosbare vetzuren, tabel 4 toont een lijst met de meest voorkomende plantaardige oliën. Plantaardige oliën zijn laag in toxiciteit voor mens en milieu, en hebben een hoog vlampunt en daardoor een lage brandbaarheid. De dichtheid van plantaardige oliën is lager dan die van water en de oliën kunnen gehanteerd worden in een breed temperatuurbereik, hoewel sommige oliën een hoog laag vriespunt hebben wat het gebruik bij koud klimaat moeilijk maakt. Het rookpunt van de oliën, de temperatuur waarbij zichtbare rook en mogelijke carcinogenen ontstaan, is hoger dan de werktemperaturen. Plantaardige oliën zijn onoplosbaar in water. Microbiologische groei onder omstandigheden van de put en caveerne is onbekend, echter is het gerapporteerd dat plantaardige oliën volledig biologisch afbreekbaar zijn in een periode van 28 dagen (ref. 6). Biodegradatie kan zorgen voor afbraak van dekenvloeistof en kan VGM-risico's introduceren met betrekking tot gasvorming en corrosie gevaar. De prijs voor plantaardige oliën varieert sterk (ongeveer 2-10 keer die van diesel).

Plantaardige olie leverancier LEVO heeft bevestigd dat plantaardige oliën snel kunnen afbreken in direct contact met licht en zuurstof door middel van oxidatieve degeneratie. Er kon echter geen verklaring worden afgelegd over de stabiliteit onder omstandigheden zoals die in een zout caveerne en over langere periodes.

Tabel 4 Eigenschappen van plantaardige oliën

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Plantaardige oliën</i>					Rookpunt	
Castorolie	1,1,0	0,960-0,96	Lage oplosbaarheid	229	-	-10
Kokosnootolie	-	0,926	Lage oplosbaarheid	295	177	21.2 - 25.2
Maisolie	0,1,0	0,921-0,928	Lage oplosbaarheid	325	230	-11
Lijnzaadolie	0,1,0	0,930-0,938	Lage oplosbaarheid	222	-	-19
Olijvenolie	0,1,0	0,915-0,920	Lage oplosbaarheid	242	190	-6
Palmolie	0,1,0	0,924	Lage oplosbaarheid	324	-	35
Pindaolie	0,1,0	0,917-0,926	Lage oplosbaarheid	334	225	3
Sojaolie	0,1,0	0,924-0,927	Lage oplosbaarheid	330	257	-16
Zonnebloemolie	0,1,0	0,925	Lage oplosbaarheid	319	225	-17
Koolzaadolie	0,1,0	0,910 - 0,923	Lage oplosbaarheid	326	236	-10

Geraffineerde aardolieproducten

Voorbeelden van geraffineerde aardolieproducten vergelijkbaar in fysische eigenschappen met diesel zijn Surdyne B140, Exxsol D100 en GTL. Surdyne B140 wordt gebruikt als basisolie voor op olie gebaseerde boorvloeistoffen (OBM). Surdyne B140 is een aardolie product geraffineerd en gezuiverd door waterstofbehandeling om het zwavel- en aromatengehalte te verlagen, hierdoor heeft het product een lagere toxiciteit voor mens en milieu. Het veiligheidsvoorschrift van Surdyne B140 geeft geen carcinogenen aan, en praktisch geen toxiciteit voor in water levende organismes. Ook is transport praktischer aangezien het is gekwalificeerd als een niet gevaarlijk product onder het ADR. De meetbaarheid van stoffen in de ondergrond is evenredig met de protodichtheid. Hoewel de exacte chemische formule onbekend is, wordt verwacht dat de meetbaarheid vergelijkbaar is met die van diesel. Het veiligheidsvoorschrift van Surdyne B140 beschrijft dat het biologisch afbreekbaar is. De biologische afbreekbaarheid onder omstandigheden van de put en caveerne is onbekend en daarom een aanzienlijk risico wat de toepassing als dekenvloeistof verhindert. De prijs van Surdyne B140 varieert met de olieprijs, een offerte van Chemfor van januari 2017 vermeldde €0.64/L (ongeveer 2 keer de prijs van diesel).

Boorvloeistofspecialist MI-SWACO stelde dat er geen problemen zijn ondervonden bij langdurige opslag van Sudyne B140. Ook is er geen methaan productie geconstateerd in OBM (met Sudyne B140 as basisolie) bevattende geabandonneerde putten.

Exxsol D100 is gemaakt van aardolie en behandeld met waterstof in de aanwezigheid van een katalysator om een geurloos en organisch oplosmiddel te verkrijgen met lage concentratie van aromaten en zwavel met hoog vlampunt. Exxsol D100 is een geraffineerd product met lagere toxiciteit voor mens en milieu (vergelijkbaar met Sudyne B140) dan diesel. Het veiligheidsvoorschrift beschrijft dat het product biologisch afbreekbaar is. De biologische afbreekbaarheid onder omstandigheden van de put en caverne is onbekend en daarom een aanzienlijk risico, wat de toepassing als dekenvloeistof verhindert. Een offerte van Brenntag vermeldde een prijs van Exxsol D100 van €0.63/L (ongeveer 2 keer de prijs van diesel). Brenntag heeft aangegeven geen problemen te hebben ondervonden bij langdurige opslag. Aanvullende informatie over stabiliteit in de diepe ondergrond kon echter niet worden gegeven.

GTL (Gas To Liquid) is een alternatieve brandstof voor diesel gemaakt uit aardgas door middel van het Fischer Tropsch, Mobil of syngas tot brandstof proces. GTL bevat vrijwel geen aromaten en zwavelhoudende componenten zoals diesel. Het vlampunt van GTL is lager dan dat van diesel, waardoor de brandbaarheid toeneemt. Het veiligheidsvoorschrift geeft aan dat GTL biologisch afbreekbaar is. De prijs van GTL is ongeveer 1.14 keer die van diesel (~€0.41/L, volgens Oliecentrale brandstof prijslijst 2017 en aannemende dat brandstofaccijns niet van toepassing is). Zover bekend wordt GTL niet gebruikt voor toepassing in de ondergrond.

Hoewel de veiligheidsvoorschriften van Sudyne B140, Exxsol D100, GTL vermelden dat de producten biologisch afbreekbaar zijn, zijn de bouwstenen van deze chemicaliën vergelijkbaar met de voornaamste componenten van diesel (verzadigde koolwaterstoffen). Het duurt daarom naar verwachting ongeveer even lang voordat deze alternatieven in grondwater formaties volledig gedegradeerd zijn, afhankelijk van de omgeving (zuurstofconcentratie, zoutconcentratie en temperatuur). Om een geraffineerd aardolieproduct te kunnen gebruiken als alternatief voor diesel moet het langdurig worden getest op biologische afbreekbaarheid onder omstandigheden vergelijkbaar met de put en caverne.

Tabel 5 Eigenschappen van geraffineerde aardolieproducten

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Geraffineerde aardolie producten</i>						
Sudyne B140	0,1,0	0,796	Lage oplosbaarheid	95	220 - 275	-30
Exxsol D100	0,1,0	0,817	Lage oplosbaarheid	100	240 - 267	-75
GTL	1,2,0	0,765 - 0,8	Lage oplosbaarheid	60	176 - 370	n/a

Glycolen

Glycolen zijn hogere orde alcoholen. Glycolen zijn een groep chemicaliën die over het algemeen minder giftig zijn voor mens en milieu. Ook zijn glycolen over het algemeen minder brandbaar dan diesel, maar kunnen een hogere dichtheid hebben dan water. Glycolen zijn volledig oplosbaar in water, daarbij is bekend dat MgCl₂ in ethyleen glycol oplost. Oplosbaarheid van MgCl₂ in ethyleen glycol is 10 tot 20 % (w/w) (ref. 7). Door de oplosbaarheid van glycolen, water en zout, en de relatief hoge dichtheid zijn glycolen niet geschikt als alternatief voor diesel als dekenvloeistof. Aangezien glycolen chemisch worden geproduceerd uit geraffineerde organische componenten is de prijs ongeveer 3 -7 keer (€1.00-€2.50/L) die van diesel.

Tabel 6 Eigenschappen van glycolen

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Glycolen</i>						
Mono ethyleen glycol	1,1,0	1,114	Oplosbaar	118	198	-12,9
Tri-ethyleen glycol	1,1,0	1,124	Oplosbaar	116	288	-7
Propyleen glycol	0,1,0	1,053	Oplosbaar	>100	214	-59
Hexyleen glycol	2,2,0	0,922	Oplosbaar	93	198	-40

Ethers

Ethers bestaan uit twee organische groepen verbonden door een zuurstofatoom. De toxiciteit en reactiviteit van ethers zijn over het algemeen laag. De fysische eigenschappen van ethers zijn afhankelijk van de complexiteit en grootte van de organische groepen. De vries-, kook-, vlampunt temperaturen zijn laag waardoor het een licht ontvlambaar product is. De oplosbaarheid is afhankelijk van het type ether. Zoals beschreven in tabel 7 varieert de oplosbaarheid van volledig oplosbaar tot 3 g/L water. Ethers worden chemisch geproduceerd uit geraffineerde organische componenten, daarom is de prijs ongeveer 4 – 7 keer (€1.40-€2.50/L) die van diesel.

Tabel 7 Eigenschappen van ethers

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Ethers</i>						
Methoxyethaan	2,2,0	0,725	Volledig oplosbaar	-41	7,4	-113
Methoxypropan	2,3,0	0,736	30500	-20	38,8	-
Di-ethyl ether	1,4,1	0,713	6050	-45	34,6	-116,3
Propoxypropan	2,3,0	0,75	3000	-18	90	-122

Alcoholen

Alcoholen zijn organische stoffen met een hydroxyl groep (-OH) gebonden aan een koolstof atoom. Ze kunnen biologisch worden geproduceerd, zoals methanol en ethanol, of synthetisch zoals de meeste grotere en complexere alcoholen. De functionele groep (-OH) kan waterstofbindingen aangaan met water, waardoor alcoholen goed oplosbaar zijn in water. De toxiciteit van alcohol voor mens en milieu verschilt. Alcoholen zoals methanol en ethanol zijn giftig voor mens, maar hebben een lage toxiciteit voor aquatische organismen. De meeste alcoholen met laag moleculair gewicht hebben een laag vlampunt wat zorgt voor hoge brandbaarheid. Alcoholen kunnen volledig oplosbaar zijn in water, echter de oplosbaarheid neemt af met toenemende grootte van de organische koolwaterstofketen. Ook neemt de vriespunt toe met toenemende molecuul grootte wat het gebruik bij koud klimaat bemoeilijkt. Vanwege de bovenstaande redenen zijn alcoholen niet geschikt als alternatief voor diesel als dekenvloestof. De prijs van alcoholen is over het algemeen hoger dan die van diesel (2-6 keer de prijs van diesel, €0.70-€2.20/L).

Tabel 8 Eigenschappen lineaire alcoholen

Product	VGM	Soortelijk gewicht	Oplosbaarheid in water	Vlampunt	Kookpunt	Vriespunt
	G, B, R	-	mg / l	°C	°C	°C
Diesel	1,2,0	0,813	16 - 45	55	170 - 390	-18 - -8
<i>Alcoholen</i>						
n-Methanol	1,3,0	0,792	miscible	12	64,7	-97,6
n-Ethanol	2,3,0	0,789	miscible	17	78,2	-114,1
n-Propanol	1,3,0	0,803	miscible	22	98	-126
n-Butanol	1,3,0	0,81	73000	35	117,7	-89,8
n-Pentanol	2,3,0	0,811	45000	49	138	-78
n-Decanol	2,2,0	0,83	3700	108	232,9	6,4

3 Conclusies en aanbevelingen

Tabel 9 toont een kwalitatieve visualisatie van de geëvalueerde chemische groepen. Van de geëvalueerde chemische groepen hebben biodiesel, geraffineerde aardolie producten (zoals Surdyne B140, Exxsol D100 en GTL), hernieuwbare diesel en plantaardige oliën fysische eigenschappen die vergelijkbaar zijn met die van diesel en zouden ze wat dat betreft als dekenvloeistof kunnen fungeren, maar met lagere toxiciteit. Een mogelijk risico met organische vloeistoffen met lagere toxiciteit is biodegradatie. Groei van bacteriën bij anaerobe omstandigheden in de dekenvloeistof kan hoge VGM-risico's veroorzaken door zowel potentiële gas- en slibvorming als microbiologisch beïnvloede corrosie van stalen apparatuur.

Biodiesel heeft hygroscopische eigenschappen waardoor het water uit de omgeving opneemt. Een biodiesel leverancier heeft bevestigd dat de aantrekking van water in aanwezigheid van zuurstof sludge vormt door biologische afbraak. Dit proces zal doorgaan in de put totdat alle zuurstof is verbruikt. Bovendien wordt microbiologisch beïnvloede corrosie aan opslagtanks gerapporteerd, een proces dat kan leiden tot verlies van de integriteit van de stalen verbuizingen van de put waarmee de dekenvloeistof in contact staat.

Literatuur beschrijft dat plantaardige oliën volledig biologisch afbreekbaar zijn in zowel aerobe als anaerobe omstandigheden. Hoewel leveranciers hebben aangegeven dat plantaardige oliën gemakkelijk kunnen afbreken bij blootstelling aan zuurstof, kon er geen informatie worden gegeven wat betreft de stabiliteit onder omstandigheden in zoutcavernes.

Hernieuwbare diesel (HVO) en geraffineerde aardolieproducten (Surdyne B140, Exxsol D100 en GTL) hebben vergelijkbare koolwaterstof componenten als diesel, maar vrijwel geen zwavelhoudende verbindingen en aromaten. De lage concentratie in zwavelhoudende verbindingen en aromaten verlaagt de toxiciteit en risico's voor gezondheid. Surdyne B140 en Exxsol D100 hebben een hoger vlampunt dan diesel wat het risico op brand verlaagt. Voor beide producten hebben leveranciers geen problemen ondervonden door biodegradatie bij langdurige opslag. Surdyne B140 is een veelgebruikte basisolie voor boorvloeistoffen waarbij leveranciers geen stabiliteitsproblemen hebben ondervonden in putten.

Hoewel de veiligheidsvoorschriften van Surdyne B140, Exxsol D100, GTL en HVO beschrijven dat de producten biologisch afbreekbaar zijn, de bouwstenen van deze vloeistoffen zijn vergelijkbaar met de voornaamste componenten van diesel (verzadigde koolwaterstoffen). De tijdschaal waarop deze alternatieven afbreken bij een lekkage naar grondwater formaties zal daarom vergelijkbaar zijn (afhankelijk van de omgeving zuurstofconcentratie, zoutconcentratie en temperatuur).

Zoals hierboven beschreven is biodegradatie van de alternatieven met lagere toxiciteit onder omstandigheden van de put en caveerne onbekend. Ervan uitgaande dat temperatuur en zout concentratie een groter effect hebben op biodegradatie dan druk, kunnen monsters van Surdyne B140 of Exxsol D100 en hun mengsels met diesel worden getest voor potentiële biodegradatie. Deze producten moeten langdurig worden getest, onder omstandigheden vergelijkbaar met die in de diepe ondergrond, om vatbaarheid voor biodegradatie en microbiologisch beïnvloede corrosie van staal te onderzoeken..

MEMORANDUM

Tabel 9 Criteria visualisatie (+/++ bij gewenste eigenschappen -/- bij ongewenste eigenschappen). *Aanname wat betreft meetbaarheid als het moleculaire structuur onbekend is, ** Kostenschatting online verkregen)

	GVM (G, V, R)	Dichtheid	Oplosbaarheid	Meetbaarheid	Vries-, kook- en vlampunt	Stabiliteit	Gebruik	Prijs
Diesel	-	++	++	++	+	++	++	++
Gassen								
Stikstof	++	++	++	++	++	--	--	++
Aardgas	--	++	++	++	--	--	--	**
Esters								
Esters met korte organische keten	--	++	--	++	--	-	-	**_
Biodiesel	+	++	++	***	++	-	++	**
Hernieuwbare diesel								
HVO	+	++	++	***	+	+	++	-
Plantaardige olien	++	++	++	***	-/+	-	**_/+	-
Geraffineerde aardolieproducten								
Surdyne b140	+	++	++	***	++	+	++	-
Exxsol D100	+	++	++	***	++	+	++	-
GTL	-	++	++	***	+	+	++	+
Glycolen	+	--	--	++	++	++	++	**_
Ethers	--	++	-	++	--	-	-	**_
Alcoholen	-	++	--	++	-	+	+	**_



Toldijk 17-19
P.O. Box 612
7900 AP Hoogeveen, Netherlands
Phone +31 528 22 77 10 or 11
Fax +31 528 22 77 15
Email: info@we-p.nl

MEMORANDUM

4 Referenties

- 1 Tightness tests in salt-cavern wells, Solution mining research institute, Pierre Berest, Spring meeting 2002
- 2 Microbial growth studies in biodiesel blends, Elsevier, Sørensen G et al, 2011
- 3 Anaerobic metabolism of biodiesel and its impact on metal corrosion, Deniz F. Aktas et. al., 2010
- 4 Microbiologically influenced corrosion of carbon steel exposed to biodiesel, S. Malarvizhi et al., 2016
- 5 Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide, Elsevier, Francielle Bucker et. al., 2014
- 6 Biodegradation of vegetable oils: A review, Academic Journals, Emmanuel O. Aluyor et. Al., 2009
- 7 Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride: Solid – Liquid Phase Diagram for the System $\text{mgCl}_2\text{-NH}_3\text{-C}_2\text{H}_4[\text{OH}]_2$ at 323 K, Journal of Chemical & Engineering Data, Mark I. Pownceby et. al., 2012