

Dictaat TB142Ea

Versie 1.0 - studiejaar 2013-2014

Analyse van Energiesystemen

G.P.J. Dijkema en E.J.L. Chappin

Voor u ligt het Dictaat TB142Ea. Dit vormt één geheel met de voorgeschreven literatuur en de collegesheets.

Deze kunt u via blackboard benaderen of rechtstreeks via

<https://svn.eeni.tbm.tudelft.nl/Education/TB142Ea>

Definitieve versie

Ondanks dat er veel zorg is besteed aan dit dictaat is het niet uitgesloten dat u omissies of fouten ontdekt. Neem dan s.v.p. contact op met g.p.j.dijkema@tudelft.nl voor meer informatie.

U kunt een elektronische versie van deze PDF downloaden van

https://svn.eeni.tbm.tudelft.nl/Education/TB142Ea/C_TB142Ea_dictaat/DictaatTB142Ea_2013_2014.pdf

TU Delft

Faculteit Techniek, Bestuur en Management

Opleiding B.Sc. Technische Bestuurskunde

© 2014 TU Delft

Colofon

Titel: Analyse van Energiesystemen
Auteurs: G.P.J. Dijkema en E.J.L. Chappin
ISBN: 123-45-67890-12-3
Opleiding: B.Sc. Technische Bestuurskunde
Vakcode: TB142Ea
e-mail: g.p.j.dijkema@tudelft.nl.

Gepubliceerd en gedistribueerd door:
Technische Universiteit Delft
Faculteit Techniek, Bestuur en Management
P.O. Box 5015
2600 GA Delft-NL
T: +31 15 278 2727
F: +31 15 278 3422
I: www.tbm.tudelft.nl

Copyright © 2014 TU Delft

Dit werk wordt beschikbaar gesteld onder de Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0 Unported License – <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

Ondanks dat dit dictaat met zorg is samengesteld kan aan de inhoud geen enkel recht worden ontleend; de opgenomen informatie is slechts bedoeld voor onderwijsdoeleinden. De auteurs aanvaarden geen enkele aansprakelijkheid voor het gebruik van dit dictaat, noch voor eventuele schade daaruit voortvloeiend.

Opgemaakt door de auteur met \LaTeX .

Dictaat TB142Ea

Versie 1.0 - studiejaar 2013-2014

Titel:

Analyse van Energiesystemen

Voorwoord

In het vak TB142Ea wordt een inleiding verzorgd op de inrichting van onze energievoorziening. Daarbij staan energieconversie en thermische centrales voor de opwekking van elektriciteit centraal. De relatie tussen energieconversie, snelle koolstofkringloop en het versterkt broeikas effect en klimaat wordt behandeld.

Dit dictaat is de weerslag van veertien jaar ontwikkeling van het vak Systemen in de Industrie, de Energie- en de Watersector. In 1999 werd het vak tb151 voor het eerst in de huidige vorm gegeven: er werd een aanvang gemaakt met de integratie van de twee delen waaruit het vak voorheen bestond (chemie en warmteleer; industrial systems en 'environmental science'). Gekozen werd voor een indeling in vier blokken aansluitend op de thema's gepresenteerd in het boek van Spiro en Stigliano (Spiro and Stigliano, 2003).

Reeds in 1999 werd een internetsite voor het vak ingericht. Na de adoptie van Blackboard als centraal ondersteund 'Portal' voor onderwijs aan de TU Delft is deze site in 2001 overgezet. In 2002/2003 is al het materiaal op deze site geïnventariseerd en gestructureerd. Gezien de omvang van het materiaal is besloten voor het nieuwe studiejaar 2003/2004 een dictaat uit te brengen.

In het studiejaar 2009-2010 is het vak spm1510 gesplitst in twee vakken, spm1520 en spm1530, zodat twee vakken van respectievelijk 5 en 4 ECTS ontstonden. De aloude deoltoetsen per blok zijn daarmee vervangen door tentamens. Conform de eerdere indeling in 4 blokken werd in het studiejaar 2010-2011 in spm1520 "Energieën „Klimaat" behandeld, samen met massabalansen, eenvoudige chemie en energiesysteemanalyse. In spm1530 stonden vervolgens „Water" en „Industrie" centraal. In beide vakken wordt de systeembenadering gebruikt. De website over olieraffinage is integraal opgenomen in het dictaat spm1530.

Vanaf het studiejaar 2011-2012 wordt voor spm1520 alléén gebruik gemaakt van een dictaat. De voorheen gebruikt engelstalige boeken worden niet meer gebruikt, enerzijds omdat 'Spiro' niet meer leverbaar is, anderzijds omdat een groot deel van de chemie ('Zumdahl' (Zumdahl and Zumdahl, 2010)) is komen te vervallen. Het onderwerp „Klimaat" werd naar spm1530 verschoven, waardoor in spm1520 meer aandacht kon worden besteedt aan de energievoorziening en energiesysteemanalyse.

Vanaf het studiejaar 2013-2014 vervangt TB142Ea het vak spm1520. Het deel broeikas effect, klimaat en waterkringloop uit spm1530 is als onderwerp toegevoegd. De overige onderwerpen uit spm1530 zullen worden geïntegreerd in het nieuwe vak TB242Ea, Analyse van Industriële Systemen. Het vak wordt nu getentamineerd via twee deoltoetsen, waarvan de eerste alléén uit meerkeuze vraagstukken bestaat.

Vanaf het studiejaar 2003-2004 maakt het vak deel uit van de Bachelor Opleiding Technische Bestuurskunde. Een decennium later, in 2013-2014 vormen vakken TB141Ea, TB142Ea en TB242Ea (voorheen respectievelijk spm2520, spm1520 en spm1530 de basis van het onderwijs in het domein Energie- en Industriële systemen, kortweg het E-domein. Dit onderwijs wordt verzorgd door het docententeam van E&I dat op het moment van schrijven naast ondergetekende bestaat uit Ivo Bouwmans, Emile Chappin, Petra Heijnen, Paulien Herder, Telli van der Lei, Igor Nikolić, Zofia Lukszo, Lydia Stougie, Rob Stikkelman, Laurens de Vries en Margot Weijnen. Ik ben alle leden van dit team dank verschuldigd voor de collegialiteit en discussies die mede ten grondslag liggen aan dit vak. Ten slotte: dit dictaat is óók de weerslag van vragen, feedback van studenten en discussie tijdens en na de colleges.

Gerard P.J. Dijkema, Delft, 14 april 2014

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	v
Lijst van tabellen	xi
Lijst van figuren	xiii
1 Overzicht TB142Ea	1
1.1 Inleiding Energie, Water en Industrie Domein	1
1.1.1 Energievoorziening in de 21 ^e eeuw	1
1.1.2 Genoeg energie en materialen voor 7 miljard mensen?	1
1.2 Overzicht vak	2
1.3 Opbouw Dictaat	2
1.4 Internet/blackboard	2
1.5 Verplichte literatuur	2
1.6 Overzicht van de stof	2
2 Aanpak en aanwijzingen	5
2.1 Inleiding	5
2.2 Opbouw van de stof	5
2.3 Opgaven Dictaat	6
2.3.1 Leerdoelen	6
2.3.2 Aanwijzingen voor opgaven in het dictaat	6
2.4 Opgaven werkcolleges	6
2.4.1 Leerdoelen	6
2.4.2 Aanwijzingen opgaven	7
3 De systeembenadering	9
3.1 Inleiding	9
3.2 Systemen	9
3.3 Systemedefinitie	10
3.3.1 Open en gesloten systemen	11
3.3.2 Voorbeeld: het Nederlands elektriciteitsnet	11
3.3.3 Systeemgrens en aggregatieniveau	12
3.3.4 Systeemonderdelen en systeemdecompositie	13
3.3.5 Systeemanalyse	13
3.3.6 Systeem en omgeving, "Systeem Aarde"	13
3.4 Systeemanalyse	14
3.4.1 Overzicht: de stappen van de systeembenadering	14
3.4.2 Voorbeeld – de elektriciteitsvoorziening: tentamenvraagstuk	14
3.4.3 Toepassing van de systeembenadering op een elektriciteitscentrale	15
3.4.4 De systeembenadering en probleem oplossen	17

4	Massa en molbalansen	19
4.1	Inleiding	19
4.2	Systemen en massabalans	19
4.2.1	Massabalans	19
4.2.2	Typen Systemen	19
4.2.3	Fabrieken	21
4.2.4	Verblijftijd	22
4.2.5	Volgende stap	22
4.3	Atomen, Moleculen, Reacties	23
4.3.1	Atomen en Moleculen	23
4.3.2	Elementen en Atomen	23
4.3.3	Mol en molgewicht	25
4.3.4	Moleculen	27
4.3.5	Chemische binding	28
4.3.6	Reacties	30
4.3.7	Overmaat en ondermaat	31
4.3.8	Evenwichten	32
4.4	Periodiek systeem	33
4.4.1	Inleiding en gebruik	33
4.4.2	Informatie in het Periodiek Systeem	34
4.4.3	Opbouw Periodiek Systeem	34
4.4.4	Elektronenverdeling en Periodiek Systeem	34
4.4.5	Gebruik van het Periodiek Systeem	35
4.5	Molbalansen	36
5	Energie en Energiebalans	37
5.1	Systemen en energiebalans	37
5.2	Wat is energie?	38
5.3	Toestandsgrootheden	40
5.3.1	Arbeid door gassen – volumearbeid	41
5.3.2	Enthalpie	42
5.3.3	Warmtecapaciteit	43
5.3.4	De Wet van Hess	45
5.3.5	Vormingsenthalpie	46
5.4	Energiebalans	47
5.4.1	Eerste Hoofdwet	47
5.4.2	Energie rendement en Eerste Hoofdwet	49
5.4.3	Berekening van het nuttig rendement van een warmte-kracht centrale	49
5.4.4	Tweede Hoofdwet	51
6	Energieconversie	53
6.1	Inleiding	53
6.1.1	Energieconversie in Nederland	53
6.2	Energieomzettingen	55
6.2.1	Voorbeeld: Centraal Verwarmingssysteem	56
6.2.2	Warmtewisselaar	57
6.2.3	Krachtwerktuigen	58
6.3	Inrichting en rendement van grootschalige E-productie	58
6.3.1	Beschrijving kolencentrale	59
6.3.2	Rookgasreiniging	62
6.4	Het rendement van een grootschalige E-centrale	63
6.5	Inrichting subsysteem voor koeling E-centrale?	64
6.5.1	Directe koeling	64
6.5.2	Indirecte koeling	64
6.5.3	Koelwater: rendement en problemen	64
6.6	Moderne aardgascentrales	65
6.6.1	Gas Turbine	65

6.6.2	Schadelijke uitstoot gas turbine	67
6.6.3	Moderne aardgascentrale	67
6.7	Nuttige toepassing restwarmte	68
6.7.1	Warmte-Kracht centrale	69
6.7.2	Stadsverwarmingsnet	69
7	Duurzame Energie	71
7.1	Inleiding	71
7.2	Begrippen	72
7.3	Kansen en barrières	72
7.4	Windenergie	73
7.4.1	Inleiding	73
7.4.2	Techniek	73
7.5	Waterkracht	76
7.6	Zonne-energie	80
7.6.1	Zonneboiler	81
7.6.2	Photovoltaïsche zonnecellen	82
7.6.3	Zonnecentrales - <i>Concentrated Solar Power</i>	84
7.7	Biomassa	86
7.8	Oceaanenergie	87
7.9	Geothermische Energie	88
8	Het Klimaatsysteem	89
8.1	Inleiding	89
8.1.1	Klimaatmodellen	90
8.1.2	Dit hoofdstuk	91
8.2	Het (versterkt) broeikaseffect - systeemanalyse	91
8.2.1	Energiebalans van de aarde	91
8.2.2	Straling	92
8.2.3	De albedo van de aarde	93
8.2.4	Black-body radiation	93
8.2.5	Het broeikaseffect	95
8.2.6	De atmosfeer zorgt voor een broeikaseffect	96
8.2.7	Broeikasgassen	97
8.2.8	Atmospheric Window	98
8.2.9	Versterkt Broeikaseffect	99
8.2.10	Radiative Forcing	100
8.3	Koppelingen	102
8.4	Koolstofcycli	103
8.4.1	De <i>langzame</i> koolstofcyclus	104
8.4.2	de <i>snelle</i> koolstofcyclus	104
8.4.3	Sources and Sinks	105
8.4.4	Koppelingen klimaat en koolstofcyclus	106
8.5	Voorspelling, Effecten en Beleid	107
8.5.1	Effecten gerelateerd aan Klimaatverandering	107
8.5.2	Global Warming Potential	108
8.5.3	Oplossingsrichtingen	109
9	Water	111
9.1	Inleiding	111
9.2	Grote waterkringloop	111
9.3	Water - continentaal en regionaal	114
9.3.1	Geografische Breedte	114
9.3.2	Regionale Klimaatvariatie	115
9.3.3	El Niño en La Niña	115
9.3.4	Thermohaliene Circulatie	116
9.4	Beschikbaarheid Zoet Water	117

9.5	Gebruik Zoet Water	118
9.6	Grondwater	119
9.6.1	Great Artesian Basin	120
9.6.2	Duurzame Ontwikkeling	121
9.7	Water in Nederland	122
10	Waterketen	123
10.1	Wateronttrekking en -teruggave	123
10.2	Duurzaam Watergebruik	124
11	Waterkwaliteit	127
11.1	Waterverontreiniging en Waterkwaliteit	128
11.1.1	Fysische Aspecten van Waterkwaliteit	128
11.1.2	Chemische Aspecten van Waterkwaliteit	129
11.1.3	Biologische Aspecten van WaterKwaliteit	129
11.2	Eigenschappen van water	130
11.2.1	Zuurgraad	131
11.2.2	Zuur-Base Evenwichten	131
11.2.3	Verandering van de Zuurgraad	132
11.2.4	Ionenuitwisseling	134
11.2.5	Betekenis van de Zuurgraad	135
12	Waterkwaliteit en Luchtverontreiniging	137
12.1	Stedelijk afvalwater	137
12.2	Land- en tuinbouw	138
12.3	Erfenis en toekomst	138
12.4	Energievoorziening	139
12.5	Andere Bronnen van Waterverontreiniging	139
12.6	Waterverontreiniging en Luchtverontreiniging	140
13	Fotochemie	141
13.1	Inleiding Fotochemie	141
13.2	Afbraak van de Ozonlaag	142
13.3	Secundaire Luchtverontreiniging	144
14	Zure regen	147
14.1	Verzuring van de oceanen	147
14.2	Verwering	148
14.3	Langzame koolstofcyclus	149
14.4	Zwavelcyclus	149
14.5	Uitstoot van zwavel- en stikstofoxiden	150
15	Energie Vraagstukken	153
15.1	Energie Systemen	153
16	Energie Vraagstukken Uitwerking	155
16.1	Uitwerkingen Energie Systemen	155
17	Werkcollege vragen en uitwerkingen	159
17.1	Vragen	159
17.1.1	Tentamenvraag elektriciteit 1	159
17.1.2	Stoichiometrie	160
17.1.3	Warmteleer en Thermochemie	163
17.1.4	Tentamenvraag Elektriciteit 2	165
17.1.5	Tentamenvraag CV systeem	167
17.1.6	Tentamenvraag broeikas effect 1 (werkcollege 1)	168
17.1.7	Tentamenvraag broeikas effect en elektriciteit	169
17.1.8	Organische chemie	170

17.1.9 Zuren en basen	172
17.1.10 Tentamenvraag Ontzilting van zeewater	173
17.1.11 Tentamenvraag Zoetwatervoorziening (werkcollege 4)	174
17.1.12 Tentamenvraag Alarmfase Rood	175
17.1.13 Tentamenvraag Landbouw (werkcollege 5)	176
17.2 Uitwerkingen	177
17.2.1 Tentamenvraag elektriciteit 1	177
17.2.2 Stoechiometrie	180
17.2.3 Warmteleer en Thermochemie	184
17.2.4 Tentamenvraag Elektriciteit 2	186
17.2.5 Tentamenvraag CV systeem	189
17.2.6 Tentamenvraag broeikaseffect	189
17.2.7 Tentamenvraag broeikaseffect en elektriciteit	192
17.2.8 Organische chemie 2	193
17.2.9 Zuren en basen	195
17.2.10 Tentamenvraag Ontzilting van zeewater	196
17.2.11 Tentamenvraag Zoetwatervoorziening	198
17.2.12 Tentamenvraag Alarmfase Rood	198
17.2.13 Tentamenvraag Landbouw	200
Bibliografie	203

Lijst van tabellen

4.1	Massa en lading van subatomaire deeltjes in het atoom	24
6.1	Samenstelling Steenkool [gew.%] (bron: Ullmann)	62
6.2	Karakteristieken van General Electric Gas Turbines (bron: GE)	67
6.3	Opgesteld productie vermogen elektriciteit, Nederland [MW] (bron: AER)	69
7.1	Typische kosten van verschillende systemen voor elektriciteitsopwekking	73
8.1	GWP ¹⁰⁰ van een aantal broeikasgassen (bron: IPCC, 2007)	109
9.1	Samenstelling Zeewater	111
9.2	Gegevens grote Waterkringloop (bron: (Spiro,2003) en anderen)	112
9.3	Karakteristieken Great Artesian Basin, Aquifer in Australië	120

Lijst van figuren

1.1	Economisch systeem met omgeving	3
3.1	Alles is een systeem	10
3.2	Systeem en control volume voor systeemanalyse	13
3.3	Sources and Sinks	14
3.4	Elektriciteitscentrale met veel koeltorens (bron: http://www.freefoto.com by Ian Britton)	15
3.5	Systeemdiagram elektriciteitscentrale	16
3.6	Iteratief problemen oplossen	18
4.1	Stationair open systeem	20
4.2	Periodiek systeem der Elementen	24
4.3	Bal en staafmodel weergave (bron: http://en.wikipedia.org)	29
4.4	Het molecuul water (bron: http://en.wikipedia.org)	29
4.5	Keukenzout (NaCl) (bron: http://en.wikipedia.org)	30
4.6	Principeschema continue chemische fabriek met reactor, scheiding en recycle.	33
4.7	Legenda informatie in Periodiek Systeem	34
5.1	Stationair Energie Systeem - Bij de verbranding van methaan komt warmte vrij	38
5.2	Schematische weergave energie omzetting: interne energie naar Arbeid en Warmte	39
5.3	Systeemdiagram ammoniakfabriek	48
5.4	Systeemdiagram Warmte-Kracht centrale	50
6.1	Primair energiegebruik Nederland (bron: Algemene Energieraad)	53
6.2	Elektriciteitsproductie - Input en Output (bron: CBS)	54
6.3	Systematisch overzicht typen energieomzettingen (fossiele brandstoffen)	55
6.4	CV systeem	57
6.5	Principe van een Warmtewisselaar (tegenstroom en meestroom)	58
6.6	E.On Kolencentrale op de Maasvlakte, Rotterdam (G.P.J. Dijkema, 2005)	59
6.7	De 300 grootste elektriciteitscentrales in Europa. Bron: Enipedia (http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Europe/Powerplants , opgevraagd op 20 maart 2012).	60
6.8	Principe schema van een kolengestookte Elektriciteitscentrale	61
6.9	Principe schema van een gas turbine	66
6.10	Principe schema's elektriciteitscentrale	68
6.11	De Eemscentrale van Electrabel in de Eemshaven, Groningen (I.Nikolic, 2006)	69
7.1	Moderne Windturbine, Maasvlakte (foto (c) Gerard Dijkema, 2005)	74
7.2	Moderne Windturbines, Windpark Egmond aan Zee	75
7.3	Wet van Betz	76
7.4	Waterkracht centrale	77
7.5	Schema Waterkrachtcentrale voor energiesysteemanalyse	78
7.6	Gemiddelde Zoninstraling in Nederland (bron: KNMI)	80
7.7	Schema Zonneboiler	81
7.8	Photovoltaïsche Zonnecellen	82
7.9	Centrale met photovoltaïsche Zonnecellen	82
7.10	Ontwikkeling van photovoltaïsche zonnecellen (bron NREL, 2009)	84

7.11	Parabolische schotel	85
7.12	Parabolische trog	85
7.13	Zonnetoeren	85
7.14	Freshnel spiegel	86
7.15	Het Desertec perspectief - duurzame elektriciteitsvoorziening in Europa	87
8.1	Zeeijs Noordpool - waarneming en voorspelling	91
8.2	Aarde Apollo 17	94
8.3	Schematische weergave van het systeem aarde en haar stralingsbalans	95
8.4	Schematische weergave van de atmosfeer als plaat boven het aardoppervlak	97
8.5	Model gegenereerd absorptie spectrum van de atmosfeer van de aarde	99
8.6	Radiative Forcing, Summary for Policy Makers, IPCC, 2007	101
8.7	De snelle koolstof cyclus	104
8.8	Koolstofreservoirs en stromen in de snelle koolstof cyclus (bron: Spiro, 1996)	105
8.9	Voorspelling ontwikkeling mondiale temperatuur (bron: IPCC, 2007)	107
8.10	Voorspelling Temperatuur, Zeespiegelstijging, Ijs en sneeuwbedekking (bron: IPCC, 2007)	108
9.1	De aarde zoals gezien vanuit de Apollo 17 (bron: NASA)	112
9.2	Grafische weergave grote waterkringloop (bron: Environmental Science)	113
9.3	Voorraden Zoet Water in de Wereld (bron: xx)	114
9.4	Overzicht van de thermohaliene circulatie (bron: Wikipedia)	116
9.5	Runoff Zoet Water in de Wereld (bron: Environmental Science)	118
9.6	Wereldwatergebruik (bron: Environmental Science)	119
9.7	Aquifer (bron: Wikipedia)	120
9.8	Aquifer (bron: Wikipedia)	121
9.9	Aquifer (bron: Wikipedia)	122
11.1	Titratiecurve van een sterk zuur	132
11.2	Titratiecurve van zwak zuur, bij verschillende K_a	133
12.1	Luchtverontreiniging in Nederland(bron: PBL	140
13.1	Bal en staafmodel weergave (bron: http://en.wikipedia.org)	141
13.2	Verzurende Depositie in Nederland(bron: PBL)	145
14.1	pH en kooldioxide-carbonaat evenwicht	148
14.2	De geochemische zwavelcyclus	150
16.1	Systeemdiagram beplant stuk grond	155
16.2	Systeemdiagram koolstof in de atmosfeer	157
17.1	Systeemdiagram Hermosillo Ontziltingsinstallatie	173
2	Periodiek systeem der Elementen	202

Hoofdstuk 1

Overzicht TB142Ea

1.1 Inleiding Energie, Water en Industrie Domein

1.1.1 Energievoorziening in de 21^e eeuw

Hoe realiseren we efficiënte elektriciteitsproductie en een betrouwbaar hoogspanningsnetwerk? Hoe kunnen we rendabel stroom opwekken met windparken op zee? Wat is er nodig om de stroommarkt en het elektriciteitsnetwerk stabiel te houden?

Deze vragen worden behandeld in het domein Energie en Industrie. Je leert hoe de infrastructuur voor elektriciteit en aardgas in elkaar steken, verwerft kennis over energiemarkten en -netwerken en ontwikkelingen, zoals kolenvergassing, CO₂-opslag, bioraffinage, warmtenetten en geothermie. In Spanje, India en de VS zijn al grote zonnecentrales ontwikkeld; de EU wil mega-windparken op de Noordzee; en Brazilië ziet een toekomst als 's werelds biobrandstofleverancier. Technische aspecten en systeeminrichting staan centraal in het domein, zodat je TB-problemen kunt aanpakken rond ontwikkeling en gebruik van energiesystemen in de 21^e eeuw. Immers, hoewel ze rekenen op een betrouwbare stroom- en aardgasvoorziening waarmee overal betaalbare stroom en gas wordt geleverd, staan burgers en bedrijven meestal niet te juichen als een hoogspanningsleiding, CO₂-opslag of kolencentrale juist in hun achtertuin wordt gepland. Terwijl de overheid inzet op „Nederland gas-hub” zijn het de energiebedrijven die via miljardenprojecten LNG-terminals, gasopslag, elektriciteitscentrales en windparken ontwikkelen. Zij zullen marktkansen en risico's moeten afwegen, omgaan met bewoners, belangengroepen, overheden, financiers en consumenten, en dat alles terwijl het speelveld, het web van regels in beweging blijft. Kortom: Techniek, Bestuur en Management.

1.1.2 Genoeg energie en materialen voor 7 miljard mensen?

De Wereld draait op olie en aardgas. Maar deze fossiele grondstoffen zijn eindig. Ondertussen groeit de behoefte aan elektriciteit, transport, voedsel en consumentenproducten, en zijn er zorgen over de stabiliteit van ons klimaat. Stijgende olieprijs en beperking van CO₂-uitstoot hebben grote gevolgen voor de industrie, land- en tuinbouw. Er dreigt een wereldwijd tekort aan metalen die nodig zijn voor het produceren van windturbines, elektrische autos en zonnepanelen.

Raken onze grondstoffen inderdaad op? Is „schoon-fossiel” mogelijk? Is schaarste van metalen een probleem of juist een stimulans voor recycling? Bij al dit soort vraagstukken heb je met allerlei technische aspecten te maken – welke (innovatieve) manieren voor winning van olie en gas zijn er, welke metalen zijn nodig in geavanceerde batterijen of windturbines, hoe kunnen we elektronica recyclen en materiaalkringlopen realiseren? En de vraag „Wie gaat het gevecht om de elektrische auto winnen?– is een echt Technisch-Bestuurskundig probleem. Immers, het is de overheid die beslist of ze recycling verplicht, het elektriciteitsnet verzwakt en bijvoorbeeld windparken of nieuwe kerncentrales in Nederland mogelijk maakt. Vervolgens zullen de elektriciteitsproducenten of de gevestigde olieconcerns om de gunst van de automobilist strijden – stapt die straks in een elektrische auto, of tankt ze aardgas of biobrandstof?

1.2 Overzicht vak

De vakken TB141Ea, TB142Ea en TB242Ea geven samen een inleiding op de inrichting van onze industriële samenleving. Theorieën, modellen en methoden worden behandeld en geoefend om de inrichting van systemen in de industrie, infrastructuren voor elektriciteit, gas en (afval)water te begrijpen en te analyseren. De relatie met de omgeving van deze systemen – het milieu – wordt in een geïntegreerde systeembenadering behandeld.

Basiskennis uit de chemie, toegepaste thermodynamica en procestecnologie worden behandeld en gebruikt om de (on)mogelijkheden van duurzame ontwikkeling te kunnen bespreken. Er wordt aandacht besteed aan trends nieuwe ontwikkelingen zoals duurzaam waterbeheer, biotechnologie, agrificatie. Daarbij wordt waar mogelijk en relevant aandacht besteed aan actuele ontwikkelingen.

Dit dictaat bevat een handleiding, een deel van de stof voor het vak TB142Ea alsmede vraagstukken en uitwerkingen. Om dit vak met succes te kunnen volgen en af te ronden wordt aanbevolen de aangereikte theorieën, modellen en methoden te oefenen bij het maken van de vraagstukken in deze syllabus.

1.3 Opbouw Dictaat

De opbouw van dit dictaat is als volgt. Eerst wordt ingegaan op de inrichting en algemene aanpak van het vak. Daarbij wordt aandacht geschonken aan de opbouw van de stof van het vak en de bijbehorende vraagstukken. Tevens wordt de systeembenadering uitgewerkt en toegelicht.

Hierna volgt een toelichting op de stof.

1.4 Internet/blackboard

Op de Blackboard-site behorend bij het vak TB142Ea staat informatie die tot de stof behoort. Daarbij gaat het om

- De sheets zoals gepresenteerd tijdens de colleges
- Opgaven voor zelfstudie
- Oude deelloetsen en (her)tentamens van het vak spm1510 (1999-2008)
- Oude tentamens van spm1520 en spm1530 (2009-2013)

Gedurende het semester dat het vak staat ingeroosterd, wordt de site up-to-date gehouden.

De files voor het vak staan op de eigen server van de Sectie Energie & Industrie. Vanuit de TU Delft kunt u deze ook rechtstreeks benaderen. Elders kunt u uw *NetID* gebruiken. De url is <https://svn.eeni.tbm.tudelft.nl/Education/TB142Ea/>.

Het vak TB142Ea wordt in het studiejaar 2013-2014 voor het eerst in deze vorm gegeven. Het is gebaseerd op een groot deel van het oude vak spm1520, een deel van spm1530 en een nieuw deel over kernenergie.

Waar relevant zal op blackboard informatie worden geplaatst, bijvoorbeeld:

- overzicht van (tentamen)stof
- lijst met aanbevolen opgaven voor zelfstudie en bijbehorende uitwerking (indien beschikbaar)
- idem voor relevante opgaven uit oude tentamens (spm1520 en spm1530).

1.5 Verplichte literatuur

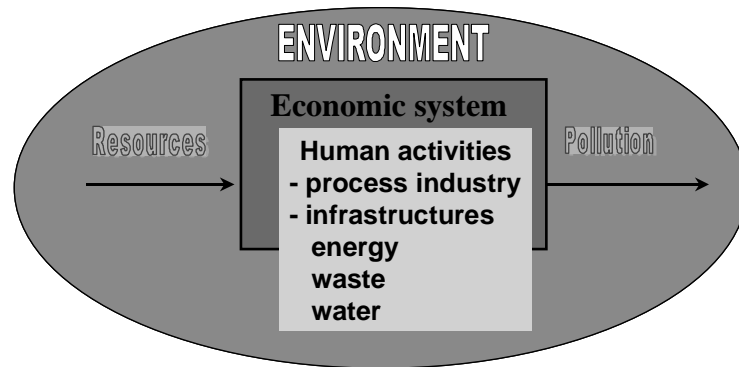
De literatuur voor het vak TB142Ea bestaat uit dit dictaat en de college-slides. Tevens kan nog additioneel materiaal elektronisch beschikbaar worden gesteld via blackboard (onder meer over kernenergie).

1.6 Overzicht van de stof

In de module staan begrip en analyse van thermische centrales centraal. Daarnaast wordt ingegaan op energievoorraden, milieueffecten en het klimaatsysteem.

Er wordt aandacht besteedt aan de samenhang tussen energiesysteem en haar omgeving. Voorbeelden uit de drie *milieucompartimenten* lucht, water en bodem worden gekoppeld aan de activiteiten in delen van het energiesysteem. Het compartiment lucht is direct te koppelen met energieopwekking en met de grootschalige eindverwijdering van afval. Aan de hand van voorbeelden worden modellen voor het begrijpen van chemische reacties relevant voor het E-domein behandeld en worden methoden voor kwantitatieve analyse geïntroduceerd en geoefend.

Al deze systemen zijn te zien als het systeem zoals staat vermeld in 1.1. Natuurlijke grondstoffen zijn de bron voor het gebruik van materialen en energie in het economische systeem. Bijproducten worden de natuur ingepompt. De natuur wordt gebruikt als 'bron' en als 'put'.



Figuur 1.1: Economisch systeem met omgeving

De module bestaat uit de volgende leerstukken:

- Kaartkennis van thermische centrales
- Herkennen en benoemen van energietransformaties
- Verdieping systeemdenken naar energiesysteemanalyse
 - Systeemdecompositie en –karakterisering t.b.v. opstellen energiesysteemdiagrammen
 - Eenvoudige warmteleer t.b.v. energiesysteemanalyse
- Inrichting, werking en analyse thermische centrales
 - Aardgas/steenkool centrales; warmtekrachtcentrales; kerncentrales, CSP, waste-to-energy
- Grondstoffen voor en milieueffecten van energieconversie:
 - Kaartkennis en karakterisering van energievoorraden.
 - Massa- en energiebalansen in relatie tot voorraden.
 - Koolstofkringlopen en klimaatsysteem

De leerdoelen zijn:

- Kennis van thermische centrales te reproduceren
- Een analyse van een thermische centrale op hoofdlijnen op te zetten en uit te voeren
- Fossiele en andere voorraden te duiden en te analyseren
- Kennis van het klimaatsysteem in relatie tot de energievoorziening te reproduceren
- Klimaat- en energierelateerde problemen te analyseren

Hoofdstuk 2

Aanpak en aanwijzingen

2.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een handreiking gegeven voor het succesvol (be)studeren én afronden van TB142Ea.

Naast het vergaren van kennis staat het *analyseren van systemen* centraal in het vak. Daartoe wordt de bekend veronderstelde 'gereedschapskist' uit het Vwo verder gevuld. Gebruik van wat er in die *uitgebreide* gereedschapskist zit wordt vanzelfsprekend bevraagd in de deoltoetsen cq. tentamens.

Het eindniveau te behalen in dit vak gaat echter een stuk verder dan de kennis opgedaan in het profiel Natuur & Techniek of Natuur & Gezondheid op het Vwo. De vraagstukken in dit vak zijn dus ook anders dan op de middelbare school. Het rekenen met alleen getalletjes is niet meer voldoende, er wordt ook van u verwacht dat u voor een vraagstuk een oplossingsstrategie kunt opzetten en de daarin opgenomen methoden weet toe te passen.

Veel vraagstukken in het domein vragen om het gebruik van een serie of combinatie van oplossingsmethoden. In de ingenieurspraktijk is inzicht in en controle op hoe en wat er wordt berekend noodzakelijk. In het vak wordt een systeembenadering gebruikt die zijn wortels heeft in de systeemtheorie, procestechnologie, toegepaste thermodynamica, en waarin kennis uit chemie, milieukunde en technologische systemen kan worden geïntegreerd. Daarnaast biedt deze systeembenadering een natuurlijke relatie met de andere vakken in het TB-curriculum.

In voorgaande jaren is gebleken dat een flink aantal studenten behoefte had aan uitleg, illustratie en oefenmateriaal, juist ook om verder te komen dan het Vwo-niveau. Daarnaast is gebleken dat voor een groot aantal studenten aanvulling van de Vwo-chemie kennis nodig is. Daarin wordt voorzien door deze syllabus.

2.2 Opbouw van de stof

In het vak gaat het om enerzijds het voorzien in een inleiding, het vergaren van zgn. *kaartkennis*. Anderzijds worden basisvaardigheden ontwikkeld, benodigd voor het begrijpen en analyseren van systemen in industrie, energie en water. Bij de leerdoelen van het vak is een onderscheid te maken in:

- kennis
- toepassing
- inzicht

Kennis: Eerst wordt de kennis op een bepaald gebied getoetst door middel van een (eenvoudige) vraag, zoals: "Wat zijn de belangrijkste fossiele energiedragers die worden gebruikt voor de opwekking van elektriciteit in Nederland?".

Toepassing: Aan de hand van een werkelijke situatie uit de industriële praktijk, bijvoorbeeld de beschrijving van een grootschalige elektriciteitscentrale, volgen vragen die een juiste keuze én correcte toepassing van methoden en technieken vragen. Deze kunnen voor het eerst zijn aangeboden in dit college of reeds bekend zijn van de middelbare school. In het vraagstuk aangeleverde gegevens moeten worden gecombineerd met deze methoden en technieken om tot een antwoord te komen. Een voorbeeld

daarvan is bijvoorbeeld: stel een massabalans op voor een elektriciteitscentrale, bereken het thermisch vermogen en netto omzettingsrendement naar elektriciteit van de centrale met gebruik van gegevens over de energieinhoud van grondstoffen en producten.

Inzicht: De laatste onderdelen van een vraagstuk betreffen het inzicht dat een student heeft opgebouwd. Een combinatie van methoden en technieken samen met de opgebouwde kennis moet de student in staat stellen de al beantwoorde vragen en mogelijke veranderingen in het beschreven systeem kritisch te analyseren. Een voorbeeld is bijvoorbeeld: vergelijk de CO₂ uitstoot van een elektriciteitscentrale gestookt met biomassa- respectievelijk steenkool. Welke van beide is in principe klimaatneutraal, en onder welke condities geldt dit?

2.3 Opgaven Dictaat

2.3.1 Leerdoelen

- Een beeld geven van systemen op aarde met betrekking tot energie, water en industrie. Daarbij gaat het om problemen van mondiale (versterkt broeikas effect) tot lokale schaal (smogvorming, verzuring);
- De samenhang tussen het economisch systeem en haar omgeving leren zien en leren beredeneren welke gevolgen optreden door humane bewegingen in dit systeem;
- De aan dit domein gebonden systemen leren analyseren;
- Kunnen meediscussieren over de diverse besproken problemen met een kritische visie op hoe er in de media tegenaan wordt gekeken;
- Uitbreiding en verdere integratie van de stof in het EWI-domeinspecifiek curriculum.

2.3.2 Aanwijzingen voor opgaven in het dictaat

De opgaven opgenomen in dit dictaat beslaan praktisch allemaal nieuwe stof. Het onderscheid tussen een herhaling en nieuwe stof wordt daarom niet gemaakt. Het wordt aangeraden in ieder geval de belangrijke opgaven te oefenen. Van die opgaven zijn ook uitwerkingen beschikbaar. Voor betere beheersing van de stof is het ook verstandig extra opgaven te maken en oude deeltoets/tentamen opgaven. De opgaven staan gegroepeerd per hoofdstuk.

Het is bij het uitwerken van de opgaven van belang gebruik te maken van de aangeboden methode (via een systeemdiagram) en *niet* direct te beginnen met rekenen.

U wordt dringend geadviseerd te oefenen door betreffende oude deeltoetsen en tentamens te maken.

Let op: Op de toetsen en tentamens wordt een beroep gedaan op het vermogen oplossingsstrategieën te formuleren en te selecteren. Ook moet gebruik worden gemaakt van verschillende methoden en technieken uit Zumdahl en het dictaat, gecombineerd met de kennis uit dictaat, Zumdahl en het college. Daarnaast is de beschikbare tijd beperkt en wordt enig tempo verwacht.

2.4 Opgaven werkcolleges

2.4.1 Leerdoelen

- Het gelijktrekken van de beheersing van een deel van de scheikunde- en natuurkundestof van het VWO voor studenten die deze vakken niet in hun pakket hadden;
- Het *unfreeze*n van een aantal typische VWO benaderingen ter correctie, inbedding in systeemcontext en het gebruik bij analyse van systemen;
- Uitbreiding en verdere integratie van de stof in het curriculum, in het bijzonder het E-domein;
- Dienen als basis voor o.a. spm2510 en spm3510 en een aantal vakken in de TB-bachelor opleiding;
- Het illustreren van nut en noodzaak van methoden en technieken voor analyse van systemen in onze industriële samenleving
- vullen gereedschapskist.

2.4.2 Aanwijzingen opgaven

- Van alle opgaven die opgenomen in het dictaat zijn (korte) uitwerkingen beschikbaar;
- Een aantal van de opgaven worden behandeld tijdens de werkcolleges.
- Op de toetsen en tentamens wordt een beroep gedaan op het vermogen oplossingsstrategieën te formuleren en te selecteren. Ook moet gebruik worden gemaakt van verschillende methoden en technieken behandeld in de colleges en dictaat. De enige mogelijkheid om dit te oefenen is de betreffende oude deoltoetsen en tentamens te maken.

Hoofdstuk 3

De systeembenadering

3.1 Inleiding

Aan de basis van de analyse van een groot aantal TB-vraagstukken staat systeemdenken, cq. een systeembenadering. Staat in andere modules het systeem van netwerk van actoren en hoe die handelen centraal, in TB142Ea richten we ons op fysieke, technologische systemen voor de energievoorziening, en op het natuurlijke systeem waarin wij leven, waaraan we grondstoffen onttrekken en afvalstoffen teruggeven.

De analyse van 'man-made' systemen en hun relatie met de omgeving – het natuurlijk milieu – wordt in TB142Ea in een geïntegreerde systeembenadering behandeld. Wat is nu die systeembenadering die zijn wortels heeft in de procestechnologie, toegepaste thermodynamica en systeemtheorie? Waarom is deze zo geschikt om kennis uit chemie, milieukunde en technologische systemen te integreren? En, in de opleiding TB en het onderzoek aan de faculteit TBM techniek, bestuur en management met elkaar te verbinden?

3.2 Systemen

Alles is te beschouwen als een systeem!

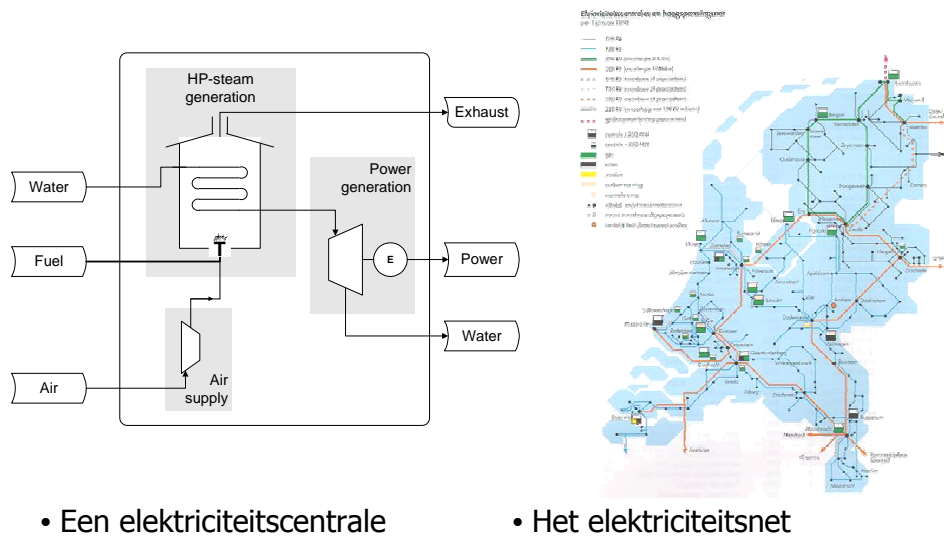
- de aarde, het industriegebied Rotterdam-Rijnmond, een pindakaasfabriek, het faculteitsgebouw TBM
- een olieplatform, olietanker, olieraffinaderij, een benzinestation, een auto, vrachtauto
- een mens, een organisatie, de overheid, een netwerk van actoren
- een waterkoker, het elektriciteitsdistributienet, een warmte-kracht centrale, het elektriciteitsnet
- de Nederlandse chemische industrie, een chemische fabriek, een reactor, destillatiekolom
- dit vak, de blackboardsite, de server, de afzonderlijke colleges, het boek, het dictaat

Een elektriciteitscentrale zet brandstof en lucht om in elektriciteit, rookgas en restwarmte. Elektriciteitscentrales zijn groot, het terrein van bijvoorbeeld de Eemscentrale in Groningen beslaat enkele hectares. Centrales staan op een vaste plek, en bestaan uit verschillende subsystemen, die weer opgebouwd zijn uit vele systeemelement, apparaten, waar weer duizenden onderdelen inzitten.

Een elektriciteitscentrale is onderdeel van een groter systeem, het landelijk elektriciteitsnet. Dat is een systeem waarin we centrales, transformator stations en hoogspanningsleidingen als systeemelementen herkennen. Op haar beurt maakt het Nederlandse elektriciteitsnet deel uit van het Europese netwerk – het is daarmee verbonden via zogenaamde interconnectoren (zie figuur 3.1).

Aardgascentrales zijn aangesloten op het landelijke aardgasnet. Het elektriciteitsnet en haar systeemelementen zijn op verschillende manieren verbonden met de fysieke, natuurlijke omgeving: ze gebruiken lucht, en stoten rookgas uit; ze onttrekken koelwater en geven dat opgewarmd weer terug aan meer, rivier of Noordzee, of aan de atmosfeer als waterdamp dat de koeltoren verlaat. Terwijl dit lokale fysieke verbindingen met de omgeving zijn, kunnen de negatieve effecten zich op een ander, hoger schaal- of systeemniveau manifesteren. Het bekendste voorbeeld daarvan is ongetwijfeld de broeikaswerking van CO₂ en daarmee samenhangende klimaatverandering; zwaveluitstoot door centrales, in de

Alles is te zien als een systeem!



• Een elektriciteitscentrale

• Het elektriciteitsnet



Figuur 3.1: Alles is een systeem

vorm van SO_2 en NO_x veroorzaken op continentale schaal zure regen, terwijl de uitstoot van roetdeeltjes lokaal en regionaal probleem veroorzaakt.

Als we onze auto voltanken met benzine of diesel, dan kopen we een produkt dat voortgebracht is een een keten van productieprocessen - de 'supply-chain' of voortbrengingsketen voor benzine begint bij de produktie van ruwe olie, en bestaat verder uit transport, raffinage en afmenging van het produkt, en distributie naar de tankstations. En we zijn alleen verzekerd van benzine, omdat er in onze samenleving systemen zijn ingericht die olieplatforms voortbrengen, het daarvoor benodigde staal produceren, de procesapparatuur en de kennis nodig om die systemen in bedrijf te houden.

Deze voorbeelden laten zien dat systemen gekenmerkt worden door verschillen in

- schaalgrootte en systeemniveau
- technische karakteristiek en daaruit voortvloeiende prestatie
- interne complexiteit
- inputs en outputs
- type en functie

3.3 Systeemdefinitie

Asbjornsen definieert een systeem als volgt: een systeem is "a structured assemblage of elements and subsystems, which interact through interfaces. The interaction occurs between system elements and between the system and its environment" (Asbjornsen, 1992).

Een systeem bestaat altijd uit meerdere onderdelen, die met elkaar interacteren. De interactie vindt plaats via „interfaces“, letterlijk „raakvlakken“. Ook is er (meestal) een of andere vorm van interactie met de omgeving. Voor elk systeem geldt: het geheel is meer dan de som der delen. Met andere woorden, de prestatie en het gedrag van een systeem is afhankelijk van zijn interne structuur en van karakteristiek (technologie, gedrag) van elk systeemonderdeel. Door de *interactie* van de *systeemonderdelen* ontstaat de prestatie, karakteristiek of het gedrag van het systeem die meer is dan de optelling van de prestatie van elk van afzonderlijke delen.

Uit de definitie volgt dat als we iets beschouwen met ons systeemperspectief dan is er voor *elk* systeem een

- systeemgrens (interface tussen systeem en omgeving)
- een set subsystemen, die weer opgebouwd zijn uit systeemelementen
- verbindingen tussen subsystemen, respectievelijk systeemelementen (structuur)
- inputs en outputs, die het systeem verbinden met haar omgeving

Kijken we nog eens goed naar de voorbeelden, dan zien we dat er grosso modo maar vier *typen* verbindingen zijn:

- materialen - allerlei verschillende massastromen: gas, vloeistof, bulk, containers etc.
- energie - straling, warmte, elektriciteit, kinetische energie etc.
- informatie - data, informatie, kennis; sociale relaties (invloed, gezag, macht)
- geld - is een waarde gekoppeld aan materiële en immateriële zaken

In TB142Ea richten we ons vooral op massa en energie. Als we de fysieke inputs- en outputs van systemen begrijpen en enige kennis hebben van de inrichting van systemen, dan kunnen we vervolgens informatie verzamelen en interpreteren, om bijvoorbeeld een financieel-economische analyse te kunnen maken, de belangen van verschillende spelers bij de invoering van CO₂-emissiehandel te analyseren, enzovoorts.

(Asbjornsen, 1992) erkent vier soorten systemen :

- 1 natuurlijke fysieke systemen
- 2 'man-made' fysieke systemen
- 3 sociale systemen (organisaties, multi-actor systemen)
- 4 kennissystemen

In het onderzoek en onderwijs van de faculteit TBM richten hanteren we een *vijfde systeemperspectief*, dat van de *socio-technische systemen*, waarin we een technisch/fysiek netwerk en een netwerk van actoren kunnen onderscheiden als subsystemen (zie bijvoorbeeld (Dijkema and Basson, 2009).

3.3.1 Open en gesloten systemen

In de systeemtheorie wordt onderscheid gemaakt tussen *open* en *gesloten* systemen. Open systemen staan in verbinding met hun omgeving, en wisselen materiaal, energie, informatie of geld uit: Nederland is bijvoorbeeld een open economie. Gesloten systemen hebben géén interactie met hun omgeving. Voor de analyse van chemische reacties, of verandering van de energietoestand van systemen kan het soms handig zijn aan te nemen dat het systeem gesloten is – bijvoorbeeld voor de berekening van een adiabatische vlamtemperatuur (zie hoofdstuk 6, Energieconversie).

3.3.2 Voorbeeld: het Nederlands elektriciteitsnet

Het Nederlandse elektriciteitsnet verbindt gebruikers en producenten van elektriciteit. Kijken we nog eens goed naar figuur 3.1, dan kunnen we het elektriciteitsnet als volgt systematisch in beeld brengen:

- Als systeemgrens kiezen we de grens van Nederland.
- Het systeem "electriciteitsnet" bestaat uit de systeemelementen
 - productieeenheden *a*) grote elektriciteitscentrales: – aardascentrales (groen), steenkoolcentrales (zwart), kerncentrales (geel); *b*) warmte-krachtcentrales *c*) overig: afvalverbranders, windparken etc.
 - hoogspanningsleidingen beheerd door de landelijk netbeheerder, TenneT, van het *a*) 380 kV¹ net *b*) 220 kV net *c*) 150 kV net en *d*) 110 kV net
 - eindgebruikers in Nederlands – direct aangesloten op het hoogspanningsnet (industriële grootverbruikers) of aangesloten via regionale distributienetten
 - interconnectoren waarmee het 380 kV net is verbonden met het buitenland

¹kV: kilo Volt

- niet weergegeven zijn transformatorstations (380 →220 kV etc.)
- beschouwen we het elektriciteitsnet als een fysiek systeem waarin centrales onderling en met eindgebruikers zijn verbonden, dan zijn het de verbindingen tussen systeemelementen die structuur aan het systeem geven, de hoogspanningsleidingen, die zelf dus ook systeemelementen zijn.
- Uit de twee diagrammen in figuur 3.1 kunnen we opmaken dat de fysieke inputs van het systeem de diverse brandstoffen zijn (aardgas, steenkool, uranium) en lucht. De fysieke of materiële outputs van het systeem zijn (1) elektriciteit getransporteerd naar de eindgebruikers en over de interconnectoren (bij eindgebruikers wordt de elektriciteit uiteindelijk bijna zonder uitzondering geheel omgezet in restwarmte) en (2) rookgas waarin H₂O, CO₂, NO_x(steenkool, aardgas), SO₂ en roetdeeltjes (steenkool) (3) vaste restproducten: bodemas en vliegias, gips (steenkool) en kernafval (kerncentrale) (4) warmte die in de centrales wordt weggekoeld met koelwater.
- de genoemde inputs en outputs vormen tevens de verbinding tussen het elektriciteitsnet en haar omgeving: er worden brandstoffen aan de aardkorst onttrokken, lucht wordt ingezogen vanuit de atmosfeer; de massa na verbranding wordt als rookgas teruggegeven aan de atmosfeer, c.q. opvangen voor transport naar deponie of hergebruik (o.a. productie van gipsplaten uit rookgasontzwavelingsgips).
- het systeem waarin de energie-inhoud van de brandstoffen wordt vrijgemaakt, omgezet in elektriciteit en getransporteerd naar de gebruiker kent vier energie-interfaces met haar omgeving, outputs: energie die de gebruiker bereikt als elektriciteit; energie afgegeven aan het rookgas van de centrales (m.u.v. kerncentrales); energie afgegeven aan het koelwater van centrales; en elektriciteit die in de hoogspanningsleidingen wordt omgezet in warmte en afgegeven aan de omgeving (netverliezen).

3.3.3 **Systeemgrens en aggregatieniveau**

Om de juiste analyse te kunnen maken, is het goed je bewust te zijn van verschillende *systeemniveaus*. Bijvoorbeeld: een drinkwaterfabriek *bestaat* uit zeer veel systeemonderdelen (systeemelementen zoals bijvoorbeeld voorzuivering, zuivering, sterilisatie, aanzuivering). Elk van deze onderdelen is opgebouwd uit zogenaamde eenheidsbewerkingen of 'unit operations'. Deze bestaan uit een fysieke bewerking (bijvoorbeeld filteren), een chemische reactie (reactor, bioreactor) of een combinatie daarvan (beluchtingbassin afvalwaterzuivering: intensieve zuurstoftoevoer bevordert biologische afbraakreacties). Een drinkwaterfabriek maakt echter óók deel uit van een groter systeem, te weten de drinkwaterinfrastructuur, die naast de drinkwaterfabrieken bestaat uit pompstations, winningspunten, transportleidingen, distributienet en bemetering. De drinkwaterinfrastructuur en de infrastructuur voor afvalwater maken weer deel uit van de kleine waterkringloop. Deze sluit aan op de hydrologische of grote waterkringloop in het natuurlijke systeem 'aarde' (voor deze kringloop, zie §9.2).

Bij de analyse van problemen in het EWI-domein zijn de juiste keuze van het systeemniveau en de daarbij horende *systeemgrens* cruciaal. Met de keuze van het aggregatieniveau bepaal je tevens de resolutie waarmee je kijkt. Die kan heel fijnmazig zijn, of juist grofmazig. Een fijnmazige aanpak is bijvoorbeeld nodig als je de problemen met een bestaande elektriciteitscentrale wilt analyseren, waarvan bekend is dat er buitensporig verlies van water optreedt en het omzettingsrendement lager is dan het ontwerp rendement. Om nu te kunnen vaststellen waar precies energie- en/of waterverlies optreedt zou je ervoor kunnen kiezen om eerst na te gaan in welke delen van het systeem – welke unit operations, of welke secties van de centrale – water wordt gebruikt. Vervolgens zou je de tekeningen van het leidingenstelsel van die delen van de centrale op kunnen te vragen, alsmede de metingen aan water toe- en afvoer. Is er een vermoeden in welk systeemonderdeel het probleem zich voordoet, dan kun je vervolgens aan de hand van de tekeningen alle leidingen, bochten, afsluiters enzovoorts (laten) nalopen. Dit zal veel tijd kosten, immers het gaat al snel om de honderden systeemelementen en kilometers leiding. Is echter besloten deze elektriciteitscentrale te slopen - zoals de oude Flevo-Centrale - en wil je een schatting maken van de schrootopbrengst die in mindering kan worden gebracht op de prijs die de sloper in rekening brengt voor zijn werk, dan is een grofmazige aanpak op zijn plaats; immers, de schrootprijs is onzeker, en uiteindelijk kan het bij de sloop vrijkomende materiaal (in principe) worden gewogen.

3.3.4 Systeemonderdelen en systeemdecompositie

Minstens even belangrijk is het herkennen van systemen en systeemonderdelen door de kennis die je hebt of vergaard op een bepaald kennisdomein. Als je een systeem opdeelt in onderdelen zoals in de fijnmazige aanpak hierboven dan voer je een systeem *decompositie* uit. De aanpak die je daarbij kiest is *subjectief* – jij bepaalt de door jou gehanteerde decompositie – maar let op: in de loop der tijd zijn er in veel disciplines geaccepteerde manieren van systeemdecompositie ontwikkeld en tot de-facto standaard geworden. Een voorbeeld daarvan is de al genoemde opdeling van continue processen in ‘unit operations’, eenheidsbewerkingen die qua *functie* in elke fabriek of installatie hetzelfde zijn, maar waarvan de technische uitwerking per installatie en per materiaal dat aan de bewerking onderhevig is (zeer) sterk kan verschillen. Voorbeelden van eenheidsbewerkingen in een elektriciteitscentrale zijn bijvoorbeeld verpompen (van brandstof, water), comprimeren (op druk brengen) (van aardgas, lucht), verbranden (van brandstof), expanderen (van stoom) en koelen. In een chemische fabriek vinden we de eenheidsbewerking ‘reactie’ en ‘scheiding’. Van beide bestaan zeer veel verschillende uitvoeringsvormen.

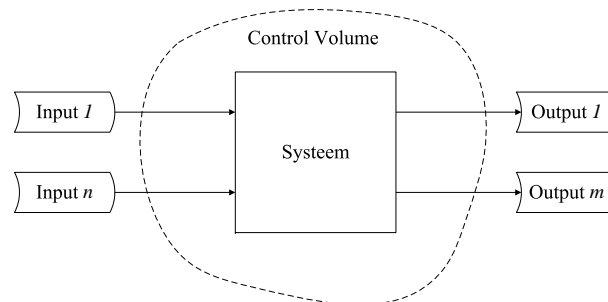
Kijken we naar sectoren van de economie, dan zijn eveneens standaardelementen te herkennen – ruwe olie wordt bijvoorbeeld altijd geraffineerd in een olieraffinaderij, een complex van individuele fabrieken. In elke raffinaderij vinden we fabrieken voor het scheiden van ruwe olie in deelfracties, het omzetten van deelfracties (conversie), het verwijderen van schadelijke componenten, en het afmengen naar gerede producten die voldoen aan de kwaliteitseisen en standaarden. De werking en inrichting van een olieraffinaderij wordt uitgebreider behandeld in TB242Ea.

In de systeemtheorie wordt een systeemelement gedefinieerd als het laagste niveau van decompositie van een systeem in onderdelen met een input en een output. Subsystemen zijn een assemblage van systeemelementen.

3.3.5 Systeemanalyse

Door je analyse volgens ‘de systeembenadering’ op te zetten kun je op een gestructureerde manier keuzes maken ten aanzien van te verzamelen en/of te gebruiken informatie en in te zetten berekeningsmethoden. Tevens verkrijg je overzicht en een idee welke ontbrekende informatie je kunt afleiden. Tenslotte is het nodig aannames te maken om gevraagde resultaten te kunnen bepalen met behulp van gekozen berekeningsmethoden.

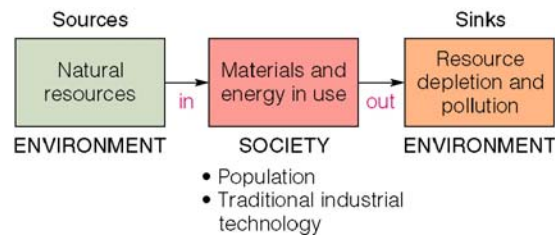
Een belangrijke stap is het maken van een systeemdiagram dat bruikbaar is voor je analyse en de keuze van het *control volume*. Door het control volume voor de analyse te kiezen bepaal je wat er volgens jou deel uit maakt van het te analyseren systeem en wat niet. Zie figuur 3.2. Daarnaast kun je – voor een open systeem – aangeven welke inputs en outputs er zijn.



Figuur 3.2: Systeem en control volume voor systeemanalyse

3.3.6 Systeem en omgeving, “Systeem Aarde”

Veel van de systemen behandeld in deze module zijn op te vatten zoals weergegeven in figuur 3.3. Natuurlijke grondstoffen zijn de bron voor het gebruik van materialen en energie waarmee wij in onze behoeften voorzien, en waardoor onze industriële samenleving, de economie blijft draaien. Ongevenste bijproducten (emissies, afval) worden teruggegeven aan de natuur. De natuurlijke omgeving, het “Systeem Aarde” wordt zowel gebruikt als ‘bron’ (source) als ‘put’ (sink).



Figuur 3.3: Sources and Sinks

In hoofdstuk 4 en 5 worden Massa- en Energiebalansen op basis van de Wet van Behoud van massa en de Wet van Behoud van Energie toegelicht. Daar wordt uitgelegd en geïllustreerd wat dit betekent voor het analyseren van en rekenen aan massa- en energiestromen van systemen. Dit vormt de basis voor een algemeen bruikbare systeembenadering, waarin goede inventarisatie, bijhouden en interpretatie van de beschikbare informatie over het systeem in kwestie belangrijk is.

3.4 Systeemanalyse

3.4.1 Overzicht: de stappen van de systeembenadering

Een algemeen toepasbare procedure is de volgende:

- (1) *Lees of maak* de systeembeschrijving, inventariseer de beschikbare informatie en *denk na* over het gevraagde en je invulling van stap 2 en 3. Relateer het vraagstuk aan je inhoudskennis opgedaan in het vak, en maak een eerste keuze voor je systeemdecompositie (mogelijkheden): (a) géén verdere decompositie, je beschouwd het systeem als black-box (b) eerste opdeling in systeemelementen
- (2) Teken, op basis van stap 1, een (voorlopig) *systeemdiagram*. Dit is een schematische weergave van het systeem in kwestie geschikt voor het beantwoorden van de vra(a)g(en). In een bruikbaar systeemdiagram is
 - (a) is een zinvolle keuze gemaakt voor de *systeemgrens* die ook is weergegeven – let op: de systeemgrens bepaalt eveneens het control volume dat je hanteert voor je analyse (zie figuur 3.2).
 - (b) de beschikbare informatie over *alle* in- en uitgaande stromen verwerkt: deze *passeren* de systeemgrens;
 - (c) tenslotte is *indien nodig* het systeem verdeeld in onderdelen, systeem elementen of subsystemen.
- (3) Formuleer een *oplossingsstrategie* en maak daarbij de benodigde *aannames*. Bepaal naar welke *grootheden* gevraagd wordt en kies daarbij eenheden. Welke methoden zijn te gebruiken om de gevraagde grootheden te berekenen? Dit is de *oplossingsstrategie*. *Schat* de ordegrootte van deze grootheden.
- (4) *Beantwoord* de vraag nu volgens de in stap 3 gekozen strategie.
- (5) *Controleer* de dimensies. Voldoet het antwoord aan de verwachting, geschat bij onderdeel 2?
- (6) Voor het uitwerken van vraagstukken is het eerder regel dan uitzondering dat een of enkele *iteratieslagen* gemaakt worden waarbij delen van de uitwerking worden verbeterd zodat een betere oplossing wordt gevonden. De methode is immers gericht op het structureren van informatie en oplossing.

3.4.2 Voorbeeld – de elektriciteitsvoorziening: tentamenvraagstuk

In de zomer van 2007 is 'Alarmfase Rood' in werking getreden voor de elektriciteitsvoorziening in Nederland. Een dreigend tekort aan productiecapaciteit zou tot regionale of zelfs landelijke storing en netuitval kunnen leiden. In de communiqués van TenneT, de landelijke netbeheerder werd 'een gebrek aan koelcapaciteit' aangemerkt als oorzaak van de problemen.

Watergekoelde elektriciteitscentrales kampten met een absoluut *tekort* aan koelwater door lage waterstanden en met een te hoge koelwaterinnametemperatuur door de extreme temperaturen. De koelwateruitlaattemperatuur is gelimiteerd op maximaal 30 °C ; het temperatuurverschil tussen de koelwaterinlaat en -uitlaat moet minder dan 4 °C bedragen.

Zoals ook door de Minister van Economische Zaken is gesuggereerd, is de bouw van koeltorens bij de centrales een mogelijke oplossing ter voorkoming van elektriciteitstekorten in hete zomers. In koeltorens wordt ingenomen water bij ongeveer omgevingstemperatuur verdampt. De daarvoor benodigde verdampingsenergie is ongeveer 440 [kJ/mol].

Vragen:

- (a) Verklaar waarom de hete zomer en de koelwaterrestricties leiden tot een verminderde elektriciteitsproductie. Betrek daarbij naast de Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica de formule voor het maximaal te behalen Carnot rendement, en maak geschikte aannames.
- (b) Bereken een schatting van de hoeveelheid koelwater nodig voor het Nederlandse elektriciteitsproductiepark op een hete tropische dag in augustus. Op zo'n dag wordt gemiddeld over een etmaal een productievermogen van 8000 [MW] ingezet; het gemiddeld rendement van de stroomproductie is 45%. Bereken je schatting voor:
 - (1) een koelwaterinnametemperatuur van 20 °C
 - (2) een koelwaterinnametemperatuur van 28 °C
 - (3) zet je berekening bij voorkeur zo op dat je (met een deel daarvan) ook onderstaande deelvragen kunt beantwoorden.
- (c) Licht met een systeemdiagram het verschil tussen de inzet van koeltorens en koelwatersystemen toe.
- (d) De hoeveelheid energietoevoer nodig om 1 cm³ water precies 1 °C op te warmen $Q = 1 \text{ [Cal]} = 4.2 \text{ [J]}$. Hoeveel water zouden de Nederlandse centrales verdampen op een tropische dag, na installatie van koeltorens?
- (e) Maak een schatting van het capaciteitsverlies van de centrales dat NIET wordt opgeheven door de installatie van koeltorens.

3.4.3 Toepassing van de systeembenadering op een elektriciteitscentrale

De systeembenadering is toepasbaar op diverse aggregatieniveaus en met verschillende technieken. Ze bestaat uit een vijftal vaste stappen en is breed toepasbaar in de E-domein vakken, de TB-opleiding en de praktijk van de TB-ingenieur. Eerst zal de systeembenadering worden toegepast op een specifieke fabriek of onderdelen daarvan. Daarna zal de focus worden verlegd naar de analyse van de levenscyclus van een product.

3.4.3.1 Stap 1: De systeembeschrijving

Een voorbeeld van een vraagstuk staat in paragraaf 3.4.2. Door het gehele vraagstuk te lezen kun je de betreffende beschrijving en de vragen koppelen aan de kennis die je al hebt. De contouren van een oplossingsstrategie kunnen zich al vormen. Dan is stap 1 van de systeembenadering voltooid. Echter, door systematisch stap 2 en 3 uit te voeren vermijd je dat je al vanaf het begin de verkeerde weg inslaat, dan wel zaken over het hoofd ziet. Dit vereist oefening!



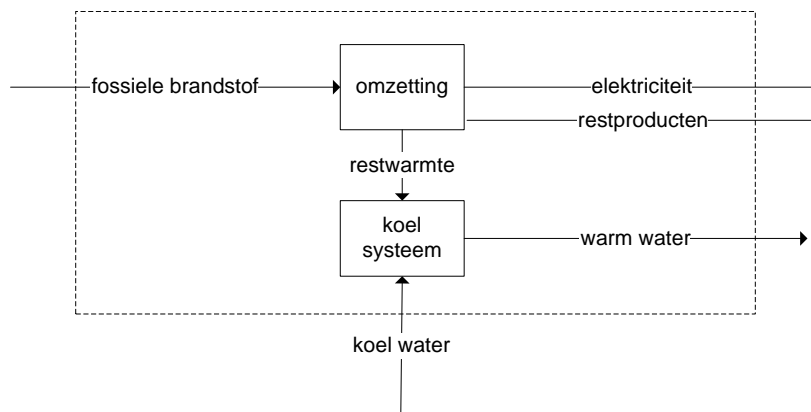
Figuur 3.4: Elektriciteitscentrale met veel koeltorens (bron: <http://www.freefoto.com> by Ian Britton)

3.4.3.2 Stap 2: Opzet van het systeemdiagram

Uit de foto van een elektriciteitscentrale (figuur 3.4) is niet veel informatie te halen ter beantwoording van de vraag. Te zien is dat koeling de grootste ruimte in beslag neemt. Om tot meer inzicht te komen wordt stap 2 van de systeembenadering toegepast. Er wordt een systeemdiagram gemaakt waarmee in dit geval de energiestromen rond de centrale inzichtelijk worden gemaakt.

- Inventariseer *alle* stromen. In het diagram worden de in- en uitgaande stromen weergegeven door pijlen. Deze moeten altijd worden benoemd. Combineer de gegeven beschrijving en je kennis opgedaan in het vak om na te gaan of er stromen zijn die niet genoemd zijn. Neem deze alsnog op, of maak geschikte aanname(s).
- Kies een *zinvolle systeemgrens*. De systeemgrens wordt gestippeld weergegeven indien er sprake is van een open systeem: een systeem dat verbinding heeft met zijn omgeving en dus in- en uitgaande stromen heeft. De systeemgrens geeft hier het terrein van de elektriciteitscentrale weer. Geef van een systeemgrens altijd aan waar die zich bevindt (en wat wel en niet binnen het systeem gerekend wordt).

Hoewel een systeemdiagram eenvoudig lijkt, geeft het het nodige overzicht en biedt het veelal inzicht, nodig voor correcte oplossing van vraagstukken uit het domein. Het zelf tekenen van bruikbare diagrammen is niet moeilijk maar vereist wel zelfwerkendheid. Een zekere mate van orde en netheid is gewenst. Meestal volstaat een schema op 'de achterkant van een envelop'².



Figuur 3.5: Systeemdiagram elektriciteitscentrale

Het systeemdiagram voor deze vraag is weergegeven in figuur 3.5. Het is een vereenvoudigde schematische weergave van een elektriciteitscentrale. Dit plaatje kan van pas komen bij uitwerking van het hierboven gegeven tentamenvraagstuk over de elektriciteitscentrale.

Hoewel het niet altijd expliciet gevraagd wordt, is het verstandig om altijd een diagram te tekenen. Het tekenen van een diagram dwingt je gestructureerd te denken. Het resultaat geeft je overzicht. In staat de opzet om te komen tot een zinvol systeemdiagram.

Welke stroom ontbreekt in figuur 3.5?

3.4.3.3 Stap 3: De oplossingsstrategie

Nu een systeemdiagram bekend is, komt de strategie vaak al snel in beeld. Bij de beantwoording van de vraag in het kader zal gebruik moeten worden gemaakt van massa- en energiebalansen. Eerst wordt een ruwe schatting gemaakt van het antwoord of tenminste van de verwachte ordegrrootte (bijvoorbeeld 30-70% rendement). Dit kan een zeer ruwe schatting zijn; door de toch schatting te maken kunnen ernstige fouten worden voorkomen.

²In Angelsaksische engineering curricula wordt van studenten geeist dat ze zgn. 'back-of-the-envelope' berekeningen kunnen maken: met behulp van relatief eenvoudige methoden en hulpmiddelen de essentie van een probleem weergeven en een eerste geschatte oplossing geven. Dat wil dus zeggen: zonder het gebruik van ICT-tools, simulatiemodellen, spreadsheets enz.! Dit is eveneens een van de leerdoelen van TB142Ea.

3.4.3.4 Stap 4: Beantwoording

Door de opgedane kennis te combineren met de theorie over deze balansen kunnen de gevraagde antwoorden op de vragen in stap 4 worden berekend. Om de vragen afdoende te kunnen beantwoorden is het noodzakelijk veel te oefenen. Daarvoor worden binnen het vak voldoende mogelijkheden geboden.

3.4.3.5 Stap 5: Contrôle

Nadat een antwoord is gevonden wordt dit in stap 5 vergeleken met de eerdere schatting. Indien er een grote afwijking wordt gevonden kan worden gezocht naar de fout. Vind je deze niet, merk dan in ieder geval op dat het antwoord niet kan kloppen. Daarmee merk je op, dat je weet waar over gesproken wordt en niet zomaar een sommetje oplost. Een zeer bruikbare methode van controle is dimensieanalyse. Bij elke berekening dienen de eenheden voor en na het =-teken gelijk te zijn. Deze eenheden worden in vierkante haken geplaatst.

Een voorbeeld: hoeveel energie levert een continue vermogen van 1,00 [GW] op in [GJ/dag]?

Antwoord:

$$\begin{aligned}
 E &= P \cdot \tau \\
 P &= 1,00 \text{ [GW]} \\
 \tau &= 1 \text{ [dag]} \\
 E &= 3600 \text{ [s/uur]} \cdot 24 \text{ [uur/dag]} \cdot 1,00 \text{ [GW]} \\
 &= 3600 \text{ [s/uur]} \cdot 24 \text{ [uur/dag]} \cdot 1,00 \text{ [GJ/s]} \\
 &= 3600 \cdot 24 \cdot 1,00 \cdot \text{[GJ/s]} \cdot \text{[s/uur]} \cdot \text{[uur/dag]} \\
 &= 0,864 \cdot 10^9 \text{ [GJ/dag]} \\
 \text{in Joules per dag:} &= \\
 &= 0,864 \cdot 10^9 \text{ [GJ/dag]} \cdot 10^9 \text{ [J/GJ]} \\
 &= 0,864 \cdot 10^{18} \text{ [J/dag]}
 \end{aligned}$$

De eenheid van het antwoord klopt met de vraag. De dagelijkse energiehoeveelheid heeft de eenheid [J/dag].

Let op het gebruik van de voorvoegsels M(ega), G(iga) en T(era): door deze te gebruiken kun je de berekening opschrijven in 'engineering' units³ Indien de dimensies links en rechts van het gelijkteken *niet* overeenkomen, kan het zijn dat

- er een verkeerde formule is gebruikt
- een formule verkeerd is gebruikt
- in de uiteindelijke berekening een gegeven niet of verkeerd is opgeschreven.

3.4.4 De systeembenadering en probleem oplossen

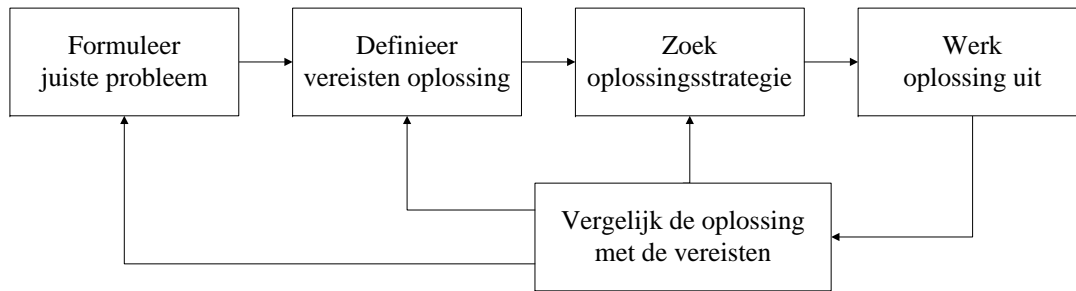
De hierboven gegeven methode helpt je om informatie te structureren en te representeren, en deze samen met het op te lossen probleem te overzien. Stap 3, de keuze van de oplossingsstrategie is vanzelfsprekend cruciaal. In de 'engineering sciences' is onderzoek gedaan naar hoe ingenieurs problemen oplossen en hoe ze tot een oplossingstrategie komen. Vanzelfsprekend bouwen ingenieurs daarbij op hun ervaring, vakkennis, informatie over nieuwe ontwikkelingen, experimentele en wiskundige methoden, en hun vermogen om met onbekend informatie om te gaan en voor ontbrekende gegevens tot een verantwoorde schatting te komen.

Echter, het *probleemoplossingsproces* verloopt impliciet of expliciet toch volgens een vast stramien dat altijd blijkt te werken (in de zin dat je een stap verder komt bij de oplossing!). Dit 'standaard' probleemoplossingsproces (figuur 3.6) kent de volgende stappen (naar (Asbjornsen, 1992)):

³ Bij analyse en ontwerp van industriële systemen en energiesystemen wordt in de praktijk bijna altijd gebruik gemaakt van 'engineering units', getallen uitgeschreven als bijvoorbeeld $1,23 \cdot 10^a$, waarin a een veelvoud is van 3. Daarmee blijf je gevoel houden voor de orde grootte (duizenden, miljoenen, miljarden etc.) en voorkom je vergissingen.

- (1) Definieer het probleem dat om een oplossing vraagt, d.w.z. maak altijd je eigen, juiste probleemformulering op basis van de vraag die voorligt.
- (2) Gebruik de probleemdefinitie om de vereisten van de oplossing vast te stellen
- (3) Zoek naar geschikte methoden en technieken om een oplossing te bereiken die aan deze vereisten voldoet.
- (4) Als er meerdere oplossingstrategiën zijn, maak dan een keuze op basis van de vereisten; zijn er meerdere (conflicterende) vereisten, weeg dan de mogelijke strategiën daartegen af
- (5) Werk de oplossing uit met de gekozen strategie
- (6) Controleer of de oplossing voldoet aan de vereisten en een antwoord is op het probleem!
- (7) Indien dat *niet* het geval is, loop dan de stappen opnieuw door, en pas de probleemformulering en/of oplossingsstrategie aan.

Als het probleem ingewikkelder wordt, zijn er vaak meerdere (conflicterende) vereisten, meerdere methoden en technieken om tot een oplossing te komen, en meerdere oplossingen!



Figuur 3.6: Iteratief problemen oplossen

Vraag: kijk nog eens naar het voorbeeld 3.4.2 en werk het uit volgens het standaardprobleemoplossingsproces

Hoofdstuk 4

Massa en molbalansen

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk gaan we in op het rekenen aan systemen met behulp van de massabalans. Naast de massabalans wordt het begrip mol en molbalans geïntroduceerd. Daartoe wordt de moderne basis van de chemie – atomen, moleculen, het Periodiek Systeem – geïntroduceerd.

4.2 Systemen en massabalans

4.2.1 Massabalans

Een massa- of energiebalans wordt opgezet voor een *systeem*: de „Wet van behoud van massa” zegt dat, behoudens atoomkernreacties, de totale hoeveelheid massa van een systeem plus zijn omgeving constant is.

Wet van behoud van massa: De massa in een systeem + haar omgeving is constant

In formule vorm:

$$\sum_{i=1}^n \phi_{m,in,(i)} - \sum_{j=1}^m \phi_{m,uit,(j)} = \Delta M_{systeem}$$

Waarin

$\phi_{m,in}(i)$: massastroom i , in [kg/s]

$M_{systeem}$: massa inhoud systeem, in [kg]

4.2.2 Typen Systemen

Het opstellen van een balans levert informatie op over een systeem en haar relatie met de omgeving. Dit is slechts mogelijk omdat we een systeem alléén kunnen definiëren *in relatie* tot Het Universum – een systeem is een door de *gekozen* systeemgrens afgezonderd deel van dat Universum.

Als we kijken naar de relatie van systeem met haar omgeving zijn er vier typen systemen te onderscheiden:

- 1 Gesloten systeem: géén inputs, géén outputs
- 2 Open systeem: inputs en outputs
- 3 Systeem met slechts inputs
- 4 Systeem met slechts outputs

In gesloten systemen (1) is de hoeveelheid massa constant. Een gesloten vat waarin twee reactanten worden gemengd, waarna deze wordt afgesloten is te beschouwen als een gesloten systeem. Na verloop van tijd (de reactietijd) zullen de reactanten volledig gemengd zijn en wellicht (deels) gereageerd hebben tot producten. Omdat het systeem gesloten is, blijft de massa constant.

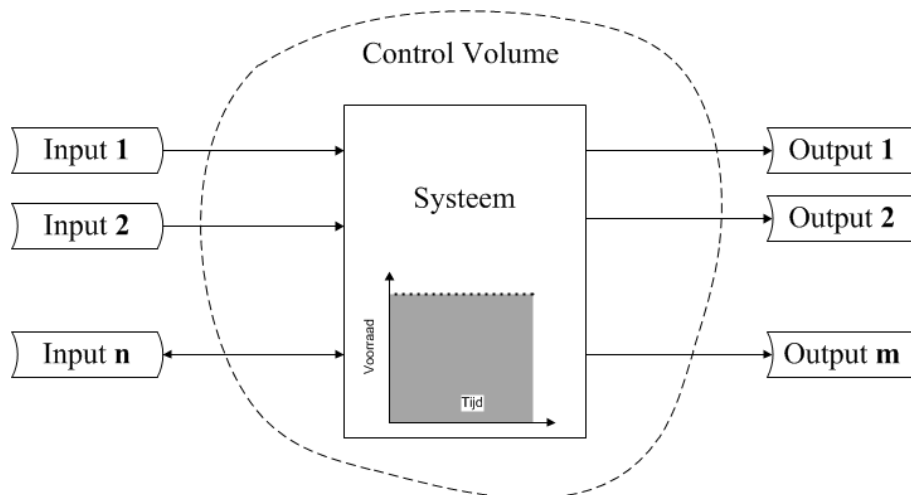
De twee laatste typen (3) en (4) zijn speciale gevallen van open systemen. Als een systeem slechts massa-inputs heeft, dan treedt er onvermijdelijk accumulatie van massa op in het systeem. Denk bijvoorbeeld aan de koeltank van een melkveehouder - deze wordt gedurende drie dagen telkens gevuld met melk afkomstig van de koeien. Op een wat groter schaalniveau worden bijvoorbeeld waterlichamen ook op deze manier gebruikt - in de voormalige Sovjet-Unie bevindt zich een meer waarin jarenlang afgewerkt zwavelzuur wordt geloosd. Omdat er geen afvoer is van zwavelzuur, treedt onvermijdelijk accumulatie op.

Als een systeem slechts outputs heeft, dan vindt er de-accumulatie of depletie van het systeem plaats. Als de koeltank (bijna) vol is, dan wordt ze in korte tijd gelegegd door aansluiting op een koeltankwagen van de zuivelcoöperatie. Een aardgasveld dat in productie is gebracht, is gedurende de gebruikstijd een systeem met slechts één output - het geproduceerde ruwe aardgas.

Als er géén verandering van de stromen van een continu werkend systeem optreedt,

$$\Delta M_{\text{stelsel}} = 0$$

dan spreken van een *stationair* systeem. Voor een open systeem (2) met inputs en outputs treedt dan géén netto accumulatie of depletie op. Dit is schematische weergegeven in figuur 4.1



Figuur 4.1: Stationair open systeem

De vergelijking voor de Wet van behoud van massa voor een open systeem wordt dan een *balansvergelijking*:

$$\sum_{i=1}^n \phi_{m,in,(i)} = \sum_{j=1}^m \phi_{m,uit,(j)}$$

De balansvergelijking zegt dat voor een stationair werkend open systeem de som van de ingaande massastromen gelijk moet zijn aan de som van de uitgaande massastromen.

Voor de uitvoering van een systeemanalyse is deze vergelijking bijzonder handig. Door in de analyse te *veronderstellen* dat we te maken hebben met een stationair systeem, is het mogelijk ontbrekende maar onbekende informatie af te leiden. Ook kunnen we aangeleverde gegevens controleren op juistheid en consistentie.

Tot nu toe hebben we gesproken over systemen en massabalansen in het algemeen. “Alles is een systeem”³ impliceert dat een en ander van toepassing is op grote en kleine systemen, op elk schaalniveau.

De aarde is te zien als een gesloten systeem voor massa – er komt geen massa bij (behoudens meteorieten/meteorieten). Ook verliest de aarde geen massa: de zwaartekracht is voldoende om te zorgen dat er via de atmosfeer geen massa verdwijnt naar het heelal. Het Centraal Bureau voor de Statistiek¹ behandelt Nederland als een open systeem voor goederen (en geld). Zij stelt jaarlijks een fysieke en financiële handelsbalans voor Nederland op.

¹<http://www.cbs.nl>

In elke chemische *reactor* geldt de Wet van Behoud van massa. Sterker, elke individuele chemische *reactie* is te beschouwen als een systeem: breng twee stoffen A en B bij elkaar en laat ze reageren tot C en D. De massa van A en B moet gelijk zijn aan de massa van C en D. We kunnen balansen opzetten voor herkenbare installaties of fabrieken, maar ook voor delen ervan - we kunnen een balans opzetten over een melkveehouderij, maar ook een over een klein stukje daarvan, de melktank. Als we de CO₂-uitstoot van een warmte-krachtcentrale willen berekenen, dan is het voldoende om de brander(s) in dat systeem te beschouwen, immers daar vindt de verbrandingsreactie plaats (zie ook §4.3.6, Reacties).

4.2.3 Fabrieken

In de industrie en in de energie- en watervoorziening vinden we veel fabrieken die *continu* produceren: er gaan voortdurend een aantal massastromen de fabriek in, terwijl er ook 24 uur per dag, 7 dagen in de week producten en reststromen de fabriek verlaten. Laten we eens kijken naar een aantal voorbeelden en hun stromen inventariseren:

- een pindakaasfabriek, waar continue pinda's, water, energie en (glas)verpakking wordt toegevoerd, en een continue stroom potten gevuld met pindakaas de fabriek verlaten.
- een bierbrouwerij, waar mout, hop en water worden gebrouwen tot bier in een proces dat enige weken in beslag neemt, waarna het bier met CO₂ wordt afgevuld in flesjes, respectievelijk in fusten of per tankwagen het terrein verlaat.
- een elektriciteitscentrale gestookt op aardgas; de inputs zijn aardgas en lucht, de output (massa) is rookgas.
- een waterkrachtcentrale: zowel de (massa) input als de (massa) output is water.
- een kippenslachterij waar dagelijks 100.000 levende kippen ingaan en het nodige verpakkingsmateriaal; de outputs zijn tegenwoordig diverse voorverpakte kipproducten
- een afvalwaterzuiveringsinstallatie (awzi) die bijvoorbeeld het rioolwater van de regio Haaglanden verwerkt. De belangrijkste (massa) input is zuurstof (in lucht) voor de biologische afbraak, de outputs zijn CO₂, effluent en zuiveringsslib.

Als er géén netto accumulatie of depletie in zo'n fabriek (in het continue systeem) optreedt, dan is ze te beschouwen als een open *stationair* systeem. De Wet van behoud van massa en de balansvergelijking gelden:

$$\sum_{i=1}^n \phi_{m,in,(i)} = \sum_{j=1}^m \phi_{m,uit,(j)}$$

Voor de uitvoering van een systemanalyse is deze vergelijking bijzonder handig. Door in de analyse van een fabriek te *veronderstellen* dat we te maken hebben met een stationair systeem, is het mogelijk na inventarisatie van alle stromen ontbrekende of onbekende informatie af te leiden:

- Een pindakaasfabriek produceert dagelijks 100.000 potten pindakaas, met netto inhoud 700 [g] pindakaas. Bekend is dat de fabriek dagelijks slechts 60.000 [kg] pinda's verwerkt. De balansvergelijking vertelt hoeveel water, zout en suiker er bij de pindakaas wordt gemengd.
- Een moderne bierbrouwerij produceert 1 miljoen liter bier per dag. Het bedrijf gebruikt daarvoor dagelijks 6 miljoen liter water². Hieruit is direct duidelijk dat zo'n brouwerij dagelijks 5 miljoen liter afvalwater genereert.
- Een moderne 1000 [MW_e] aardgascentrales stookt zo'n 33,3 [kg/s] methaan (CH₄) met 600 [kg/s] lucht. Uit de schoorsteen verdwijnt dan onvermijdelijk 633.3 [kg/s] rookgas³.
- als we weten dat kippen voor de slacht gemiddeld 2 [kg] wegen, er 100.000 kippen worden verwerkt tot 100.000 [kg] netto voorverpakt kipproduct, dan ontstaat er in deze fabriek dagelijks 100.000 [kg] slachtafval (bloed, veren, ingewanden, poten).

²zie bijvoorbeeld <http://www.gulpener.nl/english>

³het rendement van de modernste aardgascentrale in Nederland, de Máximacentrale in Flevoland, is 60%. Het thermisch vermogen van zo'n centrale is dus 1000/0,6 = 1667 [MW]. De verbrandingswaarde (LHV) van aardgas is ongeveer 50 [MJ/kg]; er is dus 1667/50 = 33,3 [kg/s] aardgas nodig. Eén mol CH₄ wordt verbrand met 2 mol O₂. In lucht zit per mol O₂ 4 mol N₂. Dat betekent dat voor elke 16 [g] CH₄ 2 × 32 [g] O₂ en 8 × 28 [g] N₂ worden toegevoerd. Dat is dus $\frac{2 \times 32 + 8 \times 28}{16} = 18$ gram lucht per gram methaan. Dus bij 33 [kg/s] CH₄ hoort (stoichiometrisch) 33,3 × 18 = 600 [kg/s] lucht.

- de awzi's in de regio Haaglanden hebben een zuiveringsrendement van 90%. Dat betekent dat het effluent het equivalent van 10% van de vuillast van de 1.5 miljoen inwoners in de Noordzee loost⁴.

Uit deze voorbeelden blijkt dat het met een systeembenadering en kwantitatieve gegevens van een massabalans mogelijk is om relatief eenvoudig een idee te krijgen van de fysieke omvang van de stromen en daarmee de operatie van dergelijke fabrieken.

4.2.4 Verblijftijd

Een continue, stationair werkend systeem is in balans; de totale hoeveelheid inputs (massa) is gelijk aan de totale hoeveelheid (massa) outputs. We spreken hier over de som van de massastromen $\sum \phi_m$, bijvoorbeeld 11,6 kilogram per seconde dat gelijk staat aan 1000 ton per dag. Voor een stationair systeem geldt dat de totale massastroom $\sum \phi_m$ ([kg/s] of [ton/d]) constant is. Tevens geldt dat de accumulatie $\Delta M = 0$, ofwel de hoeveelheid massa M ([kg]) die in het systeem “verblijft” is constant.

We kunnen nu elk stationair systeem karakteriseren met een verblijftijd θ [s]. Er geldt:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n \phi_{m,in,(i)}}{M_{systeem}} = \frac{\sum_{j=1}^m \phi_{m,uit,(j)}}{M_{systeem}}$$

Is de totale massastroom 1000 [ton/dag] en de stationaire hoeveelheid massa in het systeem 1000 ton, dan is de verblijftijd θ gelijk aan één dag. Is de de stationaire massa 11.6 [kg], dan is de verblijftijd slechts één seconde.

Ook deze vergelijking kunnen we weer omgekeerd gebruiken: als we weten wat de doorstroom van een systeem is, en de verblijftijd, dan kunnen we de massa of de stationaire voorraad in het systeem eenvoudig berekenen.

Vraag: Slachtkippen (“turbokippen”) worden na 6 weken (!) geslacht. Als we weten dat er in Nederland jaarlijks 780 miljoen kippen worden geslacht, hoeveel kippen leven er dan op elk moment in de Nederlands pluimveebedrijven?

De verblijftijd geeft een eerste indicatie hoe snel een systeem zal reageren op verstoringen. Als de verstoring te groot en te snel is, dan kan het systeem te gronde gaan. Anderzijds kunnen systemen met een grote inhoud meestal wel tegen een stootje. Moderne produktiesystemen bestaan uit zeer veel subsystemen en systeemelementen, die elk meestal een verschillende verblijftijd hebben. Als de spreiding in verblijftijden groot is, kunnen kleine verstoringen op de delen die een kleine verblijftijd hebben toch grote produktie-eenheden ontregelen of zelfs lamleggen. Vaak is het onvermijdelijk dat verblijftijden verschillen of wordt er (bijvoorbeeld uit financiële overwegingen) voor gekozen.

In veel fabrieken, bijvoorbeeld, worden de massastromen verwarmd met stoom, die veelal wordt geproduceerd in een warmte-krachtcentrale (WKK). Meestal wordt er voor gekozen om dit stoomsysteem een capaciteit te geven afgestemd om de continue verwarmingsbehoefte van de fabriek. Echter, als de fabriek heeft stilgestaan, is vaak veel warmte nodig om de gehele installatie en alle grondstoffen en tussenprodukten op temperatuur te brengen. Andersom kan het voorkomen dat delen van een fabriek niet onder een bepaalde temperatuur mogen komen omdat dan bijvoorbeeld stolling van een reactiemengsel optreedt. Vanwege de hoge kosten van een stoomsysteem met grotere capaciteit (grotere WKK, grotere leidingen etc.) kan dan bijvoorbeeld voor een slim gekozen en geplaatste (en relatief goedkope) bufferopslag in de fabriek gekozen worden.

4.2.5 Volgende stap

De volgende stap is om met de balansvergelijking, onder de aanname dat het systeem stationair werkt, uit beschikbare gegevens andere, ontbrekende gegevens af te leiden. Voor energiesystemen, industriële systemen en watersystemen moeten we dan wél rekening houden met de optredende reacties, en daar correct mee rekenen. Daarvoor is het nodig de elementaire regels van “chemisch boekhouden” te kennen. Deze worden in de volgende secties gegeven.

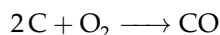
⁴dit zijn praktijkcijfers van de in 2007 opgeleverde nieuwe awzi Harnaspolder, en de gemoderniseerde installaties in Den Haag (Houtrust) en Vlaarding (Groote Lucht). De eerste twee lozen hun effluent in de Noordzee voor de kust van Scheveningen via een leiding van 2,5 km lengte, de laatste loost haar effluent op de Nieuwe Waterweg

4.3 Atomen, Moleculen, Reacties

Voor het opstellen van balansen van processen waarin chemische reacties verlopen en voor het begrijpen van atoomkernreacties is het nodig iets te weten van de moderne basis van de chemie - atoomstructuur, moleculen en ionen, het Periodiek Systeem en de typering cq. benaming van (simpele) verbindingen.

4.3.1 Atomen en Moleculen

De moderne chemie gaat er vanuit dat materie is opgebouwd uit atomen, moleculen en ionen. Voor ons begrip van atomen en moleculen kijken we eerst naar een eenvoudige chemische reactie – de vorming van koolmonoxide (CO) uit koolstof C en zuurstof (O₂). Koolstof (bijvoorbeeld in de vorm van grafiet) kan met zuurstof reageren tot koolmonoxide:



Deze reactievergelijking introduceert een aantal fundamentele begrippen:

- het begrip *atoom* (zie ook §4.3.2). Atomen zijn de kleinste, chemisch ondeelbare bouwstenen van materie. Het zijn atomen koolstof respectievelijk zuurstof die deelnemen aan de reactie tot koolmonoxide.
- Het begrip *molecuul*. Een molecuul is te definiëren als een geordende verzamelingen van atomen, bijeengehouden door (chemische) bindingen. Het molecuul zuurstof bestaat uit twee atomen zuurstof bijeengehouden door een (relatief sterke) chemische binding, waardoor zuurstof in de lucht relatief stabiel is en bestaat. Koolmonoxide bestaat uit een verbinding tussen koolstof en zuurstof.
- het begrip *element*. (Chemische) elementen bestaan elk uit slechts één unieke soort atomen. Een zuivere hoeveelheid van elk element (bijvoorbeeld koolstof) bestaat slechts uit atomen van dat element (bijvoorbeeld koolstofatomen).

Ten slotte laat de reactievergelijking zien dat koolmonoxide, CO, bestaat uit koolstof C en zuurstof O in de vaste verhouding van 1 : 1. Dit geldt niet alleen voor koolmonoxide, maar voor alle (zuivere) chemische verbindingen of moleculen.

Een chemische verbinding of molecuul bestaat altijd uit een vaste verhouding van elementen - in koolmonoxide is het massapercentage koolstof respectievelijk zuurstof altijd hetzelfde. In de chemie is dit bekend als "The Law of definite proportion", de Wet van vaste verhouding.

Voor het opstellen van massa- en energiebalansen van systemen waarin chemische reacties plaatsvinden is het voldoende te weten, te accepteren, dat de chemie ons leert dat elk molecuul niet anders is dan een "geordende verzameling atomen, bijeengehouden door een chemische binding. Hoe en waarom die chemische binding werkt, en waarom sommige atomen binden met anderen, terwijl bijvoorbeeld edelgassen géén binding aangaan is het terrein van de (verklarende) chemie. Voor ons is van belang dat moleculen bestaan die elk opgebouwd zijn uit een vaste verzameling atomen.

De Wet van vaste verhouding komt tot uitdrukking in de chemische formules van stoffen, zoals CH₄, H₂O en C₆H₁₂O₆. Elk van deze stoffen heeft een unieke, vaste verhouding van C, H en O. Voor methaan, CH₄, geldt altijd dat het massapercentage koolstof 75 % is, en dat van waterstof 25 %. Het massa-aandeel waterstof in water is altijd 1/9e.

Bereken de massa-verhouding van C, H en O in glucose, C₆H₁₂O₆

4.3.2 Elementen en Atomen

Onderstaande figuur 4.2 bevat een weergave van het periodiek systeem.

Dit Periodiek Systeem der Elementen geeft een systematische opsomming van *alle* bekende elementen of soorten *atomen*. Waterstof is het eerste element in deze opsomming en heeft als symbool de letter H, afkomstig van het Engelse *hydrogen*. Het zwaarste, natuurlijk voorkomend en stabiele element is Uranium-238, symbool U, met atoomnummer 92. De elementen met atoomnummer >92 ontstaan bij (kunstmatige) atoomkernreacties. Ze zijn niet stabiel, en vallen uiteen in kleinere atomen onder de afgifte van radio-actieve straling.

1											13	14	15	16	17	18						
1A											3A	4A	5A	6A	7A	8A						
1	2											5	6	7	8	9	10					
H	He											B	C	N	O	F	Ne					
1.008	4.003											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18					
3	4											13	14	15	16	17	18					
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
6.941	9.012											26.98	28.09	30.97	32.07	35.45	39.95					
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	31	32	33	34	35	36					
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
22.99	24.31	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	69.72	72.59	74.92	78.96	79.90	83.80					
19	20	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53				
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
39.10	40.08	88.91	91.22	92.91	95.94	(98)	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3					
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
132.9	137.3	138.9	178.5	180.9	183.9	186.2	190.2	192.2	195.1	197	200.6	204.4	207.2	209	(209)	(210)	(222)					
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112											
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uuu	Uub											
(223)	226	(227)																				

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.0	(231)	238.0	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)

Figuur 4.2: Periodiek systeem der Elementen

Deeltje	massa [kg]	lading
Elektron	$9.10 \cdot 10^{-31}$	-1
Proton	$1.673 \cdot 10^{-27}$	1
Neutron	$1.675 \cdot 10^{-27}$	0

Tabel 4.1: Massa en lading van subatomaire deeltjes in het atoom

Het atoommodel van Rutherford, ontwikkeld begin 20^e eeuw, zegt dat atomen bestaan uit een relatief kleine, zware kern, met daarom heen een wolk van elektronen. De kern heeft een positieve lading, de elektronen een negatieve lading. Dit model is later verfijnd, maar in de basis nog steeds correct. De elektronen bevinden zich op relatief grote afstand van de kern, en geven het atoom volume. Naarmate een atoom meer protonen en elektronen heeft, wordt de kern groter, maar vooral het volume dat de elektronenwolk inneemt neemt toe. Het atoom wordt groter. Zo is de straal van het natrium (Na) 186 [pm], die van cesium (Cs) 265 [pm]⁵.

Tegenwoordig weten we dat atomen zijn opgebouwd uit een *drietal* typen subatomaire deeltjes: de atoomkern is opgebouwd uit *protonen* en *neutronen* (behalven bij waterstof). Protonen zijn positief geladen deeltjes die we vinden in de atoomkern samen met neutronen, ongeladen subatomaire deeltjes. Rond de kern vinden we conform het model van Rutherford de wolk van elektronen, negatief geladen deeltjes⁶.

De massa van een atoom bevindt zich in de atoomkern en wordt bepaald door het *aantal* protonen én neutronen in die kern – een elektron heeft weliswaar massa, maar die is nagenoeg verwaarloosbaar ten opzichte van de massa van protonen en neutronen (tabel 4.1). De massa van een proton en neutron is nagenoeg gelijk. De massa van een proton is gelijkgesteld aan één atomaire massa-eenheid [amu].

Van de meeste elementen bestaan meerdere *isotopen*. Deze hebben eenzelfde aantal protonen en elektronen, maar een verschillend aantal neutronen in de kern. Het gemiddeld atoomgewicht opgenomen

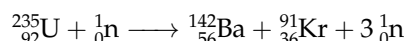
⁵[pm] staat voor picometer; 1 picometer = $1 \cdot 10^{-12}$ [m], of een duizendste nanometer)

⁶Voor een animatie van het Rutherford-atoommodel voor Helium ${}^4_2\text{He}$ zie http://www.classzone.com/books/earth_science/terc/content/investigations/es0501/es0501page03.cfm?chapter_no=investigation

in het periodiek systeem is bepaald voor de natuurlijk voorkomende mix van isotopen voor elk element. Van koolstof, C, bestaan bijvoorbeeld ^{12}C , ^{13}C en ^{14}C , met een atoomgewicht van respectievelijk 12, 13 en 14 [amu]. Omdat het aandeel ^{13}C en ^{14}C zeer klein is, is het gemiddeld atoomgewicht van koolstof 12,01 [amu]. Chloor (Cl) heeft een opvallend atoomgewicht van 35,45 [amu]. De verhouding tussen de isotopen ^{35}Cl en ^{37}Cl in de natuur is blijkbaar ongeveer 3:1.

In *atoomkernreacties* interacteren atomen (al of niet in moleculen) met straling, met andere atomen of met subatomaire deeltjes. Veel isotopen zijn niet stabiel - ze vallen spontaan uiteen. Dit *radioactief verval* verloopt exponentieel - elk instabiel isotoop heeft een karakteristieke half-waarde tijd. De $T_{1/2}$ van U-235 is bijvoorbeeld 704 miljoen jaar.

We spreken van *kernsplijting* als grotere, zware atomen uiteenvallen in kleinere atomen. De basis van de meeste kernreactoren voor elektriciteitsproductie is de splijting van Uranium-235 door kernreactie met een neutron:



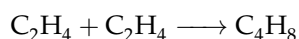
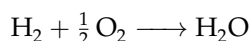
Waarin n staat voor neutron.

Uranium-235 komt van nature voor in de aardkorst. Verspreid over de aarde wordt uraniumerts gevonden. Omdat van elke element, dus ook van uranium, de isotopen zich chemisch precies gelijk gedragen, kunnen U-235 en U-238 slechts gescheiden worden op basis van hun verschil in massa (en dichtheid). Via een keten van processen wordt daartoe Uraniumoxide U_3O_8 geïsoleerd uit uraniumerts, chemisch omgezet in Uranium-hexa-fluoride UF_6 . In speciale ultracentrifuges die met zeer hoge toerentallen werken wordt vervolgens $^{235}\text{UF}_6$ en $^{238}\text{UF}_6$ gescheiden. Deze ultracentrifuges zijn ondermeer doorontwikkeld door het Brits- Nederlandse Urenco, dat onder meer een vestiging heeft in Almelo.

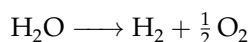
Zwaar waterstof ${}^2_1\text{H}$ wordt ook wel Deuterium, D, genoemd. Zwaar water is D_2O . De atoomkernreactie van 2 atomen Deuterium tot Helium, de *kernfusiereactie* die plaatsvindt in de zon, wordt veel onderzoek gedaan. Daartoe heeft de Europese Unie in Zuid-Frankrijk een onderzoeksreactor, de Tokamak, in aanbouw. Doel van die reactor is om via kernfusie net zoveel energie te produceren als nodig is om het plasma op een temperatuur van 10.000en $^\circ\text{C}$ te brengen. De volgende stap, kernfusie die netto energie levert is nog ver weg, en daarmee lijkt commerciële toepassing van kernfusie pas over tientallen jaren mogelijk.

4.3.3 Mol en molgewicht

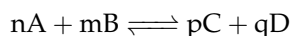
In *chemische reacties* reageren atomen en/of moleculen met zichzelf of met elkaar tot andere moleculen⁷. Bijvoorbeeld



Moleculen kunnen ook reageren tot – uiteenvallen in – hun samenstellende atomen. Bijvoorbeeld



De samenstellende atomen blijven altijd de samenstellende atomen: in elke chemische reactie moet de elementenbalans voor elk element kloppen. Voor de algemene reactie



moet dus gelden voor alle soorten elementen dat de som van het aantal atomen (respectievelijk C, O, H, N, S, Al, enz.) in stof A en B gelijk is aan de som van het aantal atomen (respertievelijk C, O, H, N, S, Al, enz.) in stof C en D.

Omdat atomen altijd in vaste verhoudingen aanwezig zijn in moleculen (Wet van vaste verhoudingen) en omdat elk atoom een vast atoomgewicht heeft (uit te drukken in [amu], zouden we aan chemische reacties kunnen rekenen in de eenheid [amu]. Echter, omdat we in een chemisch laboratorium niet gemakkelijk een portie atomen of specifiek aantal moleculen kunnen afmeten, maar wèl een hoeveelheid massa, zijn de begrippen *mol* en molgewicht geïntroduceerd:

⁷in chemische reacties veranderen de atoomkernen niet! De isotopen van een element gedragen zich chemisch precies gelijk. In *elektrochemische* reacties kunnen wel reacties tussen ionen en elektronen plaatsvinden.

Het begrip mol is gedefinieerd als het aantal atomen koolstof C in 12 gram ^{12}C van dat materiaal, dus zuiver ^{12}C . Dit is gelijk aan het getal van Avogadro:

$$N_{\text{Avogadro}} = 6,022 \cdot 10^{23} [\text{atomen/mol}]$$

Het molgewicht van een atoom of molecuul is dan het gewicht van een mol atomen respectievelijk moleculen. N_{Avogadro} koolstofatomen (zuiver ^{12}C) hebben dus een molgewicht van 12 [g/mol].

Het begrip mol duidt dus een aantal aan.

Het begrip mol is dus te vergelijken met het begrip 'dozijn' en 'gros'. Er gaan 12 kippen in een dozijn kippen, een gros kippen staat gelijk aan 144 kippen. Een mol kippen staat gelijk aan $6,022 \cdot 10^{23}$ kippen! Net als we dus kunnen spreken van een mol koolstof(atomen) C kunnen we dus spreken van een mol kippen. In beide gevallen hebben we het over een aantal van $6,022 \cdot 10^{23}$. Voor koolstof spreken we dan over een totale massa van 12 gram, het molgewicht van koolstof. Het molgewicht van kippen – de massa van een mol kippen –, ontstaat wellicht de massa van het Heelal!

Elk element (C, Al, U etc.) heeft een uniek molgewicht, dat gelijk is aan het aantal [amu]. Het molgewicht van zuurstofatomen is bijvoorbeeld 16 [g/mol], dat van zuurstof O_2 dus 32 [g/mol]. Nota bene: voor (eerste orde) systeemanalyses gebruiken we de meestal het op 2 of 3 cijfers afgeronde molgewicht. Elke chemische stof (soort molecuul), zoals C_2H_6 , C_2H_4 , H_2O etc. heeft eveneens een uniek molgewicht. Het molgewicht van een molecuul kan eenvoudig weg worden bepaald met behuld van de verhoudingsformule.

Vraag: wat is het molgewicht van soda, natriumcarbonaat (Na_2CO_3)?

Een algemene formule voor het molgewicht van koolwaterstoffen met verhoudingsformule C_xH_y is

$$\text{Mwt.}(\text{C}_x\text{H}_y) = x \cdot \text{Mwt.}(\text{C}) + y \cdot \text{Mwt.}(\text{H})$$

Als we van een stof niet precies weten uit welke molecuul of moleculen ze bestaat, kunnen we vaak wél de verhoudingsformule bepalen. Uit de ze verhoudingsformule kunnen we dan een quasi-molgewicht berekenen, waaruit we dan weer eigenschappen per massaeenheid (kilo, ton) kunnen berekenen. De verhoudingsformule van droge biomassa, bijvoorbeeld, is bij benadering CH_2O . Het quasi-molgewicht is dus 30 [g/mol].

Stel dat de verhoudingsformule van superbenezine C_8H_8 is. Wat is dan het quasi-molgewicht?

Andersom vertegenwoordigd elke hoeveelheid massa van een stof ook een aantal molen. Voor een kilo aluminium (Al), bijvoorbeeld, geldt:

$$1 [\text{kg}] \text{ Al} = \frac{1000 [\text{g}]}{27 [\text{g/mol}]} = 37 [\text{mol}] \text{ Aluminium}$$

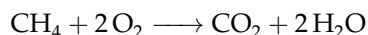
Uit het quasi-molgewicht van biomassa (CH_2O) volgt dus dat een kilo biomassa 33 (quasi-)molen bevat.

Vraag: bereken het aantal mol in een kilo zuiver ijs respectievelijk een kilo superbenezine

Het begrip mol is handig en noodzakelijk om te kunnen rekenen aan chemische reacties (§4.3.6). Het impliceert dat niet slechts 2 atomen C reageren met één molecuul O_2 tot 2 moleculen CO maar dat ook 2 molen C reageren met één mol O_2 tot 2 molen CO. Als we het molgewicht van elk afzonderlijk element kennen, dan kunnen we de benodigde (reactanten) en ontstane (producten) massaverhouding berekenen. Deze informatie kunnen we halen uit het Periodiek Systeem (zie §4.4). Voor de vorming van koolmonoxide volgt dan eenvoudig dat 24 gram koolstof en 32 gram zuurstof reageren tot 56 gram koolmonoxide. Immers, het molgewicht van koolstof (C) is gelijk aan 12 [g/mol], dat van zuurstof (O_2) is 32 [g/mol], en koolmonoxide (CO) heeft een molgewicht van 28 [g/mol]. Uit de reactievergelijking volgt dat 2 molen C reageren met 1 mol O_2 tot 2 molen CO.

Het begrip mol stelt ons ook in staat de relatie te leggen tussen chemie en de inputs en outputs van industriële systemen, immers voor de laatste wordt zonder uitzondering met massa gerekend. De relatie tussen de inputs en outputs wordt echter vaak (mede) bepaald door de vaste verhoudingen waarin chemische reacties optreden.

In §4.2.3 is bijvoorbeeld aangegeven dat een moderne 1000 [MW_e] aardgascentrales zo'n 33,3 [kg/s] methaan met 600 [kg/s] lucht inneemt. De verbrandingsreactie van aardgas, methaan (CH₄) suggereert dat methaan reageert met zuurstof (uit lucht) tot kooldioxide en water:



Het molgewicht van methaan is gelijk aan $1 \times C + 4 \times H = 16$ [g/mol]. Het molgewicht van zuurstof is $2 \times 16 = 32$ [g/mol]. Als aardgas precies met de juiste hoeveelheid zuurstof wordt verbrand, dan is volgens de vergelijking voor elke mol methaan 2 mol zuurstof nodig, dus voor elke 16 gram methaan is $2 \times 32 = 64$ gram zuurstof nodig. In een conventionele centrale wordt lucht gebruikt voor de verbranding. Naast zuurstof bevat lucht stikstof – lucht bevat bij benadering 20 vol.% zuurstof (O₂) en 80 vol.% stikstof (N₂). Dat betekent dat lucht per mol O₂ óók 4 mol N₂ bevat⁸. Dat betekent dat voor elke 16 [g] CH₄ 2×32 [g] O₂ en 8×28 [g] N₂ worden toegevoerd. Dat is dus

$$\frac{2 \times 32 + 8 \times 28}{16} = 18 \text{ [gram] lucht per gram methaan.}$$

Dus bij 33 [kg/s] CH₄ hoort (stoichiometrisch) $33,3 \times 18 = 600$ [kg/s] lucht.

4.3.4 Moleculen

Moleculen zijn geordende verzamelingen van atomen.

De eenvoudigste moleculen die we kennen zijn H₂, O₂ en N₂. Waterstof, zuurstof en stikstof bestaan elk uit twee gelijke atomen. Andere eenvoudige moleculen die zijn opgebouwd uit twee verschillende atomen zijn bijvoorbeeld koolmonoxide (CO), waterstoffluoride (HF) en waterstofchloride (HCl). De eenvoudigste moleculen opgebouwd uit drie atomen zijn water (H₂O), kooldioxide (CO₂) en zwavelwaterstof (H₂S). Waterstofcyanide bestaat uit drie verschillende atomen: HCN.

H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, HF, HCl en ook HCN zijn voorbeelden van *anorganische* stoffen. Op grote schaal geproduceerde anorganische verbindingen zijn zwavelzuur H₂SO₄ en ammoniak, NH₃.

Zouten vormen een klasse van anorganische verbindingen. Zouten zijn opgebouwd uit *ionen*, deeltjes met een positieve of negatieve elektrische lading. Een ion kan bestaan uit een enkel of meerdere atomen. De eenvoudigste zouten bestaan uit twee verschillende elementen, meestal een metaalion en een halogeenion. Het bekendste voorbeeld is keukenzout, NaCl, dat is opgebouwd uit Na⁺- en Cl⁻-ionen.

Ionen spelen een belangrijke rol in elektrochemische reacties en -processen. Deze zijn belangrijk voor de ontwikkeling van nieuwe technieken voor energieconversie – fotovoltaïsche cellen (Zon-PV), brandstofcellen) – en voor de opslag van elektrische energie – batterijen voor mobiele telefoons, laptops, elektrische auto's. Op dit terrein vindt wereldwijd veel onderzoek en ontwikkeling plaats.

Organische verbindingen zijn opgebouwd uit ten minste koolstof, C en waterstof H.

De eenvoudigste koolwaterstof is methaan, CH₄. Fossiele grondstoffen zijn zonder uitzondering mengsels van koolwaterstoffen; ze bevatten zeer veel verschillende organische verbindingen:

- Aardgas bestaat hoofdzakelijk uit methaan, maar bevat vaak ook organische verbindingen zoals ethaan, propaan, en anorganische verbindingen zoals zwavelwaterstof (H₂S).
- Aardolie is een mengsel van tot wel 100.000 verschillende organische verbindingen – van propaan en butaan tot iso-octaan, benzeen tot zeer complexe organische verbindingen.
- Steenkool bevat eveneens zeer veel verschillende organische verbindingen. Typerend voor steenkool is een hoge C/H verhouding (tot wel 1 : 0.5).

Wereldwijd wordt uit fossiele grondstoffen op grote schaal motorbrandstoffen en *zuivere* koolwaterstoffen geproduceerd:

- benzine bestaat uit een mengsel van ondermeer butaan, pentaan, iso-heptaan, iso-octaan, isononaan, benzeen, toluen, etc.
- diesel bestaat uit hogere alkanen, alkenen en aromaten, vanaf dodecaan tot C₂₀, xyleen, naftaleen etc.

⁸Immers, voor een Ideaal Gas is het volume percentage gelijk aan molpercentage

- uit nafta (ruwe benzine) wordt zuiver ethyleen en propyleen geproduceerd, de bouwsteen van polyetheen en polypropyleen
- uit aardgas wordt methanol geproduceerd, dat zijn weg vindt naar vele toepassingen

Er zijn veel organische verbindingen die zuurstof, O, bevatten die op grote schaal industrieel worden geproduceerd, zoals bijvoorbeeld methanol (methyl-alcohol) CH_3OH , ethanol (alcohol), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en methyl-tert-butyl-ether, MTBE. Ook zijn er veel organische verbindingen met stikstof N, zoals bijvoorbeeld acrylonitril.

Waarom zijn diamant (C), koolmonoxide (CO) en kooldioxide (CO₂) géén organische verbindingen?

De industriële productie van organische verbindingen wordt uitgebreid behandeld in TB242Ea. Dat geldt ook voor de laatste categorie stoffen, *metalen*. De atomen van een metaal zoals ijzer, *Fe* worden bijeengehouden door de aantrekkingskrachten in het metaalrooster. Omdat elektronen daarin in zekere mate vrij kunnen bewegen, geleiden metalen elektrische stroom.

4.3.5 Chemische binding

“De krachten die atomen bijeenhouden in moleculen noemen we chemische binding” (Zumdahl and Zumdahl, 2010, p.52).

Chemische bindingen ontstaan door interactie en herordening van de elektronenwolken van afzonderlijke atomen. Als er door deze interactie en herordening een lagere energietoestand ontstaat, dan is chemische binding “aantrekkelijk”, en de dan gevormde verbinding relatief stabiel.

Zuurstof komt voor als O_2 en niet als afzonderlijke atomen O omdat zuurstof een relatief lage energietoestand vertegenwoordigd. Met een energiebalans kunnen we dit wellicht verduidelijken (zie voor energiebalansen §5.4). Beschouw een systeem dat bestaat uit twee atomen zuurstof. Op een gegeven moment naderen de zuurstofatomen elkaar. De elektronenwolken gaan interacteren, en herordening vindt plaats. Tijdens dit proces wordt energie (in de vorm van warmte of straling) afgegeven aan de omgeving van het systeem. Uiteindelijk is het molecuul zuurstof O_2 gevormd.

Omdat tijdens de reactie energie is afgegeven aan de omgeving, zeggen we dat het zuurstofmolecuul een lagere energietoestand⁹ heeft dan twee afzonderlijke zuurstofatomen.

Dit betekent ook dat zuurstof (O_2) relatief stabiel is – voordat zuurstof uiteen kan vallen in afzonderlijke zuurstofatomen, moet immers energie uit de omgeving aan het zuurstofmolecuul worden toegevoerd.

Methaan (CH_4) is een verbinding van koolstof en waterstof. Methaan is een stabiele verbinding. Het valt niet spontaan uiteen. Om de verbranding te starten is een kleine hoeveelheid energie nodig, bijvoorbeeld afgegeven door een elektrische vonk, bliksemontlading of lucifer.

In methaan is elk waterstofatoom met een *covalente* binding verbonden aan het centrale koolstofatoom (zie figuur 13.1(a)).

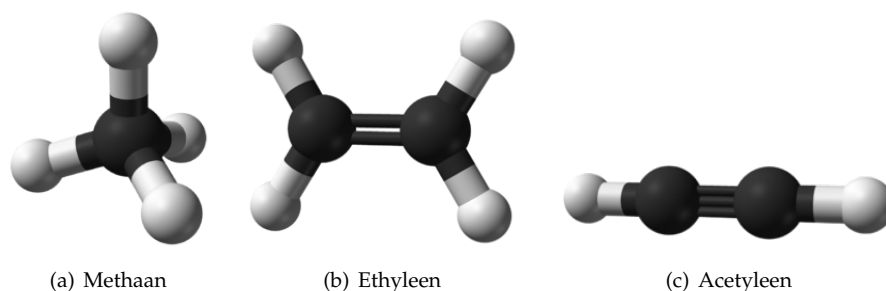
Een covalente binding is een binding waarbij twee atomen een elektronenpaar delen, zo dat een lagere energietoestand wordt bereikt

De vier koolstof-waterstof bindingen in methaan zijn elk een covalente binding. Dat betekent dat de interactie van de elektronenwolken van de 5 atomen de meest stabiele configuratie (laagste energietoestand) oplevert wanneer koolstof een elektron deelt met elk waterstofatoom en vice-versa. Zo liggen er als het ware gedeelde elektronenparen tussen het koolstofatoom en elk waterstofatoom. Deze gedeelde elektronenpaar vormen elk een covalente binding.

Koolwaterstoffen zijn vaak helemaal of in ieder geval grotendeels opgebouwd uit covalente bindingen.

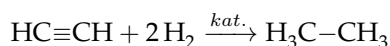
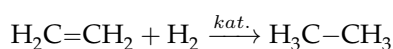
Naast het delen van één elektronen paar, is het voor 2 koolstofatomen ook mogelijk dat er twee of zelfs drie elektronenparen worden gedeeld. Dan spreken we van een dubbele of driedubbele binding. Etheen of ethyleen, C_2H_4 of $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ is de eenvoudigste koolwaterstof met een dubbele binding. Acetyleen, C_2H_2 of $\text{HC}\equiv\text{CH}$, is de eenvoudigste koolwaterstof met een driedubbele binding. In de industrie worden koolwaterstoffen met dit soort (drie)dubbele bindingen *onverzadigde* verbindingen

⁹zie voor het begrip energietoestand ook §5.4



Figuur 4.3: Bal en staafmodel weergave (bron: <http://en.wikipedia.org>)

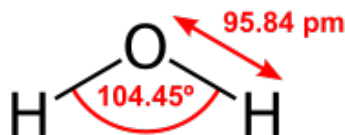
genoemd. Daarmee wordt aangegeven dat deze verbindingen, onder overigens geschikte condities, kunnen reageren met waterstof, H_2 , om uiteindelijk een verzadigde verbinding te vormen met alleen enkele bindingen tussen koolstof en waterstof:



Koolwaterstoffen die onder overigens geschikte condities kunnen reageren met waterstof, H_2 , worden onverzadigde verbindingen genoemd.

Organische moleculen met dubbele of driedubbele bindingen reageren met waterstof zodat uiteindelijk een verzadigde verbinding wordt gevormd die met alleen enkele bindingen tussen koolstof en waterstof bevat.

De chemische bindingen in water (H_2O) zijn ook covalent: het centrale zuurstofatoom deelt een elektronenpaar met elk van beide waterstofatomen (figuur 4.4).



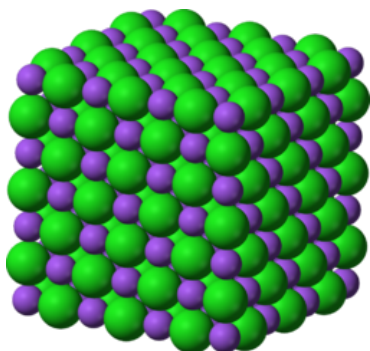
Figuur 4.4: Het molecuul water (bron: <http://en.wikipedia.org>)

In de interactie van de elektronenwolken van waterstof en zuurstof trekt (de atoomkern van) zuurstof de elektronen iets meer naar zich toe dan waterstof. Zuurstof heeft een grotere elektronenaffiniteit dan waterstof. Daardoor is de deling van het elektronenpaar tussen zuurstof en waterstof niet geheel symmetrisch. In de meest stabiele toestand heeft elk waterstofatoom in water een kleine positieve lading δ^+ , terwijl het zuurstofatoom een kleine negatieve lading heeft van δ^{2-} . We noemen dit type chemische binding *polair covalent*.

Een polair covalente binding is een covalente binding waarbij de ladingsverdeling niet symmetrisch is, zodat één atoom een δ^+ -lading krijgt, en één atoom een δ^- -lading.

Nog een stap verder dan polair covalent is als de interactie tussen twee atomen bij de vorming van een chemische binding als het ware leidt tot de overdracht van een elektron van het ene atoom naar het andere. Dan ontstaan ionenparen - een positief geladen *cation* en een negatief geladen *anion*. Een eenvoudig voorbeeld is bijvoorbeeld de vorming van keukenzout, $NaCl$ uit elementair natrium en chloor. De elektronenaffiniteit van chloor is kennelijk zo groot, dat ze een elektron kan afsnoepen van natrium (dat een negatieve elektronenaffiniteit heeft- graag een elektron kwijt wil). Zo ontstaan twee ionen, Na^+ en Cl^- . Omdat positieve en negatieve lading elkaar aantrekken, ontstaat uiteindelijk een *ionbinding*.

Een grote verzameling keukenzout - bijvoorbeeld een mol - rangschikt zich als vaste stof in een regelmatig *rooster*. Een rooster is een regelmatige ordening of stapeling van ionen. In keukenzout wisselen in



Figuur 4.5: Keukenzout (NaCl) (bron: <http://en.wikipedia.org>)

een driedimensionale structuur Na^+ en Cl^- ionen elkaar af, zoals weergegeven in figuur 4.5. Voor stoffen die bestaan uit ionen (zoals keukenzout) vertegenwoordigd het rooster een verlaagde energietoestand.

Als keukenzout wordt opgelost in water, dan wordt deze roosterstructuur verbroken en mengen individuele ionen zich met water. De daarvoor benodigde roosterenergie wordt onttrokken aan het water, dat daardoor enigszins in temperatuur zal dalen¹⁰.

Omdat de bindingen in water polair covalent zijn, bereikt het mengsel van keukenzout en water weer een relatief stabiele toestand, met een relatief iets lagere energietoestand: zowel de Na^+ als de Cl^- ionen worden omringd door watermoleculen, die met hun $2 \cdot \delta^+$ respectievelijk δ^{2-} lading de lading van de ionen als het ware neutraliseren. Er vormen zich in water dus als het ware zwakke, quasi-ionbindingen.

Een van de belangrijkste bouwstenen van het leven, het DNA molecuul wordt door dit soort bindingen gestabiliseerd. DNA bevat zowel dubbelgebonden zuurstof ($-\text{C}=\text{O}$) als alcoholgroepen ($-\text{C}-\text{O}-\text{H}$). De twee strengen waaruit DNA bestaat configureren zich nu ruimtelijk zo dat deze twee groepen *waterstofbruggen* vormen ($-\text{C} \cdots \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{C}-$). Deze stabiliseren het DNA, omdat de dubbele binding zich zo als het ware verdeelt over de twee zuurstofatomen.

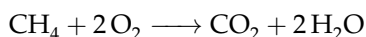
Op een vergelijkbare manier heeft water bijzondere eigenschappen, omdat zich in water ook een soort waterstofbruggen vormen tussen de individuele watermoleculen.

4.3.6 Reacties

Eén van de belangrijkste uitvindingen van de mens is de ontdekking van het vuur, wellicht zo'n 100.000 jaar geleden. In Australië gebruiken de Aboriginals naar schatting al meer dan 50.000 jaar vuur om de vegetatie te beheersen. Vanaf de steentijd tot onze moderne tijd speelt vuur een belangrijke rol, voor de bereiding van voedsel, voor ruimteverwarming en in oorlogen.

'Vuur' ontstaat als we iets verbranden. Een brandbare stof – gedroogde mest, hout, gras, turf, steenkool, aardgas etc. – reageert met zuurstof uit de lucht. Er treedt een chemische reactie op: een verbrandingsreactie. Daarbij komt de verbrandingsenergie opgeslagen in de brandstof vrij. Die energie maakt dat het ontstane reactiemengsel sterk wordt opgewarmd. Door de hoge temperatuur – voor hout zo'n $800\text{ }^\circ\text{C}$ – gaan de hete gassen oranjegele straling uitzenden: vuur. Omdat aardgas leidt tot een veel hogere vlamtemperatuur – tot wel $1600\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ is een aardgasvlam blauw van kleur.

De reactie van methaan met zuurstof (uit lucht) hebben we al gezien:



Voor deze (en elke ander reactie) geldt dat het aantal van elke soort atomen (hier C, H en O) links van de pijl gelijk is aan het aantal rechts van de pijl - want *voor elke soort atomen geldt de Wet van behoud van massa*¹¹. Dit noemen we de *reactiestoechiometrie*, de verhouding waarin stoffen, moleculen, met elkaar reageren. De stoechiometrie wordt uitgedrukt als *molverhouding*.

¹⁰Van dit effect maakt men vroeger gebruik om zonder vrieskist temperaturen onder nul te bereiken. Zout werd gemengd met ijswater van $0\text{ }^\circ\text{C}$. Doordat het zout oplost, onttrekt het energie aan het ijswater dat daardoor verder afkoelt. Door de tegelijk optredende vriespuntsdaling blijft het ijswater grotendeels vloeibaar. Zo zijn temperaturen tot zo'n $-15\text{ }^\circ\text{C}$ te bereiken

¹¹Immers, er vinden geen atoomkernreacties plaats. Ook de Heilige Graal van de Alchemisten, die lood Pb in goud Au verandert, bestaat niet!

Reactiestoechiometrie is de verhouding waarin stoffen, moleculen, met elkaar reageren. De stoichiometrie wordt uitgedrukt als molverhouding.

Voor de verbranding van zuiver methaan is de molverhouding $\text{CH}_4:\text{O}_2$ gelijk aan twee, terwijl de molverhouding $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ gelijk aan één is. We zeggen dan dat de reactiestoechiometrie $\text{CH}_4:\text{O}_2$ gelijk is aan 1:2.

Let op: omdat het molgewicht van $\text{CH}_4 = 16$ [g/mol], $\text{CO}_2 = 44$ [g/mol] is de massaverhouding $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ in deze reactie $16:44 = 1:\frac{44}{16} = 2.75$.

Bij de verbranding van elke ton zuiver methaan (CH_4) ontstaat dus 2.75 ton kooldioxide (CO_2).

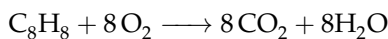
Vraag: hoeveel ton kooldioxide ontstaat bij de verbranding van een ton Groningen gas?

De reactiestoechiometrie, kortweg stoichiometrie, en het feit dat van elke soort atomen het aantal links en rechts van de pijl gelijk moet zijn, kunnen we gebruiken om ...

- te controleren of een gegeven reactievergelijking klopt.
- voor een gegeven reactie een kloppende reactievergelijking opstellen

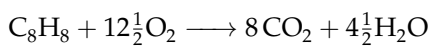
Anders gezegd: de boekhouding van een chemische reactie moet kloppen.

De reactievergelijking

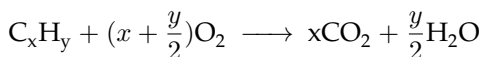


klopt overduidelijk niet. Octaan heeft 8 koolstofatomen. Die reageren inderdaad tot 8 CO_2 . Maar octaan heeft per molecuul ook 18 waterstof atomen, die reageren tot 9 H_2O . Daarvoor is 4,5 (mol) O_2 nodig.

De kloppende reactievergelijking is dus:



Verbrandingsreacties betreffen veelal koolwaterstoffen. Bestaan deze uit alleen koolstof en waterstof, dan kunnen we een algemene vergelijking opstellen voor de verbrandingsreactie:



Vraag: stel zelf een algemene vergelijking op voor de verbrandingsreactie van biomassa, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

Het werken met reactievergelijkingen is handig in systeemanalyse, omdat het niet uitmaakt in wat voor soort systeem de reactie plaatsvindt. Weliswaar is de uitvoering van de verbrandingsreactie van suiker in je lichaam heel anders dan wanneer je suiker verbrand in een oven, de reactievergelijking is hetzelfde. De volledige afbraak van organisch afval (bijvoorbeeld lozing van melasse) in een meer vraagt precies evenveel zuurstof als verbranding van de melasse.

4.3.7 Overmaat en ondermaat

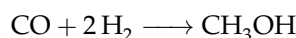
De begrippen overmaat en ondermaat zijn gerelateerd aan de reactiestoechiometrie.

- Als voor een reactiemengsel de reactanten in precies de juiste (mol)verhouding aanwezig zijn, dan hebben we overmaat noch ondermaat. Bijvoorbeeld als de molverhouding CH_4 en O_2 gelijk is aan 1 : 2 dan is er overmaat noch ondermaat voor de verbrandingsreactie van methaan.
- Is de verhouding echter gelijk aan 1 : 4, dan spreken we van een *overmaat* zuurstof. Er is dan meer zuurstof aanwezig in het reactiemengsel dan nodig om de methaan geheel te verbranden. Als de reactie is verlopen, zal het productmengsel onvermijdelijk nog zuurstof bevatten.
- In hetzelfde geval, molverhouding $\text{CH}_4:\text{O}_2$ gelijk aan 1 : 4, spreken van een *ondermaat* methaan. Er is onvoldoende methaan aanwezig in het reactiemengsel om alle zuurstof weg te laten reageren.

In de industrie wordt veel gebruik gemaakt van overmaat cq. ondermaat om zo het verloop en de evenwichtsligging van reacties gunstig te beïnvloeden (zie volgende paragraaf, §4.3.8).

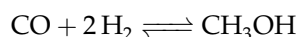
4.3.8 Evenwichten

Een commercieel belangrijke reactie is die van koolmonoxide (CO) en waterstof (H₂) tot methanol (CH₃OH). Als we weten dat dit de reactanten en product zijn, dan is een kloppende reactievergelijking:



Deze reactie verloopt slechts voor een deel - onder industriële condities blijft de conversie steken op 10 %. Dat komt omdat de reactie naar methanol een *evenwichtsreactie* is – in een (als gesloten systeem te beschouwen) reactiemengsel van koolmonoxide en waterstof, zal bij geschikte condities methanol ontstaan, waarbij zich een vaste verhouding zal instellen tussen koolmonoxide en waterstof enerzijds, en methanol anderzijds.

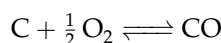
We moeten de reactie dus weergeven als een evenwicht:



De vaste verhouding tussen de producten en reactanten wordt gegeven door de evenwichtsconstante K .

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

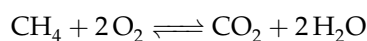
De evenwichtsconstante is dus het gedurig product van de concentratie van de producten gedeeld door het gedurig product van de concentratie van de reactanten. Als de reactiestoechiometrie voor een product of reactant groter afwijkt van 1, dan wordt de concentratie daarvan verheven tot de betreffende macht. De evenwichtsconstante van de reactie



is dus

$$K = \frac{[\text{CO}]}{[\text{C}][\text{O}_2]^{1/2}}$$

De evenwichtsconstante van de reactie

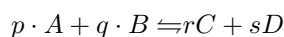


$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CH}_4][\text{O}_2]^2}$$

Anders dan voor de reactie naar methanol zal deze laatste reactie een hele grote evenwichtsconstante hebben, wat de-facto betekent dat ze zo goed als geheel afloopt naar rechts.

Elke chemische reactie heeft een unieke evenwichtsconstante.

Voor een reactie



geldt:

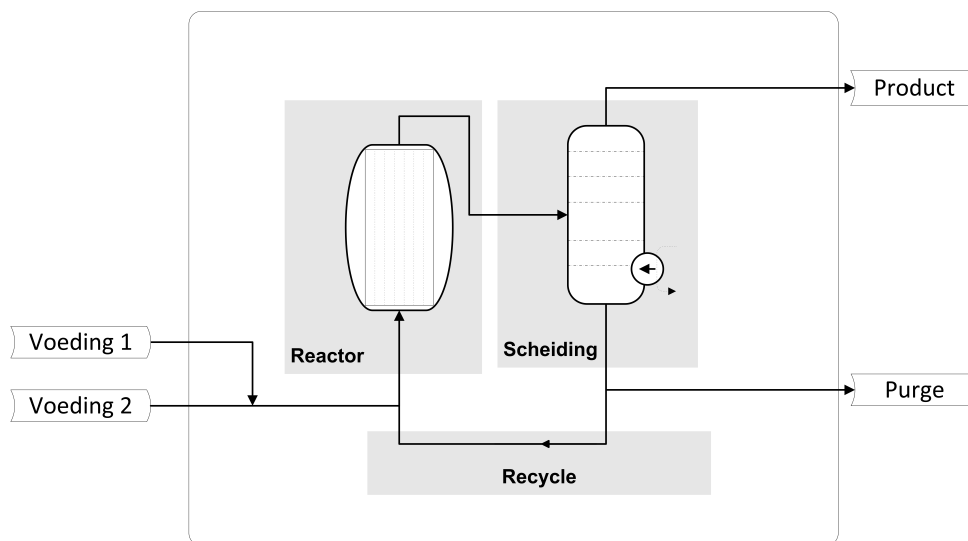
$$K = \frac{[\text{C}]^r \cdot [\text{D}]^s}{[\text{A}]^p \cdot [\text{B}]^q}$$

Dit is de *Wet van Massa Actie*, gepostuleerd door Guldberg en Waage in 1864 (Zumdahl and Zumdahl, 2010, p.597). Hij geldt voor *alle* chemische reacties! De evenwichtsconstante K is *alléén* een functie van de temperatuur.

Het principe van Le Châtelier zegt dat een als een chemisch systeem in evenwicht wordt verstoord, dat dan het evenwicht zal verschuiven in een richting die de verstoring reduceert.

Dit principe maakt dat we in een methanolfabriek koolmonoxide en waterstof tóch zo goed als volledig kunnen omzetten tot methanol door een juiste keuze van de inrichting van het systeem. In de industriële praktijk wordt de methanolsynthese uitgevoerd in een continue reactor. Vervolgens wordt in een scheidingsproces de ontstane methanol uit het mengsel gehaald (zie figuur 4.6). Het product

methanol gaat naar aflevering, de niet omgezette koolmonoxide en waterstof gaat terug naar de reactor (recycle), waar het evenwicht zich opnieuw kan instellen. We maken dus gebruik van het principe van Le Châtelier: door het produkt methanol te verwijderen (verstoring), verschuift de ligging van het evenwicht (de concentraties stoffen in het mengsel) zodat het evenwicht wordt hersteld conform de evenwichtsconstante.



Figuur 4.6: Principeschema continue chemische fabriek met reactor, scheiding en recycle.

Omdat de evenwichtsconstante afhankelijk is van de temperatuur, is het voor de ontwikkeling van een methanolfabriek belangrijk een werkingstemperatuur te kiezen voor de reactor waar deze reactie plaatsvindt waarbij de evenwichtsligging het gunstigst is. Echter, de instelling van een chemisch evenwicht is niet instantaan – ze gebeurt met een eindige *reactiesnelheid*. Ook deze reactiesnelheid is afhankelijk van de temperatuur: de snelheid van een chemische reactie neemt altijd (exponentieel) toe met de temperatuur (K). Voor de methanolsynthese uit koolmonoxide en waterstof geldt nu dat de evenwichtsligging gunstiger is bij lagere temperatuur (als de temperatuur toeneemt, verschuift het evenwicht naar de kant van koolmonoxide en waterstof). De snelheid van de reactie neemt juist sterk af bij lagere temperatuur. Er moet dus een compromis gevonden worden voor de temperatuur - enerzijds willen we een redelijke hoeveelheid methanol laten ontstaan, anderzijds moet de snelheid acceptabel zijn, omdat anders de reactor veel te groot en te duur wordt om het mengsel de nodige verblijftijd (zie §4.2.4) in de reactor te geven. Daartoe wordt in de methanolreactor (en in veel andere processen) een katalysator gebruikt. Deze zorgt dat de gewenste reactie snel verloopt. Een katalysator beïnvloedt de evenwichtsligging niet! Ook met een katalysator is het helaas niet mogelijk om methanolsynthese uit koolmonoxide en waterstof uit te voeren bij een gunstige evenwichtsligging. Wel wordt bij de gebruikte reactiecondities het evenwicht met relatief hoge snelheid bereikt door toeassing van de katalysator.

Eigenlijk zijn alle (bio)chemische reacties evenwichtsreacties; onder andere verbrandingsreacties kennen een evenwicht waarbij eigenlijk alleen maar producten in significante hoeveelheden aanwezig zijn. Daarom zeggen we dat dit aflopende reacties zijn.

4.4 Periodiek systeem

4.4.1 Inleiding en gebruik

Het Periodiek Systeem der Elementen (zie figuur 2) is een opsomming en ordening van alle bekende elementen of *atomen*. Linksboven staat waterstof, het element met atoomnummer 1 en symbool de letter *H*, afkomstig van het Engelse *hydrogen*. Het molgewicht van waterstof is 1 [g/mol]. Het tweede element, rechtsboven is Helium, met atoomnummer 2 en symbool *He*. Het molgewicht van Helium is 4 [g/mol]. Dat komt omdat de kern van Helium naast 2 protonen ook 2 neutronen bevat.

Van links naar rechts en van boven naar beneden neemt het atoomnummer toe, en daarmee ook het atoomgewicht ([amu] of [g/mol]). Onderin het Periodiek Systeem staan een aantal zware, en radio-

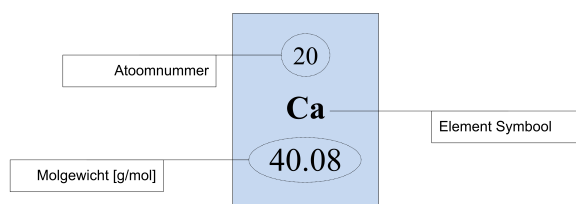
actieve elementen. Het zwaarste, natuurlijk voorkomend en stabiele element is Uranium-238 met atoomnummer 92 en molgewicht van 238 [g/mol].

Aan deze kort opsomming zien we dat naarmate het atoomnummer toeneemt, ook de verhouding neutronen/protonen in de atoomkern toeneemt. Het Periodiek Systeem is daarom bijna onmisbaar als we correcte massabalansen willen opstellen voor processen waar chemische reacties plaatsvinden.

4.4.2 Informatie in het Periodiek Systeem

Welke informatie staat er in het Periodiek Systeem? Ten eerste bevat het Periodiek Systeem een overzicht van de afkortingen van alle elementen. Voor elk element is in het systeem opgenomen:

- Het *symbool* voor weergave van de elementnaam in reacties en verhoudingsformulies. De elementnaam wordt weergegeven met 1, 2 of 3 letters.
- Het nummer dat staat *boven* dit symbool is het *atoomnummer*. Het atoomnummer, waarop de atomen in het Periodiek Systeem zijn gerangschikt. Dit is gelijk aan het aantal protonen (positief geladen subatomaire deeltjes) aanwezig in de kern van het atoom; dit is tevens gelijk aan het aantal elektronen (negatief geladen subatomaire deeltjes) aanwezig rond de kern.
- Het getal *onder* het atoomsymbool is de *atoommassa* van het element in de eenheid [amu] of [g/mol]. Omdat de atoomkern naast protonen ook neutronen bevat, is de atoommassa *niet* gelijk aan het atoomnummer (met uitzondering van waterstof). Zoals hierboven uitgelegd is de eenheid [amu] gelijk aan het gewicht in gram van een mol atomen, het molgewicht [g/mol].



Figuur 4.7: Legenda informatie in Periodiek Systeem

4.4.3 Opbouw Periodiek Systeem

Het Periodiek Systeem is een geordende weergave van alle bekende elementen. Uit die ordening kunnen we dus ook informatie halen.

In het periodiek systeem zijn de atomen gerangschikt in kolommen. Deze worden *groepen* genoemd. De atomen binnen één groep hebben veel overeenkomstige eigenschappen (zie hiervoor bijvoorbeeld hoofdstuk 20, (Zumdahl and Zumdahl, 2010)). De groepen zijn genummerd van 1 tot en met 18. De belangrijkste groepen zijn ook genummerd van 1A tot en met 8A.

In de chemie heeft een aantal groepen een *triviale* naam gekregen. Zo behoren de atomen uit groep 1 of 1A (behalve waterstof) bij de *alkalimetalen*, de atomen uit groep 2 of 2A bij de *alkaline aardmetalen*, de atomen uit groep 17 of 7A bij de *halogenen* en de atomen uit groep 18 of 8A bij de *edelgasen*. De atomen in de groepen 3 tot en met 8 zijn de *overgangsmetalen*.

De metalen staan links van de getrapte, dikke zwarte streep; rechts staan niet-metalen. Waterstof is een niet-metaal!

4.4.4 Elektronenverdeling en Periodiek Systeem

In hoofdstuk 7 van (Zumdahl and Zumdahl, 2010) wordt uitgelegd waarom het Periodiek Systeem een systematische ordening is. Voor de volledigheid wordt deze achterliggende basis van het Periodiek Systeem hier kort gegeven.

De belangrijkste indeling te herkennen in het Periodiek Systeem is die naar *elektronenverdeling*. Het totaal aantal elektronen dat zich om een atoom bevindt, is *gelijk aan het atoomnummer*. Deze elektronen bevinden zich in *orbitalen* rondom het atoom.

Een orbitaal is een ruimtelijke waarschijnlijkheidsverdeling voor de plaats van elektronen rond een atoomkern. In elk orbitaal passen maximaal 2 elektronen.

Elk element bezit een hele reeks van orbitalen; slechts een klein deel daarvan is daadwerkelijk gevuld met elektronen, en wel zo dat elk elektron een plek heeft en de elektronenconfiguratie de laagst te bereiken energietoestand vertegenwoordigd. De meeste orbitalen zijn leeg!

Orbitalen zijn gegroepeerd per hoofdquantumgetal dat loopt van 1 tot en met 7. Binnen een hoofdquantum kunnen zich verschillende typen orbitalen bevinden, respectievelijk s , p , d en f orbitalen.

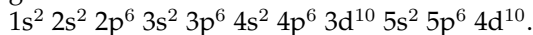
In het Periodiek Systeem (zie figuur 4.2) zijn nu de atomen zo weergegeven dat van boven naar beneden het hoofdquantumgetal toeneemt van 1 naar 7, terwijl van links naar rechts de s -, p - en d -orbitalen worden opgevuld. Daarbij staan de s - en p -orbitalen respectievelijk geheel links en geheel rechts. De d -orbitalen staan in het midden. De f -orbitalen zijn rechts onder apart weergegeven.

Of er voor een bepaald hoofdquantumgetal p , d en f bestaan is afhankelijk van het hoofdquantumgetal. Voor hoofdquantumgetal 1 bestaat slechts één orbitaal, het $1s$ -orbitaal. Waterstof (H) en Helium (He) zijn atomen met respectievelijk 1 en 2 elektronen, die allebei een plek vinden in het $1s$ -orbitaal.

Voor hoofdquantumgetal 2 bestaan naast het $2s$ -orbitaal 3 afzonderlijke $2p$ -orbitalen (deze duiden we vaak aan met p_x , p_y en p_z). We zien dus op de tweede rij van boven Li en Be met respectievelijk 1 en 2 elektronen in de $2s$ -orbitaal (en de $1s$ orbitaal is ook gevuld met 2 elektronen). Verder naar rechts zien we B, C, N, O, F en Ne met respectievelijk 1, 2, 3, 4, 5 en 6 elektronen in $2p$ -orbitalen. Neon (Ne) heeft edelgasconfiguratie, omdat zowel het buitenste s -orbitaal als alle buitenste p -orbitalen bezet zijn met elk 2 elektronen. We zeggen dat het edelgas Neon (en de edelgassen Argon, Krypton, Xenon en Radon) 8 valentie-elektronen hebben, en daarmee edelgasconfiguratie. Deze elektronenconfiguratie vertegenwoordigd een stabiele (verlaagde) energietoestand (zie §5.3).

Vanaf hoofdquantumgetal 3 bestaan er naast de $3s$ - en 3 $3p$ -orbitalen ook $5d$ -orbitalen, en vanaf hoofdquantumgetal 4 bestaan naast de $4s$ - en 3 $4p$ - en $5d$ -orbitalen ook 7 f -orbitalen. Omdat het energieniveau van de $3p$ - en $4s$ -orbitalen lager is dan dat van de $3d$ -orbitalen, worden deze pas na Kalium (K) en Calcium (Ca) "gevuld". Een zelfde situatie treedt op bij het vullen van de f -orbitalen. Dit gebeurt vanaf element 58. De elementen waar de f -orbitalen worden opgevuld zijn de lanthaniden en actiniden, en staan ook bekend als zeldzame aard- en aardalkali-metalen.

De elektronenconfiguratie van een atoom geeft weer welke orbitalen van welk hoofdquantumgetal (deels) met elektronen zijn gevuld. De orbitalen wordt altijd in dezelfde volgorde opgevuld en als volgt genoteerd:



Daarbij worden zoveel orbitalen opgevuld als elektronen bij een bepaald atoom voorradig zijn. De hoeveelheid elektronen in een bepaald orbitaal wordt aangegeven met het getal rechtsboven. Zuurstof (met 8 elektronen) krijgt bijvoorbeeld het schema: $1s^2 2s^2 2p^4$.

Omdat in de chemische eigenschappen (chemische reacties) van een atoom alleen elektronen in de buitenste orbitalen mee doen, is vooral de elektronenconfiguratie bij het hoogste hoofdquantumgetal van belang. Voor koolwaterstoffen zijn het slechts de valentie-elektronen (s en p) die mee doen bij het vormen van de organisch chemische bindingen.

4.4.5 Gebruik van het Periodiek Systeem

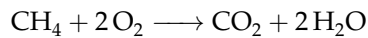
Voor het opstellen van massa- en energiebalansen, het uitvoeren van een systeemanalyse is het Periodiek Systeem eigenlijk onmisbaar. Immers, als bekend is of geschat kan worden uit welke atomen een stof bestaat, een stroom die in een proces wordt gebruikt als grondstof of ontstaat als produkt, dan kan met de verhoudingsformule van de stoffen (inputs, outputs) van een proces een massabalans worden opgesteld en ontbrekende gegevens worden aangevuld.

Dit is bijvoorbeeld bruikbaar voor het berekenen van CO_2 -uitstoot van verbrandingsreacties. Een modern Volkswagen Polo BlueMotion Diesel, bijvoorbeeld is vrijgesteld van BPM en motorrijtuigenbelasting omdat de CO_2 -uitstoot van deze auto (volgens meetprotocol) lager is dan 93 [g/km]. Als we aannemen dat diesel (gemiddeld) bestaat uit $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$, en we weten dat voor de dichtheid ρ van diesel geldt dat $\rho = 0.85$ [kg/l], dan kunnen we met de verbrandingsreactie en de informatie uit het Periodiek Systeem uitrekenen hoeveel diesel deze Polo ongeveer gebruikt per kilometer.

Bereken een schatting voor het verbruik van deze Polo Blue Motion diesel, in [km/l]

4.5 Molbalansen

Laten we eens kijken naar een eenvoudige maar belangrijke verbrandingsreactie – die van methaan, CH_4 , de belangrijkste chemische component van aardgas. Methaan reageert met zuurstof (uit lucht) tot kooldioxide en water:



Dit is een kloppende reactievergelijking, omdat de elementenbalans of molbalans voor zowel koolstof, waterstof en zuurstof klopt: het aantal atomen koolstof, waterstof en zuurstof links van de pijl is steeds gelijk aan het aantal rechts van de pijl. Hun combinatie, de moleculen waarin ze voorkomen, is veranderd door de reactie.

Om te kunnen uitrekenen hoeveel kilo CO_2 ontstaat per kilo CH_4 , dan is het nodig te dat we zo'n kloppende reactievergelijking hebben, en dat we rekenen met het *molgewicht*. In feite is het kloppend maken van een chemische reactievergelijking een probleem van lineaire algebra: een stelsel van lineaire vergelijkingen oplossen.

Voor verbrandingsreacties, reacties met koolwaterstoffen, is in het algemeen de vergelijking kloppend te maken door eerst te kijken naar de molbalans voor C (het aantal molen C links en rechts van de reactiepijl), vervolgens naar de molbalans van waterstof H en daarna zuurstof O.

Als we bijvoorbeeld de belasting van de afvalwaterzuiveringsinstallatie (awzi) kennen – hoeveel organische stoffen zitten er in een kubieke meter rioolwater, hoeveel rioolwater verwerkt de installatie – en we weten dat het zuiveringsrendement bijvoorbeeld 90% is en wat de dagelijkse produktie van zuiveringsslib is, dan kunnen we met onze kennis van afvalwaterzuivering een schatting maken van de CO_2 uitstoot. We kunnen bijvoorbeeld aannemen dat zuiveringsslib bestaat uit organisch materiaal - de netto groei aan biomassa van de micro-organismen die de organische vervuiling omzetten –, en dat de rest van het organische materiaal door diezelfde micro-organismen wordt verbrand tot CO_2 en water.

Bereken een schatting voor de CO_2 uitstoot van een awzi die dagelijks 100.000 [m³] afvalwater verwerkt met een organische vuillast van 5.0 [g/l]. Het rendement zuiveringsrendement is 90%, de hoeveelheid zuiveringsslib 150 [ton/dag] (droge stof).

Hoofdstuk 5

Energie en Energiebalans

5.1 Systemen en energiebalans

Volstrekt analoog aan de Wet van behoud van massa zegt de

Wet van Behoud van Energie dat, behoudens atoomkernreacties, de totale hoeveelheid energie van systeem plus zijn omgeving constant is.

Een andere formulering van deze twee wetten is dat zowel massa als energie kunnen niet worden gecreëerd noch worden vernietigd.

De Wet van Behoud van Energie is de 1^e Hoofdwet van de Thermodynamica.

Waar de Wet van behoud van massa de basis is voor een boekhouding van materialen, is de 1^e Hoofdwet dat voor energie; deze boekhouding dient *altijd* sluitend te zijn.

Behoud van massa: Als bekend is dat een afvalverbrandingsinstallatie per ton afval 100 kilogram bodemassen produceert, dan verdwijnt de overige 900 kilo samen met de toegevoerde verbrandingslucht door de schoorsteen van de installatie (verondersteld dat de installatie continue werkt).

Behoud van massa: Als de Rotterdamse Haven jaarlijks 200 miljoen containers verwerkt, dan worden er zowel 200 miljoen containers aangevoerd, alsook 200 miljoen containers afgevoerd.

Behoud van energie: Als een elektriciteitscentrale continue een kolenstroom verwerkt van 2000 [MW]¹, terwijl ze 1000 [MW] elektriciteit genereert, dan gaat er 1000 [MW] verloren naar het koelwater en het rookgas dat de centrale verlaat.

Behoud van energie: Als een kantoorgebouw bij zonnig zomers weer 1000 [kW] aan zonnestraling ontvangt via de ramen, dan dient de airconditioning in dat gebouw minstens 1000 [kW] warmte af te kunnen voeren.

Net als bij het werken met massabalansen is het voor het werken met energiebalansen een systeembenadering op te zetten, waarin onderscheid wordt gemaakt tot systeem en omgeving, en onderscheiden we de vier typen systemen (zie §4.2.2).

Een energiebalans wordt opgezet voor een *systeem*: de „Wet van behoud van energie” zegt dat, behoudens atoomkernreacties, de totale hoeveelheid energie van een systeem plus zijn omgeving constant is.

De eenheid gebruikt voor energie die we gebruiken in energiebalansen is de *Joule*. Er geldt:

De eenheid Joule is gedefinieerd als de hoeveelheid energie nodig om een kracht van 1 Newton te laten werken over een afstand van 1 meter,

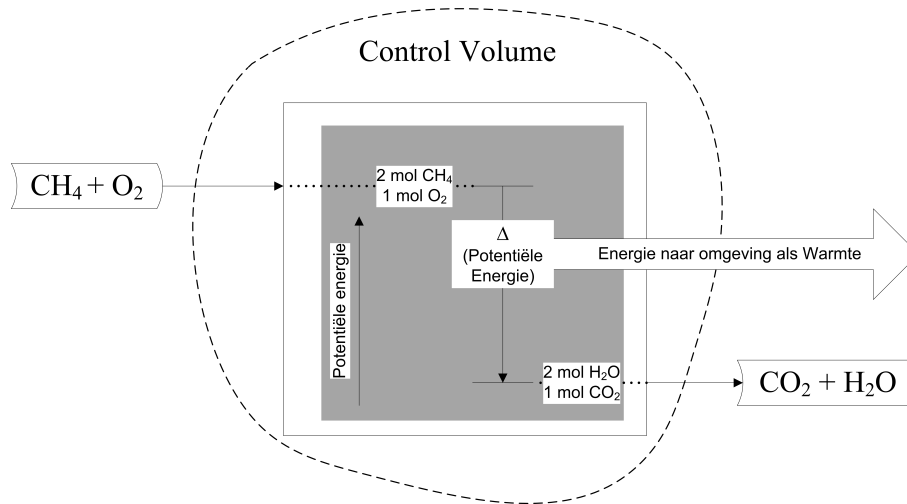
Een (verouderde) eenheid voor energie is de *calorie*. Deze is gedefinieerd als de hoeveelheid warmte nodig om 1 [gram] vloeibaar water 1 °C op te warmen. Deze hoeveelheid energie is gelijk aan 4.1828 [J]. Er volgt dat

$$1 [\text{Cal}] = 4.1828 [\text{Joule}]$$

¹Een MW is één Mega Watt of 10⁶ Watt; een Watt is de eenheid voor vermogen. 1 W is gelijk aan 1 Joule per seconde.

5.2 Wat is energie?

Wat is energie, hoe kunnen we het definiëren zodat we een energie-systeemanalyse kunnen uitvoeren? De 1^e Hoofdwet zegt dat de energie in het Universum constant is. Echter, zij staat wel toe dat energie van de ene vorm in de andere vorm wordt *getransformeerd*. We gaan dan van een bepaalde *toestand*, bijvoorbeeld energie 'opgeslagen' in zuiver methaan, via verbranding naar een hoeveelheid warmte die afgegeven wordt aan de omgeving (figuur 5.1).



Figuur 5.1: Stationair Energie Systeem - Bij de verbranding van methaan komt warmte vrij

In mechanische systemen (waar géén reacties plaatsvinden) zijn er grosso modo twee manieren *om energie over te brengen* van het ene systeem naar het andere: dat kan in de vorm van Arbeid (w) of in de vorm van Warmte (q). Het begrip 'energie' wordt in de thermodynamica nu gedefinieerd als *de mogelijkheid om arbeid te verrichten of om warmte te produceren*.

Energie is gedefinieerd als de mogelijkheid om arbeid te verrichten of om warmte te produceren

Dat leidt tot de vraag - wat is arbeid en wat is warmte?

- Arbeid is gedefinieerd als een kracht F die werkt over een bepaalde afstand: $w = F \cdot \Delta h$.
- Warmte is gedefinieerd door de toename van de wanorde of entropie S van een systeem. Voor een systeem die een zeer kleine hoeveelheid warmte δq opneemt geldt dat de entropie toeneemt volgens: $\delta S = \frac{\delta q}{T}$

Beschouw bijvoorbeeld een stilhangend ruimteschip in het heelal, ver van een planeet. Als we op dit ruimteschip een kracht uitoefenen, dan zal het ruimteschip in beweging komen, en zo lang als de kracht aanhoudt versnellen. Zodra de kracht wordt weggenomen, blijft de snelheid constant. Er heerst in het heelal immers vacuüm en er is dus geen wrijving. De hoeveelheid Arbeid die is verricht op het ruimteschip is het product van de kracht maal de afgelegde weg. Omdat er in de aardse atmosfeer géén vacuüm heerste en dus wel wrijving is, zal op een vliegtuig voortdurend een kracht moeten worden uitgeoefend om het te laten vliegen. Er wordt dus voortdurend arbeid verricht, die wordt geleverd door de straalmotoren, die weer voorstuwung leveren door verbranding van kerosine.

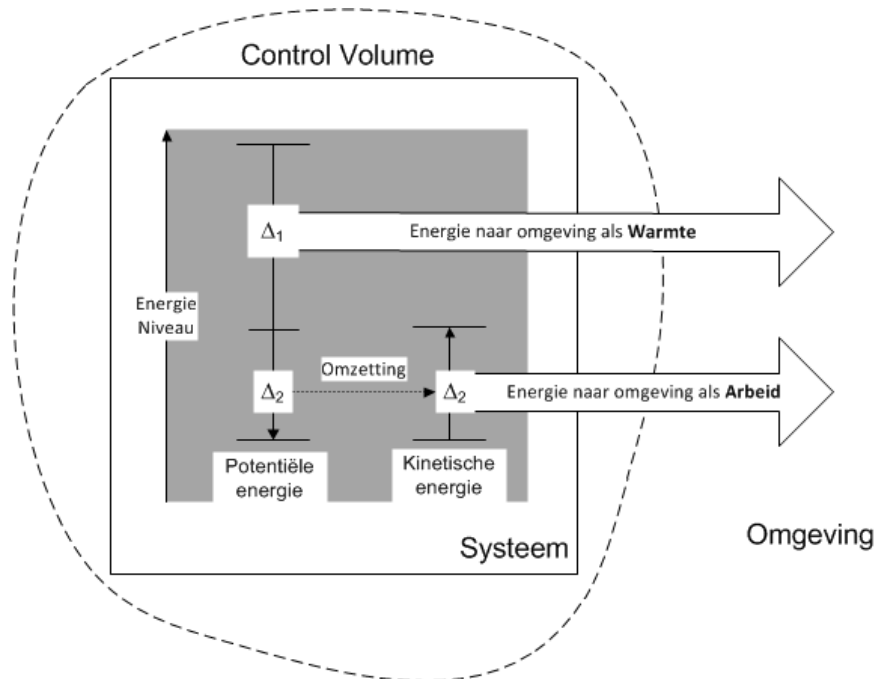
Warmte is gerelateerd aan wanorde, waarvoor in de thermodynamica de benaming entropie S wordt gebruikt, en temperatuur T (in [K]). De hierboven gegeven formule zegt dat bij toevoer van een zeer kleine (infinitesimale) hoeveelheid warmte aan een systeem δq bij temperatuur T geldt dat $\delta S = \frac{\delta q}{T}$.

De Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica zegt dat de entropie van het Universum altijd toeneemt

Intuïtief is dit wellicht als volgt te begrijpen: als een zeer kleine hoeveelheid (georganiseerde, geordende) fossiele grondstof wordt verbrand komt een zeer kleine hoeveelheid warmte δq vrij. Deze wordt afgegeven aan het Universum – de δq van het Universum is dus positief. Als we aannemen dat de overdracht van de vrijgekomen verbrandingsenergie bij een constante temperatuur T plaatsvindt, dan geldt

$\delta S = \frac{\delta q}{T}$. Omdat δq van het Universum positief is is ook δS positief. De wanorde van het Universum neemt toe.

Let op: de Tweede Hoofdwet laat onverlet dat systemen een hoge mate van ordening bestaan. En ook dat deze gevormd worden. De Tweede Hoofdwet impliceert wel dat als er lokaal een systeem met lage entropie ontstaat, dat tegelijkertijd elders de entropie met meer dan deze hoeveelheid moet toenemen. De entropie van het Universum (een systeem samen met zijn omgeving) moet immers toenemen. Het is dus mogelijk dat geordende verzamelingen atomen bestaan – moleculen, kristallen van zouten, en geordende objecten opgebouwd uit zeer veel verschillende moleculen.



Figuur 5.2: Schematische weergave energie omzetting: interne energie naar Arbeid en Warmte

In figuur 5.2 is schematisch weergegeven dat een systeem op twee manieren energie kan afgeven aan zijn omgeving: als warmte q of arbeid w . Het weergegeven systeem heeft potentiële energie E_{pot} . Op enig moment kan in dit systeem een proces plaatsvinden waardoor de potentiële energie deels (Δ_1) wordt omgezet in warmte (q) afgegeven aan de omgeving, en deels in kinetische energie (Δ_2), die vervolgens als Arbeid (w) wordt afgegeven aan de omgeving. Vanzelfsprekend kunnen warmte en arbeid ook worden afgegeven aan een ander systeem, bijvoorbeeld om water op te warmen of een machine aan te drijven.

Potentiële energie is energie ten gevolge van samenstelling of positie.

Chemische stoffen hebben potentiële energie door de chemische bindingen die bestaan tussen de samenstellende atomen.

Fysische objecten – een stuwmeer vol water, een vliegtuig op 10 [km] hoogte – hebben potentiële energie door hun positie (hoogte).

Kinetische energie is energie ten gevolge van beweging

Een stilstaande kogel op 2 [km] hoogte heeft een hoeveelheid potentiële energie $E = m \cdot g \cdot h$, waarin m de massa, g de zwaartekracht en h de hoogte. Als de kogel naar beneden valt verliest ze potentiële energie maar wint ze snelheid, en daarmee kinetische energie: $E_{\text{kin.}} = \frac{1}{2}mv^2$, waarin v de snelheid. Voor zowel de potentiële als kinetische energie maakt het niet uit hoe de kogel op 2 [km] hoogte is gekomen, of hoe ze haar snelheid heeft gekregen.

Methaan, CH_4 , heeft potentiële energie omdat in de C–H verbindingen energie zit opgeslagen. De hoeveelheid warmte die vrijkomt bij het uiteenvallen van methaan hangt niet alleen af van deze opgeslagen energie, maar ook van de energie die wordt opgeslagen in de chemische bindingen in de producten van de verbrandingsreactie. Daarom is de warmte die vrijkomt bij verbranding tot kooldioxide (CO_2) en water H_2O groter dan bij de onvolledige verbranding tot koolmonoxide (CO) en water.

Het is ook mogelijk dat een systeem als uitgangspositie zowel potentiële als kinetische energie bezit. Denk bijvoorbeeld aan de vallende kogel - op elk moment in zijn val heeft ze zowel potentiële als kinetische energie. Deze twee vormen samen noemen we de interne energie van een systeem.

$$E = E_{\text{pot.}} + E_{\text{kin.}}$$

De interne energie E van elk systeem is dus de som van de potentiële en kinetische energie van alle deeltjes in dat systeem. Uit het feit dat er twee manieren zijn *om energie over te brengen* van het ene systeem naar het andere, Arbeid (w) en Warmte (q) geldt dus:

$$\Delta E = w + q$$

ΔE is een *Thermodynamische grootheid*, die een verandering (Δ) van de toestand van een systeem aangeeft. De interne energie E is een toestandsgrootheid (§5.3).

5.3 Toestandsgrootheden

Toestandsgrootheden zijn grootheden, kenmerken van systemen of stoffen, die *niet* afhangen van hoe het systeem of de stof is ontstaan. Voorbeelden van toestandsgrootheden zijn Temperatuur, Druk en Volume.

Interne energie E is eveneens een toestandsgrootheid. Bij een verbrandingsreactie komt de potentiële energie van de stof vastgelegd in de chemische bindingen tussen atomen die wordt verbrand vrij als warmte². We kunnen vervolgens kiezen wat we met die warmte doen (we kunnen immers verschillende technologieën toepassen). Bijvoorbeeld, bij de verbranding van een ton steenkool in de open lucht komt de energie opgeslagen in de steenkool in zijn geheel vrij als warmte; de hete rookgassen verspreiden zich en de warmte wordt geheel opgenomen door de omgeving. De hoeveelheid energie getransformeerd tot arbeid is 0. Echter, wordt de steenkool verbrand in een elektriciteitscentrale, dan komt wederom de energie in de steenkool vrij als warmte, maar vervolgens wordt ongeveer 45% van deze energie omgezet in arbeid (de elektriciteit die wordt geproduceerd), de overige 55% wordt via koelwater, rookgas en stralingsverlies als warmte afgegeven aan de omgeving.

In beide gevallen geldt de Wet van behoud van energie - de totale hoeveelheid vóór de transformatie (het aflopen van het pad), is gelijk aan de totale energie als de transformatie is voltooid (als het pad is afgelopen).

Als aardolie wordt geraffineerd tot benzine, diesel en andere producten, dan is de energie-inhoud van de producten samen gelijk aan de energie-inhoud van de aardolie, minus het verlies aan warmte naar de omgeving veroorzaakt door het raffinageproces. Met de inrichting van de raffinaderij en de keuze voor operatie wordt bepaald *welke* producten ontstaan in welke verhouding. De energie-inhoud van elk product van de raffinaderij wordt slechts bepaald door de samenstelling van dat product, haar druk en temperatuur. Idem dito hangt de energie-inhoud van steenkool niet af van de manier waarop die steenkool is gevormd, maar alleen van de samenstelling nu, op dit moment. We zeggen dat energie een toestandsgrootheid is - de grootheid energie hangt alleen af van de toestand op dit moment.

Energie is een toestandsgrootheid. De waarde hangt alléén af van condities (druk, temperatuur, samenstelling, snelheid) en/of positie

Let op: arbeid en warmte zijn géén toestandsgrootheden

Wat gebeurt er nu als energie wordt overgebracht van het ene systeem naar het andere, en het in een andere vorm te brengen? Zowel warmte als arbeid zijn *manieren van energie-overdracht* - arbeid en warmte kunnen van het ene systeem naar het andere systeem worden overgebracht. De verdeling tussen arbeid en warmte hangt bij energie-overdracht af van de specifieke manier van overdracht (de weg) en de condities waarbij dat plaatsvindt. De verdeling tussen arbeid en warmte is pad-afhankelijk!

²De hoeveelheid warmte is kleiner dan de som van de energie vastgelegd in de bindingen, omdat meestal ook weer nieuwe chemische bindingen worden gevormd, zie §5.3.4

We kunnen dat pad beïnvloeden door de keuze van technologie, zoals geïllustreerd aan het voorbeeld van de verbranding van steenkool in de open lucht of elektriciteitscentrale.

5.3.1 Arbeid door gassen – volumearbeid

Veel (verbrandings)reacties hebben te maken met gasvormige reactanten en/of producten. Als een gas expandeert³ dan verricht het arbeid; om een gas te comprimeren⁴ moeten we arbeid verrichten. Als het gas zich in een cilinder bevindt, waarvan de afsluitende bovenkant een beweegbare zuiger is, dan kunnen we deze twee bewerkingen uitvoeren en arbeid aan het systeem toevoeren of onttrekken.

Expansie van een gas in een cilinder met zuiger is de basis van alle verbrandingsmotoren. Het gas in de cylinders van een benzinemotor, bijvoorbeeld, zal willen expanderen door de energie die vrijkomt door de verbranding van benzine: benzinedamp en lucht worden in de cylinders gebracht, waarna ontsteking volgt door de vonk van de bougie. De benzine (gemiddeld C_8H_{18}) verbrand met lucht tot CO_2 en H_2O . De hoeveelheid gas en de temperatuur nemen toe, het gas wil expanderen en drukt de zuiger naar buiten. De beweging van de zuiger wordt overgebracht op de krukas, die de op en neer gaande beweging van de zuigers van meerdere cylinders omzet in een draaiende beweging, waarmee bijvoorbeeld de wielen van de auto worden aangedreven. Het gas verricht arbeid op de zuiger, die uiteindelijk wordt doorgeleid naar de wielen zodat een auto kan versnellen c.q. met stationaire snelheid blijft rijden ondanks de wrijving (rolweerstand, luchtweerstand).

De omgekeerde bewerking, compressie, vindt bijvoorbeeld plaats in een fietspomp: lucht wordt aangezogen, waarna door een neergaande duwende beweging de lucht wordt gecomprimeerd. Door de ontstane hoge druk loopt de lucht naar de (fiets)band, die wordt opgepompt tot hogere druk. De persoon die de fietspomp bedient verricht arbeid.

Beide gevallen (benzinemotor en fietspomp) kunnen we vertalen in een systeem dat bestaat uit een cilinder met daarin een beweegbare zuiger. Daarbij veronderstellen we dat de zuiger zonder wrijving kan bewegen in de cilinder, en dat ze de cilinder perfect afsluit. De zuiger oefent een druk P uit op het gas in de cilinder. Andersom ondervindt een samengedrukte (gecomprimeerde) hoeveelheid gas een constante tegendruk van de afsluitende zuiger.

Druk P is gedefinieerd als een kracht F per oppervlak A . Druk P wordt uitgedrukt in Pascal of Newton per vierkante meter. $1 [N/m^2] = 1 [Pa]$. In formulevorm:

$$P = \frac{F}{A} \quad \text{of} \quad F = P \cdot A$$

Arbeid wordt uitgedrukt in kracht maal afgelegde weg:

$$w = F \cdot \Delta h$$

Als we dit in elkaar invullen krijgen we:

$$w = P \cdot A \cdot \Delta h$$

Betrekken we dit op de hierboven gedefinieerde ideale zuiger met doorsnede A en hoogte h , dan zien we dat het verschil in volume wordt gegeven door

$$\Delta V = A \cdot \Delta h$$

De hoeveelheid verricht door of op deze zuiger wordt dus gegeven door

$$w = P \cdot \Delta V$$

Nu moeten we nog het teken vaststellen.

In energiesysteemanalyse is de conventie dat energie die een systeem verlaat een negatief teken krijgt, energie die aan een systeem wordt toegevoerd heeft een positief teken.

Als we energie toevoeren aan een zuiger (de fietspomp) verrichten we positieve arbeid w ; in dit geval neemt het volume af (we comprimeren) en is ΔV dus negatief. Hieruit volgt dat de gegeven vergelijking moet worden voorzien van een $-$ teken:

$$w = -P \cdot \Delta V$$

³expansie: het volume ingenomen door een bepaalde hoeveelheid gas wordt groter

⁴compressie: het volume ingenomen door een hoeveelheid gas wordt kleiner

Met deze formule kunnen we rekenen aan arbeid verricht door of op gassen. Daarbij is het van belang dat de druk P altijd gelijk is aan de *externe* druk – de druk van de zuiger en zuigerstang die de expansie weerstaat, de constante druk die uitgeoefend wordt op de fietspomp om de lucht in de pomp te comprimeren.

Als een systeem op deze manier arbeid verricht of ontvangt - door volumeverandering, dan spreken we van *volumearbeid*.

5.3.2 Enthalpie

Een wellicht wat minder bekende grootheid van een systeem is de *enthalpie*

Enthalpie H is gedefinieerd als $H = E + P \cdot V$

Omdat interne energie, druk en volume alle toestandsgrootheden zijn, is enthalpie óók een toestandsgrootheid.

Voor een proces of reactie die uitgevoerd wordt bij constante druk P , terwijl de enige manier waarop energie wordt omgezet in arbeid volumearbeid is, geldt dat de enthalpieverandering ΔH gelijk is aan de hoeveelheid warmte uitgewisseld met de omgeving q .

Omdat de druk P constant is verondersteld noemen we deze hoeveelheid warmte q_P . In formulevorm:

$$\Delta H = q_p$$

Dit kunnen we als volgt afleiden:

Voor een proces dat verloopt bij constante druk geldt:

$$\Delta E = q_p + w$$

$$w = -P \cdot \Delta V$$

$$\text{dus: } q_p = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

Omdat *Enthalpie H is gedefinieerd als $H = E + P \cdot V$*

zal gelden: $\Delta H = \Delta E + \Delta(P \cdot V)$

P is constant, dus

$$\Delta(P \cdot V) = P \cdot \Delta V$$

waaruit volgt $\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$

Dit is gelijk aan de eerder verkregen vergelijking voor q_p .

Enthalpie is daarmee een bijzonder handige grootheid: voor een systeem waarin een chemische reactie wordt uitgevoerd bij constante druk is de enthalpieverandering ΔH gelijk aan de warmteuitwisseling met de omgeving. Daarom wordt de reactie-enthalpie ook wel reactiewarmte genoemd. Voor een systeem waarin een chemische reactie plaatsvindt moet de 1^e Hoofdwet gelden:

$$\Delta H = H_{\text{producten}} - H_{\text{reactanten}}$$

Als ΔH *positief* is, dan hebben de producten een grotere enthalpie dan de reactanten. Er wordt dus energie toegevoerd aan het reactie-systeem. Reacties waarvan de ΔH positief is noemen we *endotherm*, zij vragen warmte om te kunnen verlopen.

Een bekend voorbeeld van een endotherme reactie met positieve ΔH is de splitsing van water in zuurstof en waterstof:



Omdat enthalpie een toestandsgrootheid is, geldt dat als de splitsing van water wordt uitgevoerd in een elektrolytische cel, door toevoer van elektriciteit, dat als deze cel ideaal is – alle toegevoerde

elektriciteit wordt gebruikt voor de omzetting – dat de hoeveelheid toegevoerde elektriciteit gelijk is aan de $\Delta H = +119.9$ [MJ/kg H₂].

Als van een reactie de ΔH negatief is, dan hebben de producten een kleinere enthalpie dan de reactanten, en geeft het reactie-systeem warmte af aan zijn omgeving. Dit is het geval voor verbrandingsreacties: bij deze reacties komt warmte vrij. We noemen deze reacties ook wel *exotherm*. Voor de verbranding van waterstof met zuurstof bijvoorbeeld geldt:



En voor de reactie van methaan met zuurstof geldt



Bereken m.b.v. bovenstaande reacties en gegevens de reactie-enthalpie voor de verbranding van water resp. methaan in kilo Joule per mol ([kJ/mol])

5.3.3 Warmtecapaciteit

De calorie is gedefinieerd als de hoeveelheid warmte (energie) nodig om 1 gram water 1 graad Celsius (Kelvin) op te warmen (§5.1). Dit vertaalt zich in de *warmtecapaciteit*, om precies te zijn, ligt deze hoeveelheid vast op 4.1828 [J/g/K] als de druk constant en 1 atmosfeer is. We zeggen dat de warmtecapaciteit C_p van water gelijk is aan die 4,1828 [J/g/K].

De warmtecapaciteit van een stof is gedefinieerd als de hoeveelheid warmte nodig om die stof 1 °C op te warmen.

- De C_p is de warmtecapaciteit als de stof bij constante druk wordt opgewarmd.
- De C_p wordt uitgedrukt in [J/kg/K].
- Let op: er treedt géén verandering in aggregatietoestand (van vast naar vloeibaar, vloeibaar naar damp etc.) plaats.
- De C_p verandert met de temperatuur. Echter, voor de meeste stoffen is deze verandering zo klein dat voor eerste energiesysteemanalyses de C_p constant kan worden verondersteld. In gedetailleerde ontwerpberekeningen wordt deze temperatuursafhankelijkheid natuurlijk wel meegenomen.

Niet alleen water, elke stof heeft als eigenschap een vaste C_p . Voor een systeem die bestaat uit een stof met massa m en warmtecapaciteit C_p geldt bij toevoer van een hoeveelheid warmte q_p dat:

$$q_p = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Hieruit volgt dat voor een warmtestroom Q [J/s] geldt

$$Q_p = \phi_m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Waarin ϕ_m de massastroom in [kg/s] en ΔT het temperatuurverschil in [°C]

Met behulp van deze eenvoudige vergelijking kunnen we berekenen tot welke temperaturen warmtestromen of warmtelozingen leiden. Zo zouden we bijvoorbeeld kunnen schatten hoeveel de temperatuur van het IJsselmeer toeneemt ten gevolge van de stroomproductie in de Máximacentrale⁵. Deze heeft een elektrisch vermogen van zo'n 1000 [MW]. Omdat het rendement 60% bedraagt, gaat $\frac{40}{60} \cdot 1000 = 667$ [MW] aan warmte met het opgewarmde koelwater het IJsselmeer in. Als we weten hoeveel water door het IJsselmeer stroomt (van de IJssel naar de Waddzee via de sluizen in de Afsluitdijk) kunnen we een schatting maken van de maximale temperatuurstijging. Dan nemen we ideale menging aan, en geen verlies van warmte naar de lucht, m.a.w. alle restwarmte van de Máximacentrale wordt gebruikt om het IJsselmeer water op te warmen.

Vraag: zoek op wat het zomerdebiet van de IJssel is en bereken een schatting voor de maximale opwarming van het IJsselmeer door de Maximacentrale

⁵Zie voor informatie over de Máximacentrale http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Maxima_centrale

Wat dichter bij huis kun je deze formule gebruiken om uit te rekenen hoeveel stroom je nodig hebt om een bad van 200 liter water te vullen met water van 40°C . Veel huishoudens gebruiken inderdaad stroom, omdat ze een elektrische boiler hebben.

Vraag: bereken een schatting voor de kosten voor een bad als stroom 25 Eurocent per kiloWatt-uur kost

Uit deze formule blijkt dat als we warmte willen *opslaan* dat we de grootte van zo'n systeem kunnen beperken door een stof met hoge warmtecapaciteit te kiezen, dan wel een groot temperatuurverschil te gebruiken. Vanwege de veiligheid wordt voor warmteopslag systemen echter meestal water gebruikt. In Nederland wordt bijvoorbeeld steeds meer warmte/koude opslag gebruikt: zomers wordt warmte opgevangen in een tuinbouwkas of gebouw gebruikt om opgepompt diep grondwater op te warmen, dat vervolgens weer teruggevoerd wordt, bijvoorbeeld zo'n 300 [m] onder de grond. In de winter vindt het omgekeerde proces plaats. Glastuinders hebben vaak een bovengrondse warmteopslag geïntegreerd met hun warmte-krachtcentrale. Daarin slaan ze warm water van zo'n 80-90 °C op. De voorraad is meestal voldoende om de kas twee à drie dagen van warmte te voorzien.

Voor energiesysteemanalyses aan continue systemen kunnen we meestal een voldoende nauwkeurige berekening uitvoeren als we aannemen dat het warmteverlies naar de omgeving van de installatie te verwaarlozen is.

In de thermodynamica wordt een systeem dat geen warmte uitwisselt met de omgeving een adiabatisch werkend systeem genoemd.

Zo kan gemakkelijk worden gezegd dat de voornoemde aanname wordt gemaakt. Voor brandstoffen wordt gewerkt met de *adiabatische vlamtemperatuur*. Wat houdt dit nu in? We beschouwen dan een systeem dat bestaat uit een brander waar de brandstof, bijvoorbeeld methaan, wordt verbrand. Laten we aannemen dat de methaan wordt verbrand met zuivere zuurstof. Als we nu de adiabatische vlamtemperatuur willen berekenen, dan zegt adiabatisch in feite dat we met een gesloten systeem voor energie te maken hebben: immers, er vindt geen uitwisseling van warmte met de omgeving plaats. En een brander verricht ook geen arbeid. Dat betekent dus dat *alle* in de brandstof vastgelegde verbrandingsenthalpie vrijkomt als reactiewarmte en vervolgens wordt gebruikt om de producten van de verbranding – het ontstane rookgas – op te warmen, zonder verliezen naar de omgeving. Er vinden in dit (denkbeeldige) gesloten systeem dus de volgende stappen plaats:

- (1) methaan en zuurstof reageren met elkaar (verbranding)
- (2) daarbij ontstaan verbrandingsproducten en komt de reactiewarmte vrij
- (3) die warmte wordt gebruikt om de verbrandingsproducten op te warmen tot de verbrandingstemperatuur

Door onze definitie van het adiabatische systeem en omdat enthalpie een toestandsgrootheid kunnen we het proces dat plaatsvindt in het systeem opknippen in twee stappen: (1) de reactie die (als het ware) plaats vindt bij standaardcondities (1 atmosfeer en 25 °C) en (2) opwarmen van de producten met de uit de reactie vrijkomende warmte. Hieruit volgt dat we de adiabatische vlamtemperatuur vinden uit de vergelijking

$$\Delta H_{\text{verbranding}}^0 = \sum_{i=1}^n (m_i \cdot C_{p,i}) \cdot \Delta T$$

waarin:

$$\Delta H_{\text{verbranding}}^0 = \text{de verbrandingsenthalpie bij standaardcondities [J/kg brandstof]}$$

$$m_i = \text{massa van stof } i \text{ in het rookgas [kg]}$$

$$C_{p,i} = \text{warmtecapaciteit } C_p \text{ van stof } i \text{ [J/kg/K]}$$

$$\Delta T = \text{het temperatuurverschil [K]}$$

Met deze algemene formule kunnen we ook de adiabatische vlamtemperatuur uitrekenen als we methaan verbranden met lucht: alle componenten die aanwezig zijn in lucht en niet deelnemen aan de verbrandingsreactie moeten wèl opgewarmd worden. Hieruit is direct duidelijk dat we de hoogste vlamtemperaturen bereiken als we verbranden met zuivere zuurstof. Een alternatief is om een stof te

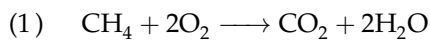
verbranden die weinig rookgas geeft. Dat principe wordt gebruikt voor snijbranders: die werken met acetyleen (C_2H_2), waardoor ook bij verbranding met lucht een zeer hete vlam wordt verkregen.

Vraag: zoek de relevante C_p 's op en bereken de adiabatistische vlamtemperatuur van acetyleen

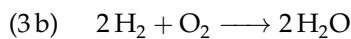
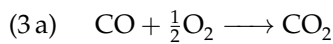
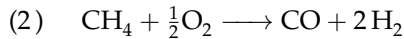
5.3.4 De Wet van Hess

Hierboven, in §5.3.2 hebben we gezien dat enthalpie een toestandsgröotheid is - de enthalpieverandering ΔH tussen toestand 1 en toestand 2 is *onafhankelijk* van de weg die wordt bewandeld om van toestand 1 in toestand 2 te komen. Beschouw nu een verzameling van chemische reactanten die via een keten van processen (reacties) wordt omgezet in een verzameling producten. Omdat enthalpie een toestandsgröotheid is, ligt de enthalpieverandering vast, ze is onafhankelijk van hoe die keten van reacties er precies uitziet! Dit principe staat bekend als de Wet van Hess.

Beschouw bijvoorbeeld wederom de verbranding van methaan, CH_4 . De enthalpieverandering voor de reactie van methaan met zuurstof is 50 [MJ/kg]. Dat geldt zowel als de weg wordt gevolgd van de reactie:



maar ook als eerste methaan wordt omgezet in koolmonoxide (CO) en waterstof, waarna de koolmonoxide en waterstof alsnog verbranden tot CO_2 en H_2 :



De Wet van Hess zegt nu dat geldt:

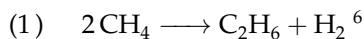
$$\Delta H_{(1)} = \Delta H_{(2)} + \Delta H_{(3a)} + \Delta H_{(3b)}$$

De Wet van Hess is bijzonder handig voor het rekenen met reactie-enthalpieën. Ze zegt immers dat we elke reactie kunnen opsplitsen in deelreacties, en andersom dat we deelreacties kunnen combineren tot totaalreacties. Zo kunnen we dus ontbrekende gegevens van reacties berekenen. Daarbij zij twee zaken van belang:

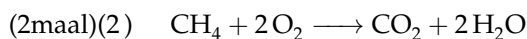
- (1) Als de richting van een reactie wordt omgekeerd, verandert het teken van de enthalpieverandering. We zagen dit al bij het voorbeeld van de splitsing van water resp. de verbranding van waterstof, waar de reactie-enthalpie gelijk is aan (-)119.9 [MJ/kg H_2] of 240 [kJ/mol H_2].
- (2) De grootte van ΔH is proportioneel aan het aantal reactanten en producten. Als een kloppende reactievergelijking wordt vermenigvuldigd met een factor 2, dan verdubbelt de reactie-enthalpie. Daarom wordt in tabellenboeken altijd de reactie-enthalpie per mol gegeven, en wordt aangegeven van welke reactant.

Zo is de verbrandingsenthalpie van methaan ongeveer -891 [kJ/mol] methaan (deze hoeveelheid energie komt overeen met ongeveer 55 [MJ] warmte per kilogram methaan).

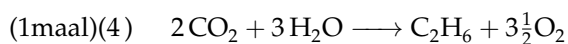
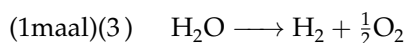
Beschouwen we nu bijvoorbeeld de reactie:



Als we naast de verbrandings-enthalpie van methaan en waterstof ook de verbrandingsenthalpie van ethaan C_2H_6 kennen, dan kunnen we daaruit de enthalpie van deze reactie berekenen. Immers, we kunnen de reactie opsplitsen als volgt:



⁶Het is tot nu toe niet gelukt deze reactie industrieel uit te voeren. Als dat zou lukken, dan zou dat wereldwijd de productie van plastics op zijn kop zetten, omdat het erg gemakkelijke is om de reactie $C_2H_6 \xrightarrow{\text{kat.}} C_2H_4 + H_2$ uit te voeren. Dan zouden we dus ethen, C_2H_4 , kunnen maken uit aardgas. Ethen is de bouwsteen van polyetheen, PE, waarvan jaarlijks wereldwijd meer dan 100 miljoen ton wordt geproduceerd. Hoewel we de gegeven reactie dus nog niet industrieel kunnen uitvoeren, weten we, door de Wet van Hess, al wel wat de reactie-enthalpie zal zijn!



Er geldt dus nu (toepassen Wet van Hess):

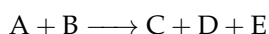
$$\Delta H_{(1)} = 2 \cdot \Delta H_{(2)} + \Delta H_{(3)} + \Delta H_{(4)}$$

Merk op dat geldt:

- $\Delta H_{(2)} = \Delta H_{c(\text{methaan})}$ – de verbrandingsenthalpie van methaan
- $\Delta H_3 = -\Delta H_{c(\text{waterstof})}$ – de verbrandingsenthalpie van waterstof (–, tekenwisseling vanwege omkering reactie)!
- $\Delta H_4 = -\Delta H_{c(\text{ethaan})}$ – de verbrandingsenthalpie van ethaan (–, tekenwisseling vanwege omkering reactie)!

5.3.5 Vormingsenthalpie

We weten dat enthalpie een toestandsgrootheid is (§5.3.2). Dat betekent voor een systeem dat bestaat uit reactanten (bijvoorbeeld een mengsel van twee stoffen A en B) dat door reactie(s) verandert in een systeem van producten (bijvoorbeeld een mengsel van drie stoffen C, D en E) dat de bij deze chemische omzetting optredende enthalpieverandering altijd dezelfde is. De ΔH_r voor de reactie



heeft een vaste waarde, dus ongeacht welke (deel)reacties verlopen en ongeacht de volgorde van die reacties (Wet van Hess). De ΔH_r is wel afhankelijk van de druk P waarbij de reactie wordt uitgevoerd, en de temperatuur T . We weten echter ook dat als we een reactie uitvoeren bij *constante* druk P , dat de reactie-enthalpie ΔH_r gelijk is aan de hoeveelheid warmte q die wordt opgenomen of vrijkomt (definitie van enthalpie).

Door deze zaken slim te gebruiken, kunnen we in principe, als we maar gegevens van de reactiewarmte van genoeg reacties verzamelen, de enthalpie van alle reacties, en bijvoorbeeld de verbrandingsenthalpie van elke stof, berekenen.

Echter, het gaat hier steeds om enthalpieverandering. We moeten dus ergens een enthalpie vastleggen, een referentietoestand kiezen waar de enthalpie gelijk is aan nul. Dat is gedaan met de *vormingsenthalpie*, in het engels 'enthalpy of formation' aangeduid met ΔH_f . Als we spreken over de vormingsenthalpie bij standaardcondities (zie onder) dan wordt het symbool ΔH_f^0 gebruikt.

De standaard vormingsenthalpie ΔH_f^0 van een verbinding (chemische stof) is gedefinieerd als de enthalpieverandering die gepaard gaat met de vorming van die verbinding als die stof wordt gevormd uit de elementen in hun standaard toestand

Deze definitie impliceert dat de vormingsenthalpie van de elementen in hun standaardtoestand gelijk is aan nul!

Er is immers geen enthalpieverandering om de elementen te vormen uit de elementen!

- ΔH_f^0 wordt uitgedrukt in Joules per mol (meestal [kJ/mol])
- de standaard toestand voor een gasvormige verbinding is 1 atmosfeer [atm]
- de standaard toestand voor een vaste stof of vloeistof is de zuivere verbinding
- voor een stof aanwezig in oplossing is de standaardtoestand een concentratie van 1 molair (1 mol per liter)
- de standaard toestand voor een element is de toestand waarin dat element zich in de natuur bevindt bij 1 atmosfeer en 25 °C .

De standaard toestand voor zuurstof is dus gasvormig O_2 bij 1 [atm]; die van kwik (Hg) is het zuivere, vloeibare metaal; dat van zwavel is de zuivere, vaste stof zwavel S etc.

5.4 Energiebalans

5.4.1 Eerste Hoofdwet

Energieomzettingen voldoen altijd aan de *Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica*. Formuleringen van de Eerste Hoofdwet zijn:

- Energie kan niet worden gecreëerd of vernietigd.
- De energie van het Universum is constant
- De energie van een systeem plus haar omgeving is constant.

De bekende uitzondering is natuurlijk nucleaire reactie.

De laatste formulering van de Eerste Hoofdwet laat een gebruikelijke decompositie zien van het Universum: we delen het Universum op in twee subsystemen, te weten het systeem dat we analyseren en de omgeving van dat systeem.

De Eerste Hoofdwet vormt de basis voor het opstellen van een *energiebalans* over een systeem. Voor *elk* systeem zal *altijd* gelden:

$$\sum_{i=1}^n \phi_{in,i} - \sum_{j=1}^m \phi_{uit,j} = \text{ACCUMULATIE.}$$

5.4.1.1 Voorbeeld: Datahotel

Recent is het elektriciteitsgebruik van grote datahotels in de belangstelling komen te staan. Google heeft bijvoorbeeld in het Eemshavengebied in Noord-Groningen recent een datahotel in gebruik genomen met daarin 100.000 servers. Elke server gebruikt typisch continu 0.3-0.5 [kW] elektrisch vermogen. Of de servers nu rekenen of wachten, de elektronica in de servers zet de toegevoerde elektriciteit om in warmte. Een eenvoudige energiebalans laat zien dat uit het gebouw dus continu warmte moet worden afgevoerd wil de temperatuur constant blijven:

$$\sum_{i=1}^n \phi_{in,i} - \sum_{j=1}^m \phi_{uit,j} = \text{ACCUMULATIE}$$

Stationair systeem:

$$\text{ACCUMULATIE} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \phi_{in,i} = \sum_{j=1}^m \phi_{uit,j}$$

Inventariseer alle stromen:

$$\phi_{in,1} = \text{Elektriciteit naar servers}$$

$$\phi_{uit,1} = \text{Afgevoerde Warmte } Q$$

$$\phi_{in,1} = 100.000 * 0.5 \text{ [kW]}$$

$$= 50 \text{ [MW]}$$

$$\phi_{uit,1} = Q$$

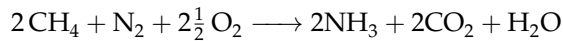
$$= 50 \text{ [MW]}$$

Datahotels die gebouwd zijn zonder specifieke aandacht voor energiebesparing vragen typisch 20% van het door de servers verbruikte vermogen voor klimaatbeheersing. Om te zorgen dat het datahotel blijft functioneren bij een stroomstoring zijn zogenaamde UPS (Uninterrupted Power Supply) systemen geïnstalleerd, die $\pm 7\%$ aan het stroomverbruik van het datahotel toevoegen. Samen met stroomverbruik voor verlichting, (brand)beveiligingssystemen etc. is het totale stroomverbruik ongeveer 30% hoger dan het directe verbruik van de servers (Sijppeer, 2008).

5.4.1.2 Voorbeeld: ammoniakfabriek

Ammoniak, NH_3 , wordt wereldwijd op grote schaal geproduceerd om uiteindelijk kunstmest te kunnen maken. De uitvinding van het Haber-Bosch proces (1908) voor de synthese van ammoniak uit stikstof was een doorbraak die relatief goedkope productie van stikstofkunstmest mogelijk maakte, en in de decennia daarna heeft geleid tot sterke productiviteitsverhoging van de landbouw.

Ammoniak heeft een verbrandingswaarde (LHV) van 19.9 [MJ/kg]. In een ammoniakfabriek wordt ammoniak gemaakt uit methaan CH_4 en lucht. De volgende reactie treedt op:



Dit is de overall reactie die optreedt. In het daadwerkelijke proces wordt eerst uit methaan met lucht synthesegas gemaakt; daaruit wordt CO_2 verwijderd, zodat een mengsel van N_2 en H_2 ontstaat, dat kan reageren tot NH_3 . Deze laatste stap is het Haber-Bosch procédé.

Vraag: Als we aannemen dat er verder geen verliezen optreden, en als de verbrandingswaarde (LHV) van methaan 50 [MJ/kg] bedraagt, hoeveel warmte wordt er dan in de fabriek geproduceerd?

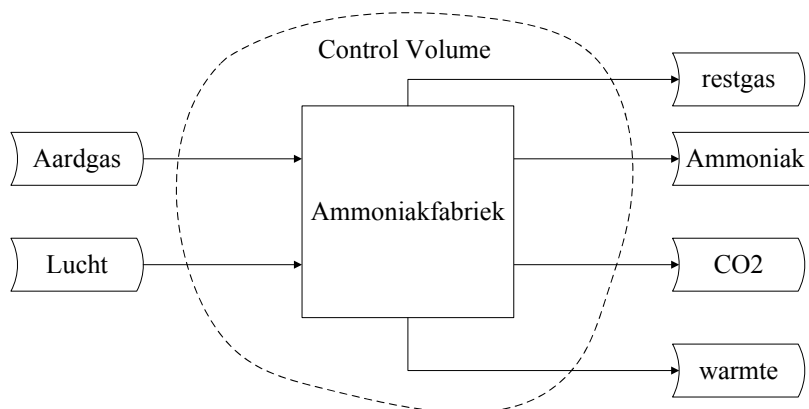
Het antwoord kunnen we bepalen met een energiebalans. Immers, die zegt dat:

$$\sum \phi_{IN} - \sum \phi_{UIT} = \text{ACCUMULATIE in het systeem}$$

We nemen aan dat de fabriek continu produceert. Dat betekent dat de accumulatie = 0. Alle stromen inventariseren levert (zie ook figuur 5.3):

- inputs: methaan en lucht;
- outputs: ammoniak, CO_2 en water.

De verbrandingswaarde van lucht, CO_2 en water is gelijk aan 0. Dat betekent dat voor deze ammoniakfabriek de enige energie-input is: methaan; de enige energie-outputs zijn ammoniak en warmte Q . Er geldt dus:



Figuur 5.3: Systeendiagram ammoniakfabriek

Met behulp van deze inventarisatie en figuur kunnen we nu de balans op stellen:

$$Q = \phi_{m(\text{methaan})} \cdot \text{LHV}_{\text{methaan}} - \phi_{m(\text{ammoniak})} \cdot \text{LHV}_{\text{ammoniak}}$$

Uit de reactie-vergelijking lezen we af dat per molecuul CH_4 één molecuul NH_3 ontstaat. Het molgewicht van methaan = 16 [kg/kmol], dat van ammoniak 17 [kg/kmol].

Dat betekent dat per kg geproduceerde ammoniak 16/17 kg ammoniak nodig is, dus

$$\phi_{m(\text{methaan})} = \frac{16}{17} \cdot \phi_{m(\text{ammoniak})}$$

Dus:

$$Q = \frac{16}{17} \cdot \phi_{m(\text{ammoniak})} \cdot \text{LHV}_{\text{methaan}} - \phi_{m(\text{ammoniak})} \cdot \text{LHV}_{\text{ammoniak}}$$

Delen door $\phi_{m(\text{ammoniak})}$:

$$Q/\phi_{m(\text{ammoniak})} = \frac{16}{17} \cdot \text{LHV}_{\text{methaan}} - \text{LHV}_{\text{ammoniak}}$$

$$Q/\phi_{m(\text{ammoniak})} = 47.1 - 19.9 = 27.2 \text{ [MJ/kg] ammoniak.}$$

In de fabriek ontstaat dus per kilogram ammoniak 27.2 [MJ] warmte(!). Of deze warmte nuttig kan worden benut hangt af van de inrichting van het industriële proces, de stand der techniek én of er potentiële gebruikers van deze warmte zijn op niet al te grote afstand van deze fabriek (typisch $r < 10 - 25$ [km]).

5.4.1.3 Gebruik energiebalans

Uit bovenstaande voorbeelden wordt duidelijk hoe we een energiebalans kunnen gebruiken: om onze energie-boekhouding te plegen! Om uit beschikbare energiegegevens ontbrekende gegevens te kunnen afleiden. In alle gevallen is het nodig om een geschikt controlvolume te kiezen waarover we de analyse uitvoeren.

5.4.2 Energie rendement en Eerste Hoofdwet

De Eerste Hoofdwet zegt dat voor *elk* systeem de energiebalans sluitend moet zijn. Het rendement van het systeem is daarmee dus 100 %, immers voor een stationair systeem waarin geen accumulatie optreedt geldt volgens de Eerste Hoofdwet $\sum \phi_{in} = \sum \phi_{uit}$. Hoe kunnen we dan toch over het energierendement spreken?

Dat kan alléén als we de in- en uitgaande stromen een label geven, bijvoorbeeld “gewenst (energie)produkt”, “afvalwarmte” enzovoorts. Een grootschalige elektriciteitscentrale heeft bijvoorbeeld als gewenst, nuttig energieprodukt elektriciteit. Het nuttig energierendement:

$$\eta = \frac{\phi_{\text{elektriciteit}}[\text{MW}]}{\phi_{\text{brandstof}}[\text{MW}]}$$

Voor een centrale verwarmingsinstallatie zijn we geïnteresseerd in de hoeveelheid warmte afgegeven door de radiatoren - dat is het nuttig energieprodukt of output van het systeem. De energie-input van een C.V.-systeem bestaat uit de brandstof, in Nederland meestal aardgas van Groningen kwaliteit. Het rendement wordt dus

$$\eta = \frac{Q_{\text{radiatoren}}[\text{MW}]}{\phi_{\text{aardgas}}[\text{MW}]}$$

In veel gevallen kunnen we de gegevens nodig om deze rendementen daadwerkelijk te berekenen afleiden uit de gegevens die we hebben over het systeem. Daarbij kunnen we massa- en energiebalansen gebruiken om ontbrekende gegevens te berekenen.

5.4.3 Berekening van het nuttig rendement van een warmte-kracht centrale

De warmte-kracht centrale van E.ON in Rotterdam-Alexander levert warmte aan het stadsverwarmingsnet ter plaatse - huizen, winkels, kantoren. Van de installatie is bekend dat ze bij normaal bedrijf 250 [MWe] aan het elektriciteitsnet levert en dat er 75 [MW] restwarmte verdwijnt met het rookgas. De centrale gebruikt 800 [MW] aan hoogcalorisch aardgas als brandstof. Wat is het nuttig energierendement van de centrale?

Oplossing:

- 1 We leggen de systeemgrens om de WKK.
- 2 We inventariseren alle stromen; in aanvulling op bovenstaande systeembeschrijving weten we dat de centrale ook nog nuttige warmte produceert - het is immers een warmte-krachtcentrale!. Deze warmte wordt geleverd aan het lokale stadsverwarmingsnet. Dat leidt tot de volgende inventarisatie (systeemdiagram in figuur 5.4):

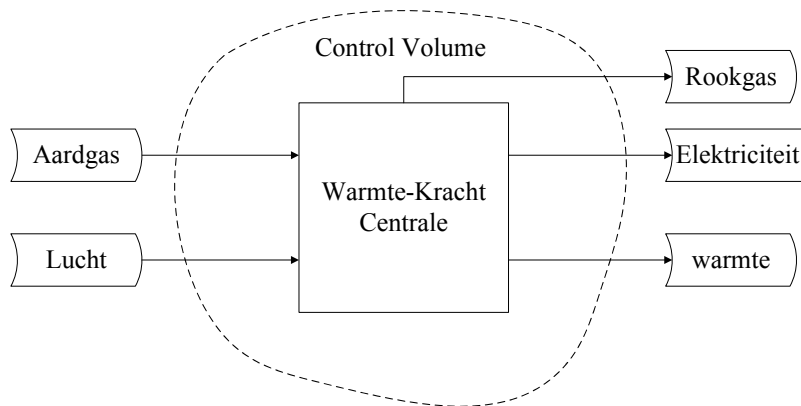
Inputs	Hoeveelheid ϕ	Outputs	Hoeveelheid ϕ
Naam	[MW]	Naam	[MW]
Aardgas	800	Elektriciteit	250
Lucht	0	Warmte	?
	0	Rookgas	75

- 3 Oplossingstrategie:

- Het gevraagde rendement $\eta = \frac{\phi_E + \phi_Q}{\phi_{aardgas}}$
- De geproduceerde nuttige stroom warmte ϕ_Q volgt uit de energiebalans:
- $\phi_{aardgas} + \phi_{lucht} = \phi_E + \phi_Q + \phi_{rookgas}$
- $\phi_Q = \phi_{aardgas} + \phi_{lucht} - \phi_E - \phi_{rookgas}$

- 4 Oplossing - vergelijkingen invullen met gegevens af te lezen uit tabel:

- $\phi_Q = 800 + 0 - 250 - 75 = 475[\text{MW}]$
- $\eta = \frac{250 + 475}{800} = \frac{725}{800} = 0.91 * 100\% = 91\%$



Figuur 5.4: Systeemdiagram Warmte-Kracht centrale

In de zomer is er veel minder vraag naar warmte van de huishoudens aangesloten op het stadsverwarmingsnet - immers, vanaf \pm april tot oktober gebruiken zijn slechts warm tapwater; ruimteverwarming is in deze periode meestal niet nodig. Omdat de centrale van E.ON géén andere mogelijkheid heeft tot afzet van haar warmte, wordt in deze periode een speciale restwarmtekoeler bijgeschakeld, waarmee bij gelijkblijvende elektriciteitsproductie 90% van de geproduceerde warmte wordt weggekoeld. Hoe groot is in deze periode het nuttig energie rendement η_{WKK} ?

Als we dezelfde stappen als hierboven uitvoeren, zien we dat er

- 1 een energiestroom bijkomt: $\phi_{\text{koelwater}}$
- 2 dat deze $\phi_{\text{koelwater}} = 0.9 \cdot \phi_Q$
- 3 dat daardoor $\phi_{Q,\text{zomer}} = 0.1 \cdot \phi_Q$
- 4 dat het nuttig rendement gegeven wordt door:
- 5 Het gevraagde rendement $\eta = \frac{\phi_E + \phi_{Q,\text{zomer}}}{\phi_{aardgas}}$
- 6 Invullen: $\eta = \frac{250 + 0.1 \cdot 475}{800} = \frac{297.5}{800} = 0.37 * 100\% = 37\%$

Bovenstaande is een voorbeeld hoe we met beschikbare gegevens relatief eenvoudig een eerste indruk kunnen krijgen van de stromen rond en de prestatie van een energieconversiesysteem. We hebben

de-facto een 'black-box' benadering toegepast. Immers, nergens is beschreven *hoe* de energieconversie plaatsvindt. De inhoud van het systeem is vooralsnog onbekend, we hebben het systeem uitsluitend gekarakteriseerd met zijn inputs en outputs. En daarbij hebben we gebruik gemaakt van de Eerste Hoofdwet om een energiebalans op te stellen.

Wat bepaald nu hoe groot het te behalen energierendement is? Daarvoor kunnen we een aantal wetmatigheden voor energieconversie samenvatten, en introduceren we de Tweede Hoofdwet.

5.4.4 Tweede Hoofdwet

In §5.2 is de 2^e Hoofdwet van de Thermodynamica al geïntroduceerd om het begrip warmte te kunnen definiëren. In deze paragraaf bekijken we nog eens wat deze Wet eigenlijk betekent voor energiesystemen - systemen waar energieconversie plaatsvindt.

Iedereen weet dat energieomzettingen voldoen aan een aantal wetmatigheden:

- Energie in de vorm van warmte stroomt spontaan van een hoog temperatuurniveau naar een laag temperatuurniveau, maar NIET andersom. Je kunt nog zoveel lauwwarm water tot je beschikking hebben, er is geen apparaat denkbaar om daar spontaan een heet bad van te maken. Een gekoeld kratje bier neemt vanzelf weer de temperatuur van de kamer aan. Wil je het bier weer koelen, dan zul je het een tijdje in de koelkast moeten zetten. En die trekt stroom uit het stopcontact.
- Er is energie nodig in de vorm van arbeid om een object in beweging te houden omdat er altijd wrijvingsverliezen zijn. Ook de meest aërodynamische auto verbruikt ook bij constante snelheid op de snelweg voortdurend brandstof om de aandrijving te verzorgen. Voel je bij een pitstop aan de banden, dan zijn deze meestal warm door de wrijving door rolweerstand.
- Energie in de vorm van arbeid kan wél volledig worden omgezet in warmte, maar warmte kan NIET volledig worden omgezet in arbeid. Wil je tijdelijk wat bijverwarming in je studentenkamer, dan is het gemakkelijk om een elektrisch straalkachelkje te installeren. De 1.5 kiloWatt die zo'n kachelkje uit het stopcontact trekt maakt je ruimte snel behaaglijk warm. Mocht je dat al willen, dan zou die warmte in je kamertje maar voor een zeer klein deel weer terug te converteren zijn naar elektriciteit, arbeid.

Als energie wordt omgezet van de ene vorm in de andere is er ALTIJD een zeker verlies van bruikbare energie in restwarmte die wordt afgegeven aan de omgeving van het systeem, het Universum. Daarmee neemt de wanorde of *entropie* van het Universum toe. Dit is de *Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica*: indien een (energie-omzetting) proces uit zichzelf met eindige snelheid verloopt, dan neemt de wanorde, de entropie van het Universum altijd toe.

In de Thermodynamica is entropie S gedefinieerd als een maat voor wanorde. Entropie is gedefinieerd als warmte gedeeld door temperatuur:

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

$$Q = T \cdot \Delta S$$

waarin T de temperatuur in Kelvin ($0^\circ C = 273.15 K$).

Uit deze formule is af te lezen dat een hoeveelheid energie in de vorm van warmte Q een *grotere* entropie S vertegenwoordigt naarmate de temperatuur T *lager* is.

Stel je bijvoorbeeld het spontane proces voor van een collegezaal die afkoelt van $20^\circ C$ naar $-1^\circ C$ omdat de verwarming is uitgevallen en het buiten vriest dat het kraakt. Op het moment dat de verwarming uitvalt is de hoeveelheid warmte in de zaal bijvoorbeeld Q_1 bij $T_1 = 20^\circ C$. De temperatuur daalt in enkele uren naar $T_2 = -1^\circ C$, en de hoeveelheid warmte in het lokaal is dan Q_2 . De hoeveelheid warmte die gedurende het afkoelingsproces overgedragen is van het lokaal naar de omgeving bedraagt dus:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1$$

Let op: ΔQ is negatief (de warmte verlaat het systeem 'collegezaal').

De hoeveelheid entropie die ontstaan is als gevolg van dit proces is wordt gegeven door

$$\frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1} > 0$$

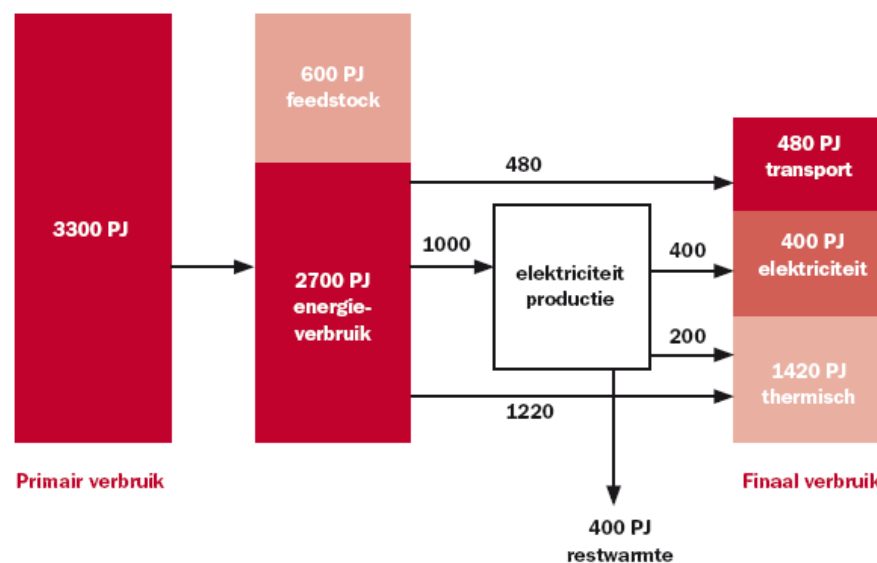
Hoofdstuk 6

Energieconversie

6.1 Inleiding

6.1.1 Energieconversie in Nederland

Het interne energiegebruik van Nederland is ongeveer 3300 pèta Joule per jaar (figuur 6.1). Nederland voorziet in deze behoefte met fossiele en duurzame bronnen. Steenkool, aardgas, wind en waterkracht, kortom de energiebronnen die in het vorige hoofdstuk hebben behandeld, zijn niet direct geschikt voor gebruik, we kunnen er niet rechtstreeks mee in onze energiebehoefte voorzien. We hebben machines, apparaten nodig om energiedragers om te zetten in warmte, kracht en elektriciteit: *systemen voor energieconversie*.



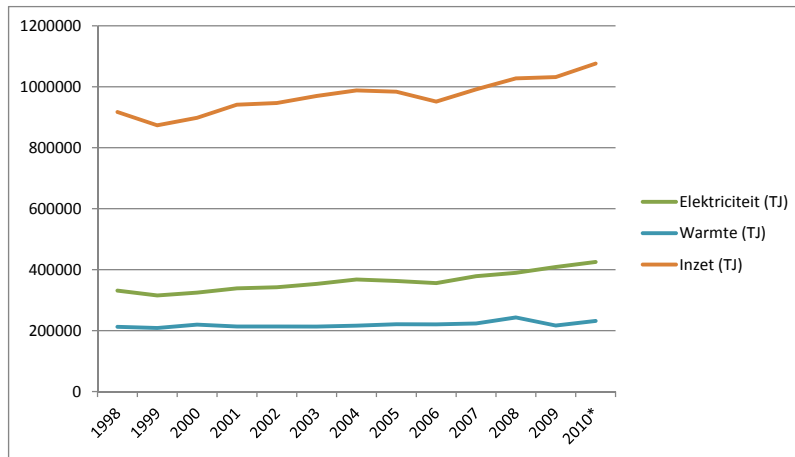
Figuur 6.1: Primair energiegebruik Nederland (bron: Algemene Energieraad)

Vraag: in deze figuur spreekt de Algemene Energieraad (AER) van energieverbruik. Waarom is het beter te spreken van energiegebruik?

De Algemene Energieraad laat hier zien dat primaire energiedragers worden omgezet t.b.v. 2700 [PJ] energiegebruik en 600 [PJ] feedstock, grondstoffen gebruik in de (petro)chemische industrie waaruit met name bouwstenen (monomeren) voor plastics worden gemaakt en ingrediënten voor kunstmest (spm1530). Hoofdcategorieën energiegebruik (door de AER en het CBS finaal verbruik genoemd) zijn transport, elektriciteit en thermisch: proces- en ruimteverwarming.

Het Centraal Bureau voor de Statistiek, het CBS (<http://www.cbs.nl>) houdt een uitgebreide energiestatistiek bij. Hier uit kunnen we bijvoorbeeld opmaken dat het beeld gegeven in figuur 6.1 grosso

modo klopt.



Figuur 6.2: Elektriciteitsproductie - Input en Output (bron: CBS)

Voorbeelden van energieconversiesystemen zijn een fornuis, een centrale verwarmingsinstallatie, een batterij, een auto en een elektriciteitscentrale.

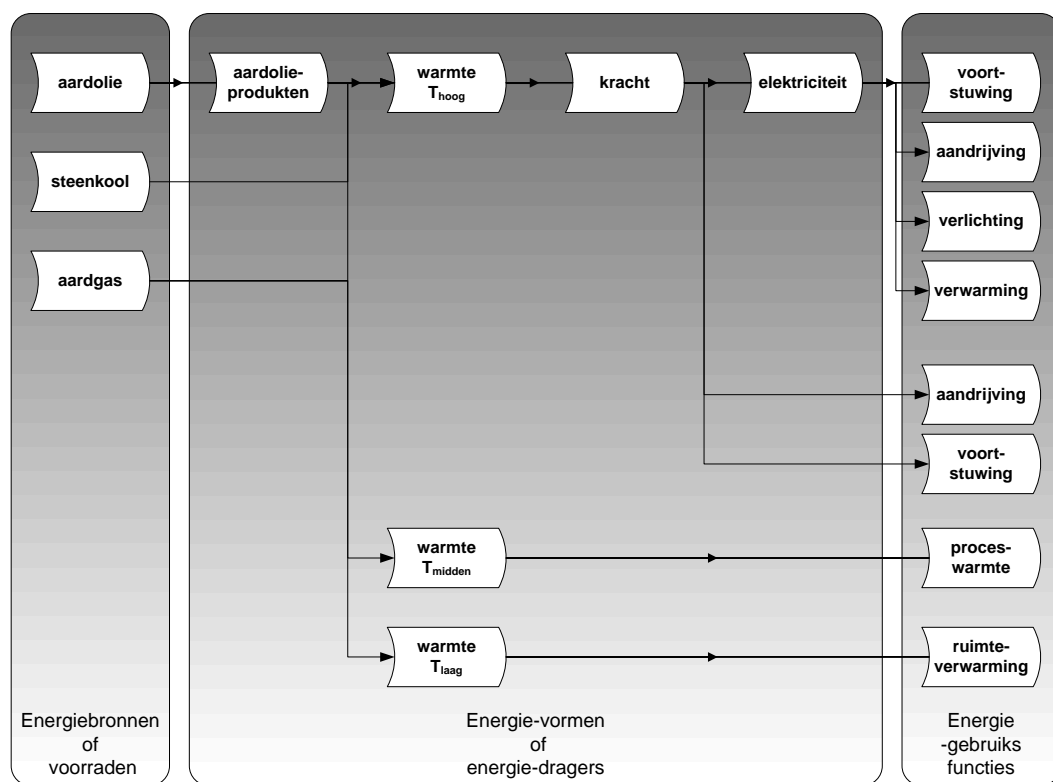
- In een *fornuis* wordt brandstof gecontroleerd verbrand met lucht, zodat de vrijkomende warmte kan worden benut - om eten te garen, maar ook om bijvoorbeeld water om te zetten in stoom, of om een reactiemengsel te verwarmen.
- Een *centrale verwarmingsinstallatie* (kortweg CV-installatie of CV) zorgt voor ruimteverwarming. In ons land is ruimteverwarming een deel van het jaar nodig, omdat geen enkele (woon)ruimte perfect geïsoleerd is, en in na verloop van tijd door warmteverliezen dezelfde temperatuur aanneemt als haar omgeving. 90% van de Nederlandse huishoudens heeft een centrale verwarmingsinstallatie gestookt op aardgas. De chemische energie van het methaan wordt omgezet in warmte die via de radiatoren wordt afgegeven aan de woonruimtes.
- Een *auto* heeft kracht, vermogen, nodig om te versnellen en om in beweging te blijven - ontbreekt aandrijfvermogen, dan komt door wrijving (lucht, wielen) de auto onvermijdelijk tot stilstand. De meeste autos zijn uitgerust met een verbrandingsmotor die de brandstof (benzine, diesel, LPG) omzet in een draaiende as die de wielen aandrijft. De grootschalige introductie van elektrische autos is aanstaande. Deze gebruiken elektriciteit uit het net opgeslagen in een batterij. Efficiënte elektromotoren verzorgen de aandrijving.
- In een *batterij* vindt een elektrochemische reactie plaats, waardoor een potentiaalverschil tussen de twee elektrische polen ontstaat. Als deze, via een (elektrische) weerstand (de gebruiker van elektriciteit) worden verbonden, dan zal een stroom gaan lopen, en wordt het verbonden apparaat (de gebruiker) van elektriciteit voorzien.
- Sinds Edison is onze **samenleving** in hoog tempo geëlektrificeerd. Kracht, vermogen kan worden omgezet in elektriciteit met een dynamo. In de loop der tijd is de aandrijving van zo'n dynamo of generator steeds geavanceerder en efficiënter geworden. In moderne elektriciteitscentrales worden hoge-druk stoomturbines (steenkool, nucleair). In aardgascentrales vindt je daarnaast gasturbines, en in waterkracht centrales zijn hydroturbines in gebruik. Een gloeilamp zet elektriciteit om in licht (2-3%) en warmte.

6.2 Energieomzettingen

In al deze systemen treedt per saldo slechts een beperkt aantal *typen* energieomzettingen op. In onderstaande figuur 6.3 zijn de typen energieomzettingen weergegeven voor energiesystemen die gebruik maken van fossiele brandstoffen.

Een aantal van deze energieomzettingen vinden spontaan (in de natuur) plaatsvinden. Een voorbeeld is de overdracht van warmte Q van een reservoir bij hoge temperatuur naar een reservoir van lage temperatuur. Ook de omzetting van elektriciteit in warmte (bij het geleiden van stroom door een weerstand) gaat vanzelf, net als het omzetten van arbeid in wrijvingsverlies. In onze systemen voor energieconversie laten we deze omzettingen gecontroleerd plaatsvinden, zodat we daadwerkelijk nuttig gebruik kunnen maken van het produkt van de omzetting, en daarmee van de kostbare (fossiele) energiedrager.

De omgekeerde omzettingen, warmte van lage naar hoge temperatuur of warmte naar kracht gaan nooit spontaan. Daar hebben we altijd technische installaties voor nodig: een *warmtepomp*, respectievelijk thermische (elektriciteits)centrale.



Figuur 6.3: Systematisch overzicht typen energieomzettingen (fossiele brandstoffen)

Welke veel gebruikte energieomzetting m.b.v. elektriciteit ontbreekt in dit schema?

De volgende *typen* energieconversie zijn te onderscheiden:

- Omzetting van chemische of verbrandingsenergie (Engels: Lower Heating Value, LHV) in warmte van hoge temperatuur ($T_h = 800 - 2000^\circ\text{C}$) (verbranding, bijvoorbeeld in fornuis). Voorbeelden zijn:
 - verbranding van aardgas in een CV-installatie, gas turbine of industrieel fornuis
 - stoken van het fornuis van grote elektriciteitscentrales met poederkool
 - gebruik van hoogoven gas (een mengsel van CO en H_2 als brandstof in een warmte-kracht centrale
 - gebruik van benzine, diesel en LPG in verbrandingsmotoren

- stoken van de barbecue met houtskool
- Conversie van een warmtestroom Q naar warmtestroom met lagere Temperatuur (via warmtewisselaar, zie §6.2.2)
 - van hoge Temperatuur T_h (800-2000°C) naar midden Temperatuur T_m (200-800°C). Een voorbeeld is de overdracht van verbrandingswarmte uit rookgas naar (hoge-druk) stoom in een elektriciteitscentrale.
 - van midden Temperatuur T_m (200-800°C) naar lage Temperatuur T_l (60-200°C). Belangrijkste voorbeeld is de overdracht van de warmte van de verbrandingskamer in een CV-ketel naar het water dat verwarmd wordt.
 - van lage Temperatuur T_l (60-200°C) naar omgevingstemperatuur T_0 (5-25°C). Dit is meestal de laatste stap in ruimteverwarming. Ook in elektriciteitscentrales vindt deze transformatie plaats, bij het afgeven van restwarmte aan koelwater.
- Conversie van een warmtestroom $Q(T_h)$ naar arbeid w (via Carnotcyclus). Dit is de belangrijkste, gezochte energieconversie; het omzetten van warmte naar kracht (arbeid) stelt ons in staat productie en transport te mechaniseren. Tegenwoordig kennen we twee hoofdtypen energieconversiesystemen waarin deze conversie wordt gerealiseerd:
 - zonder co-productie van een nuttig te gebruiken warmtestroom. Naast de omzetting van warmte $Q(T_h)$ naar arbeid W ontstaat (onvermijdelijk) een warmtestroom op omgevingstemperatuur $Q_{rest}(T_0)$. Anders gezegd: een grootschalige elektriciteitscentrale produceert slechts elektriciteit als nuttig product.
 - mét co-productie van een warmtestroom die nuttig wordt toegepast, bijvoorbeeld in een fabriek, tuinbouwkas of stadsverwarmingsnet. Naast arbeid produceert een warmtekrachtcentrale dus een warmtestroom $Q_{rest}(T_m)$ en/of T_l .

Tevens is in figuur 6.3 aangegeven dat de arbeid w opgewekt uit $Q(T_h)$ via een Carnotcyclus gebruikt kan worden om

- Rechtstreeks aandrijving te verzorgen (aandrijfas van machines, auto); veelal wordt hierbij een tandwielkast of versnellingsbak toegepast om het aantal omwentelingen te regelen.
- Aandrijving van een generator, een grote dynamo om elektrische (wissel)stroom op te wekken.
- Gebruik van elektrische (wissel)stroom om een scala aan machines en/of apparaten aan te drijven, alsmede verlichting en elektrische verwarming.

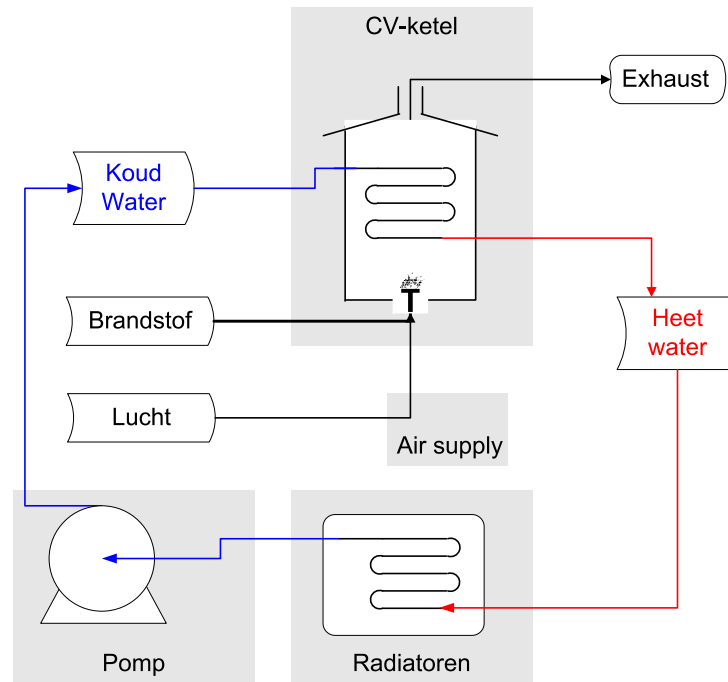
6.2.1 Voorbeeld: Centraal Verwarmingssysteem

De hierboven gegeven typen energieomzettingen zijn te herkennen in *alle* bestaande energiesystemen. Beschouw bijvoorbeeld een Centrale Verwarminginstallatie (CV-installatie of kortweg CV) zoals weergegeven in figuur 6.4.

In een CV installatie wordt brandstof, in Nederland meestal aardgas, met lucht verbrand. In dit verbrandingsproces ontstaat zo rookgas van hoge temperatuur T_h (de vuurhaardtemperatuur is $\pm 1100^\circ\text{C}$); in het proces wordt de chemische energie in de brandstof vrijgemaakt en omgezet in warmte op hoge temperatuur $Q(T_h)$. De warmte in het rookgas wordt via een warmtewisselaar overgedragen aan koud water dat afkomstig is van de radiatoren. Na passage van de warmtewisselaar voert nu heet radiatorwater de overgedragen warmte bij lage temperatuur T_l naar de radiatoren in de huiskamer. Daar vindt tenslotte de omzetting van lage temperatuur warmte naar huiskamerwarmte plaats: $Q(T_l) \rightarrow Q(T_0)$.

De installatie werkt met een elektrisch aangedreven pomp die het afgekoelde radiatorwater weer terugpompt naar de ketel. Hier wordt dus elektriciteit omgezet in arbeid die gebruikt wordt om de kinetische en potentiële energie van het water te verhogen. Deze gaat verloren door wrijving in het systeem, waarbij wederom warmte ontstaat. De laatste energieomzetting is die van restwarmte van midden- of lage temperatuur in het rookgas naar omgevingstemperatuur.

De energieconversie van lage Temperatuur T_l naar omgevingstemperatuur $T_0 = 10 - 25^\circ\text{C}$ verloopt in veel gevallen spontaan - denk bijvoorbeeld aan de afkoeling van je kamer als je de verwarming uitzet - maar vaak ook actief door het gebruik van koeling (met lucht of water). Immers, bijvoorbeeld als elektrische apparatuur in een afgesloten ruimte staat te draaien, dan zal de temperatuur van de lucht in de ruimte snel kunnen toenemen als deze niet geventileerd of gekoeld wordt.



Figuur 6.4: CV systeem

In Nederland is meer dan 90% van de huishoudens uitgerust met een CV-installatie met eigen ketel. Slechts een beperkt aantal huishoudens gebruikt nog kachels of is aangesloten op een stadsverwarmingsnet. Bij 90% van de huishoudens valt dus de verwarming uit als de elektriciteit uitvalt, omdat de werking van zelfs een CV systeem zelfs met een eenvoudige CV ketel afhankelijk is van de werking van de circulatiepomp. Moderne, geavanceerde CV ketels gebruiken daarnaast elektriciteit voor de ingebouwde elektronica voor besturing en beveiliging.

Vraag: hoe zou je een CV-installatie ongevoelig kunnen maken voor verstoringen in het elektriciteitsnet?

In het Verenigd Koninkrijk worden veel woningen verwarmd met elektriciteit. Tot 1950-1960 gebruikte men steenkool (kachels), maar vanwege smog problemen hebben veel huishoudens gekozen voor elektrische verwarming: stroom (opgewekt uit steenkool) was lange tijd goedkoop en overal beschikbaar. Stadsgas of aardgas was en is lang niet overal beschikbaar.

6.2.2 Warmtewisselaar

In het voorbeeld van de C.V. installatie kwam de energietransformatie 'warmte van hoge Temperatuur' naar 'warmte van lagere Temperatuur' voor. In energiesystemen, maar ook in industriële installaties worden deze energietransformaties uitgevoerd met warmtewisselaars - daarin wordt warmte van het ene medium uitgewisseld met een tweede medium.

Een warmtewisselaar is bedoeld om gericht de warmte Q in een warm medium over te dragen naar een op te warmen, koud medium. Daarbij wordt gebruik gemaakt van de drijvende kracht die het temperatuurverschil oplevert.

Voor een zeer kleine warmte wisselaar met oppervlak dA geldt

$$Q = U \cdot dA \cdot \Delta T$$

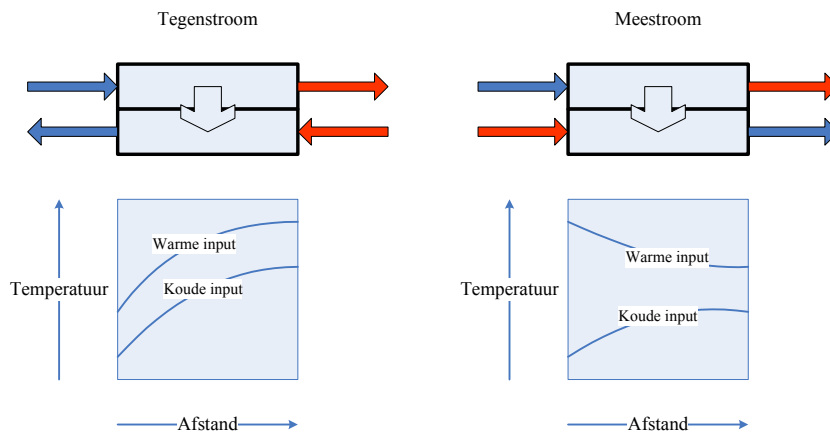
$$Q = \text{warmte(stroom)} \text{ [W]}$$

$$U = \text{warmteoverdrachtscoëfficiënt [W/m}^2\text{/K]}$$

$$dA = \text{infinitiesmaal klein oppervlak/m}^2\text{]}$$

$$\Delta T = \text{Temperatuurverschil [K]}$$

In de praktijk hebben warmtewisselaars soms zeer grote oppervlaktes - soms tot tientallen vierkante meters. Voor 'echte' warmtewisselaars wordt ook de factor U opgegeven. Deze is het grootst als de warmtewisselaar in tegenstroom wordt bedreven. Dit is geïllustreerd in figuur 6.5. Tegenstroom wil zeggen dat de twee stromen die warmte uit wisselen in tegenovergestelde richting langs het warmtewisselend oppervlakte stromen. Het diagram voor het temperatuurverloop laat zien dat dan de benutting van dit warmtewisselend oppervlak het grootst is, immers, over het hele traject van de warmtewisselaar is het temperatuurverschil tussen warme en koude stroom min of meer constant. Dat betekent dat op elk stukje van het oppervlak van de warmtewisselaar min of meer een zelfde hoeveelheid warmte wordt uitgewisseld.



Figuur 6.5: Principe van een Warmtewisselaar (tegenstroom en meestroom)

6.2.3 Krachtwerktuigen

Een stoommachine, verbrandingsmotor en elektriciteitscentrale zijn voorbeelden van krachtwerktuigen, in het engels 'heat engines': zij zetten warmte Q om in Kracht F waarmee arbeid of 'Work' w kan worden verricht. Let op: deze omzetting is onderhevig aan de Tweede Hoofdwet! (zie ook §5.2)

6.3 Inrichting en rendement van grootschalige E-productie

De elektriciteitscentrale van E.On op de Maasvlakte (figuur 6.6) is een centrale ontworpen voor grootschalige elektriciteitsproductie door verbranding van steenkool. Het nominale elektrische vermogen is 1048 [MW]. De centrale is opgebouwd uit twee eenheden van elk 542 [MWe]. Eveneens geproduceerde warmte wordt weggekoeld met zeewater. Kortgezegd wordt in de centrale steenkool omgezet in alléén elektriciteit en restwarmte.

Vanwege deze keuze voor productie van alléén elektriciteit als nuttig product is het rendement van de Maasvlaktecentrale slechts 42%. Dat betekent dat het grootste deel van de chemische energie in de steenkool de centrale verlaat als restwarmte! Deze restwarmte moet grotendeels worden weggekoeld. In plaats van zeewater kan ook rivierwater worden gebruikt, koeltorens of luchtkoeling.

Tot de in gebruikname van de nieuwe Máximacentrale in september 2010 was de Eemscentrale¹ de meest efficiënte elektriciteitscentrale in Nederland. De Eemscentrale wordt gestookt met aardgas afkomstig uit het Noorse Ekofisk veld. Met een vermogen van 2442 [MWe] is de Eemscentrale wel nog steeds de grootste centrale van Nederland; het rendement is hoog, 55%.

De enige kerncentrale van Nederland staat in Borssele², en heeft een vermogen van 450 [MWe]. Het rendement, betrokken op de in de nucleaire reactor gegenereerde warmte uit splijtstof kernreacties, is zo'n 37%.

¹Voor informatie over de Eemscentrale, zie http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Eems_Powerplant

²Voor informatie over de Borssele kerncentrale zie http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Borssele_Powerplant_Nuclear



Figuur 6.6: E.On Kolencentrale op de Maasvlakte, Rotterdam (G.P.J. Dijkema, 2005)

In Nederland, Europa en wereldwijd worden grote elektriciteitscentrales *bijna uitsluitend gestookt met steenkool of aardgas*. In Europa heeft kernenergie een aanzienlijk aandeel; met name Frankrijk voorziet grotendeels met kernenergie in zijn elektriciteitsbehoefte. Figuur 6.7 geeft een indruk van elektriciteitsopwekking in Europa.

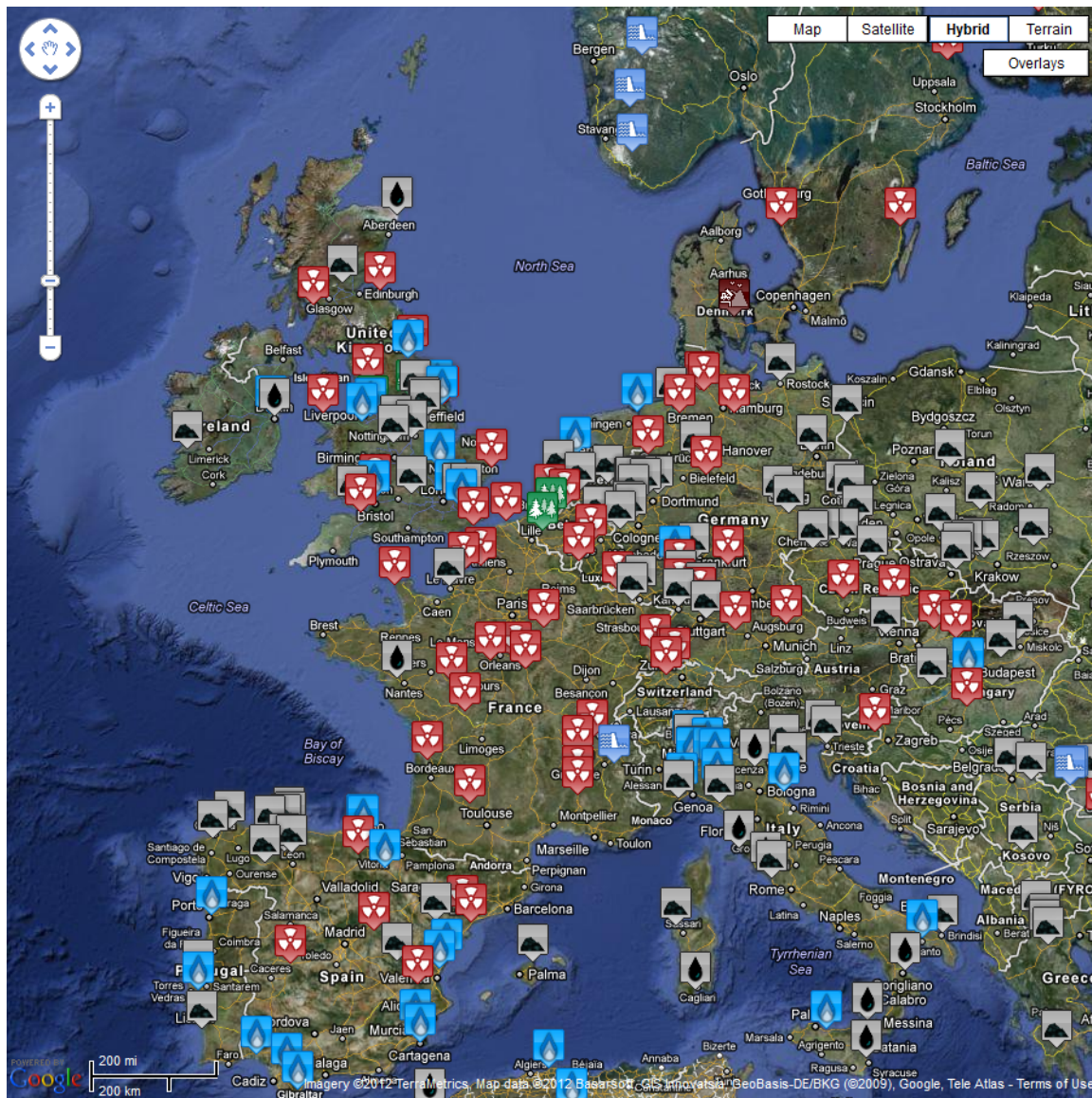
Sommige landen zoals India, Venezuela, Bhutan en Brazilië wekken een groot deel van hun elektriciteit op uit waterkracht. Zie bijvoorbeeld de betreffende Enipedia pagina's via het Power Plants Portal ³

Hieronder is het principe-schema voor een grootschalige elektriciteitscentrale gegeven (figuur 6.8).

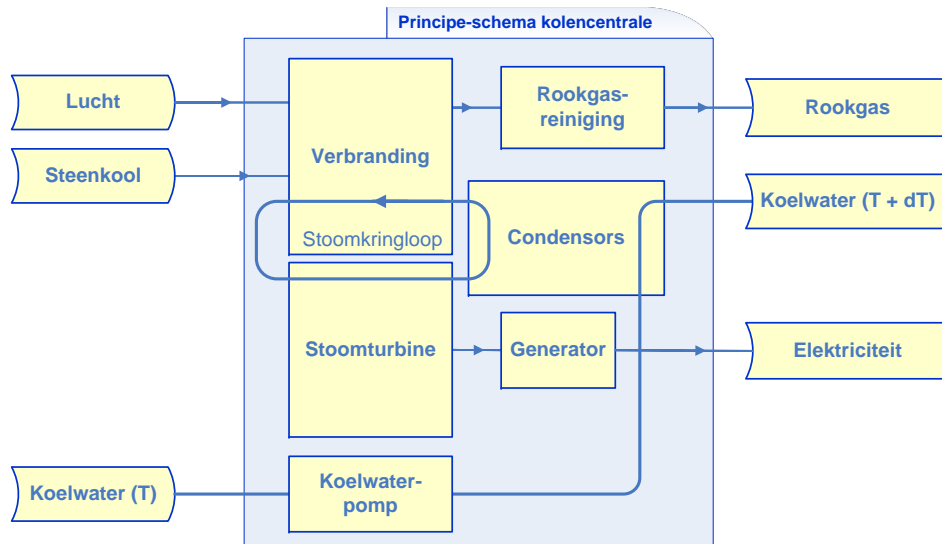
6.3.1 Beschrijving kolencentrale

- Steenkool wordt met lucht verbrand. De chemische energie (enthalpie: ΔH van de steenkool wordt omgezet in warmte Q .
- Een klein deel van deze warmte, dQ verlaat de centrale met het rookgas.
- De overige warmte $Q' = Q - dQ$ wordt in een zogenaamde Rankine cyclus omgezet in elektriciteit w en restwarmte q :
 - Een groot deel van de vrijgekomen verbrandingswarmte, Q' wordt overgedragen aan water van hoge druk (typisch: 120 bar), dat bij hoge druk en temperatuur verdampt tot hoge-druk stoom
 - Deze hoge-druk stoom drijft een (condenserende) stoomturbine aan, die een generator aandrijft waarmee elektriciteit w wordt opgewekt. In de turbine neemt de stoomdruk en temperatuur af.
 - In de condensor wordt “afgewerkte” stoom uit de turbine gecondenseerd bij lage druk. Dat is nodig om met weinig vermogen het water (als vloeistof) weer op hoge druk te kunnen brengen.
 - Dit water wordt met een pomp (niet weergegeven) op hoge (typisch: 120 bar) druk gebracht en naar de warmtewisselaars in de verbrandingsoven gepompt.
- In de condensoren van de E.ON kolencentrale wordt de afgewerkte stoom met zeewater gecondenseerd tot water. Het zeewater neemt daarbij een hoeveelheid warmte q op. Er geldt $Q' = w + q$

³http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Portal:Power_Plants



Figuur 6.7: De 300 grootste elektriciteitscentrales in Europa. Bron: Enipedia (<http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Europe/Powerplants>, opgevraagd op 20 maart 2012).



Figuur 6.8: Principe schema van een kolengestookte Elektriciteitscentrale

- Een deel van de opgewekte elektriciteit dw wordt in de centrale zelf gebruikt. De grootste interne stroomverbruiker zijn de molens waarin de steenkool tot poederkool wordt vernalen, en de rookgasreiniging.
- De netto E-opbrengst is dus $w' = w - dw$

Als de Rankine cyclus “ideaal” wordt ingericht en reversibel wordt bedreven, dan is ze gelijk aan een Carnotcyclus. Deze geeft het maximaal theoretisch haalbare rendement van de omzetting van warmte naar kracht. In aanvulling op figuur 6.3 is uit bovenstaande beschrijving duidelijk dat in deze cyclus een aantal energieomzettingen optreden:

- verdamping: toevoer van warmte Q bij hoge temperatuur T_h aan een vloeistof (water) onder hoge druk $P > 100$ [bar]. De warmte wordt overgedragen aan het water dat bij een iets lagere temperatuur $T_h - \delta T$ verdampt. Daarbij geldt $Q = \Delta H_{\text{verdamping}}$
- interne energie \rightarrow arbeid: expansie van hoge druk stoom (hoge P, hoge T) naar lage druk en temperatuur. Daarbij wordt een deel van de interne energie van de stoom ΔE omgezet in arbeid w , terwijl een deel aanwezig blijft als latente warmte in de stoom.
- condensatie: afvoer van interne energie als warmte $\Delta E = q = Q - w$ uit het medium stoom, waarbij de druk P en temperatuur T daalt.
- compressie: verhoging van de interne energie ΔE van de het water door toevoer van arbeid via een (hoge-druk) pomp, waardoor idealiter de temperatuur gelijk blijft en de druk sterk toeneemt (adiabatische, isothermische compressie).

Bij de huidige stand der techniek verlaat het grootste deel van de chemische energie van de steenkool de centrale als warmte (!), q , die wordt opgenomen door het koelwater!

Een centrale zoals de E.ON kolencentrale is een enorme installatie. De fornuizen waarin de steenkool wordt verbrand zijn zo'n 65 [m] hoog; het dak van het gebouw bevindt zich 72 [m] boven het maaiveld. In de fornuizen hangen honderden pijpen waarin de hoge-druk stoom wordt geproduceerd. Elk fornuis heeft een tiental molens voor het malen van de steenkool tot poederkool, terwijl de steenkool opslag de omvang heeft van een enkele voetbalvelden. De stoompijpen die de hoge-druk stoom naar de turbine transporteren hebben een diameter van ± 70 [cm], de stoom turbine zelf heeft een diameter van enkele meters en is al gauw 25 [m] lang, inclusief generator.

De hierboven gegeven beschrijving geeft het principe weer van een elektriciteitscentrale gestookt met steenkool. Het daadwerkelijke ontwerp van een moderne steenkoolgestookte centrale is complexer. In werkelijkheid kent het systeem bijvoorbeeld meerdere kwaliteiten stoom (P,T), zowel aan de fornuiskant als aan de stoomturbine kant. Optimalisatie van het ontwerp vraagt dan om keuze van enerzijds

het aantal trappen in de stoomturbine en de bijbehorende temperatuur- en drukkivniveaue's, anderzijds om verschillende warmtewisselaarsecties in het fornuis.

6.3.2 Rookgasreiniging

Naast het gebouw waarin zich fornuizen en stoomturbine bevinden staat nog een gebouw voor de rookgasreinigingsinstallatie. Steenkool is niet alleen een brandstof die relatief veel verontreinigingen bevat, de verbranding van steenkool leidt ook tot de vorming van hele fijne roetdeeltjes. De belangrijkste verontreinigingen in onbehandeld rookgas van kolencentrales zijn

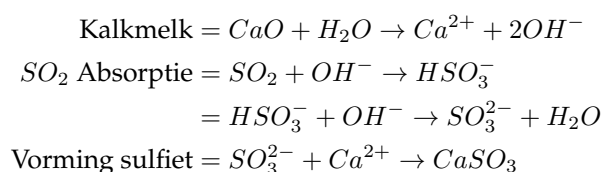
- roet, dat ontstaat door nooit 100% volledige 'uitbrand' van poederkool deeltjes en de aanwezigheid van as.
- SO_2 , zwaveldioxide, met stikstofoxiden, NO_x de belangrijkste veroorzaker van zure regen, dat ontstaat door de oxidatie van in de steenkool aanwezige zwavel S (het zwavelgehalte van hoogzwavelige steenkoolsoorten kan oplopen tot 7 [gew.%]).
- NO_x , stikstofoxiden. Zgn. „thermische NO_x ” ontstaat ten gevolge van de vuurhaard condities⁴. Daarnaast ontstaat „brandstof NO_x ” uit de stikstof N die aanwezig is in de steenkool. Het stikstofgehalte van steenkool loopt uiteen van 0.2 – 2 [gew.%].
- Anorganische vluchtige metaalverbindingen zoals tinchloride, $SnCl_4$. Deze verbindingen zijn vluchtig bij de temperaturen bereikt in de centrale. Buiten de centrale zullen ze door hun soortelijk gewicht in de buurt van de centrale neerslaan. Zware metalen als Sn zijn giftig.

Type	Vocht gehalte	Vast Koolstof	Vluchtige Componenten	C	H	N	S	O	Ash	Dry Heating Value [MJ/kg]
Anthraciet	4.3	81.0	5.1	79.7	2.9	0.9	0.8	6.1	9.6	34,940
Bitumineus	2.1	67.4	24.4	81.6	5.0	1.4	1.0	4.9	6.1	35,910
Ligniet	15.2	43.1	40.7	70.1	5.1	1.1	1.6	21.4	5.9	28,280

Tabel 6.1: Samenstelling Steenkool [gew.%] (bron: Ullmann)

De rookgasreiniging van een steenkoolcentrale bestaat typisch uit

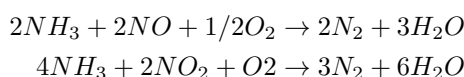
- roetfilters. Tegenwoordig bestaat dit vaak uit twee of drie gedeeltes: een doekenfilter, cycloon en/of elektrostatisch filter. Dit zijn grote installaties omdat een grote hoeveelheid rookgas moet worden gefilterd.
- SO_2 -verwijdering. Dit gebeurt gewoonlijk door het rookgas door een kalkmelk oplossing te leiden:



In veel installaties wordt vervolgens het Calcium Sulfiet $CaSO_3$ geoxideerd tot Calcium Sulfaat $CaSO_4$: $CaSO_3 + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4$, dat vervolgens met water neerslaat als $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Een andere mogelijkheid is om CaO bij te mengen bij de poederkool. Dan treden bovenstaande reacties op in de vuurhaard, en wordt $CaSO_4$ afgevoerd met de slak. Echter, een deel van de zwavel zal nog steeds in het rookgas eindigen.

- NO_x -verwijdering. In de veel landen is het verplicht de NO_x uitstoot van centrales te beperken door toepassing van zgn. Low- NO_x branders, waarmee bij steenkoolverbranding typisch een reductie met 30% wordt bereikt. Een andere, in kolencentrales minder toegepaste techniek is Selectieve Katalytische Reductie (SCR). Hierbij wordt al of niet op een fijn maas van katalysator ammoniak, NH_3 in het rookgas gespreid. Daarmee wordt de NO_x gereduceerd tot stikstof N_2 :



⁴[Thermische NO_x] = $f(T, \sqrt{[O_2]})$

- Als het goed is de combinatie van bovenstaande technieken zo ingericht dat ook vluchtige metaalverbindingen worden afgevangen.

6.4 Het rendement van een grootschalige E-centrale

Het beperkte rendement van grootschalige elektriciteitscentrales komt voort uit de wetmatigheid die bekend staat als de Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica (zie §5.4.4). Deze Hoofdwet impliceert onder meer dat het theoretisch rendement van de omzetting van warmte naar kracht begrensd is door het zogenaamde *Carnot-rendement*.

Het Carnotrendement η_c is een begrenzing voor de conversie van warmte in kracht die voortvloeit uit de Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica. Er geldt $\eta_c = 1 - T_c/T_h$

- Het Carnotrendement is het maximale rendement van de conversie van warmte in kracht. Ze vloeit voort uit de Tweede Hoofdwet van de Thermodynamica en geldt *altijd*, hoe die conversie ook wordt uitgevoerd.
- De Tweede Hoofdwet impliceert tevens dat een Perpetuum Mobile niet mogelijk is.
- Voor het Carnotrendement geldt $\eta_c = 1 - T_c/T_h$
- Daarin is T_c [Kelvin] de temperatuur van het reservoir waaraan de restwarmte wordt afgegeven (de zgn. cold-sink). T_h [Kelvin] is de temperatuur van de warmtebron (de zgn. hot source).
- Het theoretisch maximaal te behalen omzettingsrendement van warmte \rightarrow kracht in een elektriciteitscentrale wordt nu gevonden door voor T_h de hoogste temperatuur in de centrale te kiezen, en voor T_c het laagste temperatuurniveau.

In een steenkoolgestookte elektriciteitscentrale is de warmtebron (T_h) de vuurhaard in het fornuis waar de steenkool wordt verbrand. Het koudereservoir (T_l) wordt gevormd door de koelwaterstroom. Uit de formule voor het Carnotrendement lezen we af dat:

- 1 het theoretisch haalbare rendement van de omzetting van warmte in kracht toeneemt als T_h hoger wordt.
 - In de centrale betekent de temperatuur in de verbrandingsoven ter plaatse van de stoompijpen van een centrale hoger ligt.
 - Deze temperatuur wordt op haar beurt begrensd door de maximaal met de brandstof te bereiken (adiabatische) vlamtemperatuur en de inrichting van het fornuis.
 - Verlaging van deze oventemperatuur kan nodig zijn vanwege veiligheiseisen en de eigenschappen van de in de oven cq. de stoompijpen gebruikte materialen - denk aan sterkte bij hoge druk en temperatuur en de inwerking van corrosieve verbinding in het rookgas.
- 2 het theoretisch haalbare rendement van de omzetting van warmte in kracht toeneemt als T_c lager wordt.
 - Voor een maximaal rendement van een elektriciteitscentrale zijn we dus op zoek naar een zo laag mogelijke koelwatertemperatuur.
 - Deze temperatuur bepaalt tegen welke temperatuur de afgewerkte stoom uit de stoomturbine kan worden gecondenseerd.
 - Door het jaar heen varieert deze temperatuur meestal. In het binnenland kan de oppervlaktewatertemperatuur van rivieren zomers flink stijgen. De fluctuatie van zeewatertemperatuur is meestal kleiner. Is een koeltoren geïnstalleerd, dan vertaalt een hogere buitenluchttemperatuur zich direct in een verlaagd rendement van de centrale.

Het praktisch gerealiseerde rendement η wordt vervolgens bepaald door het werkelijk rendement van alle apparaten in de centrale. Hierbij gaat het om de apparaten in de stoomcyclus - de stoomketel, warmtewisselaars, leidingen, stoomturbine en pompen- anderzijds om netto elektriciteitsverbruik van apparatuur nodig voor continue bedrijfsvoering - de molens voor het vermalen van steenkool, koelwaterpompen, ventilatoren en circulatiepompen in de rookgasreiniging zijn de grootste gebruikers.

6.5 Inrichting subsysteem voor koeling E-centrale?

Zoals hierboven aangegeven is het aandeel restwarmte dat ontstaat bij de verbranding van steenkool GROTER dan het aandeel elektriciteit: een typische steenkoolcentrale die 1000 [MW] elektrisch vermogen levert genereert ook zo'n 1100 MW aan restwarmte, continu! Dat staat gelijk aan de warmtebehoefte van 100.000 huishoudens op een winterse dag!

De keuze voor de methode van koeling is dan ook erg belangrijk - om te verzekeren dat de centrale altijd kan en mag blijven werken, en voor de beheersing van de kosten. De restwarmtestroom vormt een zeer belangrijke fysieke relatie met de directe omgeving van de centrale. Grosso modo zijn er twee mogelijkheden om de restwarmte te lozen in de omgeving: naar een oppervlaktewatersysteem of naar de lucht (nuttig gebruik van de restwarmte komt in sectie 6.7 aan de orde).

6.5.1 Directe koeling

Zoals aangegeven in 6.3 dient in de Rankine cyclus afgewerkte stoom gecondenseerd te worden. Dat gebeurt door onttrekking van warmte aan de stoom. Daarvoor kan een warmtewisselaar worden gebruikt, waar aan de warme kant de stoom wordt geleid, aan de koude kant koelwater of koellucht. Omdat een grote centrale van 1000 [MWe] wel 1100 [MWe] restwarmte produceert, is directe koeling met lucht meestal geen optie - er zou een zéér grote installatie moeten worden gebouwd, tegen zeer hoge kosten. Water kan per [m³] veel meer warmte opnemen dan lucht. Grote centrales worden dan ook vaak aan grote rivieren of aan zee gebouwd. Aan deze watersystemen kunnen zij dan stroomopwaarts het benodigde koelwater onttrekken. Stroomafwaarts van de centrale kan het opgewarmde koelwater geloosd worden op de rivier. Wordt zeewater gebruikt op een kustlocatie, dan dienen in- en uitlaatpunten zo te worden gekozen dat geen circulatie van geloosd koelwater naar de inlaat optreedt - dat zou nadelige effecten voor het rendement van de centrale hebben (zie ook §6.5.3).

In kerncentrales is niet alleen koeling van de afgewerkte stoom nodig, maar ook van de reactorkern - als deze koeling wegvalt én de zogenaamde moderatoren falen, dan is er in oudere typen kerncentrales gevaar van oververhitting van de kern. Dat is één van de redenen waarom kerncentrales vaak aan zee worden gebouwd - daar is in principe altijd voldoende koelwater. Dat betekent dat met keuze voor een kustlocatie het risico op het wegvallen van koelwater wordt verkleind.

6.5.2 Indirecte koeling

Het is ook mogelijk grote centrales te bouwen op locaties waar geen grote hoeveelheden oppervlaktewater beschikbaar zijn. De centrale wordt dan uitgebreid met één of meer koeltorens. Daarin wordt water verdampt. Het betreft *indirecte* koeling: in plaats van inname van koelwater en lozing naar rivier of zee wordt koelwater nu continue gerecirculeerd via de koeltoren. Daar wordt het opgewarmde koelwater in temperatuur verlaagd. In de koeltoren wordt water gesproeid dat met de restwarmte uit de centrale verdampt. Tijdens de verdamping neemt het water in de koeltoren de restwarmte op. Omdat de verdampingsenthalpie van water ΔH_v ([kJ/kg]) vele malen groter is dan de warmtecapaciteit C_p ([kJ/kg/°C]) kan met relatief kleine hoeveelheid water worden volstaan.

Vraag: Electrabel geeft aan dat de koelwaterstroom van haar direct gekoelde STEG eenheden in de Eemscentrale (elk 350 [MWe]) zo'n 7 [m³/s] is. Als de ΔH_v van water bij 20 °C 2900 [kJ/kg] is, hoeveel water zou een koeltoren voor elk van deze eenheden dan verbruiken? De C_p van water is 4.2 [kJ/°C kg].

Omdat koeltorens werken met natuurlijke convectie - net als een schoorsteen stroomt de lucht van onder naar boven door natuurlijke trek - en vanwege de grote weg te koelen vermogens zijn koeltorens enorme installaties - typisch zo'n 70 [m] diameter, en 130 [m] hoog.

6.5.3 Koelwater: rendement en problemen

Als een E-centrale in bedrijf is, zal naar gelang het jaargetijde de werkelijke koelwaterinlaattemperatuur afwijken van de ontwerptemperatuur. Met name in hete zomers zal de temperatuur hoger zijn. Dan treden er twee effecten op die het rendement van de E-centrale negatief beïnvloeden:

1 het maximaal te behalen Carnot rendement *neemt af*; immers, de koelwaterinlaattemperatuur is de temperatuur waartegen de afgewerkte stoom uit de turbine wordt gecondenseerd, T_c , en deze neemt toe. Berekening van de rendementsdaling

- Voor een berekening van de daling van het maximaal te behalen theoretisch (Carnot) rendement van een elektriciteitscentrale door stijging van de koelwaterinlaattemperatuur kan de Carnot-formule worden gebruikt. In dit geval dient voor T_c de temperatuur van de koelwaterinlaat te worden gehanteerd, en voor T_h de hoogste temperatuur in de stoomcyclus. Let op, we gebruiken dus *niet* de temperatuur in de vuurhaard; immers, we zijn niet op zoek naar het maximaal rendement van een systeem met bepaalde vuurhaardtemperatuur, maar we willen de rendementsverandering van een bestaande E-centrale zo goed mogelijk schatten. Daarvoor dienen we de systeemgrens van de Carnotcyclus te leggen bij de warmte-overdracht van vuurhaard naar stoom.
- Uit een energiebalans volgt hoeveel energie uit de brandstof verloren gaat met het rookgas. Vervolgens kan op basis van het werkelijk rendement een correctiefactor worden vastgesteld om van het theoretisch rendement naar het werkelijk rendement te komen; immers, helaas werkt geen enkel apparaat thermodynamisch ideaal.
- Onder de aanname dat bij verandering van omgevingsconditie de prestatie van de apparatuur alléén verandert ten gevolge van Carnot is vervolgens een eerste orde schatting te berekenen van het rendementsverlies. In feite is dit een 'best-case, immers, niet alleen het maximaal te behalen rendement zal afnemen vanwege de Tweede Hoofdwet, ook zal het werkelijk rendementsverlies toenemen omdat de apparatuur in de centrale moet gaan werken op andere condities dan waarvoor ze is ontworpen.
- Berekeningen op basis van gegevens en ontwerp van een werkelijke E-centrale laten zien dat volgens deze methode op een daling van het rendement van ± 0.1 procentpunt per graad Celsius $^{\circ}\text{C}$ gerekend moet worden.

2 Toename van het opgenomen vermogen van de koelwaterpompen om het verhoogd koelwaterdebiet te kunnen verpompen. Dat het koelwaterdebiet zal moeten toenemen bij verhoogde koelwaterinlaattemperatuur is gemakkelijk in te zien als volgt.

- Voor het opgenomen vermogen door het koelwater geldt:

$$Q = \phi_m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

waarin: =

$$Q = \text{opgenomen vermogen koelwater [J/s]}$$

$$\phi_m = \text{massadebiet koelwater [kg/s]}$$

$$C_p = \text{warmtecapaciteit koelwater [J/}^{\circ}\text{C /kg]}$$

$$\Delta T = T_{uit} - T_{in} [^{\circ}\text{C}]$$

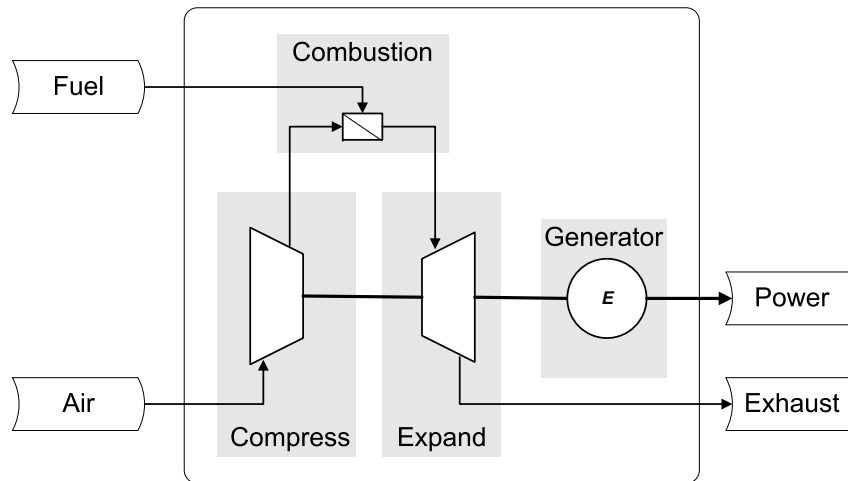
- Als T_{in} toeneemt bij gelijkblijvende T_{uit} , dan zal het debiet ϕ_m moeten toenemen.
- Vaak zal T_{uit} kunnen toenemen als T_{in} toeneemt; echter in dat geval zal de werking van de warmtewisselaars minder worden omdat het temperatuurverschil tussen afgewerkte stoom en koelwater afneemt, waarmee de drijvende kracht voor warmteuitwisseling afneemt. Omdat het warmte-uitwisselend oppervlak van een warmtewisselaar constant is, zal ter compensatie meer koelwater door de warmtewisselaar moeten stromen.

6.6 Moderne aardgascentrales

De eerste elektriciteitscentrales gestookt op aardgas hadden aanvankelijk hetzelfde systeemontwerp als de hierboven geschetste steenkoolcentrale: in plaats van steenkool wordt dan aardgas verbrand in het fornuis (vergelijk het schema in figuur 6.8. In de jaren '60 van de vorige eeuw deed echter een nieuwe techniek zijn intrede in elektriciteitscentrales: de gas turbine.

6.6.1 Gas Turbine

De gas turbine is afgeleid van de vliegtuig turbinemotor (zoals bekend van straalvliegtuigen) die al ontwikkeld is vóór de 2^e Wereldoorlog. Zoals aangegeven in figuur 6.9 bestaat een gas turbine uit



Figuur 6.9: Principe schema van een gas turbine

- een compressor: verbrandingslucht wordt aangezogen en gecomprimeerd
- een verbrandingskamer: hierin worden brandstof en lucht gemengd en verbrand. Daarbij treedt een sterke volume vergroting en temperatuurverhoging op
- een expansieturbine: een deel van de energie die vrijkomt bij de verbranding wordt hier omgezet in arbeid.

Aardgas wordt meestal al op druk aangeleverd.

Typisch werkcondities van een gas turbine zijn verbrandingskamerdruk $P = 10\text{--}16$ [bar], -temperatuur $T = 1200$ °C ; uitlaatgassen $P = 1$ [bar], $T = 500$ °C . Gas turbines⁵ zijn er voor vermogens van 1[MWe] tot 375 [MWe].

Zoals de naam al aangeeft, werkt een gas turbine op gasvormige brandstoffen: aardgas, stadsgas, hoogovengas, biogas, synthesegas, LPG etcetera. Daarnaast is het, door toepassing van een speciale branders en hoge-druk brandstofpomp, mogelijk om vloeibare brandstoffen te gebruiken. Deze worden dan als zeer kleine druppeltjes in de verbrandingskamer gespoten. Op deze manier is het mogelijk om relatief lichte koolwaterstoffen (benzine, kerosine, huisbrandolie) te gebruiken. Wel dient de gas turbine daarop ontworpen te zijn om voldoende verblijftijd in de verbrandingskamer te garanderen. Is dat niet het geval, dan zullen deze brandstoffen onvolledig verbranden, met de vorming van grote hoeveelheden roet en koolmonoxide (CO) tot gevolg.

Uit tabel 6.2 is op te maken dat de efficiëntie η voor de omzetting $LHV_{\text{brandstof}} \rightarrow \text{arbeid}$ ligt tussen de 28 en 37%.

Vraag: Hoe is dat uit tabel 6.2 te berekenen?

Omdat het rendement van een gas turbine relatief laag is en de apparatuur relatief duur is 'stand-alone' toepassing voor elektriciteitsproductie meestal geen optie. Een uitzondering op deze regel is de toepassing van gas turbines voor het opvangen van piekvraag in het elektriciteitsnet: alle grote elektriciteitsproductiebedrijven hebben wel één of meer gas turbine eenheden voor dit doel geïnstalleerd. Dit zijn zgn. „Open Cycle Gas Turbines“ (OCGT). Open Cycle geeft aan dat ze niet zijn uitgerust met een Rankine-cyclus. Het werkend medium is niet water/stoom zoals in een Rankine-cyclus, maar de hete gassen die in de verbrandingskamer ontstaan. In de OCGT worden de verbrandingsgassen na de expansie direct geloosd in de atmosfeer - Open Cycle⁶. Deze eenheden maken jaarlijks meestal maar enige tientallen tot honderden draaiuren - ze worden ingezet om pieken in vraag op te vangen en in te spelen op gunstige prijschommelingen in de stroommarkt. Daarvoor zijn ze bij uitstek geschikt: een gas turbine die op 'stand-by' staat, kan in zeer korte tijd op vol vermogen stroom aan het net leveren. Vanzelfsprekend moeten deze eenheden voldoen aan alle milieu-eisen (met name NO_x en CO uitstoot),

⁵Zie bijvoorbeeld <http://www.energy.siemens.com/hq/en/power-generation/gas-turbines/>

⁶Ook een Open Cycle voldoen aan de Tweede Hoofdwet; er geldt nog steeds $\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$. T_h is de temperatuur in de verbrandingskamer, T_c de omgevingstemperatuur

GE Generator Drive Product Line									
Model	Fuel	ISO Base Rating (kW)	Heat Rate (Btu/kWh)	Heat Rate (kJ/kWh)	Exhaust Flow (lb/hr) x10 ⁻³	Exhaust Flow (kg/hr) x10 ⁻³	Exhaust Temp (degrees F)	Exhaust Temp (degrees C)	Pressure Ratio
PG5371 (PA)	Gas	26,070.	12,060.	12,721	985.	446	905.	485	10.6
	Dist.	25,570.	12,180.	12,847	998.	448	906.	486	10.6
PG6581 (B)	Gas	42,100.	10,640.	11,223	1158.	525	1010.	543	12.2
	Dist.	41,160.	10,730.	11,318	1161.	526	1011.	544	12.1
PG6101 (FA)	Gas	69,430.	10,040.	10,526	1638.	742	1101.	594	14.6
	Dist.	74,090.	10,680.	10,527	1704.	772	1079.	582	15.0
PG7121 (EA)	Gas	84,360.	10,480.	11,054	2361.	1070	998.	536	12.7
	Dist.	87,220.	10,950.	11,550	2413.	1093	993.	537	12.9
PG7241 (FA)	Gas	171,700.	9,360.	9,873	3543.	1605	1119.	604	15.7
	Dist.	183,800.	9,965.	10,511	3691.	1672	1095.	591	16.2
PG7251 (FB)	Gas	184,400.	9,245.	9,752	3561.	1613	1154.	623	18.4
	Dist.	177,700.	9,975.	10,522	3703.	1677	1057.	569	18.7
PG9171 (E)	Gas	122,500.	10,140.	10,696	3275.	1484	1009.	543	12.6
	Dist.	127,300.	10,620.	11,202	3355.	1520	1003.	539	12.9
PG9231 (EC)	Gas	169,200.	9,770.	10,305	4131.	1871	1034.	557	14.4
	Dist.	179,800.	10,360.	10,928	4291.	1944	1017.	547	14.8
PG9351 (FA)	Gas	255,600.	9,250.	9,757	5118.	2318	1127.	608	15.3
	Dist.	268,000.	9,920.	10,464	5337.	2418	1106.	597	15.8

GT22043E

Table 1. GE gas turbine performance characteristics - Generator drive gas turbine ratings

Tabel 6.2: Karakteristieken van General Electric Gas Turbines (bron: GE)

en zullen er voorzieningen moeten zijn om de restwarmte in de uitlaatgassen op een verantwoorde manier te lozen in de atmosfeer.

De nieuwe Sloecentrale⁷ bij Vlissingen biedt vergelijkbare functionaliteit - deze nieuwe centrale kan binnen 30 minuten van stand-by naar vol vermogen (870 [MWe]) geregeld worden, en heeft een efficiëntie tussen 55 en 60%.

6.6.2 Schadelijke uitstoot gas turbine

Vanwege de extreme condities in haar verbrandingskamer én de aanwezigheid van N₂ in lucht produceert een gas turbine zonder verdere technische voorzorgsmaatregelen veel NO_x. Eén oplossing om de uitstoot van NO_x te beperken is de injectie van water of stoom in de verbrandingskamer - een stoom geïnjecteerde gas turbine of STIG (niet te verwarren met een STEG-installatie (Stoom- En Gas Turbine - zie onder). Dit is een voorbeeld van een zogenaamde procesgeïntegreerde oplossing - door voorzieningen te treffen in de technische installatie, wordt de vorming van NO_x voorkomen. Een andere, ook in steenkoolcentrales toegepaste (zie §6.3.2) techniek is selectieve katalytische reductie (SCR) van NO_x in het rookgas met behulp van NH₃. Dat is een nageschakelde of "end-of-pipe" techniek waarmee zeer lage NO_x concentraties kunnen worden bereikt.

6.6.3 Moderne aardgascentrale

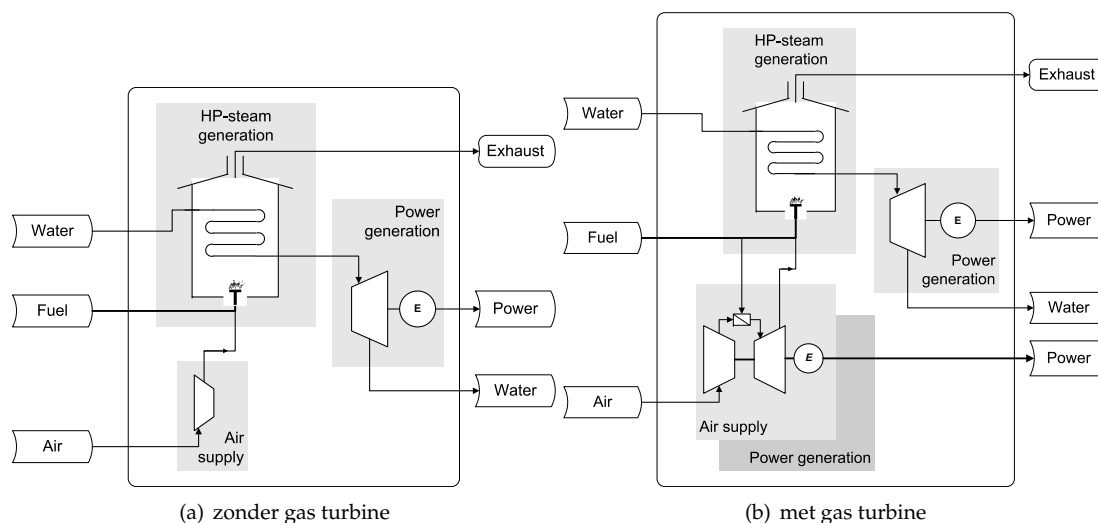
Moderne aardgascentrales zijn op hetzelfde principe gebaseerd als steenkoolcentrales. De ontwikkeling van grote, betrouwbare gas turbines bood echter de mogelijkheid deze juist in aardgascentrales te integreren en daarmee een flinke rendementsverbetering te bereiken. In figuur 6.10 is dit aangegeven. De gas turbine wordt gebruikt om de verbrandingslucht voor het fornuis van de eenvoudige centrale te leveren. Daarmee wordt in één klap het nuttige energieomzettingsrendement *van de gas turbine* verhoogd naar bijna 100 %.

Vraag: *Waarom is het energieomzettingsrendement van een gas turbine in de centrale bijna 100 %?*

Deze configuratie is mogelijk omdat een gas turbine werkt met een grote **overmaat** (zie §4.3.7) verbrandingslucht. Dat betekent dat in de uitlaatgassen van een gas turbine nog veel zuurstof aanwezig

⁷zie http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Sloecentrale_Powerplant

is, meestal zo'n 10-12 [vol.%]. Dat is ruim voldoende om in het nageschakelde fornuis nog eens een hoeveelheid brandstof om te zetten. Daarbij wordt de latente warmte van de uitlaatgassen van de gas turbine benut om stoom te maken. Deze hoge-druk stoom wordt vervolgens net als in een steenkoolgestookte centrale naar een stoomturbine/generator combinatie geleid om elektriciteit te maken.



Figuur 6.10: Principe schema's elektriciteitscentrale

In de jaren '80 van de vorige eeuw zijn zo de bestaande aardgascentrales in Nederland aangepast, waarmee een rendementsverbetering van ± 4 procentpunt werd bereikt. Daarmee ontstaat een zogenaamde combi-eenheid (in het engels: Combined Cycle Gas Turbine of CCGT). Tegenwoordig wordt voor nieuw ontworpen aardgascentrales bijna zonder uitzondering het STEG – Stoom En Gasturbine – principe gebruikt, waarmee bij de huidige stand der techniek omzettingrendementen van 55-60% kunnen worden gehaald.

De Eemscentrale van Electrabel in de Eemshaven⁸ combineert beide systeemconcepten. In 1988 werd een bestaande aardgasgestookte eenheid aangepast door plaatsing van een aan het fornuis voorgeschakelde gas turbine conform figuur 6.10. Deze combi-eenheid heeft daarmee een vermogen van 675 [MWe]. In 2001 zijn vijf moderne STEG eenheden van elk 350 [MWe] in bedrijf gekomen. Met een gas turbine eenheid van 17 [MWe] brengt dit het totale elektrisch vermogen van de centrale op 2442 [MWe]. Daarmee kan Electrabel vanuit deze locatie alleen in $\pm 15\%$ van de Nederlandse elektriciteitsbehoefte voorzien (bron: Electrabel).

6.7 Nuttige toepassing restwarmte

Hierboven is aangegeven dat een moderne steenkoolgestookte centrale een rendement heeft van zo'n 45 %, terwijl in een moderne aardgascentrale een rendement van 60 % haalbaar is. Dat betekent dat 55 resp. 40 % van de energieinhoud van de brandstof verdwijnt als restwarmte! Meestal wordt deze actief weggekoeld. Sinds de ontwikkeling van grootschalige E-productie, vanaf 1900-1920, is er dan ook niet alleen gezocht naar mogelijkheden om deze verhouding te veranderen, maar ook naar mogelijkheden om de restwarmte nuttig te gebruiken.

Grosso modo zijn hier twee mogelijkheden voor:

- (a) afzet van warmte in de industrie t.b.v. industriële processen
- (b) afzet van warmte voor ruimteverwarming, in de gebouwde omgeving en de glastuinbouw

⁸Zie http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Eems_Powerplant



Figuur 6.11: De Eemscentrale van Electrabel in de Eemshaven, Groningen (I.Nikolic, 2006)

6.7.1 Warmte-Kracht centrale

In de jaren '60 van de vorige eeuw is als eerste door Dow Chemical ingezien dat de gas turbine mogelijkheden bood voor efficiënte warmtevoorziening in de industrie. Hun industriële processen vragen juist veel warmtetoevoer bij een temperatuur van $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Men zag in dat dit mogelijkheden bood voor een inzet van de gas turbine, met haar uitlaattemperatuur van $450\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$. De gas turbines, onder meer van General Electric, werden gekoppeld aan afgassenketels waar middendruk stoom (20-40 bar) en laagdruk stoom (5-10 bar) kon worden gemaakt, drukniveau's waarop ook het stoomnet in fabrieken was uitgelegd. Zo was de eerste WKC een feit – elektriciteit werd gebruikt voor aandrijven van pompen en compressoren, de warmte in de fabriek. Nagenoeg alle energie in de brandstof werd zo opeens nuttig gebruikt - het nuttig rendement van een industriële WKC is typisch 80-90%.

In 2005 was ongeveer éénvierde van het opgestelde elektriciteitsproductievermogen in Nederland WKK-vermogen (zie tabel 6.3)

Jaar	Elektriciteitscentrales	WKK's	Duurzaam	Totaal
2005	14592	5145	1912	21651

Tabel 6.3: Opgesteld productie vermogen elektriciteit, Nederland [MW] (bron: AER)

6.7.2 Stadsverwarmingsnet

De afzet van restwarmte als warmteproduct wordt interessant als deze een temperatuur heeft van zo'n $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ of hoger; mogelijk is afzet vanaf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ interessant. Op dit moment wordt voor een aantal locaties onderzocht of dit technisch en economisch haalbaar is. Dan kan een stadsverwarmingsnet worden gevoed, eventueel met bijverwarming. Deze temperatuurniveau's vragen echter om een aangepast ontwerp van de centrale.

Met de formule voor het Carnotrendement is het eenvoudig te berekenen dat het rendementsverlies van een elektriciteits centrale (brandstof \rightarrow elektriciteit) bij afzet van warmte bij 80 of $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ beperkt is. Daarentegen neemt het totaal nuttig rendement (brandstof \rightarrow elektriciteit + nuttige warmte) dramatisch toe.

Bij de huidige stand der techniek is een (stads)verwarmingsnet met een te overbruggen afstand tussen leverancier en afnemer van $\pm 20\text{-}30$ [km] technisch prima te realiseren. In de jaren '70 is het

stadsverwarmingsnet gekoppeld aan de Amercentrale al gerealiseerd; dit net verbindt Geertruidenberg verbindt met Breda (15 kilometer) en Tilburg (22 kilometer). Of een dergelijk systeem concurrerend is hangt vooral af van de brandstofprijzen. Op het Amersysteem zijn ook tuinbouwkassen aangesloten.

Overigens zijn de ervaringen met warmtenetten aangesloten op grootschalige E-centrales wisselend. Direct na de liberalisering van de elektriciteitsmarkt leek het voor operators van zulke systemen aantrekkelijk om de productie van zoveel mogelijk elektriciteit na te streven ten koste van de warmteproductie. Dit wordt ingegeven door ontwikkelingen op de spotmarkt voor elektriciteit (APX). Deze kunnen zo zijn dat de opbrengst van warmte in het niet valt bij de opbrengst van eventueel geproduceerde elektriciteit, zelfs als bijvoorbeeld 10 [MWh] restwarmte van 130 °C wordt omgezet in weg te koelen restwarmte en zeg slechts 1 [MWh] elektriciteit. Anderzijds is het dossier 'warmte' en warmtenetten in beweging. Door de sterk verhoogde energieprijzen en de zorg om klimaatverandering is de belangstelling om dit soort systemen te realiseren aan het toenemen. Recent heeft bijvoorbeeld het Warmtebedrijf Rotterdam een nieuwe start gemaakt.

In de zomer is er weinig of geen vraag naar stads- cq. kaswarmte (alleen tapwatervraag, geen ruimteverwarming). Echter, omdat er tapwater geleverd moet worden, zal er altijd een beperkte circulatie in het systeem plaatsvinden. Daarbij blijft het systeem dus enigszins warmte opnemen.

Tegenwoordig worden deze systemen vaak ook aangesloten op seizoensopslag - ondiepe warmte-koude opslag. De investeringskosten van zo'n systeem zijn hoog, maar over langere tijd bij de huidige energieprijzen (bijna) rendabel.

Hoofdstuk 7

Duurzame Energie

7.1 Inleiding

Nog niet zo lang geleden gebruikten mensen vrijwel uitsluitend *hernieuwbare* energiebronnen. Hoewel turf, steenkool en aardolie al duizenden jaren geleden zijn ontdekt, maakten mensen echter vooral gebruik van biomassa dat jaarlijk werd geoogst – gras, hout, gedroogde mest –, van waterkracht, van de zon (voor het drogen van bijvoorbeeld aarde/leem tot adobe stenen) en van de wind.

In veengebieden komt vanaf ± 1100 het gebruik van turf in zwang, vooral voor ruimteverwarming en het stoken van ovens (broodbakkerijen, bierbrouwerijen) - onder meer Nederland, Duitsland, het Verenigd Koninkrijk, Rusland bezitten uitgestrekte veengebieden die zich lenen voor winning van turf. Daarnaast heeft Nederland een lange traditie waar het gaat om de ontwikkeling en verbetering van windmolens, die niet alleen werden gebruikt voor droogmakerijen en polders, maar ook voor het malen van graan, het aandrijven van houtzagerijen en het maken van papier - in het engels heet een papierfabriek nog altijd een *paper mill*, een houtzagerij een *saw mill*.

De industriële revolutie begon met de vondst van grote voorraden winbare steenkool, en de uitvinding van de stoommachine door James Watt, in 1763-1775 - in feite een „doorbraak” op de door Newcomen in 1712 ontwikkelde stoommachine. De combinatie steenkool/stoommachine had grote voordelen: de energieintensiteit van steenkool is groot en er konden grote hoeveelheden relatief gemakkelijk worden gewonnen. Steenkool kon goed worden opgeslagen (geen bederf of rotting), het ruimtebeslag was bijna nihil en ook kon het daarom goed worden getransporteerd. Daarmee kon de stoommachine vrijwel overal geplaatst worden waar vraag was naar „arbeid”, het vermogen geleverd door de stoommachine. Daarmee was de combinatie steenkool/stoommachine een „killer application”, en in relatief korte tijd werden wind- en watermolens vervangen in een steeds sneller verlopend proces van industrialisatie.

Nu, bijna 300 jaar later aan het begin van de 21^e eeuw, is onze samenleving een *industriële samenleving*, die is ingericht op de beschikbaarheid van grote hoeveelheden fossiele energiedragers. Op korte, middellange en lange termijn is dit een onhoudbare situatie vanwege *security-of-supply*, grenzen aan de *dagelijkse productiecapaciteit* van olie en gas, de eindigheid c.q. *tijdshorizon* van fossiele voorraden en *klimaatverandering*.

Security-of-supply: De energievoorraden zijn geografisch ongelijk verdeeld over de aarde. Dat betekent dat aanvoer van aardolie, aardgas, steenkool en uranium-235 afhankelijk is van geopolitieke situatie.

De *dagelijkse productiecapaciteit* van steenkool- en uraniummijnen, van olie- en gasvelden kan op korte termijn niet zomaar vergroot worden.

De *horizon* voor aardolie respectievelijk aardgas is bij de huidige wereldconsumptie respectievelijk ± 45 en 65 jaar (*R/P-ratio*). Voor steenkool is de horizon 110-200 en voor uranium-235 ± 60 jaar (bij de huidige stand van techniek van uranium winning en als we de zgn. kweekreacties buiten beschouwing laten).

Klimaatverandering stelt een grens aan de hoeveelheid broeikasgassen die wij kunnen uitstoten. Internationaal is geaccepteerd dat de CO₂-concentratie beneden de 450 [ppm] moet blijven om de zogenaamde 2-graden grens niet te overschrijden.

Deze vier factoren maken dat wereldwijd de urgentie om over te gaan op ander, duurzame bronnen, toeneemt. De daadwerkelijke benutting van duurzame bronnen komt eveneens in een stroomversnel-

ling: in oktober 2010 rapporteerd het Internationaal Energie Agentschap (IEA) dat in 2009 wereldwijd méér duurzaam vermogen (zon, wind, water) is gerealiseerd dan op fossiele energiedragers gebaseerd vermogen.

7.2 Begrippen

Alle energievoorraden op aarde zijn uiteindelijk afkomstig van de zon, zwaartekracht (zon en maan) of van de (afkoeling van) de aardkern.

Fossiele energiedragers (turf, bruinkool, steenkool, aardgas, aardolie) zijn in een proces van duizenden tot miljoenen jaren gevormd. Het zijn de-facto voorraden *via* biomassa vastgelegde zonneenergie. Dit zijn *voorraadbronnen*. Door het gebruik van deze voorraden, onttrekking uit de lithosfeer door olie- en gasproductie raken deze onvermijdelijk op (immers, de aarde is voor materie een gesloten systeem). De aanvulling via de *snelle koolstofcyclus* gaat langzaam.

Sinds de eerste en tweede oliecrisis (1973, 1979) en de United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) in Rio de Janeiro in 1992 wordt daarom ingezet op een transitie van onze energievoorziening naar gebruik van *stromingsbronnen*. Dit zijn zonneenergie, windenergie en waterkracht. Ze worden *stromingsbronnen* genoemd omdat ze energie - liefst in de vorm van arbeid of elektriciteit - onttrekken aan een min-of-meer voortdurend stromend medium.

Biomassa wordt veelal geclassificeerd als een *hernieuwbare* energiedrager (Engels: *renewables*). Ze heeft zowel kenmerken van een stromingsbron als van een voorraadbron. Immers, bosopstanden, bijvoorbeeld in Scandinavië worden „duurzaam” geëxploiteerd door een kap- en herplantcyclus te hanteren die een periode van ± 80 -100 jaar bestrijkt. In die periode groeit de biomassa voorraad door het invangen van zonnestraling en het omzetten en vastleggen van CO₂ uit de lucht tot organisch materiaal. Andere biomassa, bijvoorbeeld olifantsgras, *Miscanthus*, kent een veel kortere cyclus - het groeit zo hard dat bij geschikt klimaat meerdere oogsten per jaar mogelijk zijn. Daarmee krijgt het meer het karakter van een stromingsbron.

Fossiele bronnen, zon, wind, water en biomassa zijn direct of indirect terug te leiden tot de zon (Spiro and Stigliani, 2003). Getijde-energie is te herleiden tot de werking van de zwaartekracht, de interactie van zon, maan en (zeewater op) aarde. Geo-thermie is te herleiden tot de warmte afgegeven door de aardkern. Beide zijn onder voorwaarden te zien als duurzame energie.

Duurzame energie is een begrip die bovenstaande energiedragers samenvat, en zou met een parafrasering van de Brundtland definitie van duurzaamheid (Brundtland, 1987) gedefinieerd kunnen worden als „energiedragers waarvan het gebruik of onttrekking niet ten koste gaat van de mogelijkheid van toekomstige generaties in hun energiebehoeften te voorzien”.

Duurzame energie staat in Nederland al lang prominent op de energiebeleidsagenda. In de Derde Energienota (1995) zijn voor het eerst concrete doelstellingen opgenomen: in 2010 zou het aandeel duurzaam in de Nederlandse energievoorziening 3% moeten bedragen, in 2020 10%. In 2001 - met het Vierde Nationaal Milieubeleidsplan - is ingezet op energietransitie - van fossiel naar duurzaam.

Nucleaire energie (kernsplijting, kernreactoren) wordt enerzijds geafficheerd als schoon (CO₂-vrij), veilig en duurzaam bij gebruik van derde of vierde generatie reactoren. Anderzijds is kernenergie controversieel door de risico's op ongelukken, het vrijkomen van radioactieve straling, de mogelijke productie en gebruik van splijtstof voor atoombommen.

Elke kernreactor produceert onvermijdelijk een geconcentreerde hoeveelheid hoog-radioactief afval - *spent-fuel* - dat honderden zonet duizenden jaren veilig moet worden opgeslagen.

Mede omdat de *R/P*-ratio van uranium-235 zo'n 60 jaar bedraagt en duurzame energietechnologie nog niet voldoende is ontwikkeld, wordt kernenergie tegenwoordig gezien als een „overgangs” optie: van fossiel, naar deels nucleair, naar duurzaam.

7.3 Kansen en barrières

De zon levert voldoende energie om in al onze energiebehoeften te voorzien; ook het aanbod van wind is *grosso modo* ruim voldoende om onze elektriciteitsvoorziening op te laten draaien. De hoeveelheid zonne-energie gebruikt voor de elektriciteitsvoorziening is echter nog verwaarloosbaar. Waterkracht is de belangrijkste „duurzame” bron. Wereldwijd is bijna 700.000 [MWe] aan waterkrachtcentrales geïnstalleerd, terwijl het potentieel 2.800.000 [MWe] is. Windenergie is een goede tweede.

<i>Technologie/Systeem</i>	<i>Investering [€/MWe]</i>	<i>Brandstof type</i>	<i>Brandstof [€/MWh]</i>	<i>Overige kosten [€/MWh]</i>
Poederkoolcentrale	900-1100	Steenkool	4-8	7-10
Aardgascentrale	400-600	Aardgas	10-15	2-4
Kerncentrale	4000-6000	Uranium-235	< 1	2-6
Windpark (land)	1400-1500	-	-	2-4
Windpark (zee)	2500-4000	-	-	4-6
Concentrated Solar Power	3000-8000	-	-	1-5
Zon-PV	> 2 miljoen	-	-	< 1

Tabel 7.1: Typische kosten van verschillende systemen voor elektriciteitsopwekking

Een belangrijke barrière voor de introductie van meer duurzame energie in de elektriciteitsvoorziening is het bestaan van een uitgebreide elektriciteitsvoorziening op basis van aardgas en steenkool. Doordat we inmiddels ruim 100 jaar ontwikkeling van thermische centrales achter de rug hebben zijn de nieuwste centrales niet alléén efficiënt, maar ook kosteneffectief. Omdat de ontwikkeling van duurzame energietechnologieën een relatief korte historie kent, en deze technologieën op minder grote schaal worden toegepast, kennen ze vooralsnog een kostennadeel.

Tabel 7.1 geeft een overzicht van typische kosten voor elektriciteits-opwekkingssystemen (Chappin and Dijkema, 2009). De duurzame opties vragen zonder uitzondering momenteel nog een relatief hoge investering per [MWe] stroomproductiecapaciteit. Deze hogere investering zal gedurende de nuttige levensduur van de installaties (ruim) moeten worden terugverdiend. Dat is vooral afhankelijk van de fossiele brandstofprijzen, en tegenwoordig ook van de prijs die betaald moet worden voor de uitstoot van CO₂ (die lag de afgelopen jaren tussen de 15-25 €/per ton). De vele studies die gedaan zijn en worden naar duurzame energie geven aan dat duurzaam opgewekte stroom concurrerend is als de prijs van fossiele stroom (groothandelsmarkt) stijgt boven de 20-25 €/per [MWh]. De voortdurende ontwikkeling van duurzame energietechnologie is erop gericht dit *break-even point* naar beneden te brengen en duurzame energieopties concurrerender te maken.

In 2005 was in Nederland 2.4 % van het totale binnenlandse energiegebruik afkomstig van duurzame bronnen. In 2004 was dat nog 1.8 %. Deze toename is vooral te danken aan het meestoken van biomassa in kolencentrales: van de 2.4% is 1.8% afkomstig van biomassa. Windmolens waren in 2005 goed voor 0.5%, waterkracht voor 0.02% en zonne-energie voor 0.03%. Actuele gegevens voor Nederland zijn te vinden op <http://www.cbs.nl>.

7.4 Windenergie

7.4.1 Inleiding

Nederland is een gunstig land voor windenergie. De wind waait een groot deel van de tijd met een voor moderne windmolens geschikte snelheid - 5-7 [m/s]. In de Nederlandse polders in het Westen van Nederland zijn er veel plaatsen waar de wind vrij spel heeft door het ontbreken van obstakels. Er zijn veel plaatsen waar een goede windvang kan worden gerealiseerd.

Eind 2008 stond in Nederland 2216 megawatt ([MWe]) windvermogen opgesteld, ongeveer 470[MWe] meer dan in 2007. Nog nooit kwam er zoveel nieuw vermogen uit windmolens bij.

Er zijn twee grote windparken op zee gebouwd - Egmond aan Zee (118[MWe], 2006) door Nuon en Shell - en het Prinses Amalia Windpark uit de kust bij IJmuiden (102[MWe]) door Eneco, dat in 2008 is opgeleverd (figuur 7.2. In 2009 is vergunning verleend aan het Tromp Binnen Windpark (300[MW]) van RWE, 75[km] buiten de kust, en een windmolenpark in het IJsselmeer bij Urk (429[MW]). Ter verduidelijking, het park in Urk van ongeveer 430[MW] wordt gevormd door 80 tot 100 windmolens. Voor 16 andere parken is een aanvraag ingediend.

7.4.2 Techniek

Met een windmolen wordt een deel van de kinetische energie van wind daaraan onttrokken. Wind is niets anders dan lucht die met een bepaalde snelheid t.o.v. het land stroomt ten gevolge van druk-



Figuur 7.1: Moderne Windturbine, Maasvlakte (foto (c) Gerard Dijkema, 2005)

verschillen in de atmosfeer. Met de formule voor kinetische energie en een aantal geschikte aannames kunnen we de maximaal aan wind te onttrekken energie berekenen.

Stel dat de luchtstroom door een windturbine unidirectioneel is - de wind stroomt loodrecht op het oppervlak van de rotor, als bevond ze zich in een grote buis met een diameter gelijk aan de diameter van de rotorbladen. Aan de achterkant van de rotor verwijdt deze buis zich dan plotseling, tot een oneindige diameter. Daarmee wordt de lucht uit de turbine afgevoerd met een oneindig kleine snelheid van 0 [m/s]. Uit de energiebalans volgt dan onvermijdelijk dat alle kinetische energie van de luchtstroom is opgenomen. Stel daarnaast dat de dichtheid ρ van lucht constant is. Wat is het vermogen P dat zo'n ideale windmolen levert uit wind die waait met een snelheid v ?

- oppervlak rotor is S [m²]
- dichtheid van de lucht is ρ [kg/m³]
- massastroom lucht is ϕ_m [kg/s]
- snelheid van de lucht is v [m/s]
- snelheid lucht die de windmolen verlaat is 0 [m/s]
- vermogen dat de windmolen levert is P [J/s]

Dan geldt

$$\begin{aligned}
 \phi_m &= S \cdot \rho \cdot v \\
 E_{kin} &= \frac{1}{2} \phi_m \cdot v^2 \\
 P_{max} &= \frac{1}{2} \cdot S \cdot \rho \cdot v \cdot v^2 \\
 &= \\
 P_{max} &= \frac{1}{2} S \cdot \rho \cdot v^3 \\
 &= \text{De Wet van Betz}
 \end{aligned}$$

Het is praktisch natuurlijk niet mogelijk dat de uittreesnelheid van wind uit een windturbine 0 [m/s] is. De luchtstroom zal altijd een eindige snelheid moeten hebben, en daarmee kinetische energie.

Als de intreesnelheid van lucht gelijk is aan v_1 en de uittreesnelheid v_2 , dan geldt dat de door een



Figuur 7.2: Moderne Windturbines, Windpark Egmond aan Zee

windmolen opgenomen energie gelijk is aan

$$\begin{aligned} P &= E_{kin,in} - E_{kin,uit} \\ &= \frac{1}{2} \phi_m \cdot (v_1^2 - v_2^2) \end{aligned}$$

Bij benadering geldt dat de gemiddelde massastroom ϕ_m gelijk is aan:

$$\phi_m = S \cdot \rho \cdot (v_1 + v_2)/2$$

Invullen in elkaar levert

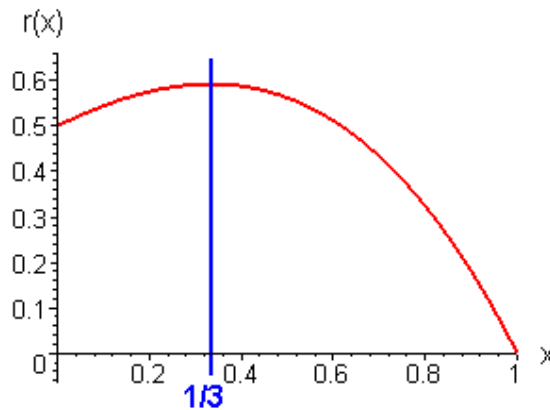
$$\begin{aligned} \phi_m &= S \cdot \rho \cdot (v_1 + v_2)/2 \\ P &= \frac{1}{4} S \cdot \rho \cdot (v_1 + v_2)/2 \cdot (v_1^2 - v_2^2) \end{aligned}$$

Dit kunnen we uitwerken tot een uitdrukking met v_1/v_2 :

$$P = \frac{1}{4} S \cdot \rho \cdot (v_1)^3 \cdot \left(1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 + \frac{v_2}{v_1} - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^3\right)$$

Door deze vergelijking te differentiëren naar $\frac{v_2}{v_1}$ en nul stellen kan een eerste benadering van het maximale theoretische vermogen van een windturbine worden afgeleid. Het maximum wordt gevonden bij $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{3}$. Invullen in de vergelijking voor P levert dan dat deze $P_{\max, \text{nieuw}}$ gelijk is aan 59% van P_{\max} als we de uitreesnelheid op 0 [m/s] stellen. In figuur 7.3 is dit grafisch weergegeven.

Het praktisch verkregen vermogen van een windmolen bedraagt zo'n 70 á 80% van dit vermogen. Dat komt doordat de rotor van de windmolen niet „ideaal” werkt, en er verliezen optreden in de overbrenging van rotor naar generator. Om de molen bij verschillende windsnelheden (en dus rotatiefrequentie) te kunnen laten werken en stroom leveren, is meestal een geregelde tandwielkast (een soort versnellingsbak) ingebouwd, zodat de generator stroom met een min-of-meer vaste frequentie aflevert. Vermogenselektronica moet in veel gevallen de frequentie karakteristiek van deze „vuile” stroom nog verder verbeteren.



Figuur 7.3: Wet van Betz

Er is een duidelijke trend te herkennen in hogere molens, omdat de wind het hardst waait op ongeveer 90 meter hoogte. Daarnaast worden de windmolens ook groter; op land tussen 1 en 1.5 [MW] en op zee 3 [MW] met een verwachte stijging tot 6 [MW].

Niet iedereen is positief over windmolens. Op land wordt hinder ondervonden door omwonenden in de vorm van geluidsoverlast, last van schaduw en 'horizonvervuiling'. Deze effecten samen hebben er toe geleid dat het vaak lang duurt voordat een windmolen of windmolenpark kan worden geplaatst - er is een sterk *Not-In-My-Back-Yard-effect*, kortweg -NIMBY-effect).

Windmolens verstoren radarsignalen en grijpen in op het ecosysteem. Met name vogels zijn vaak slachtoffer van windmolens, die daarom ook wel gehaktmolens zijn genoemd.

Bij offshore exploitatie (parken in zee) is er een risico voor de scheepvaart, met name door de kans op aanvaringen.

7.5 Waterkracht

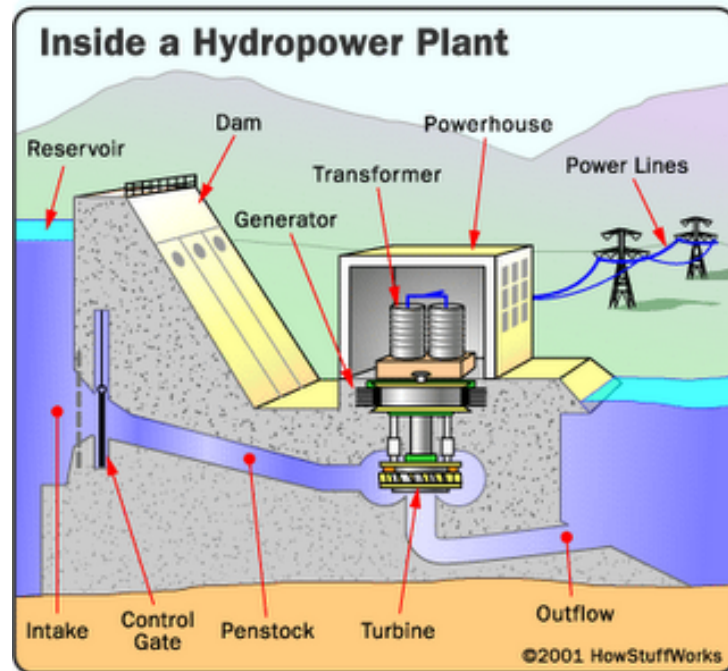
Waterkracht is energie die wordt onttrokken aan water dat van een hoog naar lager niveau stroomt. Met een waterkrachtcentrale wordt de-facto energie onttrokken aan de *hydrologische kringloop* (§9.2. Waterkrachtcentrales vinden we in gebieden waar rivieren en beken over een relatief kleine afstand een aanmerkelijk hoogteverschil overbruggen en op plaatsen waar zeer veel water stroomt zodat met een relatief klein verval toch veel stroom kan worden opgewekt.

Zoals hierboven al aangegeven wordt wereldwijd wordt het potentieel van waterkracht geschat op 2.8[TW]; het momenteel opgestelde vermogen is ± 675 [GW]. De grootste waterkrachtcentrales bevinden zich in Brazilië (Itaipu dam, 14.000 [MW] turbinevermogen¹) respectievelijk China (Drie Kloven dam, 18.200 [MW] turbinevermogen²). Begin 2011 heeft Brazilië aangekondigd een nieuwe, grote dam te gaan bouwen in het Amazonegebied.

Figuur 7.4 illustreert hoe een waterkrachtcentrale werkt. Op hoogte wordt een reservoir (stuwmeer) gecreëerd door het bouwen van een dam (de stuwdam). Onderaan de stuwdam wordt een uitstroom voor het water gerealiseerd. Waar het water voorheen vanzelf en vrij van boven naar beneden stroomde, wordt het nu via een turbine wordt geleid. Hier wordt de potentiële energie van het water omgezet in arbeid. De turbine is aangesloten op een generator, die de arbeid weer transformeert tot elektriciteit dat tegenwoordig meestal aan het net geleverd wordt.

¹Zie http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Itaipu_Powerplant

²Zie http://enipedia.tudelft.nl/wiki/Three_Gorges_Powerplant



Figuur 7.4: Waterkracht centrale

Tot aan de industriële revolutie werden watermolens - in feite eenvoudige waterkrachtcentrales - veel gebruikt door lokale bedrijven. Overal in Europa waren dit bijvoorbeeld houtzagerijen; in Engeland ook veel spinnerijen waar de wol van schapen werd verwerkt. Met de opmars van de stoommachine werden veel van deze bedrijfjes weggeconcurrereerd omdat veel grotere, fabrieksmatige spinnerijen mogelijk werden.

We kunnen de capaciteit van een waterkrachtcentrale uitrekenen met behulp van de Wet van Bernoulli, die gebaseerd is op de Wet van Behoud van Energie. Voor een stromend medium (gas, vloeistof) waarin géén reactie plaatsvindt geldt dat de totale mechanische energie langs een „stroomlijn” constant moet zijn. Als we vervolgens uitgaan van een medium (bijvoorbeeld water) waarvan de dichtheid ρ min-of-meer constant is (dat geldt in het algemeen voor niet-samendrukbare media), dan geldt:

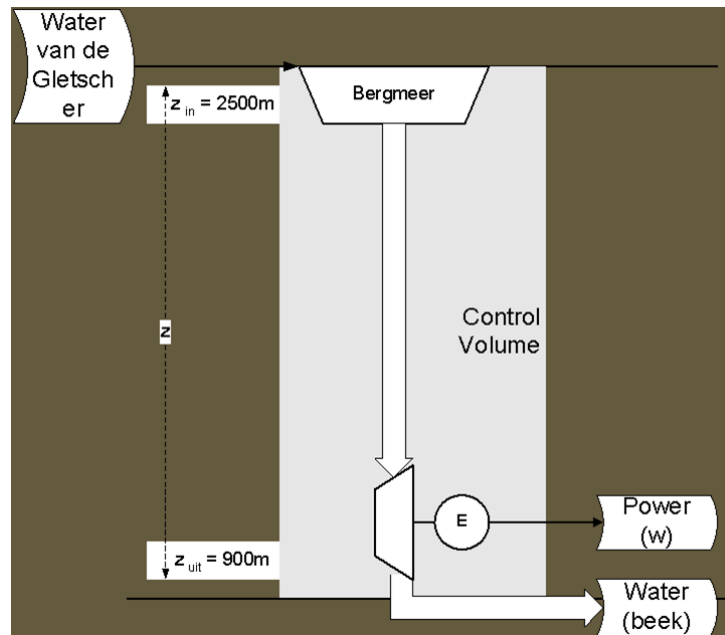
$$\begin{aligned} \text{Mechanische energie} &= \text{constant} \\ E_{kin.} + E_{pot.} + P &= \text{constant} \\ \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2 + \rho \cdot g \cdot h + P &= \text{constant} \end{aligned}$$

Dit is de Wet van Bernoulli.
Waar:

- $E_{kin.}$ is kinetische energie
- $E_{pot.}$ is de potentiële energie
- ρ is de dichtheid [kg/m^3]
- P is de druk (van de atmosfeer op hoogte h) massastroom lucht is ϕ_m [kg/s]
- g is de zwaartekracht [m^2/s]
- h is de hoogte [m]
- vermogen dat de windmolen levert is P [J/s]

We kunnen met de Wet van Bernoulli een energiesysteemanalyse maken van een willekeurige waterkrachtcentrale, zoals schematisch is weergegeven in figuur 7.5

Voor de analyse is het belangrijk een geschikte systeemgrens te kiezen. In dit geval kiezen we de systeemgrens zó dat de gehele centrale in het *control volume* zit. Omdat de Wet van Bernoulli geldt



Figuur 7.5: Schema Waterkrachtcentrale voor energiesysteemanalyse

voor het stromende water, kiezen we de systeemgrens voor het instromende water zo dat ze gelijkligt aan het oppervlak van het stuwmeer. Daar kunnen we aannemen dat de stroomsnelheid van het water bijna gelijk aan nul is: $v_{in} = 0$ [m/s]; ook het niveau en daarmee de hoogte z_{in} is constant. Als de waterstroom ϕ_m door de centrale klein is ten op zichte van het volume van het stuwmeer, dan is de verandering in hoogte verwaarloosbaar. Voor het uitstromende water leggen we de systeemgrens direct achter de uitstroomopening van de turbine. Daar geldt dat het water een uitstroomsnelheid heeft gelijk aan v_{uit} , de hoogte ter plaatse is z_{uit} . Dus geldt: het hoogteverschil in het systeem $h = z_{in} - z_{uit}$. Het drukverschil kunnen we verwaarlozen.

Stellen we nu een energiebalans op over de waterkrachtcentrale, dan zien we dat moet gelden voor de arbeid w :

$$\begin{aligned}
 E_{kin.} + E_{pot.} + P &= \text{constant} \\
 (E_{kin.} + E_{pot.} + P)_{in} &= (E_{kin.} + E_{pot.} + P)_{uit} + w \\
 E_{pot.in} - E_{pot.uit} - E_{kin.uit} &= w \\
 \phi_m \cdot g \cdot h - \frac{1}{2} \cdot \phi_m \cdot v_{uit}^2 &= w
 \end{aligned}$$

Als het hoogteverschil in het systeem $h = z_{in} - z_{uit}$ groot is kan de kinetische energie van het uitstromende water verwaarloosd worden.

Aan bovenstaande formule zien we dat we voor een waterkrachtcentrale óf veel hoogteverschil nodig hebben, óf een grote waterstroom bij klein verval. Typische voorbeelden van het eerste type systemen zijn te vinden in de Alpen, de Pyreneeën en andere hooggebergten. Met een kleine hoeveelheid water van bergbeken wordt door de grote hoogteverschillen een fors vermogen opgewekt. Dit zijn de zogenaamde „run-of-river” systemen - ze leveren stroom als er water door de rivier of beek stroomt, er is geen noemenswaardig reservoir op hoogte.

De bekendste waterkrachtcentrales zijn stuwdammen (engels: „conventional hydroelectric dams”), zoals bijvoorbeeld de Itaipu en Drie Kloven dam. Deze illustreren dat je ook met een beperkt hoogteverschil (100-150 [m]) een erg groot vermogen kunt opwekken, als de volume- en daarmee de massastroom water maar groot genoeg is. Overigens, voor het vermogen van dit soort centrales maakt het niet uit of zoals in figuur 7.4 de instroom opening vlak boven de turbines ligt: het stuwmeer vormt als het ware een virtuele pijp. Het beginpunt van het systeem, de hoogte z_{in} wordt nog steeds gevormd door het oppervlak van het stuwmeer. Je kunt dit ook begrijpen door de systeemgrens wel bij de instroomopening van de turbine te leggen. Dan is aan de instroom kant de druk P gelijk aan de atmosferische druk

plus de druk veroorzaakt door de waterkolom boven de instroomopening - tot aan het oppervlak van het meer.

Een derde type waterkrachtcentrale is die die ook gebruikt wordt om elektriciteit op te slaan. Dit zijn de zgn. „pumped-storage” systemen, waar er zowel een waterreservoir op hoogte is, als onderaan de dam. De turbines in de installatie zijn omkeerbaar, zodat als er stroom in het net over is, de turbines als een pomp werken en water van laag naar hoog pompen. Op het moment dat de centrale weer stroom moet leveren, worden de turbines weer omgedraaid. Omdat zowel de turbine als pompwerking met hoog rendement (> 95%) kunnen plaatsvinden is dit een heel aantrekkelijke manier om zonder veel verlies elektriciteit op te slaan. In Noorwegen, Italië en het Verenigd Koninkrijk zijn een aantal van dit soort installaties gerealiseerd.

Een waterkrachtcentrale produceert geen CO₂, en vraagt geen brandstof, alleen onderhoud. Echter, projecten voor het realiseren van waterkrachtcentrales zijn vaak controversieel omdat landschap, woongemeenschappen en het milieu zwaar worden zwaar aangetast c.q. veranderd door de komst van een waterkrachtcentrale. Samengevat zijn slechts enkele aspecten:

- woongebieden, landbouwgebieden, bos komen onder water te staan
- er ontstaat een groot wateroppervlak; dat geeft extra verdamping en een verstoorde waterhuishouding. Zelfs de drinkwatervoorziening en watervoorziening voor de landbouw (irrigatie) kan daardoor plaatselijk in gevaar komen
- effecten op flora en fauna door
 - verstoring en verandering van de zuurstofhuishouding / beluchting van rivieren
 - dat migratie van bepaalde vissoorten (o.a. zalm) wordt belemmerd of onmogelijk wordt
- potentieel groot probleem: afzetting van slib
 - upstream: capaciteit stuwmeer, werking stuwdam
 - downsteam: slib niet meer t.b.v. landbouwgronden

Wereldwijd zijn er een aantal stuwdammen aangelegd in rivieren die veel slib meevoeren, materiaal dat van het omringende land is geërodeerd en door deze rivieren wordt meegevoerd. Hoewel een deel ongehinderd de stuwdam en turbines kan passeren, zal door het vertragen van de stroomsnelheid in het stuwmeer een deel van het slib naar de bodem zakken en zich ophopen achter de dam. In de loop van jaren kan zo een heel stuwmeer „dichtslibben”, en de werking en stroomproductie van de waterkrachtcentrale drastisch afnemen.

Waterkrachtcentrales kunnen nog een andere rol spelen in de duurzame energievoorziening: als tijdelijke opslag voor elektriciteit.

Eén belangrijk kenmerk van elektriciteit is dat het gemakkelijk is op te slaan, en zeker niet als elektriciteit. Met batterijen of andere chemische omzettingen is het nog niet mogelijk is om grote hoeveelheden elektriciteit tegen acceptabele kosten op te slaan. Enerzijds zijn de kosten hoog, de energiedichtheid laag en de cyclusefficiëntie beperkt.

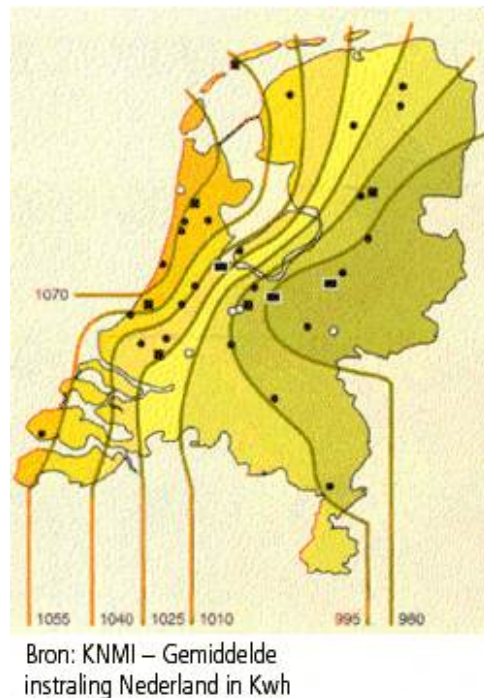
Met name windenergie is vaak beschikbaar op de verkeerde plek, op het verkeerde moment. Aan het net gekoppelde waterkracht kan hier een (deel-)oplossing in bieden. Waterkrachtcentrales zijn namelijk tegen relatief beperkte meerkosten om te bouwen zodat zij ook water omhoog kunnen pompen. Als er een overschot is aan elektriciteit (bijvoorbeeld uit windparken) dan kan water worden opgepompt dat bij toenemende elektriciteitsvraag weer de turbines kan aandrijven voor stroomproductie. Omdat zowel pompen als turbines een hoge efficiëntie kennen, is het efficiëntieverlies over de cyclus beperkt. In Wales is een waterkrachtcentrale gebouwd die volgens dit principe werkt. Daarnaast is er een waterkrachtcentrale in Italië die ook water kan oppompen.

Er wordt al enige jaren gewerkt aan de verzwaring van het Europese hoogspanningsnet. Onder andere zijn windparken in de Oostzee en waterkrachtcentrales in Scandinavië verbonden met Europa. Daarmee kunnen de Scandinavische waterkrachtcentrales worden gebruikt om tijdelijke tekorten aan wind op te vangen - als de wind waait leveren de centrales tijdelijk minder stroom, valt de wind weg, dan kunnen ze juist extra stroom produceren. Let op – de meeste flexibiliteit wordt geleverd door conventionele stuwdammen; maar een klein deel is pumped-storage.

7.6 Zonne-energie

Naar de verwachting van astrofysici zal onze zon nog wel 5 miljard jaar schijnen voordat ze zal opzwellen tot een witte reus, om daarna af te sterven tot een zwakke rode dwergster. Voorlopig kunnen we daarom er vanuitgaan dat er zonneïnstraling zal zijn, en dat we die kunnen benutten.

De zon straalt 600 tot 800 keer meer energie op aarde dan het totale energie gebruik is. Omgerekend staat de gemiddelde hoeveelheid zonneïnstraling per vierkante meter gelijk aan 190 kilogram steenkool per jaar.



Figuur 7.6: Gemiddelde Zonneïnstraling in Nederland (bron: KNMI)

Karakteristiek van zonnestraling van belang voor energiesysteemanalyses:

- de intensiteit van zonlicht en totale instraling neemt toe als je van de polen naar de evenaar gaat.
- de intensiteit kent een vast patroon met de seizoenen
- zonlicht is slechts een deel van een etmaal beschikbaar is.
- de netto hoeveelheid straling die het aardoppervlak bereikt is afhankelijk van de toestand van de atmosfeer en bewolking.

Deze karakteristieken leiden deels tot *voorspelbare verandering* van het aanbod aan zonnestraling op elke plaats op aarde. In Nederland is de jaarlijkse instraling bijvoorbeeld ± 1000 [kWh/jaar] (zie figuur 7.6. Aan de kust is de instraling het hoogst. In het binnenland is het gemiddeld meer bewolkt.

Belangrijk is dat deze karakteristieken op veel plaatsen leiden tot een grillig aanbod - het weer is op gematigde breedtes immers veranderlijk. Om hier mee om te gaan zijn er verschillende technieken en systemen ontwikkeld om toch effectief gebruik te maken van zonneenergie. Grosso modo valt dit uiteen in:

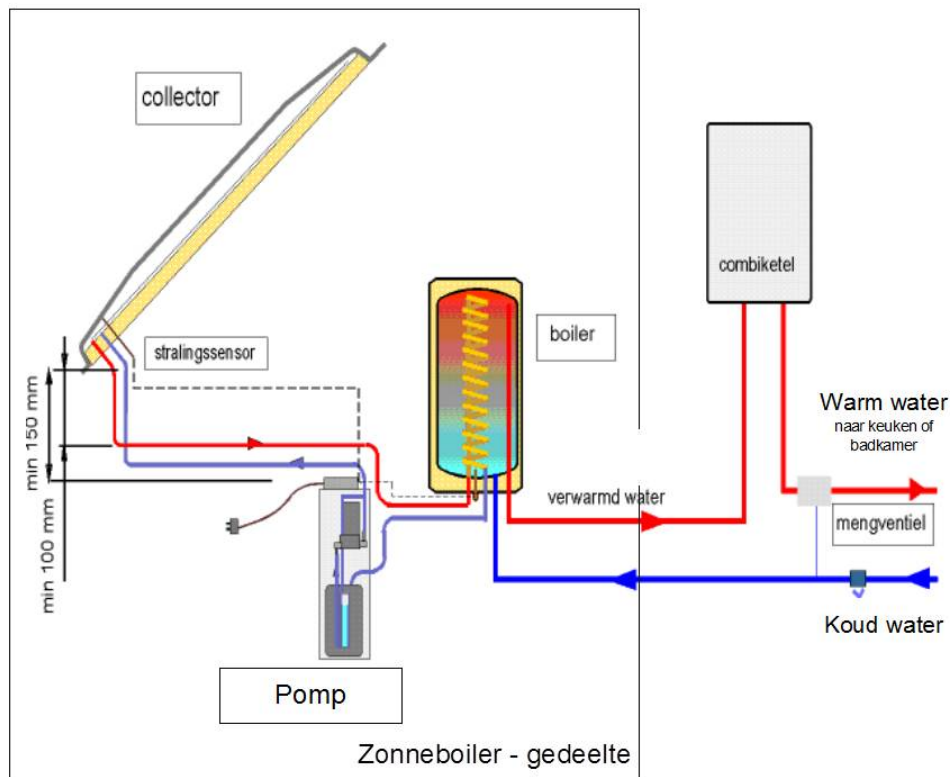
- opslag als elektriciteit in accu of batterij
- opslag als warmte in opslagvat warm-water of warmte/koude opslag systeem in de ondergrond
- aansluiting op een elektriciteits- en/of warmtenet

De momenteel aanwezige technieken voor die gebruik maken van zonne-energie zijn:

- Zonneboilers
- Photovoltaïsche (PV) zonnecellen
- Zonnecentrales ("Concentrated Solar Power")

7.6.1 Zonneboiler

Een zonneboiler is een apparaat voor de productie van warm water met behulp van de zon. In figuur 7.7 is het principe van de in Nederland en Noord-West Europa gebruikelijke zonneboilersystemen gegeven.



Figuur 7.7: Schema Zonneboiler

Het belangrijkste onderdeel van de zonneboiler is de collector die de straling van de zon opvangt en omzet in warmte. De collector is gemaakt van zwart, geleidend materiaal. Hij is zo geconstrueerd dat de collector een hoge absorptiefactor voor zonnestraling heeft en een laag verlies van warmte naar de buitenlucht. Achter de collector is een metalen plaat bevestigd die in contact staat met leidingen waardoor het medium loopt. De opgevangen warmte wordt via dit medium vervoerd naar de warmtewisselaar in de voorraadtank. Via de warmtewisselaar wordt het water in de voorraadtank opgewarmd. Als er vraag is naar warmwater, kan dit worden naverwarmd met behulp van een CV-ketel, geiser of warmtepomp.

In Noord-West Europa zijn zogenaamde *indirecte* systemen voorgeschreven om mogelijke gezondheidsproblemen te voorkomen. Immers, warm water wordt in hoofdzaak gebruikt voor douche en bad. Omdat door het jaar heen de temperatuur van het water niet altijd boven de 60°C zal komen, is er gevaar voor besmetting met de *legionella*-bacterie. Deze kan zich ontwikkelen in stilstaand water en voelt zich thuis bij temperaturen tussen de 25°C en 50°C. Een besmetting gaat via waterdamp of druppeltjes, en kan leiden tot longontsteking, afsterven van ledematen en de dood. Daarom is het tegenwoordig een vereiste voor warmwatersystemen in woningen, hotels en bedrijfsgebouwen dat warm water „uit de kraan” minstens verwarmd is tot 60°C - bij die temperatuur overleeft de eventueel aanwezige legionella-bacterie niet. Daarom zal een warmwatertappunt bijna altijd een mengkraan zijn.

Zonneboilers worden meestal op het dak geplaatst, zo dat de hoek met het aardoppervlak ongeveer 45 graden is. Op die manier wordt zoveel mogelijk direct zonlicht opgevangen. Het medium is meestal water, eventueel aangevuld met antivries. Het schema in figuur 7.7 geeft aan dat het medium door de collector circuleert via een pomp. Het is mogelijk het systeem zo te ontwerpen dat er geen pomp nodig is, door gebruik te maken van het zgn. siphon-effect. Ook kan het collector systeem zo worden geconstrueerd dat de collector vanzelf leegloopt als er geen zonnestraling is. Dan kan als medium gewoon water worden gebruikt.

In Nederland is een „standaard” systeem ontwikkeld met een collector oppervlak van 2.37 [m²]. Zo'n systeem heeft een jaaropbrengst van 3.5 [GJ]. Dat is veel minder dan (slechts ± 40% van) de totale jaarlijkse zonneinstraling op de collector. Het verschil wordt veroorzaakt door

- de seizoenen: 's winters wordt te weinig zonneinstraling opgevangen, zomers te veel voor de warmwaterbehoefte van een standaardhuishouden
- het gebruikspatroon: de meeste gezinnen gebruiken 's ochtends en 's avonds warm water, maar niet overdag als de zon schijnt. Er treden dus verliezen op omdat het warme water moet worden opgeslagen, of ('s winters) er is 's ochtends tekort. Als een gezin 's avonds weinig water gebruikt, blijft een deel van het overdag opgewarmde water onbenut
- de efficiëntie van het systeem. De collector heeft een rendement van 70-80%; de warmtewisselaar in het opslagvat een rendement van 80-90% (het oppervlak is immers niet oneindig groot). Daarmee wordt het totaal rendement van zon naar warmwater al begrensd tot ongeveer 60 á 70%

7.6.2 Photovoltaïsche zonnecellen

Photovoltaïsche zonnecellen - PV-zonnecellen zetten zonlicht rechtstreeks om in elektriciteit. De materialen in zonnecellen zijn halfgeleiders - hun elektrische eigenschappen liggen tussen die van geleiders (zoals de meeste metalen) en isolators (zoals de meeste plastics).



Figuur 7.8: Photovoltaïsche Zonnecellen



Figuur 7.9: Centrale met photovoltaïsche Zonnecellen

Elektrische stroom is de verplaatsing van elektronen in een materiaal. Als een materiaal dit toestaat, noemen we het geleidend; worden elektronen juist niet of heel slecht doorgegeven, dan noemen we het materiaal een isolator. Geleiding werkt op hoofdlijnen als volgt. In vaste materialen bevinden elektronen zich altijd op een bepaald energieniveau. Omgekeerd bevat elk materiaal energieniveaus waar elektronen zich *kunnen* bevinden. Het hoogste energieniveau in een materiaal dat bezet is noemen we de *valentieband*. Het niveau daar weer boven is leeg, en noemen we de *geleidingsband*. Immers, omdat dit energieniveau leeg is, kunnen elektronen zich eenmaal op dit energieniveau gekomen, vrijelijk door

het materiaal bewegen. Andersom, als een elektron aan de valentieband wordt onttrokken, dan kan het ontstane positieve gat vrijelijk door het materiaal bewegen.

De afstand in energieniveaus tussen de bovenkant van de valentieband en de onderkant van de geleidingsband is de bandafstand (engels: *band gap*). Voor isolatoren is deze zeer groot, voor metalen gelijk aan 0. Halfgeleiders hebben een beperkte bandafstand. Het energieverval komt min of meer overeen met de energieinhoud van fotonen in zichtbaar licht.

$$\begin{aligned} E_{\text{foton}} &= h \cdot \nu \\ &= h \cdot \frac{c}{\lambda} \end{aligned}$$

Waarin:

- h : de constante van Planck
- ν : de frequentie van het licht [1/s]
- λ : de golflengte van het licht [m]

Dat betekent dat als licht op een geschikte halfgeleidermateriaal valt, er elektronen verhuizen van de valentieband naar de geleidingsband, en er in principe een stroom kan lopen. Echter, alléén een halfgeleider is niet voldoende, want de elektronen zullen gemiddeld na korte tijd weer terugvallen van de geleidingsband naar de valentieband, onder afgifte van warmte. Er gaat pas een bruikbare elektrische stroom lopen als de zonnecel een elektrisch potentiaalverschil creëert.

Dat kan door halfgeleider materiaal zoals Silicium (*Si*) te doperen zodat n- en p-type halfgeleiders ontstaan. Doting met Arseen, *As*, geeft een goed n-type halfgeleider - elektronen kunnen gemakkelijk naar de geleidingsband springen. Doting met Gallium (*Ga* daarentegen geeft een p-type halfgeleider, waarin zich juist „elektrogaten” in de valentieband bevinden, virtuele positieve ladingen die door het materiaal heen kunnen bewegen. Door nu een p- en n-type halfgeleider te combineren wordt een materiaal verkregen waar een asymmetrische ladingsverdeling zal ontstaan, en daarmee een elektrisch potentiaalverschil, op het moment dat er zonlicht op valt. Door beide te verbinden via een elektrische weerstand zal er een elektrische stroom gaan lopen die nuttig kan worden gebruikt.

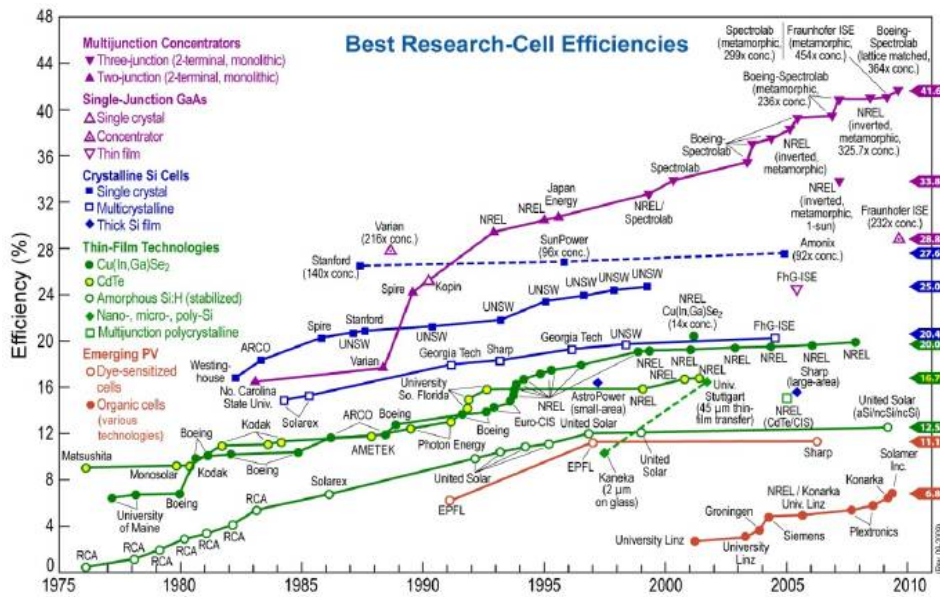
Het theoretisch maximale rendement van PV-zonnecellen is 50%. Dat komt onder meer omdat niet het gehele lichtspectrum kan worden benut, en er ook licht is dat teveel energie bevat (per foton meer dan de bandafstand). Het verschil komt vrij als warmte.

De op dit moment commercieel verkrijgbare panelen hebben een rendement van ongeveer 16%. Er wordt gewerkt aan verschillende nieuwe typen zonnecellen, ondermeer op polymeer folie. Ook zijn concepten ontwikkeld om zonlicht te concentreren op PV-cellen met behulp van Fresnel-lenzen. Zo kan het zonlicht van bijvoorbeeld een halve vierkante meter geconcentreerd worden op een cel van enkele vierkante centimeters.

Het grote voordeel van PV-zonnecellen is dat ze relatief eenvoudig zijn en veelzijdig; kleinere platen met cellen kunnen makkelijk vervoerd worden en op vele manieren toegepast worden. Dat is bijvoorbeeld een voordeel op plaatsen waar geen elektriciteitsnet aanwezig is. Dat is in veel landen ter wereld eerder regel dan uitzondering. In Nederland wordt zonne-energie gebruikt voor signalering langs wegen, meetnetten, door agrariërs voor schrikdraad, drinkwaterpompen etc.. In dit soort situaties is de hogere prijs van zonne-energie te rechtvaardigen - de kosten voor het aanleg van meer elektriciteitsleidingen worden immers uitgespaard. En soms is aanleg van elektriciteitskabels eenvoudigweg niet mogelijk of toegestaan.

Voor stroomlevering aan woningen of bedrijfspanden vraagt een Zon-PV installatie niet alleen aanschaf van (nog steeds dure) *solar panels*, maar ook om professionele plaatsing (veelal op schuine daken), omvormers en gecertificeerde aansluiting op de elektrische installatie in huis. Dat brengt enkele honderden tot duizenden euros extra kosten met zich mee. Dat betekent in totaal een hoge initiële investering, op dit moment (2011) ongeveer €9000 voor een systeem dat zo'n 2000 [kWh] stroom genereert per jaar. De terugverdientijd (bij een elektriciteitsprijs van 0.25 [€/kWh]) leidt bij deze aannames tot een terugverdientijd van 18 jaar (bij een rentepercentage van 0 %).

In Californië onstond na de blackouts van het elektriciteitsnet in 2001 een run op zon-PV ((Spiro and Stigliani, 2003)). Zon-PV wordt door velen gezien als een manier om min-of-meer onafhankelijk van het elektriciteitsnet stroom op te wekken en beschikbaar te hebben. In Nederland is het elektriciteitsnet



Figuur 7.10: Ontwikkeling van fotovoltaïsche zonnecellen (bron NREL, 2009)

echter zeer betrouwbaar en dicht. Daarmee vervalt dit voordeel, terwijl de kosten nog steeds hoog zijn. De afgelopen jaren is de prijs van solar panels wel steeds gedaald, soms met sprongen, terwijl de laatste jaren de elektriciteitsprijs fors is gestegen (m.u.v. de crisisjaren 2008 en 2009). In Europa wordt met het afschakelen van een aantal oudere Duitse kerncentrales ook een verhoging van de elektriciteitsprijs verwacht.

7.6.3 Zonnecentrales - Concentrated Solar Power

Zonnecentrales zijn vaak grootschalige installaties waarbij zonlicht met behulp van spiegels geconcentreerd wordt om water of een ander medium op te warmen. Dit zijn de *Concentrated Solar Power* centrales, kortweg CSP genoemd. De in een CSP geconcentreerde zonnewarmte wordt gebruikt in een klassieke Rankine-cyclus, waarin ze wordt omgezet in elektriciteit en restwarmte (die dient te worden weggekoeld).

Er zijn vier typen concentrators die gebruikt worden voor CSP:

- Parabolic Dish (figuur 7.11)
- Parabolic Trough (figuur 7.12)
- Solar Tower (figuur 7.13)
- Linear Fresnel Mirror (figuur 7.14)

De parabolische schotel is te vergelijken met een radio-telescoop of ruimte-telescoop. Een parabolische spiegel concentreert het licht naar een ontvangst module in het brandpunt van de spiegel. Daar loopt water of een ander medium doorheen dat de geconcentreerde zonnewarmte afvoert.

De parabolische trog is in een aantal installaties toegepast, relatief goedkoop en eenvoudig. De trog kan in een vaste opstelling worden neergezet. Ze bestaat uit een cilindervormige spiegel (die tientallen meters lang kan zijn), met in het brandpunt een leiding waar het water doorheen stroomt. Met een trogsysteem kan water/stoom van ongeveer 400-500 °C worden gemaakt.

Een zonnetoren is in feite een opschaling van de parabolische schotel. In een (rond) veld rond een toren, waarop zich de ontvanger bevindt, staan honderden tot duizende spiegels opgesteld, die het zonlicht naar de ontvanger op de toren kaatsen. Het medium - in tot nu toe gebouwde centrales vloeibaar Lithium *Li* bereikt zeer hoge temperaturen - boven de 2000 °C. Daarmee kan prima een Rankine cyclus van warmte worden voorzien; de ontvanger kan eveneens als opslag fungeren, waarmee (een deel van) de nacht kan worden overbrugd.

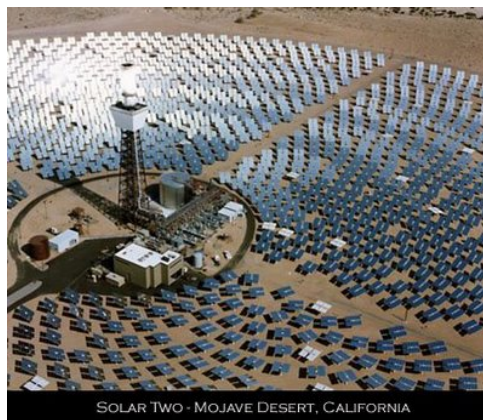
In plaats van troggen of parabolische spiegels kan zonlicht ook met lenzen worden geconcentreerd - het bekende „branden met een leesloep“. Grote lenzen kunnen relatief plat gemaakt worden door het



Figuur 7.11: Parabolische schotel



Figuur 7.12: Parabolische trog



Figuur 7.13: Zonnetoren



Figuur 7.14: Freshnel spiegel

Freshnel principe toe te passen - de lens wordt als het ware in laagjes geslepen, en blijft daardoor veel platter dan een lens uit één stuk.

Het Desertec consortium ijvert al enkele jaren voor de ontwikkeling van grootschalige CSP centrales in Zuid-Spanje en de Maghreb (Noord-Afrika). Deze zouden via hoogspanningsleidingen (eventueel gelijkstroom) op het Europese net kunnen worden aangesloten. Samen met windparken op zee, waterkrachtcentrales en wellicht geothermie kan zo een duurzame elektriciteitsvoorziening worden gerealiseerd (zie figuur 7.15)

7.7 Biomassa

Droge biomassa is te beschouwen als een brandstof met een verhoudingsformule CH_2O en een ΔH_v van 12-16 [GJ/ton]. Uit biomassa kan op 3 manieren energie worden gehaald:

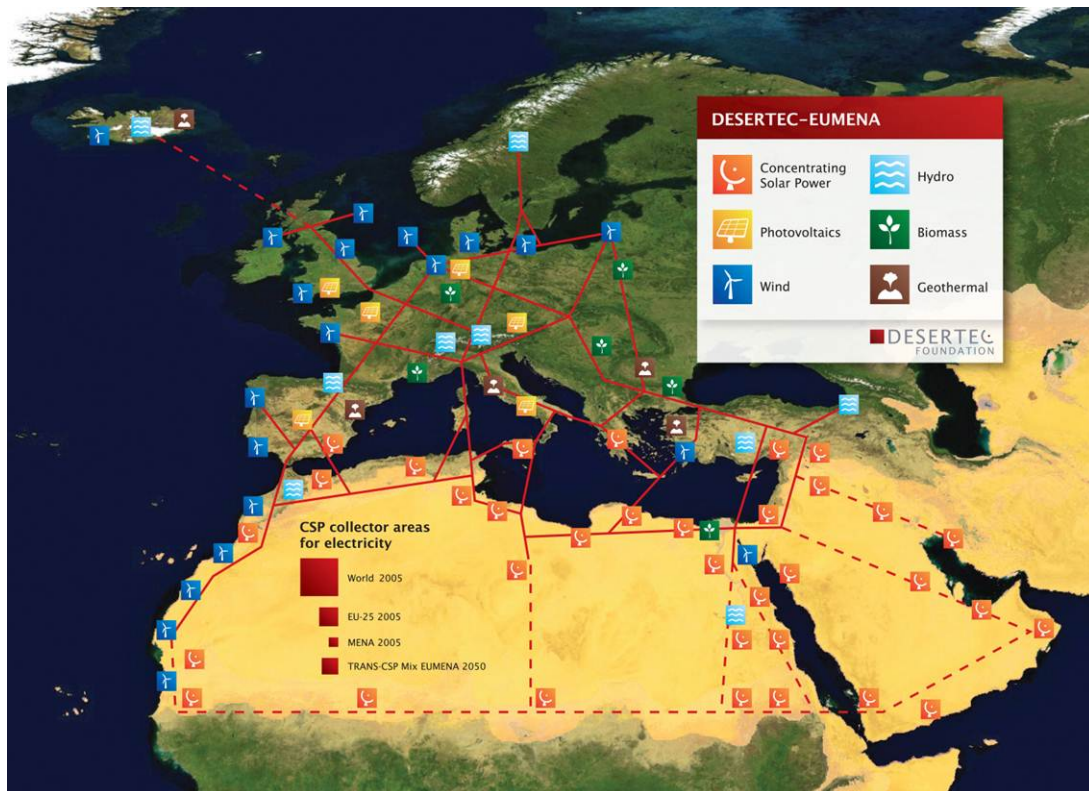
- (1) verbranding in een geschikte oven, of door bijstoken in een kolencentrale
- (2) vergisting, waarbij biogas vrijkomt
- (3) vergassing, waarbij een soort synthesegas ontstaat dat kan worden gebruikt in een combined-cycle centrale

(verwerking van biomassa tot bio-brandstoffen voor transport komt aan de orde in TB242Ea).

Omdat de verbrandingswaarde van biomassa beperkt is, en de meeste biomassa nog (veel) water bevat, geeft het stoken van biomassa een niet al te hoge verbrandingstemperatuur - typisch ongeveer 600-1000 °C . Om volledige verbranding te verzekeren wordt daarnaast meestal met overmaat lucht gewerkt. Ook dient het rookgas niet te lang op een temperatuur van 600-800 °C te blijven, want in dit temperatuurgebied vindt sterke vorming van het zeer giftige dioxine plaats. In de praktijk is daardoor de temperatuur van opgewekte stoom niet al te hoog - 400-500 °C , wat betekent dat er slechts een middendruk stoomturbine kan worden gebruikt. Vanwege deze karakteristiek wordt in Scandinavische landen juist veel biomassa gebruikt voor ruimteverwarming en stadsverwarmingssystemen, soms gevoed door een warmte-krachtcentrale die ook elektriciteit produceert. In Nederland wordt biomassa bijgestookt in kolencentrales. Daarmee worden de bovenstaande problemen vermeden, want de temperatuur in de vuurhaard van een kolencentrale loopt zeer hoog op; eventueel gevormd dioxine wordt daardoor geheel afgebroken.

Bij ongecontroleerde opslag wordt de meeste soorten biomassa binnen 4 weken biologisch afgebroken. Dit gaat vanzelfsprekend sneller naarmate de omgevingscondities gunstiger zijn (temperatuur, luchtvochtigheid/neerslag). In Scandinavië zijn professionele systemen ontwikkeld voor opslag, conservering en distributie van biomassa.

Een belangrijke kanttekening is dat, als er gewas wordt verbouwd voor de energievoorziening (zgn. energieteelt), dat dit ten koste gaat van de landbouwgebieden voor voedsel, bos of oerwoud en daarmee biodiversiteit. Immers, geschikte landbouwgrond is wereldwijd meestal al in gebruik voor voedselgewassen. De afgelopen 10 jaar liet dan ook zien dat plantages voor biomassa voor energievoorziening, met name palmolie, werden aangelegd in kwetsbare deltas, leiden tot vernietiging van mangrovebossen, belangrijk voor de voortplanting van (commerciële) vissoorten, en de kap van regenwoud. De Verenigde Staten zijn vanaf 2004 op grote schaal maïs gaan gebruiken voor de productie van bio-ethanol. Ongeveer 20 tot 30 % van het maïs areaal is zo op korte termijn onttrokken aan de voedselvoorziening.



Figuur 7.15: Het Desertec perspectief - duurzame elektriciteitsvoorziening in Europa

Een en ander leidde tot sterke prijsstijgingen van maïs in Mexico, waar het het basisvoedsel voor de bevolking vormt.

De uitstoot van CO_2 door gebruik van biomassa in de energievoorziening is op het eerste gezicht CO_2 -neutraal. Immers, biomassa maakt deel uit van de *snelle* koolstofkringloop. Echter, deze veronderstelde CO_2 -neutraliteit is voor veel biomassa een fictie. De Commissie Cramer (2007) heeft vastgesteld dat het gebruik van biomassa slechts voor 30-70% CO_2 -neutraal is. Dat komt doordat biomassa voor energieteelt leidt tot veranderd landgebruik en vraagt om kunstmest (dat geproduceerd wordt uit aardgas) en transport.

In Noord-West Europa en Nederland is vanwege bovenstaande inmiddels de consensus dat alléén biomassa reststromen gebruikt kan worden in de energievoorziening, en dan liefst reststromen die zonder nadelig effect kunnen worden onttrokken aan de landbouw.

7.8 Oceaanenergie

Er is veel energie 'opgeslagen' in oceanen: in de vorm van getijden, golfslag en temperatuurverschillen. Het nadeel is dat deze energievormen erg lastig te exploiteren zijn. Technologiën om oceaanenergie te winnen zijn al wel ontwikkeld; op een enkele uitzondering na worden ze nog niet commercieel toegepast. Er zijn bijvoorbeeld enkele demonstratieprojecten voor energieopwekking uit getijden; het hoogteverschil tussen eb en vloed kan enkele meters bedragen en dit hoogteverschil wordt dan op vergelijkbare wijze geëxploiteerd als bij waterkracht. Een zeearm wordt uitgerust met een dam waarin sluisen zijn geplaatst, waardoor bij vloed het water kan instromen. Bij doortijd worden de sluisen gesloten, waarna bij eb het hoogteverschil wordt benut en het water via turbines weer naar zee terugstroomt.

Voor het exploiteren van energie uit golven zijn nog technieken in ontwikkeling. Vooral aan de kusten van Japan en Nieuw-Zeeland zijn er gebieden met erg hoge golven waar in principe veel energie te winnen valt. De verschillen in zoutconcentraties tussen oceaanwater en zoetwater zorgen voor grote osmotische druk en potentiaalverschillen. De technieken voor de exploitatie hiervan zijn nog in een

vroeg stadium van ontwikkeling (zgn. Blauwe energie).

Ten slotte zijn er temperatuurverschillen (verschillen tot ± 20 graden) tussen 'lagen' water op verschillende dieptes. De potentie hiervan is een factor 2 groter dan die van getijden en golven. Echter, de opwekking hiervan is lastig door de dieptever verschillen en omdat het om een relatief klein temperatuurverschil gaat is de efficiëntie laag.

7.9 Geothermische Energie

In de aarde wordt warmte gegenereerd door de gesmolten kern en door het 'terugvallen' van isotopen. Ook al is deze warmtebron duizenden malen minder sterk dan de energie uit zonnestralen, er zijn toch veel plaatsen op aarde waar deze energie dicht onder het aardoppervlak of zelfs aan het aardoppervlak vrij komt. De bekendste voorbeelden zijn geisers en vulkanen. Met name op plaatsen waar water in de bodem op natuurlijke wijze sterk wordt verhit wordt geothermische stoom wordt gebruikt om elektriciteit mee op te wekken. Slechts 0.3% van 's werelds elektriciteit wordt hieruit opgewekt. De productie van elektriciteit gebeurt wederom met thermische centrale techniek: een Rankine cyclus met stoomturbine. Als de stoom uit de ondergrond direct wordt gebruikt, dan zijn er een aantal stappen nodig om deze te ontdoen van corrosieve stoffen als H_2S .

In Nederland wordt geothermische energie, aardwarmte, op dit moment verkend. Het Delft Aardwarmte Project heeft met steun van het Ministerie van Economische Zaken een eerste succesvolle boring uitgevoerd bij het glastuinbedrijf van de familie Ammerlaan in Pijnacker. Met een boring van ruim 2 km wordt een aquifer aangeboord die water bevat met een temperatuur van 80-90 °C . De put zal ongeveer 80 [MW] thermisch kunnen produceren, en zal worden aangesloten op een net voor verwarming van kassen, woningen, een sporthal en zwembad. Een volgende boring zal bij succes een productieput opleveren die kan worden aangesloten op het warmtenet van de campus van de TU Delft.

Hoofdstuk 8

Het Klimaatsysteem

8.1 Inleiding

Negen van de 10 warmste winters in Nederland van de afgelopen 300 jaar vielen na 1990 (Kattenberg, 2008). „Het eerste decennium van de 21^e eeuw is het warmste tijdvak van tien jaar sinds het begin van de temperatuurmetingen.” (van Dorland et al., 2010, 11). Wereldwijd smelten gletsjers. In 2007 kwam het bericht dat de Beringstraat (tussen Alaska en Rusland) voor het eerst zomers weer bevaarbaar is door de hoeveelheid zeeijs op de Noordpool dramatisch is afgenomen.

De ijsskap van de Kilimanjaro, de hoogste berg in Afrika en de enige met eeuwige sneeuw, zal naar verwachting binnen 20 jaar geheel zijn afgesmolten. „In 1912 was het oppervlak van de tropische gletsjer op de Kilimanjaro in Tanzania ruim 12 km². In 1950 was dit bijna gehalveerd en in 2008 resteerde er nog 1,8 km², waarbij de afgelopen 8 jaar is vastgesteld dat ook de dikte van het ijs snel afneemt. Hoogstwaarschijnlijk zal het ijs binnen 20 jaar verdwenen zijn. In hoeverre dit wordt veroorzaakt door temperatuurstijging, valt door een gebrek aan betrouwbare metingen van neerslag en temperatuur niet eenduidig vast te stellen, maar vast staat wel dat dit niet eerder in het Holoceen (de periode van 11.700 jaar geleden tot nu) is voorgekomen. Ook niet tijdens een uiterst droge periode 4200 jaar geleden die 300 jaar duurde.” (van Dorland et al., 2010, 15)

De afgelopen decennia is er in toenemende mate bezorgdheid ontstaan over de stabiliteit van ons klimaat. Bovenstaande effecten zijn in verband gebracht met de toename van de CO₂concentratie in de atmosfeer door de verbranding van fossiele grondstoffen. Met name de uitstoot van het broeikasgas CO₂ krijgt in deze discussie veel aandacht, maar ook de verandering van landgebruik speelt een rol – met name ontbossing ten behoeve van vergroting van het landbouwareaal.

Het Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) is in 1988 opgericht om wereldwijd wetenschappers bij elkaar te brengen en onze kennis over het klimaat bij elkaar te brengen, en te komen tot een zo goed mogelijk onderbouwde ‘assessment’ van de toestand van ons klimaat en de voorspelling welke klimaatveranderingen ons te wachten staan.

Zorgen over ons klimaat zijn niet van gisteren. Svante Arrhenius was de eerste die al in de 19^e eeuw voorspelde dat door de aanwezigheid van broeikasgassen in een planetaire atmosfeer die planeet kan opwarmen. Op basis van een eerste model van het klimaatsysteem en de waargenomen CO₂ concentratie voorspelde hij in 1906 voor de aarde een gemiddelde temperatuursverhoging van 2.1 °C als de CO₂ concentratie in de atmosfeer zou verdubbelen. Tot 1960 kreeg de broeikas Theorie echter niet veel aandacht, omdat een andere wetenschapper, Milutin Milanković, een geaccepteerde Theorie had ontwikkeld voor het komen en gaan van de ijstijden, gebaseerd op ‘orbital forcing’, variatie in zonnestraling ten gevolge van verandering van de baan van de aarde rond de zon.

In haar vierde assesment rapport (IPCC, 2007)¹ stelt het IPCC dat het *likely* is dat de waargenomen opwarming van de aarde het gevolg is van menselijk handelen. Ze geeft aan dat in het meest waarschijnlijk geachte scenario de wereld te maken zal krijgen met een gemiddeld temperatuurstijging van ± 0.6 °C tot aan 2100. De stand van de wetenschappelijke onderbouwde kennis over de mogelijke effecten van de toename van broeikasgassen in de atmosfeer samen met de andere effecten die de energiebalans van de aarde verstoren heeft geleid tot de zogenaamde ‘2-graden grens’. Boven deze grens zal de mensheid te maken krijgen met extreme klimaatveranderingen. Het IPCC stelt verder dat alléén als de

¹Het vijfde assesment rapport wordt naar verwachting in 2013 afgerond

atmosferische concentratie CO₂ onder de 450 [ppm] blijft dat we er zo goed als zeker van kunnen zijn dat de uiteindelijk wereldwijde gemiddelde temperatuurstijging niet hoger zal zijn dan deze 2 °C². Is de mensheid niet in staat haar CO₂ uitstoot zo ver te beperken dat de concentratie hoger wordt dan 450 ppm, dan zegt de IPCC in feite dat een instabiel, door meekoppelingen (zie §8.3) wellicht “runaway” situatie dreigt, waarbij uiteindelijk de aardse broeikas de gemiddelde temperatuur met maar liefst 6 °C doet oplopen.

Vraag: maak een schatting hoeveel fossiele grondstoffen we nog kunnen gebruiken voordat deze grens is bereikt

8.1.1 Klimaatmodellen

Met de komst van krachtige computers en het werk van klimaatwetenschappers zijn vanaf de jaren '70 grote modellen ontwikkeld die zijn bedoeld om het klimaat te omschrijven en te komen tot een voorspelling van de gevolgen van de uitstoot van broeikasgassen, verandering van landgebruik, stof in de atmosfeer enz.. In deze “Global Circulation Models” of GCM-modellen zijn in de loop der tijd steeds meer sources en sinks voor broeikasgassen opgenomen. Ook zijn diverse mee- en tegenkoppelingen (zie §8.3) geïmplementeerd.

Eén voorbeeld van een *meekoppeling* - met een potentieel destabiliserend effect op het klimaat - is de mate van verdamping van water. Als de energiebalans van de aarde verstoord raakt en er netto accumulatie van energie in het systeem aarde optreedt, dan zal een groot deel van deze energie in de wereldzeeën terecht komen. Daardoor neemt de temperatuur van het zeewater enigszins toe, maar belangrijker, ook de snelheid van verdamping én de evenwichtsconcentratie van water in de atmosfeer. Omdat water in de atmosfeer net als CO₂ een sterke broeikaswerking heeft ontstaat zo een zichzelf versterkend effect: meer water in de atmosfeer leidt tot vasthouden van nog meer energie, wat leidt tot nog meer opname in de oceanen en meer verdamping.

Er bestaan ook destabiliserende meekoppelingen die zowel kunnen leiden tot sterke opwarming als tot afkoeling. Eén zo'n meekoppeling is ijsaangroei op de polen. Als door klimaatverandering het kouder wordt op de polen, dan zal de ijsbedekking daar toenemen. Door de toename van de ijsbedekking wordt meer zonlicht gereflecteerd, waardoor de aarde nog verder afkoelt. Andersom, als door enige oorzaak de ijsbedekking van de polen afneemt neemt wordt aan de polen meer zonlicht geabsorbeerd, waardoor het nog warmer wordt, er meer ijs afsmelt enzovoort.

De ontwikkeling van het Noordpoolklimaat is verontrustend. De temperatuur in het Noordpoolgebied ('the Arctic') stijgt twee keer zo snel als gemiddeld wereldwijd. Deze zogenaamde 'polaire versterking' treedt op door de ijs-albedo meekoppeling, terwijl ook veranderende patronen van warmte transport een rol spelen. De zeeijsbedekking in de zomer is sneller gekrompen dan de voorspellingen gemaakt met klimaatmodellen, zoals weergegeven in figuur 8.1. Sinds 1980 is de afname 10% per 10 jaar, met het dieptepunt in 2007. De huidige bedekking is 5.1 miljoen km² (van Dorland et al., 2010). Onduidelijk blijft wanneer het punt bereikt wordt dat de opwarming zo groot is dat de ijsaangroei in de arctische winter sterk afneemt, en daarmee de kans op herstel van de ijsbedekking.

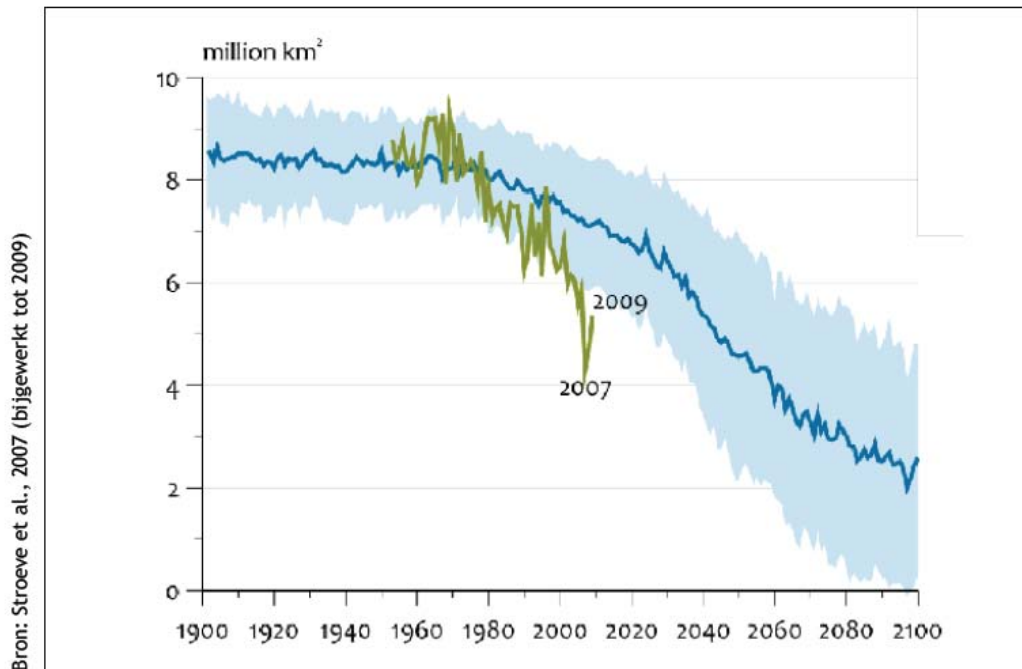
Ook in het Zuidpoolgebied (Antarctica) neemt de temperatuur toe, maar minder snel als aan de Noordpool. Hier is de gemiddelde zeeijsbedekking toegenomen.

Gelukkig zijn er ook stabiliserende *tegenkoppelingen*. Eén voorbeeld is de aanwezigheid van stofdeeltjes in de atmosfeer. Zelfs door een kleine toename van de temperatuur kunnen gebieden op aarde verwoestijnen. Daardoor zal echter, net als bij een vulkaanuitbarsting, gemiddeld meer stof in de atmosfeer komen. Stof heeft, doordat het netto zonlicht reflecteert, gemiddeld een afkoelend effect. Hier is dus sprake van een stabiliserende tegenkoppeling in het klimaatstelsel.

De uitbarsting van de vulkaan Pinatubo, in 2002, heeft een grote hoeveelheid stof in de hogere lagen van de atmosfeer gebracht. Het effect daarvan op de mondiale gemiddelde temperatuur kwam goed overeen met de voorspellingen in klimaatmodellen - met de gegevens van deze uitbarsting konden de modellen op dit punt worden gecalibreerd.

In de loop der tijd zijn de klimaatmodellen niet alleen completer geworden, maar ook steeds groter en gedetailleerder; wetenschappers proberen op een steeds hogere resolutie voorspellingen te doen over het klimaat - van wereld naar continenten en soms zelfs landen, van voorspellingen over smeltende poolkappen naar de zeespiegelrijzing in de Noordzee.

²Op 10 mei 2013 bereikte de atmosferische CO₂-concentratie voor het eerste een waarde van 400 [ppm] (<http://nos.nl/artikel/505416-co2-bereikt-belangrijke-grens.html>)



Minimum zeeijsbedekking: Waarnemingen (—) versus het gemiddelde van de modellen voor het A1B scenario (—) en de onzekerheidsbandbreedte (), zoals gerapporteerd door het IPCC 2007.

Figuur 8.1: Zeeijs Noordpool - waarneming en voorspelling

Wat blijft is dat klimaatmodellen het klimaat voorspellen, NIET het weer van morgen, volgende week of volgend jaar - ons klimaat veroorzaakt weer met - zeker in Noord-West Europa - een grote variabiliteit. Daarbinnen is het heel goed mogelijk een strenge winter te hebben, terwijl gemiddeld de temperatuur op aarde voortdurend toeneemt.

8.1.2 Dit hoofdstuk

Door gebruik te maken van onze systeembenadering zullen we het klimaatstelsel, het broeikas effect en het versterkt broeikas effect beschrijven en verklaren. Daarnaast wordt een duiding gegeven van mogelijke oplossingsrichtingen en barrières om deze te implementeren.

8.2 Het (versterkt) broeikas effect - systeemanalyse

8.2.1 Energiebalans van de aarde

De aarde en haar atmosfeer vormen samen een complex systeem. Echter, als we daar vanuit de ruimte naar kijken, kunnen we dit systeem verbluffend eenvoudig karakteriseren: de planeet aarde is een *open systeem* voor energie in de vorm van straling - de enige manier op de aarde energie kan ontvangen of kwijt kan raken aan de ons omringende ruimte is straling - alléén straling kan het systeem aarde binnentreden of verlaten.

Hierbij spelen twee soorten straling een hoofdrol: zonnestraling – de straling afkomstig van de zon, die wij ervaren als zichtbaar licht – en warmtestraling, die wij wel voelen als warmte, bijvoorbeeld van een gloeiende kachel of een warmtelamp. Deze warmtestraling of infra-rood straling kunnen we wel voelen, maar niet zien.

Karakteriseren van het “ruimteschip aarde” (Fuller, 1969) levert nu het volgende:

- Er is grosso modo slechts één input: straling afkomstig van de zon (gemiddelde intensiteit aan de bovenkant van de troposfeer): $1370 \text{ [W/m}^2\text{]}$
- Er is één output: straling afkomstig van de aarde. Deze is nog onder te verdelen in:
 - (1) direct teruggekaatste zonne-instraling (albedo)
 - (2) warmtestraling afkomstig van het aardoppervlak en de atmosfeer

De aarde is onderworpen aan een planetaire energiebalans (Fourier, 1824). De aarde vangt straling van de zon in, en zendt zelf (als zwart lichaam, zie §8.2.4) straling uit.

Als *open* energiesysteem *moet* de planeet Aarde voldoen aan de Eerste Hoofdwet van de Thermodynamica: energie gaat niet verloren, kan niet worden vernietigd of gecreëerd. De energie van het Universum is constant. Uit deze hoofdwet volgt dat *als* de aarde meer straling ontvangt dan ze uitzendt, dan neemt de hoeveelheid op aarde vastgelegde energie toe, er wordt een netto hoeveelheid warmte Q vastgehouden. Het gevolg daarvan is weer dat de temperatuur oploopt; immers in het algemeen geldt $Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$, oftewel een hoeveelheid warmte Q vertaalt zich in opwarming van de massa aan het oppervlak van de aarde (bodem, atmosfeer en water in zeeën en oceanen). Omgekeerd is het ook zeker dat, als er meer output van straling naar de ruimte is dan dat er binnenkomt, dan zal de hoeveelheid op aarde vastgelegde energie kleiner worden – de aarde koelt af. Omdat de onbalans relatief klein is, de op te warmen massa groot, en het weer inherent variabel, is het voor een individu moeilijk waar te nemen dat er iets verandert: de verandering gaat heel geleidelijk, over tientallen zoniet honderden jaren; oorzaak en gevolg liggen in de tijd uit elkaar (het systeem reageert traag), en de waarneming wordt bemoeilijkt door natuurlijke variatie in het weer.

8.2.2 Straling

Zonlicht is een vorm van elektromagnetische straling. Straling is te karakteriseren door haar golflengte λ en/of frequentie ν . Er geldt

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

waarin c = de lichtsnelheid

$$c = 3.0 \cdot 10^8 \text{ [m/s]}$$

λ = de golflengte in [nm]

ν = de frequentie in [Hz] of $[\text{s}^{-1}]$

Zonlicht bestaat uit een spectrum van straling – dat loopt (Ultra-)violet tot (Infra)Rood. De golflengte van voor het menselijk oog zichtbaar licht loopt van 400 [nm] (violet) tot 600 [nm] (diep rood). Ter plaatse van de aarde is de intensiteit van zonnestraling, in een vlak loodrecht op de zonnestraling, $1370 \text{ [W/m}^2\text{]}$.

Straling vertegenwoordigd energie. Licht, infraroodstraling, röntgenstraling bestaat uit *fotonen*. Voor elk foton geldt

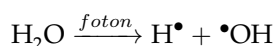
$$E = h \cdot \nu$$

waarin h = de constante van Planck

$$h = 2.18 \cdot 10^{-28} \text{ [J.s]}$$

Fotonen vertegenwoordigen discrete pakketjes energie - energie is gequantiseerd. Aan de bovenstaande formule zien we dat de energie van fotonen toeneemt als de lichtfrequentie toeneemt, en dus als de golflengte afneemt. UV-straling ($\lambda = 350 \text{ [nm]}$) is energierijker dan infraroodstraling ($\lambda = 10000 \text{ [nm]}$); röntgenstraling is weer energierijker dan UV-straling.

De energie van één foton is heel klein. Dat wordt anders als we bijvoorbeeld de energie van een *mol* fotonen beschouwen. Daaraan zien we dat we met licht chemische reacties kunnen (laten) uitvoeren. Bijvoorbeeld: als de energie van fotonen (per mol!) groter is dan of gelijk is aan de bindingsenthalpie van de O–H-binding in water, dan kunnen deze fotonen (in principe) deze binding in water splitsen volgens:



Hierin zijn H^\bullet en OH^\bullet zogenaamde *radicalen*, atomaire of moleculaire deeltjes met een ongepaard elektron. Omdat deze reactie wordt aangedreven door licht, fotonen, spreken we van een fotochemische reactie. Licht - straling - levert de energie nodig voor (endotherme) reacties.

Fotochemische reacties zijn reacties die verlopen onder invloed van licht.

Fotochemische reacties spelen een belangrijke rol bij de afbraak van de ozonlaag, het ontstaan van fotochemische (zomer)smog, en bij het natuurlijke proces waarmee de atmosfeer voortdurend wordt ontdaan van luchtverontreiniging.

UV-straling kan zoals bekend schade toebrengen aan de huid: deze straling is zo energierijk dat bindingen in het DNA kunnen worden verbroken, waarna in het slechtste geval huidkanker kan ontstaan. Deze reactie is vergelijkbaar met de hierboven gegeven reactie voor de fotochemische splitsing van water. I

Naast fotochemische reacties interacteren fotonen ook fysiek met stoffen en deeltjes in de atmosfeer, i.c. ze worden geabsorbeerd en gereflecteerd:

- (1) lichte deeltjes (waterdruppels, woestijnstof, ijskristallen) *reflecteren* straling, fotonen
- (2) donkere deeltjes (roet, stof) *absorberen* straling, fotonen

Reflectie en absorptie van straling staan aan de basis van de albedo (§8.2.3), en het broeikas effect (§8.2.5).

8.2.3 De albedo van de aarde

De albedo van de aarde is gedefinieerd als de reflectiefactor voor zonlicht, gemiddeld over de aarde. De albedo betreft zonlicht dat wordt teruggekaatst de ruimte in (dus over de systeemgrens van het systeem aarde). De albedo van de aarde wordt bepaald door de mate waarin het aardoppervlak dan wel elementen in de atmosfeer (wolken) zonlicht terugkaatsen. Dit is een fysieke eigenschap van oppervlaktes. Een materiaal of oppervlak met een albedo van 0.5 weerkaatst precies evenveel zonnestraling als ze absorbeert.

Grosso modo geldt dat des te witter, des te hoger de albedo; des te donkerder des te lager de albedo. Werkelijk gemeten albedo's variëren van 0.9 (verse sneeuw) tot 0.05 (vers asfalt, houtskool).

Vraag: maak een schatting van de albedoverandering van de aarde als alle daken van gebouwen wit zouden worden geschilderd

Een oppervlak gevormd door zeeijs heeft een albedo van 0.5-0.7; de albedo van diep zeewater heeft een albedo van slechts ongeveer 0.1. Natuurlijk bos heeft een albedo van 0.1-0.2, afhankelijk van de boomsoorten en dichtheid, terwijl woestijn een albedo heeft van 0.5. Wolken in de atmosfeer hebben een albedo van 0.1 tot 0.8 afhankelijk van het type bewolking. Dit betekent dat veranderingen aan het oppervlak van de aarde én de mate van en type bewolking de totale weerkaatsing van de aarde beïnvloeden. Als het zeeijs op de Noordpool smelt, dan zal de albedo van de aarde afnemen, en zal meer zonnestraling in door het oceaانwater worden geabsorbeerd. Dit is een destabiliserende meekoppeling. Andersom, als er op de Zuidpool meer en vaker verse sneeuw valt, dan neemt de albedo van de aarde enigzins toe, en wordt er meer zonnestraling terug de ruimte ingekaatst.

Vraag: maak een schatting van de albedoverandering van de aarde als de helft van het zeeijs in het Noordpoolgebied verdwijnt.

De albedo van de aarde, gemiddeld over het totale aardoppervlak is ± 0.3 . Dat betekent dus dat gemiddeld 30 % van de invallende zonnestraling (licht) als zichtbaar licht wordt teruggekaatst. Dit is ook de reden dat we de aarde in het heelal kunnen waarnemen, zoals de beroemde foto genomen door de Apollo 17. "The Blue Marble" (figuur 9.1) is de beroemdste foto van de aarde en de meest gepubliceerde foto aller tijden. De foto werd genomen op 7 December 1972 door de bemanning van de Apollo 17 op een afstand van ongeveer 29.000 km.

8.2.4 Black-body radiation

Elk zwart lichaam met een temperatuur boven het absolute nulpunt zendt straling uit. Deze heeft een spectrum met een klassieke vorm (zie bijvoorbeeld figuur 8.5; daarin zijn de vijf vloeiende lijnen het



Figuur 8.2: Aarde Apollo 17

spectrum van straling dat de aarde uitzendt bij resp. 220-240-260-280-300 Kelvin; let op: op de horizontale as staat het golfgetal, niet de golflengte, zie §8.2.7).

Een groot deel van de straling die de aarde uitzendt is infraroodstraling of warmtestraling. We noemen deze straling infrarood omdat ze een golflengte heeft groter dan rood licht en daarmee voor ons onzichtbaar is. De binnenkomende zonnestraling bevat ook infraroodstraling, maar de piekintensiteit van straling van de zon ligt bij een veel kortere golflengte. Dat komt omdat het oppervlak van de zon een temperatuur heeft van ± 6000 [K]. De Wet van Wein geeft dit aan:

$$\text{Wet van Wein: } \lambda_{\text{piek}} = 2.9 \cdot 10^6 / T[\text{K}]$$

Vullen we de temperatuur van de zon in, 6000 [K] dan vinden we voor zonnestraling $\lambda_{\text{piek}} = 483$ [nm], voor de aarde ongeveer $\lambda_{\text{piek}} = 10.000$ [nm].

Naast de aard van de straling, onder meer gekarakteriseerd door de piekintensiteit in het spectrum, is het natuurlijk belangrijk *hoeveel* straling de aarde uitzendt. Dit kan bepaald worden op basis van het werk van de natuurkundigen Stefan en Boltzmann. Hun werk heeft geleid tot de *Wet van Stefan-Boltzmann (1884)*, die zegt dat de straling uitgezonden door een ideaal zwart lichaam evenredig is met de oppervlaktetemperatuur van dat lichaam tot de 4^e macht. Dit is een fysieke wetmatigheid.

Wet van Stefan-Boltzmann: De hoeveelheid straling uitgezonden door een ideaal Zwart Lichaam S wordt gegeven door $S = \sigma \cdot T^4$.

Hierin is σ de constante van Stefan-Boltzmann; $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ [W/m²/K⁴].

Door nu de aarde te beschouwen als zwart lichaam met een bepaalde (gemiddelde) oppervlaktetemperatuur kunnen we dus uitrekenen hoeveel energie de aarde uitzendt.

Er geldt

$$S = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

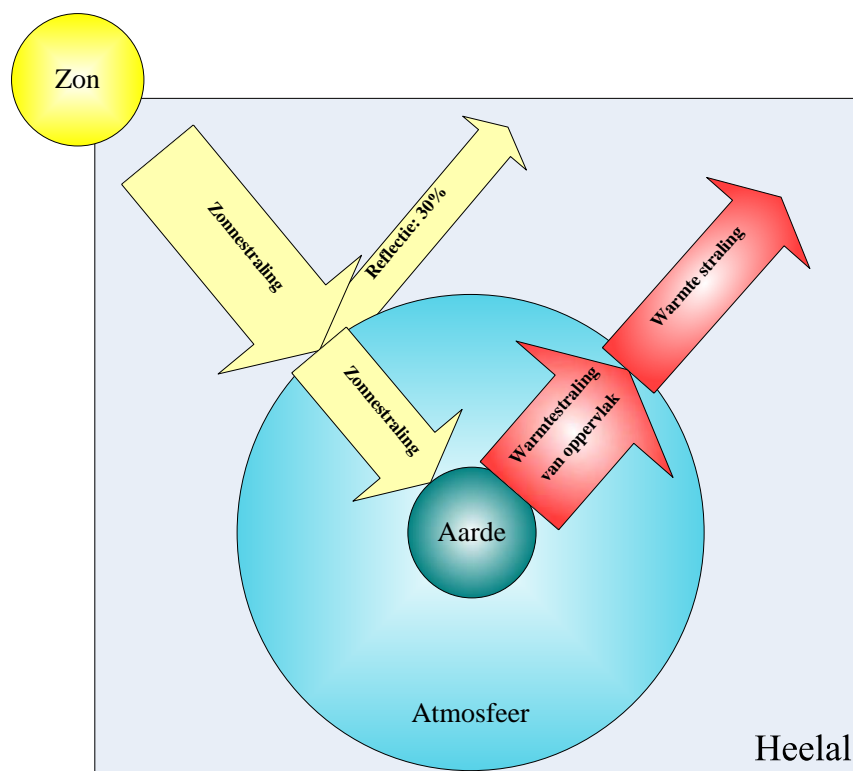
Daarin is:

- σ de constante van Stefan-Boltzmann; $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ [W/m}^2/\text{K}^4]$.
- ϵ de emissiviteit, de mate waarin een echt oppervlak straalt als een ideaal zwart lichaam. Voor de aarde als geheel ligt deze waarde dicht bij 1.
- T de (gemiddelde) temperatuur van het aardoppervlak in Kelvin [K].

8.2.5 Het broeikaseffect

We kunnen nu de energiebalans van de aarde opstellen, waarbij we de aarde beschouwen als een kale bol in de ruimte:

- in: zonnestraling. Deze flux S_0 bedraagt $1370 \text{ [W/m}^2]$.
- uit: warmtestraling. Deze flux voldoet aan de wet van Stefan-Boltzmann: $S = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4$



Figuur 8.3: Schematische weergave van het systeem aarde en haar stralingsbalans

Vanuit de zon gezien is de oppervlakte A_z waarop de aarde netto zonnestraling ontvangt gelijk aan het oppervlak van een platte schijf met de straal van de aarde r . Dit oppervlak is constant, net als de intensiteit van de zonnestraling. Het oppervlakte $A_z = \pi r^2$. Omdat de aarde een bol is, is haar oppervlak gelijk aan $A = 4\pi r^2$. Tenslotte heeft de aarde een albedo $a = 0.3$.

Voor de gemiddelde geabsorbeerde inkomende zonnestraling S_{in} geldt dus

$$\begin{aligned} S_{in} &= (1 - a) \cdot S_0 \cdot \frac{\pi r^2}{4\pi r^2} \\ &= 1370 \cdot (1 - 0.3)/4 \\ &= 240 \text{ [W/m}^2] \end{aligned}$$

De aarde straalt vanuit zijn gehele boloppervlak. Voor de uitgaande straling geldt Stefan-Boltzmann:

$$\begin{aligned} S_{uit} &= \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \\ &= 240 \text{ [W/m}^2\text{]} \end{aligned}$$

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ [W/m}^2\text{/K}^4\text{]}$$

Oplossen van de vergelijking:

$$S_{uit} = S_{in}$$

met $\epsilon = 1$

geeft: $T = 255 \text{ [K]}$

$$= \pm - 18 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

De werkelijk gemiddelde temperatuur op aarde is $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Ons model van de aarde als een kale bol is dus niet voldoende volledig om de waargenomen temperatuur op aarde te verklaren. We moeten daarbij de atmosfeer betrekken.

8.2.6 De atmosfeer zorgt voor een broeikaseffect

Als de aarde geen atmosfeer zou hebben, net als de maan, dan zou de gemiddelde temperatuur op aarde $\pm 33 \text{ }^\circ\text{C}$ lager zijn dan de werkelijk gemiddelde temperatuur op het aardoppervlak, $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Dit verschil wordt veroorzaakt door de aardse atmosfeer - op kosmische schaal bezien een $\pm 100 \text{ km}$ dunne laag ijl gas. Deze atmosfeer houdt kennelijk een deel van de door het aardoppervlak uitgaande warmtestraling tegen en kaatst deze als het ware terug naar de aarde. Op de tijdschaal van millennia heeft zich vervolgens een evenwicht ingesteld waarbij door de gemiddelde temperatuur op aarde zoveel hoger is als nodig om dit broeikaseffect van de atmosfeer te compenseren. Dat is de afgelopen eeuwen een temperatuur van $\pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Laten we de atmosfeer beschouwen als een eenvoudige plaat die een deel van de uitgestraalde infraroodstraling terugkaatst naar het aardoppervlak, zoals schematisch weergegeven in figuur 8.4 (naar (Archer, 2007))

Dan geldt

$$\begin{aligned} S_{in, \text{zon}} &= (1 - a) \cdot S_0/4 \\ S_{\text{zwart lichaam}} &= \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \end{aligned}$$

energiebalans atmosfeer:

$$\begin{aligned} S_{uit, \text{atmosfeer}} + S_{\text{terug, atmosfeer}} &= S_{uit, \text{aardoppervlak}} \\ 2\epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{atmosfeer}}^4 &= \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{aardoppervlak}}^4 \end{aligned}$$

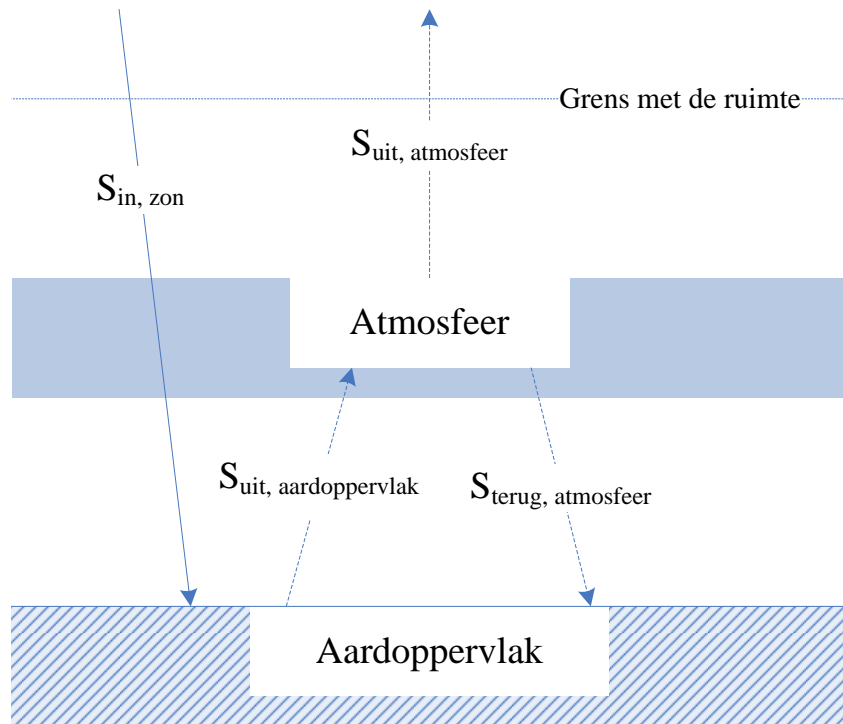
energiebalans aardoppervlak:

$$\begin{aligned} S_{in, \text{zon}} + S_{\text{terug, atmosfeer}} &= S_{uit, \text{aardoppervlak}} \\ (1 - a) \cdot S_0/4 + \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{atmosfeer}}^4 &= \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{aardoppervlak}}^4 \end{aligned}$$

ten slotte moet gelden voor het systeem:

$$\begin{aligned} S_{uit, \text{atmosfeer}} &= S_{in, \text{zon}} \\ \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{atmosfeer}}^4 &= (1 - a) \cdot S_0/4\epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{atmosfeer}}^4 \end{aligned}$$

Dit stelsel vergelijkingen is dan op te lossen voor $T_{\text{aardoppervlak}}$ en $T_{\text{atmosfeer}}$ zodat de drie balansen kloppen.



Figuur 8.4: Schematische weergave van de atmosfeer als plaat boven het aardoppervlak

Uit de laatste balans kunnen we net als hierboven voor de aarde zonder atmosfeer de atmosfeertemperatuur uitrekenen. Dit is de zogenaamde “huidtemperatuur” (skin temperature) van de aarde. $T_{\text{atmosfeer}} = 255[\text{K}]$ zoals hierboven al uitgerekend.

Vervolgens kunnen we deze temperatuur invullen in de balans vergelijking voor de atmosfeer:

$$2\epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{atmosfeer}}^4 = \epsilon \cdot \sigma \cdot T_{\text{aardoppervlak}}^4$$

$$T_{\text{aardoppervlak}} = \sqrt[4]{2} \cdot T_{\text{atmosfeer}}$$

$$T_{\text{aardoppervlak}} = 1.19 \cdot T_{\text{atmosfeer}}$$

We kunnen dit laagmodel uitbreiden naar 2, 3, veel lagen. Dan krijgen we een steeds uitgebreider stelsel van op te lossen vergelijkingen. Het blijkt dat als we meer lagen toepassen, de oplossing dichterbij de werkelijke gemiddelde temperatuur ligt.

8.2.7 Broeikasgassen

In hoeverre werkt de atmosfeer nu daadwerkelijk als een plaat (één laag model) of een serie gestapelde platen (meer lagen model) die infraroodstraling terugkaatsen?

Svante Arrhenius (1859-1927) was de eerste die voorspelde dat door de aanwezigheid van broeikasgassen in een planetaire atmosfeer een planeet, i.c. de aarde kan opwarmen. Hij ontwikkelde de formule

$$\Delta F = \alpha \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$$

Daarin staat F voor de energiestroom en c en c_0 voor respectievelijk concentratie en beginconcentratie en is α een te berekenen constante. Arrhenius stelde dus al vast dat er een logaritmisch verband is tussen de concentratie van een broeikasgas en de werking ervan.

Inderdaad stelt de Wet van Beer-Lambert dat voor de transmissie van licht door een medium geldt:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{\alpha \cdot l}$$

Daarin is I de intensiteit van het licht, α de absorptie coëfficiënt van het medium en l de lengte van de door het licht afgelegde weg door het medium. Voor bijvoorbeeld oplossingen van kleurstoffen

in (helder) water of gassen in de atmosfeer kan α worden uitgedrukt in het produkt van een molaire absorptiecoëfficiënt ϵ en de concentratie van de kleurstof respectievelijk gas.

Stel bijvoorbeeld dat slappe Earl-Grey thee een absorptiecoëfficiënt van 0.2 per glas heeft. Als we dan door een glas thee kijken zien we 80% van het van onder ingestraalde licht. Stapelen we twee glazen op elkaar, dan zien we $(0.8)^2 = 0.64$ van dat licht, met vier glazen nog maar $(0.8)^4 = 0.4$. Als we maar genoeg glazen op elkaar stapelen (of sterkere thee zetten), dan zien we op een gegeven moment van onder ingestraald licht niet meer - dit is de reden dat het zelfs in helder zeewater op dieptes van ± 100 [m] of meer aardedonker is.

Absorptie van licht door vaste oppervlakten, vloeistoffen en gassen verschilt enigzins. Zoals hierboven aangegeven absorberen oppervlakken beter zonlicht naarmate ze donkerder zijn en daarmee een kleinere albedo veroorzaken. Door de absorptie van zonnestraling kunnen stenen muren, zonnecollectoren etc. in de loop van de dag flink in temperatuurstijgen. In vloeistoffen en gassen wordt licht weliswaar geabsorbeerd, maar ook direct weer uitgezonden. Echter, waar (zon)licht uit één richting afkomstig is, wordt geabsorbeerd licht in willekeurige richting uitgezonden. Dat verklaart het exponentiële verloop van de absorptie. In diepe zeeën en oceanen wordt zonnestraling uiteindelijk zo geabsorbeerd en omgezet in warmte, in de atmosfeer wordt warmtestraling van de aarde ingevangen en voor een deel teruggekaatst naar de aarde, en voor een klein deel omgezet in temperatuurverhoging van de atmosfeer.

De mate van absorptie voor licht of straling met een bepaalde golflengte wordt bepaald door de structuur van een gas. Elke stof heeft een specifiek *absorptiespectrum* - als ze in een referentiegas met bepaalde concentratie wordt gebracht, zal altijd voor elke frequentie van straling dezelfde mate van absorptie optreden. Van elk gas, dus ook van de gassen aanwezig in de aardse atmosfeer, kan dus in een laboratorium, met een infrarood-spectrometer, worden vastgesteld in welke mate ze straling absorbeert. Als dit wordt gedaan in functie van de golflengte dan verkrijgen we het absorptiespectrum.

Zo is bekend dat waterdamp H_2O , kooldioxide CO_2 , distikstofoxide N_2O en methaan, CH_4 in sterke mate infraroodstraling absorberen. Deze gassen zijn *altijd* aanwezig in de atmosfeer in min of meer constante concentraties. Door de absorptiespectra op te tellen, en rekening te houden met hun concentraties in de atmosfeer en de dikte, verkrijgen we het absorptiespectrum van de aardse atmosfeer. Dit is het spectrum zoals we dat zouden zien vanuit de ruimte (figuur 8.5).

Toelichting figuur 8.5

Het in figuur 8.5 weergegeven spectrum is gegenereerd met het model Modtran (<http://geoflop.uchicago.edu/forecast/docs/Projects/modtran.orig.html>).

Modtran is een zgn. „line-by-line” model, dat voor elke golflengte uitrekent hoeveel de aardse atmosfeer doorlaat. De rode lijn geeft aan welke straling een waarnemer (met infrarood-spectrometer) „ziet” op 70 [km] boven het aardoppervlak. De overige, vloeiende lijnen geven het emissiespectrum van de aarde weer, bij verschillende gemiddelde oppervlaktetemperaturen. De hier gepresenteerde model run is gemaakt met de standaardinstellingen van het model (375 [ppm] CO_2 , 1.7 [ppm] CH_4 ; troposferisch O_3 28 [ppb], geen wolken of regen, oppervlakte temperatuur 300 [K]).

Op de horizontale as is uitgezet het „wavenumber” of golfgetal. Dit wordt uitgedrukt in cycles per centimeter.

$$n = \frac{10^{-2}[\text{m}]/[\text{cm}]}{\lambda[\text{nm}] \cdot 10^{-9}[\text{m}]/[\text{nm}]}$$

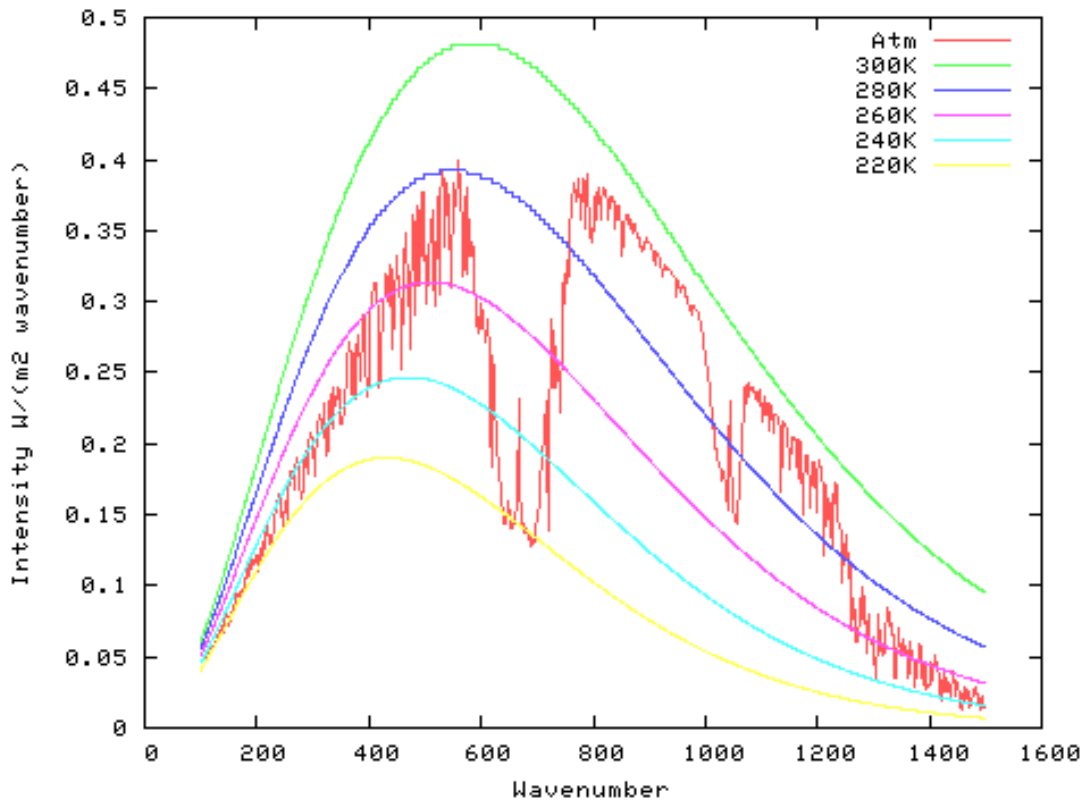
Bij een golflengte van 10000 [nm] is het aantal cycles per centimeter:

$$n = \frac{10^{-2}}{10000 \cdot 10^{-9}} = 1000[\text{cm}^{-1}]$$

Bij een golflengte van 5000 [nm] (kortere golflengte, meer naar zichtbaar licht) is het golfgetal $2000[\text{cm}^{-1}]$.

8.2.8 Atmospheric Window

In het absorptiespectrum van de aardse atmosfeer (de rode lijn in figuur 8.5) zien we dat waterdamp, CO_2 , O_3 en CH_4 zorgen voor een sterke absorptie. Van golfgetal 200 tot ± 580 is deze lijn sterk gekarteld.



Figuur 8.5: Model gegenereerd absorptie spectrum van de atmosfeer van de aarde

In dit gebied wordt voor sommige golflengtes de een deel van de straling doorgelaten, terwijl voor andere golflengtes een groot deel van de straling wordt geabsorbeerd door de waterdamp aanwezig in de atmosfeer. Dat zijn we aan de relatief grote afstand tot de paarse en groene, vloeiende lijnen, die respectievelijk het stralingspectrum bij 280 en 300 [K] weergeven (respectievelijk 7 °C en 27 °C).

In het absorptiespectrum gebied met golfgetal 600 tot 1300 zijn twee gebieden waar straling ongehinderd kan ontsnappen. De aardse atmosfeer laat straling met een golfgetal 800-1000 (golflengte van 12000 tot 10000 [nm]) bijna ongehinderd door. Er is een wat kleiner window bij golfgetal 1100-1300 (golflengte van 9100 to 7700 [nm]). Samen vormen deze twee gedeelten van het spectrum het zogenaamde 'atmospheric window'.

Tussen de twee gebieden in bevindt zich het golflengtebereik waar CO₂ de warmtestraling absorbeert (golfgetal 600-800) respectievelijk ozon (rond golfgetal 1100). In deze gebieden absorbeert de atmosfeer een groot deel van de door de aarde uitgezonden warmtestraling.

Het toevoegen van stoffen aan de atmosfeer die juist in het gebied van de atmospheric window infraroodstraling absorberen heeft nu een relatief groot effect op de broeikaswerking van de atmosfeer. Eén zo'n gas is bijvoorbeeld SF₆, dat vrijkomt bij de fabricage van aluminium. Dit gas heeft dan ook een groot Global Warming Potential (GWP, zie §8.5.2), net als sommige gehalogeneerde koolwaterstoffen.

Op <http://geoflop.uchicago.edu/forecast/docs/Projects/modtran.orig.html> kunt u zelf zien hoe het absorptiespectrum verandert als u de CO₂concentratie in de atmosfeer laat toenemen.

8.2.9 Versterkt Broeikaseffect

Uit de vergelijking van Arrhenius is al te zien dat naarmate de concentratie van een broeikasgas stijgt, het absolute effect van die stijging kleiner wordt. De absorptie van straling door de atmosfeer, en daarmee de onbalans in de aardse energiebalans uitgedrukt als RF is evenredig met de logarithme van de CO₂concentratie: het effect van een CO₂ stijging van 270 naar 540 [ppm] CO₂ is even groot als het effect als de CO₂concentratie toeneemt van 540 naar 1080 [ppm] etc. Juist de verandering in concentratie van een broeikasgas dat niet of maar zeer beperkt in de atmosfeer aanwezig is heeft relatief een groot effect.

Zoals aangegeven in §8.1.1 leidt de opwarming van de oceanen tot grotere verdamping van water én tot een hogere evenwichtsconcentratie van water in de atmosfeer. De concentratie aanwezige waterdamp in de atmosfeer is echter al zó groot dat in het gedeelte van het emissiespectrum van de aarde waar water infraroodstraling absorbeert deze absorptie al $> 90\%$ van de theoretisch maximale waarde is. Dat betekent dat een verhoging van de concentratie water in de atmosfeer nauwelijks het broeikas­effect verder zal versterken.

Gelukkig is daarmee ook de dreiging van ten minste één versterkend werkende meekoppeling beperkt - opwarming van de oceanen, waardoor meer verdamping van water, en hogere evenwichtsconcentratie waterdamp in de atmosfeer, meer broeikas­effect en verdere opwarming. Dat is maar goed ook, want anders dan de CO_2 - en CH_4 concentratie in de atmosfeer stelt de evenwichtsconcentratie voor water zich zeer snel in, in een tijdsbestek van enkele weken.

Anderzijds is ook een zeer grote verlaging van de evenwichtsconcentratie van water, nodig om de broeikaswerking van water te verminderen onwaarschijnlijk, gegeven de verwachte opwarming van de oceanen.

De redenering van sommige klimaatsceptici dat een toename van CO_2 in de atmosfeer géén versterkt broeikas­effect te weeg kan brengen, omdat in vergelijking met de 380 [ppm] de concentratie van water veel hoger is, houdt dus geen stand: het water in de atmosfeer zorgt voor een groot en stabiel deel van het broeikas­effect. Omdat het broeikas­effect van water in de atmosfeer al bijna zijn maximale waarde heeft, heeft een toe- of afname van de hoeveelheid waterdamp in de atmosfeer maar een klein, zoniet verwaarloosbaar effect op het *versterkt* broeikas­effect. Bij CO_2 en andere broeikas­gas­sen als CH_4 en N_2O is de situatie precies omgekeerd – omdat de natuurlijke evenwichtsconcentratie van deze stoffen in de atmosfeer klein is, leidt een op zichzelf kleine toename tot een aanzienlijk *versterkt* broeikas­effect.

De voorgaande beschouwing ging over waterdamp in de atmosfeer. Als de hoeveelheid verdamping toeneemt zal de totale hoeveelheid water in de atmosfeer verder toenemen, immers, er zal meer wolkvorming optreden. Ook zal het meer regenen. Overigens is het wel zo dat het effect van een verhoogde verdamping en evenwichtsconcentratie waterdamp in de atmosfeer op de vorming van wolken nog slecht begrepen is. Er wordt dan ook veel onderzoek gedaan om de modellen voor vorming van (verschillende typen) wolken, hun levensduur en effect op de stralingsbalans van de aarde verder te preciseren.

8.2.10 Radiative Forcing

De energiebalans van de aarde is in evenwicht als de uitgaande warmtestraling gelijk is aan de hoeveelheid ingevangen zonnestraling. In §8.2.5 is aangegeven dat beide $240 \text{ [W/m}^2\text{]}$ zouden moeten bedragen.

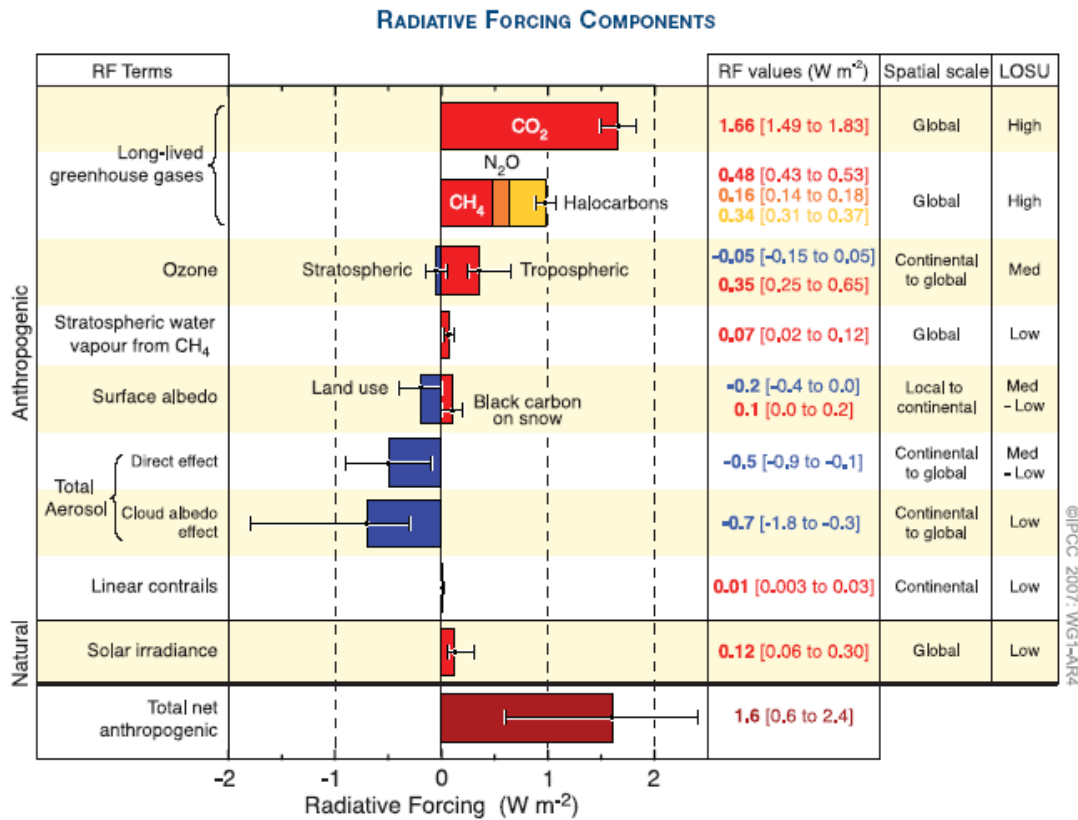
De *Radiative Forcing* of *RF* is gedefinieerd als:

Radiative Forcing RF is de afwijking op de aardse energiebalans (in $\text{[W/m}^2\text{]})$ van een fenomeen dat het gevolg is van menselijke activiteiten

De *RF* is positief als er netto energie-accumulatie optreedt, of anders gezegd als er een onbalans in de stralingsbalans ontstaat waardoor minder straling het systeem aarde zal verlaten. Aan figuur 8.6 lezen we af dat de *RF* van CO_2 het meest positief is met $1.66 \text{ [W/m}^2\text{]}$ Naast de inbreng van broeikas­gas­sen zoals CO_2 , CH_4 en N_2O in de atmosfeer zijn er nog andere menselijke activiteiten die van invloed zijn op de energiebalans, de stralingsbalans, van de aarde. In haar samenvatting voor beleidsmakers (IPCC, 2007) rapporteert het IPCC deze invloeden uitgedrukt als *RF*. Figuur 8.6 is daarmee een samenvattend resultaat cq. overzicht van de kennis van het klimaat en de menselijke invloed daarop, zoals neergelegd in meetreeksen, modellen en hun verklaring.

Uit figuur 8.6 zien we dat de belangrijkste invloeden op de aardse energiebalans zijn:

- (1) CO_2 - de verandering van de CO_2 concentratie van 275 [ppm] (pre-industriële revolutie) naar 380 [ppm] (2008)
- (2) CH_4 , N_2O (lachgas) en gehalogeneerde koolwaterstoffen - dit zijn drie gas­sen waarvan de concentratie in de atmosfeer door menselijke activiteiten is toegenomen
- (3) O_3 - hier wordt onderscheid gemaakt in ozon in de troposfeer - de lagere luchtlagen, en de stratosfeer, waar zich de *ozonlaag* bevindt. De hoeveelheid O_3 in de troposfeer is toegenomen, o.a. door het verkeer; stratosferisch ozon is afgenomen - dit staat ook bekend als de afbraak van de ozonlaag. Omdat ozon een broeikas­gas is, resulteert respectievelijk een positieve *RF* en een negatieve *RF*.



Figuur 8.6: Radiative Forcing, Summary for Policy Makers, IPCC, 2007

- (4) H₂O in de stratosfeer - hier bevindt zich normaliter geen water, maar doordat CH₄ hier wordt afgebroken vindt toch toename van de H₂O concentratie plaats
- (5) *albedo van het aardoppervlak* - door veranderend landgebruik, ijs- en sneeuwbedekking verandert de albedo.
- (6) *aërosolen* - dit zijn kleine zwevende deeltjes in de atmosfeer, die enerzijds zelf zonlicht reflecteren, anderzijds wolkvorming stimuleren
- (7) *lineaire condensatiesporen* gevormd door roetdeeltjes (condensatiekernen) en water afkomstig van vliegtuigen (verbranding van kerosine)

Daarnaast is nog het effect van de wisselende zonneinstraling weergegeven. De activiteit van de zon en daarmee de hoeveelheid zonlicht die de aarde bereikt is niet constant. De zon wisselt perioden van wat grotere activiteit af met perioden van mindere activiteit. Astronomen zien respectievelijk meer en minder zonnevlekken ontstaan, grote uitbarstingen van heet gas aan het zonneoppervlak. Als de zonneactiviteit laag is neemt ook de zonneinstraling iets af.

Uit figuur 8.6 is af te lezen dat de broeikasgassen een positieve RF kennen, en daarmee het broeikas effect *versterken*, terwijl de verandering van landgebruik en aërosolen een negatieve RF hebben, en daarmee het broeikas effect *verzwakken*. De consensus in 2007, op basis van de toen beschikbare kennis en gegevens, was dat er een totale RF bestaat van $1.6 [W/m^2] \pm 0.8 [W/m^2]$.

Uit de Wet van Stefan-Boltzmann kunnen we dan een eerste schatting berekenen voor de nieuwe

(gemiddelde) evenwichtstemperatuur:

$$S_{\text{zwart lichaam}} = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

differentiëren :

$$dS = 4\epsilon\sigma T^3 \cdot dT$$

delen door de oorspronkelijke vergelijking:

$$dS/S = 4 \cdot dT/T$$

$$dT = dS \cdot T/S/4$$

invullen:

$$dT = 1.6 \cdot 288/240/4$$

$$dT = 0.48 \pm 0.24[\text{K}]$$

Deze temperatuurstijging komt min of meer overeen met de stijging van het langjarig gemiddelde van de gemiddelde temperatuur op aarde sinds de metingen 157 jaar geleden begonnen.

Op basis van de huidige generatie klimaatmodellen komt de IPCC in haar laatste assessment rapport voor de 21/supere eeuw tot een grotere temperatuurstijging.

8.3 Koppelingen

Zoals hierboven al is aangegeven wordt het klimaat, de stabiliteit en de ontwikkeling daarvan in sterke mate bepaald door mee- en tegenkoppelingen in het systeem. Nog niet alle koppelingen zijn geïdentificeerd, terwijl bekende koppelingen niet noodzakelijkerwijs juist gemodelleerd hoeven te zijn. Daardoor zijn werkelijke variaties in het klimaat hoogstwaarschijnlijk *groter* dan de modellen voorspellen (Archer, 2007, :69).

De belangrijkste thans bekende koppelingen in het klimaatsysteem zijn:

Waterdamp koppeling Water houdt van alle broeikasgassen in de atmosfeer de meeste straling tegen. Als om welke reden dan ook de temperatuur op aarde toeneemt, dan verdampt er meer water naar de atmosfeer, waardoor deze meer straling tegenhoudt enzovoort. Zoals eerder besproken wordt bij de huidige concentratie waterdamp in de atmosfeer al meer dan 90% van de maximaal te absorberen straling ook geabsorbeerd. Tevens geldt dat bij elke temperatuur de atmosfeer maar een bepaalde, maximale hoeveelheid vocht kan bevatten. Wordt door toegenomen verdamping de relatieve luchtvochtigheid groter dan 100 % (groter dan deze maximale hoeveelheid), dan zit er meer water in de atmosfeer dan deze bij de geldende temperatuur kan bevatten als damp en zal druppelvorming optreden. Er ontstaan wolken, en uiteindelijk gaat het regenen. In de aardse atmosfeer stabiliseert de hoeveelheid waterdamp zich hierdoor op enig moment bij een bepaalde gemiddelde temperatuur. Op de planeet Venus heeft deze koppeling wel geleid tot een "runaway" broeikas effect. Dat komt omdat Venus veel dichterbij de zon staat, waardoor de beschreven koppeling niet in een stabiel punt is terecht gekomen. De zonneinstraling is op Venus bijna 2x zo groot als op aarde (2600 [W/m²]; zonder atmosfeer zou de gemiddelde temperatuur 240 [K] bedragen, terwijl de gemeten temperatuur maar liefst 700 [K] is.

Ijs-Albedo koppeling Zoals hierboven beschreven is dit een koppeling die zowel zichzelf kan versterken richting afkoeling als opwarming. Helaas geven alle meetreeksen en modelberekeningen aan dat we met name op het Noordelijk halfrond in een versterking richting opwarming zitten - zoals weergegeven in figuur 8.1 gaat de met satellieten gemeten afname van de zeeijsbedekking op het Noordelijk halfrond nog sneller dan de modelvoorspellingen. Daardoor neemt de albedo ter plaatse sterk af, wat weer tot tot gevolg heeft dat het zeewater ter plaatse en daarmee de gemiddelde temperatuur oploopt, waardoor meer ijs smelt enzovoort. Inmiddels wordt voor het Noordpoolgebied rekening gehouden met een temperatuurstijging die 2 tot 4 keer groter is dan het wereldwijde gemiddelde.

Wolken Deze koppeling is complex en nog niet goed begrepen. Wolken houden warmtestraling van het aardoppervlak tegen, maar stralen aan de bovenkant eveneens warmte uit (als "zwarte lichamen", §8.2.4). Wolken weerkaatsen eveneens inkomend zonlicht. Deze drie processen zijn allemaal afhankelijk van het type wolk, de dikte en de verticale positie van de wolk in de atmosfeer. Daarmee

wordt modelleren en voorspellen erg lastig, omdat wolkvorming afhankelijk is van de hoeveelheid waterdamp, luchtstroming (drukverschillen in de atmosfeer) en het aantal condensatiekernen.

Oceaanstromingen Wereldwijd is er in de oceanen zogenaamde thermohaliene circulatie, zeewater dat stroomt door een combinatie van de zwaartekracht, temperatuur en dichtheidsverschillen. Opwarming van de aarde zou deze circulaties kunnen beïnvloeden, bijvoorbeeld de frequentie tussen het optreden van el Niño en la Niña in de Stille Oceaan. Gedurende honderden zonet duizenden jaren hebben deze elkaar gemiddeld elke 7 jaar afgewisseld, met lange periodes voor el Niño, die gunstig is voor de visserij voor de kust van Peru in Zuid-Amerika, en regenval in Australië, en meestal wat kortere periodes (1-3 jaar) voor la Niña, met weinig vis in Peru en slagregens aan de kust, en droogte in Australië. Ook zou de warme golfstroom in onze regio, onderdeel van de grote Noord-Atlantische circulatie kunnen afnemen of zelfs geheel tot stilstand kunnen komen, een gebeurtenis die zich in de geologische geschiedenis al meermalen heeft voorgedaan. Als dat gebeurt, dan zal de gemiddeld snellere opwarming in Noord-West Europa omslaan in een daling van de temperatuur - de warme golfstroom maakt dat het in Noord-West Europa gemiddeld een aantal graden warmer is dan elders in de wereld op een vergelijkbare breedtegraad. De omslag zou in gang kunnen worden gezet door het sneller afsmelten van ijs op Groenland, waardoor het zoutgehalte en daarmee de dichtheid van het zeewater ter plaatse iets kan afnemen. Daarmee zou de drijvende kracht voor de circulatie wegvallen. Britse onderzoekers hebben in 2007 voor de kust van Afrika metingen verricht op basis waarvan zij concludeerden dat de warme golfstroom al met 50 % afgenomen zou zijn. Vooralsnog is deze analyse niet verder bevestigd.

Koppeling met de hydrologische kringloop Als er netto energie accumuleert in het systeem aarde, dan moet die energie ergens terecht komen. Onderzoekers hebben vastgesteld dat het grootste deel terecht komt in de oceanen, die daardoor opwarmen. Daarmee wordt de hydrologische kringloop (verdamping boven zee, regen boven land, afstroom terug naar zee) geïntensiveerd. Echter, niet alleen de intensiteit maar ook de patronen in de deze kringloop kunnen veranderen. Daardoor kan op sommige plaatsen droogte en verwoestijning ontstaan, andere plaatsen kunnen juist getroffen worden door overvloedige neerslag.

Verwoestijning-Albedo koppeling Als neerslagpatronen veranderen en de temperatuur toeneemt, zal wereldwijd woestijnvorming toenemen. De albedo van land dat verandert van bos in woestijn neemt toe; daarnaast leidt verwoestijning in combinatie met wind tot meer stof in de atmosfeer, dat eveneens zonlicht reflecteert. Op lange termijn is dit dus een stabiliserende tegenkoppeling.

Biosfeer koppeling Klimaatverandering heeft veel effecten op de biosfeer. Door de verhoogde CO₂ concentratie zullen planten gemiddeld iets harder groeien, waardoor zij meer koolstof vastleggen als biomassa. Echter dit effect wordt door de voortzettende ontbossing in Zuid-Amerika, Azië en Afrika (in het afgelopen decennium ongeveer 13 miljoen hectare per jaar, of 130.000 [km²], bijna 5x de oppervlakte van Nederland) meer dan teniet gedaan. Alleen in Noord-West Europa neemt het areaal bos en de bosopstand al langere tijd elk jaar toe. Ook door verhoogde temperatuur zullen planten harder groeien, maar in combinatie met de koppeling met de hydrologische kringloop zijn er ook gebieden waar plantengroei onmogelijk wordt vanwege droogte. In veel gebieden zijn de veranderingen niet extreem, maar wel groot. Daardoor zullen ecosystemen zich moeten aanpassen. Het klimaat in Nederland is bijvoorbeeld de afgelopen tien jaar gekenmerkt door gemiddelde temperaturen die vergelijkbaar zijn met de langjarige gemiddelden voor Midden-Frankrijk, en door een veranderend neerslagpatroon - minder dagen dat het „miezert”, meer relatief intensieve buien, waaruit in korte tijd zeer veel neerslag kan vallen.

Naast deze koppelingen bestaan er een aantal koppelingen met de koolstofcyclus. Deze worden in de volgende paragraaf behandeld.

8.4 Koolstofcycli

Er zijn op aarde twee koolstofcycli aan het werk:

- de *snelle* koolstofcyclus
- de *langzame* koolstofcyclus

De snelle koolstofcyclus betreft koolstof zoals die circuleert ten gevolge van de groei, leven, afsterven *en fossiliseren* van levende organismen. De langzame koolstofcyclus is een geochemische cyclus, waarin

rotsen opgebouwd worden en weer verweren. Ook hierin spelen levende organismen een rol, zoals schelpdieren en ander microfauna die een kalkskelet opbouwen.

8.4.1 De langzame koolstofcyclus

De hoeveelheid koolstof opgeslagen in sedimentgesteenten is vele malen groter dan de hoeveelheid koolstof in de snelle koolstofcyclus – ongeveer 500x zo groot. Enerzijds is die koolstof gevangen als kerogen, fossiel koolstof in gesteente met een concentratie die meestal lager is dan 1 [gew.%], anderzijds als kalksteen - $CaCO_3$.

De langzame koolstofcyclus betreft nu de verwerking van rotsen en de opbouw van kalksteen:

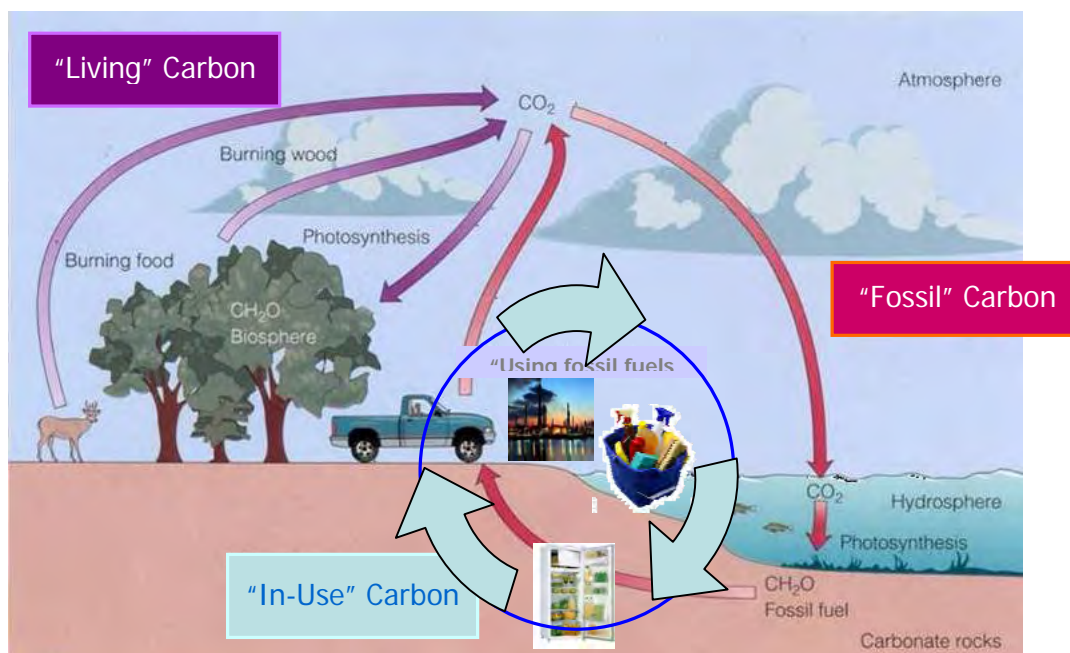
- (1) Kiezel („silicate rock”), een complex materiaal dat $CaSiO_3$ bevat, verweert langzaam door een reactie met CO_2 uit de lucht: $CaSiO_3 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + SiO_2$.
- (2) het zo ontstane calciumcarbonaat ($CaCO_3$) en siliciumoxide SiO_2 lossen langzaam op in water en komen uiteindelijk in zee terecht
- (3) in de oceanen bouwen schelpdieren hun schelpen op uit het opgeloste calciumcarbonaat ($CaCO_3$) en siliciumoxide (SiO_2)
- (4) de schelpdieren sterven, hun schelpen worden sedimentafzetting en uiteindelijk kalksteen
- (5) door geologische processen komen na miljoenen jaren de kalksteenafzettingen aan de oppervlakte, en begint de verwerking

De processen in de langzame koolstofcyclus spelen zich af op een tijdschaal van honderdduizenden tot vele miljoenen jaren.

8.4.2 de snelle koolstofcyclus

Zoals bekend vinden we koolstof als CO_2 in de atmosfeer, in biomassa (levende én dode organismen) én in voorraden fossiele grondstoffen. Een vierde belangrijk reservoir van koolstof is de CO_2 opgelost in de oceanen.

In figuur 8.7 is een overzicht gegeven van de snelle koolstofcyclus.



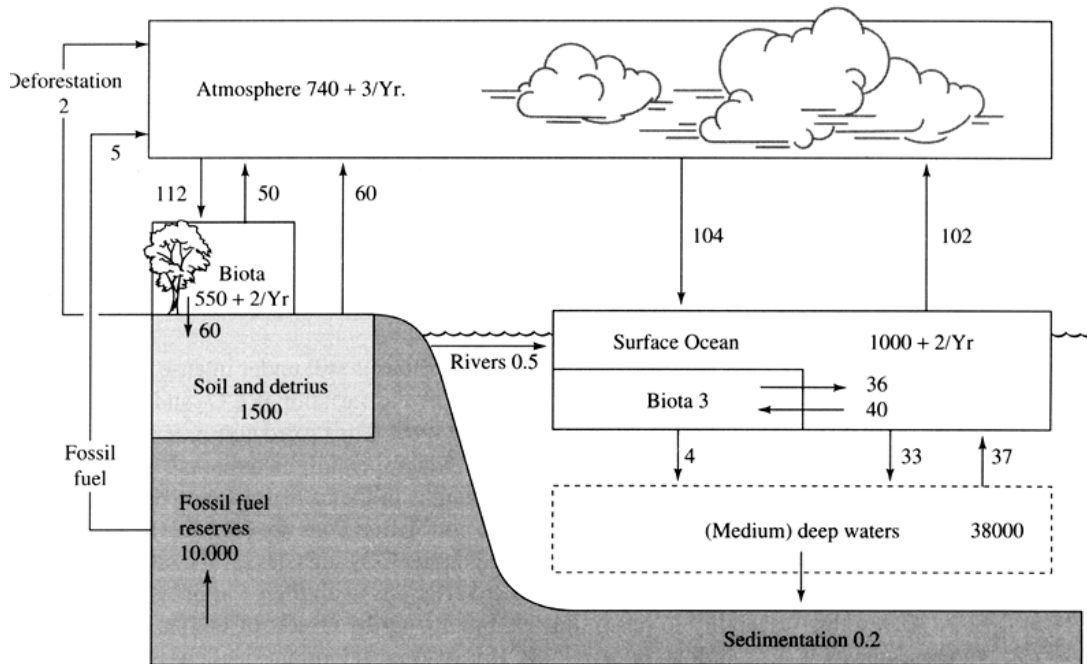
Figuur 8.7: De snelle koolstof cyclus

Living Carbon Planten leggen CO_2 uit de atmosfeer vast als biomassa. Nadat planten en andere organismen afsterven valt de biomassa weer uiteen in CO_2 en H_2O .

Fossil Carbon Een klein deel van de afgestorven biomassa wordt geïsoleerd van de atmosfeer en valt niet uiteen. Op verschillende manieren fossiliseert dit materiaal (bijvoorbeeld veen → turf → bruinkool → steenkool).

In Use Carbon De mensheid onttrekt koolstof aan fossiele bronnen, wat na gebruik resulteert in CO₂ uitstoot naar de atmosfeer

In figuur 8.8 (uit (Spiro and Stigliani, 1996)) is een beeld geschetst van de hoeveelheden koolstof in de verschillende reservoirs die onderdeel uitmaken van de snelle koolstofcyclus, en een schatting van de stromen.



Figuur 8.8: Koolstofreservoirs en stromen in de snelle koolstof cyclus (bron: Spiro, 1996)

Van de verschillende reservoirs – levende en dode biomassa, oceanen, fossiel koolstof en de atmosfeer – is de laatste het kleinst en een orde-grootte kleiner. Dat betekent dat ten opzichte van de hoeveelheid biomassa c.q. fossiele grondstoffen kleine stromen een dramatisch effect kunnen hebben op de accumulatie van CO₂ in de atmosfeer.

De oceanen bevatten naar schatting zo'n 38000 [GtC], opgelost als CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ en CO₃²⁻. De hoeveelheid koolstof in voorraden fossiele grondstoffen is groter dan 10000 [GtC].

8.4.3 Sources and Sinks

Voor het versterkt broeikas effect zijn de CO₂ en CH₄ concentratie in de atmosfeer het belangrijkste. We kunnen de veranderingen ook in beeld krijgen door onze systeembenadering toe te passen en na te gaan wat de „Sources” en de „Sinks” zijn in de koolstofcyclus. Op basis van gegevens van het Carbon Dioxide Information Analysis Center, een onderdeel van het US Department of Energy (DOE) (<http://cdiac.ornl.gov/faq.html>) is te berekenen dat de pre-industriële hoeveelheid koolstof in de atmosfeer 580 GigaTon bedroeg [GtC]. Door veranderd landgebruik, cement productie en gebruik van fossiele grondstoffen is daar 174 [GtC] bijgekomen, zodat de atmosfeer nu zo'n 754 [GtC] bevat. De totale uitstoot, vanaf het begin van de industriële revolutie, is echter zo'n 442 [GtC]. Het verschil, 270 [GtC] is opgenomen in de bovenste laag van de oceanen.

Belangrijke sources (1) *Verandering van landgebruik* Op alle continenten, met uitzondering van Noord-West Europa leidt verandering van landgebruik voortdurend tot een netto bron van CO₂. Van 1850 tot 2000 was de uitstoot naar de atmosfeer totaal 154 [GtC]

- (2) *Cementproductie* Een belangrijk bestanddeel van cement is ongebluste kalk, CaO . Dit wordt gemaakt in kalkovens, waar door verhitting van kalk, $CaCO_3$, de volgende reactie optreedt: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. Dus zowel het stoken van de kalkovens als het productieproces zelf geven CO_2 uitstoot. Van 1850 tot 2000 was deze uitstoot wereldwijd 6 [GtC].
- (3) *Verbranding van fossiele grondstoffen – aardolie, aardgas, steenkool, bruinkool, turf* Van 1850 tot 2000 bedroeg de totale CO_2 productie hierdoor zo'n 442 [GtC]

Belangrijke sinks (1) *De atmosfeer* zoals aangegeven is de belangrijkste eerste sink voor CO_2 en andere broeikasgassen de atmosfeer

- (2) *De oceanen* met name voor CO_2 zijn de oceanen een belangrijke sink. Ongeveer 60 % van de door menselijke activiteiten veroorzaakte CO_2 uitstoot is opgenomen door de oceanen.
- (3) *biosfeer* Biomassa is een sink voor CO_2 . Echter, zodra levende wezens sterven valt biomassa uiteen (rotting). Wereldwijd zijn alleen de Europese bossen netto een sink voor CO_2 - de bosopstand groeit daar, waarmee CO_2 wordt vastgelegd. Elders ter wereld wordt nog steeds in hoog tempo ontbost.

8.4.4 Koppelingen klimaat en koolstofcyclus

Zoals in de inleiding van dit hoofdstuk is aangegeven is het klimaat een complex systeem met vele meen- en tegenkoppelingen. Over een langere tijdspanne bezien kan dit systeem zich in een aantal min of meer stabiele punten bevinden. De werking van de mee- en tegenkoppelingen bepaalt in hoge mate wat de condities zijn bij die stabiele punten.

In de langzame koolstofcyclus zit een terugkoppeling waarmee volgens geochemici de CO_2 concentratie wordt ingesteld. Volgens (Archer, 2007) werkt de „silicate weathering thermostat” als volgt:

- (1) de verwerking van silicaatgesteente is temperatuursafhankelijk - als de temperatuur hoger wordt, verloopt de verweringsreactie met CO_2 sneller. Ook als de CO_2 concentratie hoger wordt verloopt de reactie sneller. Door de reactie verdwijnt CO_2 uit de atmosfeer.
- (2) vanuit het binnenste van de aarde wordt door vulkanische processen CO_2 geëmitteerd naar de atmosfeer; dit is langzame vulkanisch ontgassing
- (3) als bovenstaande processen uit balans zijn, dan kan op een tijdschaal van honderdduizenden jaren alle CO_2 uit de atmosfeer verdwijnen. Echter dat gebeurt niet - er stelt zich een evenwicht in via de CO_2 concentratie in de atmosfeer en de gemiddelde temperatuur op aarde.

Deze geochemische thermostaat laat de CO_2 concentratie in de atmosfeer variëren op een tijdschaal van miljoenen jaren.

De geologische tijdschaal is veel langer dan de tijdschaal waarop de koppelingen met/in de snelle koolstofcyclus zich manifesteren. Een aantal daarvan zijn (o.a. Leggett, 2005):

CO_2 in de oceanen Zoals hierboven aangegeven is ongeveer 60 % van de door mensen veroorzaakte onbalans in de snelle koolstofcyclus terecht gekomen in de oceanen en 40 % in de atmosfeer. Omdat de verschillende lagen zeewater niet goed mengen, kunnen deze bovenste lagen verzadigd raken met CO_2 - er is dan de-facto een evenwichtsconcentratie bereikt. Als door het versterkt broeikas-effect de temperatuur van het zeewater stijgt, dan kan het water minder CO_2 bevatten c.q. opnemen, waardoor de atmosferische CO_2 concentratie sneller zal toenemen, waardoor het broeikas-effect verder wordt versterkt enzovoorts. Een andere, mogelijk versterkende meekoppeling is dat door de opname van CO_2 de oceanen licht verzuren. Daardoor kan zeeleven uitsterven, waardoor de opname van CO_2 door algen in de zee vermindert.

permafrost In de toendra's op het Noordelijk Halfrond (Siberië, Canada, Alaska) is de bodem tot soms wel een diepte van 10 [m] permanent bevroren. 's Zomers ontdooit slechts de bovenste laag van deze permafrost. Door de opwarming van het Noordelijk halfrond kan de permafrost tot op grotere diepte permanent ontdooien. Daardoor zullen de grote hoeveelheden biomassa in deze permafrost gaan rotten, waardoor grote hoeveelheden methaan en CO_2 in de atmosfeer kunnen komen.

ineenstorting van ecosystemen Vergeleken met geologische en evolutionaire tijdschalen gaat de opwarming snel. Dat brengt het gevaar met zich mee van ineenstorting van gehele ecosystemen als zij zich niet snel genoeg kunnen aanpassen. Dit risico wordt nog vergroot door het frequenter optreden van droogtes. Gehele bosgebieden zouden daardoor binnen korte tijd kunnen afsterven,

wat weer leidt tot een grote CO₂ emissie naar de atmosfeer. Recent onderzoek heeft bijvoorbeeld laten zien dat regenval in het Amazone gebied terugloopt, waardoor het regenwoud verdroogt en het bos kan afsterven. Ook wordt de kans op grote bosbranden groter - nu is het nog zo dat grote delen van het regenwoud zo vochtig zijn dat blikseminslag bijna nooit leidt tot brand. Als dit scenario zich zou afspelen zou een enorme hoeveelheid CO₂ in de atmosfeer komen.

organisch materiaal in de bodem Wereldwijd bevindt zich veel biomassa in bodems. Door het leven aldaar zijn veel bodems netto opnemers van CO₂. Door opwarming, dan wel verandering van neerslagpatronen zou deze situatie kunnen veranderen.

De tijdschaal waarop deze effecten zich kunnen voordoen loopt van tientallen jaren tot duizend jaar.

8.5 Voorspelling, Effecten en Beleid

In figuur 8.9 geeft de voorspelling van de ontwikkeling van de gemiddelde mondiale temperatuur op aarde onder een aantal scenarios.

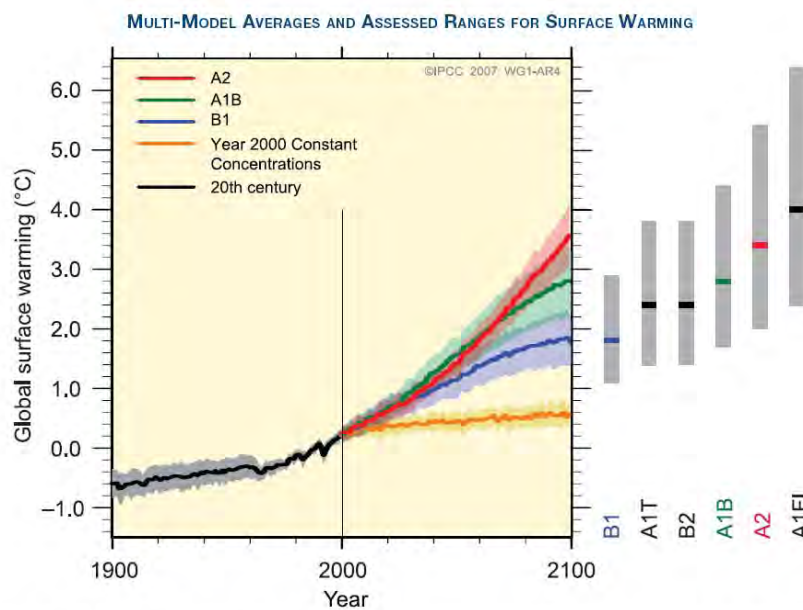


Figure SPM.5. Solid lines are multi-model global averages of surface warming (relative to 1980–1999) for the scenarios A2, A1B and B1, shown as continuations of the 20th century simulations. Shading denotes the ± 1 standard deviation range of individual model annual averages. The orange line is for the experiment where concentrations were held constant at year 2000 values. The grey bars at right indicate the best estimate (solid line within each bar) and the likely range assessed for the six SRES marker scenarios. The assessment of the best estimate and likely ranges in the grey bars includes the AOGCMs in the left part of the figure, as well as results from a hierarchy of independent models and observational constraints. (Figures 10.4 and 10.29)

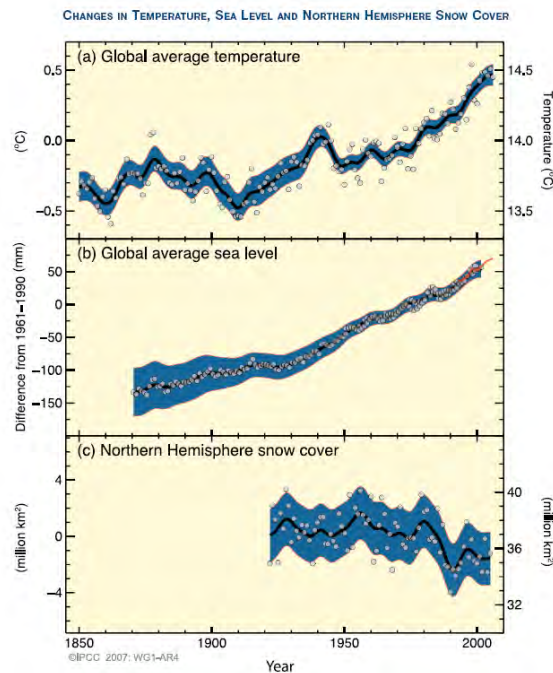
Figuur 8.9: Voorspelling ontwikkeling mondiale temperatuur (bron: IPCC, 2007)

Hieruit is op te maken dat de temperatuur ook bij constante CO₂ verder zal stijgen. De realiteit is echter dat de uitstoot van CO₂ in de periode 1970–2005 sterk is toegenomen (Kattenberg, 2008, 21).

8.5.1 Effecten gerelateerd aan Klimaatverandering

De temperatuurstijging leidt tot het smelten van ijskappen en gletsjers, en daarmee tot zeespiegelstijging. Een minstens zo belangrijk effect is dat zeewater niet alleen opwarmt, maar daarmee ook uitzet - het volume wordt groter. De huidige modelberekeningen laten zien dat dit effect 2x zo groot is (1.6 [mm/jaar]) als het effect van smeltende ijskappen en gletsjers (0.8 [mm/jaar]). Ten slotte is er nog de Groenlandse en Antarctische ijsbedekking, waarvan het effect samen weer de helft kleiner is [0.4 [mm/jaar]]. Totaal is de zeespiegelstijging dus 2.8 [mm/jaar]. Voor de 21^e eeuw wordt gerekend op 18 tot 59 cm, of 18 - 59 [mm/jaar].

Dit lijkt een beperkte stijging, maar omdat een groot deel van de mensheid aan kusten woont zullen veel gebieden – deltas zoals Nederland – hiermee te maken krijgen.



Figuur 8.10: Voorspelling Temperatuur, Zeespiegelstijging, Ijs en sneeuwbedekking (bron: IPCC, 2007)

Omdat door de opwarming en energie-opname van de oceanen de hydrologische kringloop intensificeert, zal het weer veranderen. Er zullen meer hittegolven zijn, periodes van droogte en van extreme neerslag. Als gletsjers daadwerkelijk afsmelten, veranderen rivieren als de Rijn en de Rhône in regenrivieren – hun „basis” debiet van de gletsjer smeltwater valt weg.

Voor Nederland betekent dit dat we zowel aandacht moeten besteden aan onze zeevering als aan de grote rivieren - in de herfst en winter zijn extreem hoge debieten te verwachten, in de zomer kan de waterstand juist enorm teruglopen, waardoor scheepvaart onmogelijk wordt en de zoetwatervoorziening in het gedrang komt.

Meer intensieve neerslag heeft vooral gevolgen voor de ruimtelijk ordening, bouwen en wonen en de aanleg van (energie)infrastructuur - je wilt niet dat gebieden zover onder water lopen dat schade optreedt, ICT en elektriciteitsnetwerken uitvallen etc..

Wereldwijd zullen er effecten zijn op ecosystemen, landbouw en voedselvoorziening - landbouw is bij uitstek afhankelijk van water, droogte en stormen kunnen oogsten doen mislukken.

8.5.2 Global Warming Potential

Uit het voorgaande is duidelijk geworden dat sommige gassen een (veel) grotere invloed hebben op het versterkt broeikas effect dan andere gassen:

- 1 sommige gassen zoals bijvoorbeeld SF₆ absorberen infraroodstraling in het atmosferic window (zie §8.2.8), anderen alleen in het gebied van H₂O en CO₂.
- 2 de beginconcentratie in de atmosfeer van veel broeikasgassen is laag, waardoor het effect van een kleine concentratiestijging al direct groot is
- 3 broeikasgassen kunnen kort (weken) of lang (honderden jaren) in de atmosfeer blijven voordat ze worden afgebroken of met regen worden uitgespoeld

Het zijn deze drie aspecten die tot uitdrukking komen in het zgn. *Global Warming Potential* of GWP van een individueel (broeikas)gas. Het GWP is een relatieve maat.

Het GWP wordt uitgedrukt in het effect van het brengen van 1 ton van de stof in de atmosfeer t.o.v. het brengen van 1 ton CO₂ in de atmosfeer over een vaste tijdsperiode

Omdat stoffen uit de atmosfeer worden verwijderd cq. in de atmosfeer worden afgebroken is het GWP over 20, 100 of 500 jaar verschillend. Stoffen die straling absorberen in de atmosferic window, die een lage beginconcentratie hebben en een lange levensduur zullen een hoge GWP hebben. De meeste chloor-fluor koolwaterstoffen, de CFK's, vallen in deze categorie. CFK-11 heeft bijvoorbeeld een GWP¹⁰⁰ van 4750 (zie tabel 8.1. De meeste vluchtige koolwaterstoffen hebben ook een hoog GWP. De GWP²⁰ van methaan is bijvoorbeeld 72 - verlies van methaan naar de atmosfeer draagt dus per kilo 72 keer zoveel bij als de na verbranding van dat zelfde methaan uitgestoten CO₂ (per molecuul of mol is dat $72 \cdot 16 / 44 = 26.2$). De GWP van methaan zou hoger zijn als het niet in gemiddeld 2 jaar zou worden afgebroken in de atmosfeer.

Hoe groot is het GWP van water, H₂O, bij benadering denk je?

Het Global Warming Potential is niet te verwarren met de *Radiative Forcing!* of RF - deze is gedefinieerd als de afwijking op de aardse energiebalans (in [W/m²]) van een aantal thans bekende fenomenen die van invloed zijn op die energiebalans (zie paragraaf 8.2.10)

Stof	Formule	GWP
Kooldioxide	CO ₂	1
Methaan	CH ₄	25
Lachgas	N ₂ O	298
Chloroform	CHCl ₃	13
Methylchloroform	H ₃ C-CCl ₃	146
Tetra	CCl ₄	1400
CFK-11	CCl ₃ F	4750
CFK-12	CCl ₂ F ₂	10900
CFK-13	CClF ₃	14400
HFK-23	CHF ₃	14800
Zwavelhexafluoride	SF ₆	22800

Tabel 8.1: GWP¹⁰⁰ van een aantal broeikasgassen (bron: IPCC, 2007)

Kooldioxide, methaan en lachgas N₂O zijn met ozon in de troposfeer de belangrijkste broeikasgassen. Uit tabel 8.1 blijkt dat vooral chloor-fluor-koolwaterstoffen (CFK's) een sterke broeikaswerking hebben. Sinds de aanname van het Protocol van Montreal (1987) en de in werking treding van dit protocol (1989) om de verdere afbraak van de ozonlaag te stoppen wordt de uitstoot van deze stoffen wereldwijd teruggedrongen. Echter, de enige tijd ter vervanging gebruikte HFC's hebben óók hoge GWP's.

Het GWP kan gebruikt worden in bijvoorbeeld de CO₂ emissiehandel. Met behulp van het GWP kan de uitstoot van andere broeikasgassen dan CO₂ ook beprijsd worden - de uitstoot van één ton methaan komt dan overeen met de uitstoot van 25 ton CO₂.

8.5.3 Oplossingsrichtingen

Wereldwijd is interesse getoond in de 2-graden doelstelling, het doel van het Europese klimaatbeleid. Deze doelstelling zegt dat alle inspanningen er op gericht zouden moeten zijn om de mondiale tem-

peratuurstijging te beperken tot 2 °C ten opzichte van de heersende temperatuur in het pre-industriële tijdperk.

De consensus onder wetenschappers is dat er een 20 tot 70% kans is dat deze 2-graden doelstelling wordt gehaald als het aantal CO₂-equivalenten in de atmosfeer kleiner of gelijk blijft dan 450 [ppm], en een slaagkans van 40-90% als de concentratie beperkt blijft tot 400 ppm (Kattenberg, 2008, 27).

In opdracht van de Britse regering heeft de econoom Stern in 2006 een groot onderzoek gedaan of het mogelijk is om dit te realiseren. Zijn (enigszins verrassende) uitkomst was dat de mensheid de technische mogelijkheden heeft om e.e.a. te realiseren, en dat dit weliswaar grote kosten met zich meebrengt, maar dat die kosten niet meer bedragen dan jaarlijks ± 2% van het Bruto Nationaal Product (Kattenberg, 2008).

De technische sleutel ligt in een transitie van onze energievoorziening – van koolstofintensief naar koolstofvrij, duurzaam –. Echter, hoewel de techniek beschikbaar is (zie hoofdstuk 7), is deze nog niet altijd competitief of betrouwbaar genoeg. Ook ontbreekt de mogelijkheid tot grootschalige opslag van elektriciteit – terwijl bijvoorbeeld windenergie een wisselend aanbod kent, als de wind waait. Grote systemen zoals het plan voor een Europees supergrid op en rond de Noordzee vergen weer veel coördinatie tussen vele partijen - dat leidt tot onzekerheid, en langzame uitvoering. Ondertussen kiezen stroomproducenten daarom toch nog voor uitbreiding met aardgas- of kolengestookte eenheden.

Een andere oplossingsrichting is opslag van CO₂, zogenaamde „Carbon Capture and Storage“ of CCS. In de Europese Unie zullen tot 2020 13 demonstratie projecten worden ontwikkeld, waar CO₂ van kolencentrales wordt afgevangen en getransporteerd en opgeslagen in lege aardgasvelden. Het eerste demonstratieproject in Nederland, in Barendrecht, ontmoette echter veel weerstand vanwege de veronderstelde veiligheidsrisico's en is inmiddels afgeblazen.

Ten slotte is een oplossingsrichting om goed te kijken naar landgebruik, en ontbossing tegen te gaan. Daarmee kan wellicht de albedo een zetje in de goede richting worden gegeven, net als de netto koolstofbalans van de biosfeer.

Hoofdstuk 9

Water

9.1 Inleiding

“Water is leven” is de slogan van het Hoogheemraadschap Delfland (www.hhdelfland.nl). De evolutie van het leven op aarde is begonnen in de oceanen; het leven zelf is afhankelijk van de bijzondere eigenschappen van water, H₂O. In de waterwereld waarin wij leven is 97 % zout water - zeewater, dat gemiddeld 24 [g/l] keukenzout, NaCl, bevat. Daarmee is het ongeschikt voor humane consumptie - mensen én dieren hebben zoet water nodig om niet uit te drogen, de mens gemiddeld 3 liter per dag.

natriumchloride	NaCl	24
magnesiumchloride	MgCl ₂	5
natriumsulfaat	Na ₂ SO ₄	4
calciumchloride	CaCl ₂	0,7
magnesiumbromide	MgBr ₂	0,8

Tabel 9.1: Samenstelling Zeewater

De mens gebruikt *zoet* water niet alleen om te drinken; grote hoeveelheden water worden gebruikt in de landbouw (irrigatie), de industrie (productie) en door huishoudens (persoonlijke hygiëne, wassen, toilet, tuin etc.). Voor al dit gebruik is voldoende water nodig (hoeveelheid - kwantiteit) dat van geschikte samenstelling (kwaliteit) moet zijn. In het waterbeheer gaat het dus zowel om kwantiteits- als kwaliteitsbeheer. Wereldwijd leidt dit tot problemen - er zijn grote gebieden die te kampen hebben met droogte en watertekort, en op veel plaatsen is watervervuiling een ernstig, acuut probleem.

9.2 Grote waterkringloop

70 % van het aardoppervlak is bedekt met water: oceanen, zeeën, meren, rivieren. Vanuit de ruimte zijn de wolken in de aardatmosfeer te zien. Die wolken laten zien dat er een gigantisch verdampingsproces gaande is op aarde. Dat proces wordt aangedreven door de zon - de energie uit inkomende zonnestraling (gemiddeld over de aarde 240 [W/m²]) zorgt dat voortdurend grote hoeveelheden water uit de oceanen verdampen. In de atmosfeer vormen zich daardoor wolken, waaruit regen valt. Door de heersende winden valt een klein deel van die regen op land. Het is deze regen die uiteindelijk de bron is van alle zoet water op aarde. Samen is dit de grote waterkringloop (figuur 9.2).

De kringloop van (zoet) water over de aarde wordt de *grote waterkringloop* of *hydrologische cyclus* genoemd. De totale zoetwaterstroom ϕ_v [km³] in deze kringloop is weliswaar erg groot: $\phi_v = 110.000$ [km³/jaar], maar klein ten op zichte van de totale hoeveelheid water op onze planeet, ± 1.385 miljoen [km³] (tabel 9.2). Water bevindt zich in zeeën en oceanen, in de ijskappen en gletschers, in rivieren en zoetwaterbekkens, in grondwater (aquifers, bodems) en voor een relatief zeer klein deel in de atmosfeer (zie figuur 9.3).

Zoals aangegeven in tabel 9.2 en in figuur 9.2 vinden in de grote waterkringloop een aantal processen plaats: verdamping, evapotranspiratie, neerslag en transport of afstromen van (zoet) water van hogere



Figuur 9.1: De aarde zoals gezien vanuit de Apollo 17 (bron: NASA)

Stocks (voorraden)	Onderdeel Naam	Hoeveelheid miljoenen [km ³]
	Zeeën en oceanen	1.350,0
	Ijskappen en gletschers	27,5
	Grondwater en bodem	8,2
	Rivieren en meren	0,06
	Atmosfeer	0,013
Flows (stromen)	Stroom Naam	Hoeveelheid 1.000 [km ³ /jaar]
	Verdamping oceanen	425
	Verdamping/transpiratie land	70
	Neerslag	495
	Waarvan in oceanen	- 385
	Waarvan op land	- 110
	Rivieren	40

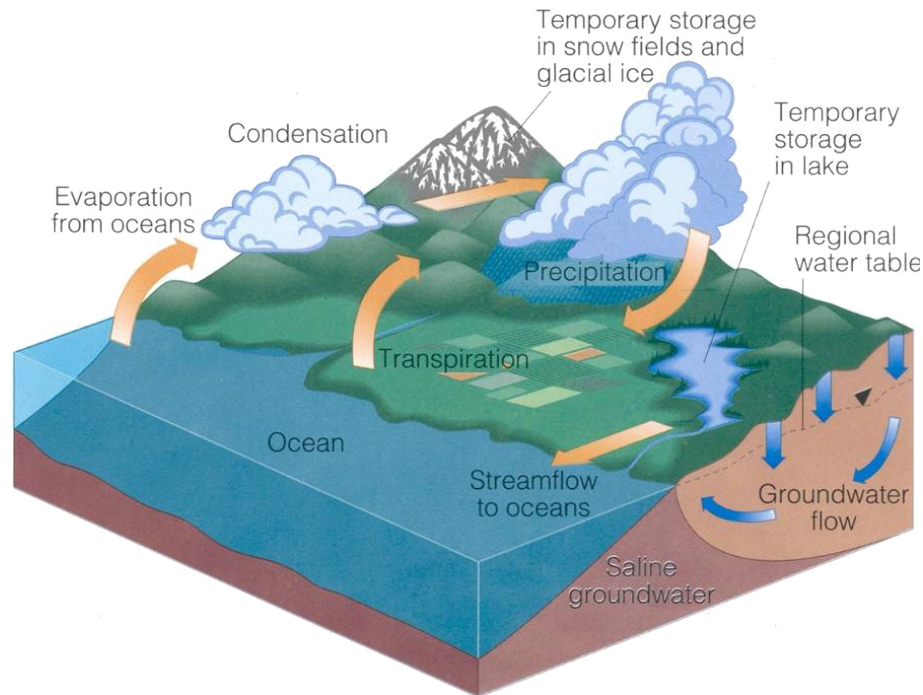
Tabel 9.2: Gegevens grote Waterkringloop (bron: (Spiro,2003) en anderen)

gebieden naar lagere, en uiteindelijk de oceanen. Grosso modo is de grote waterkringloop te beschouwen als een gesloten systeem voor water. Binnen de grote waterkringloop zijn drie subkringlopen of open subsystemen te herkennen:

- (1) verdamping uit de oceanen, transport naar land, neerslag en runoff naar de oceanen
- (2) verdamping uit de oceanen en neerslag in de oceanen
- (3) verdamping en transpiratie op land (samen *evapotranspiratie* genoemd) en neerslag op land

Vraag: waarom karakteriseren we de grote waterkringloop als een gesloten systeem, terwijl de subkringlopen te karakteriseren zijn als open systeem?

De eerste subkringloop is ook meteen de kleinste qua volume: dit is de netto 40.000 [km³/jaar] die uit de oceanen verdamppt en als zoet water op land terechtkomt. Het gaat hier om uitsluitend fysische processen. Hanteren we een systeemperspectief, dan is deze subkringloop te zien als de resultante van de twee andere subkringlopen. De verdamping uit de oceanen is groot, maar slechts ±10 % van het water dat verdamppt uit de oceanen valt als neerslag op landmassa's. De hoeveelheden verdelen zich ongeveer als volgt:



Figuur 9.2: Grafische weergave grote waterkringloop (bron: Environmental Science)

verdamping: De verdamping uit de oceanen bedraagt naar schatting $\phi_{v, \text{verdamping}} = 425.000 \text{ [km}^3/\text{jaar]}$

neerslag land: Naar schatting valt er wereldwijd op de landmassa's op aarde $\phi_{v, \text{neerslag, land}} = 40.000 \text{ [km}^3/\text{jaar]}$

neerslag oceanen: Deze waterstroom is dan (massabalans!) $\phi_{v, \text{neerslag, oceanen}} = 385.000 \text{ [km}^3/\text{jaar]}$

De andere subkringloop bestaat uit rechtstreekse verdamping (evaporatie), anderzijds door transpiratie (actieve verdamping door planten). In deze subkringloop treedt dus ook een biologisch proces op. Het netto resultaat van deze subkringloop is in totaal een zoetwaterstroom van $70.000 \text{ [km}^3/\text{jaar]}$, water dat vanaf land wordt teruggebracht in de atmosfeer. Samen met $40.000 \text{ [km}^3/\text{jaar]}$ water aangevoerd als waterdamp in de atmosfeer (uit de oceanen) valt deze als neerslag op land.

De grote waterkringloop is vanzelfsprekend geen statisch systeem, maar een dynamisch systeem. De genoemde getallen zijn gemiddelden, schattingen van de gemiddelden gebaseerd op wat er wereldwijd is gemeten. Uit deze systeembeschrijving kunnen we al wel een aantal zaken opmaken:

- De hoeveelheid water in de atmosfeer is relatief klein, ongeveer $13.000 \text{ [km}^3]$
- De gemiddelde verblijftijd θ van water in de atmosfeer is ongeveer anderhalve maand.

$$\left(\theta = \frac{13.000[\text{km}^3]}{110.000[\text{km}^3/\text{jaar}] \times 365[\text{dagen}/\text{jaar}]} = 43 \text{ dagen}\right).$$
- De verdamping wordt "aangedreven" door zonnestraling, energie. Als de oceanen meer energie vasthouden (door de onbalans in de aardse stralingsbalans) dan zal de verdamping toenemen
- De evapotranspiratie op land wordt beïnvloed door temperatuur en vegetatie. Veranderend landgebruik heeft dus een invloed op de grootte van de evapotranspiratie (minder vegetatie, bijv. minder tropisch regenwoud betekent minder evapotranspiratie)
- De netto runoff en transport van waterdamp in de atmosfeer (oceanen naar land) bedraagt slechts $\pm 10 \%$ van de verdamping uit de oceanen
- De runoff in de hydrologische cyclus wordt bepaald door de mate van verdamping én door het transport van wolken/waterdamp in de atmosfeer
- Daarmee is de grote waterkringloop gevoelig voor veranderingen in heersende windrichtingen, wolkvorming etc.

Toepassing van de massabalans voor een specifieke regio, waarin géén aan- of afvoer van grond- en oppervlaktewater plaatsvindt geeft de volgende vergelijking:



Figuur 9.3: Voorraden Zoet Water in de Wereld (bron: xx)

$$\Delta(G + O) = (\phi_{neerslag} - \phi_{evapotranspiratie}) \times \tau$$

Waarin

- G : hoeveelheid grondwater ($[m^3]$)
- O : hoeveelheid oppervlaktewater ($[m^3]$)
- ϕ : waterstroom ($[m^3/s]$)
- τ : beschouwde tijdvak ($[s]$)

Het is gebruikelijk om neerslag en evapotranspiratie uit te drukken als N in $[mm/dag]$. Dan wordt bovenstaande vergelijking vanzelfsprekend

$$\Delta(G + O) = (N_{neerslag} - N_{evapotranspiratie}) \times A \times \tau' \times 1000 [mm/m]$$

Waarbij τ' uitgedrukt wordt in $[dag]$ en A het oppervlak van het gebied in $[m^2]$. Als we vervolgens weten hoeveel vierkante meter oppervlaktewater er in een gebied is, dan kunnen we een eerste schatting uitrekenen van de stijging van dat oppervlaktewater na een periode van hevige neerslag.

De vergelijking kan aangepast worden als we weten dat er bijvoorbeeld een rivier door een gebied stroomt die water afvoert, of dat er een gemaal is dat het water uitpompt, bijvoorbeeld:

$$\Delta(G) = (\phi_{neerslag} - \phi_{evapotranspiratie} - \phi_{rivierofgemaal}) \times \tau$$

9.3 Water - continentaal en regionaal

De grote waterkringloop beschreven in de vorige sectie is een beschrijving op het aggregatie- of systeemniveau aarde. Vanzelfsprekend zijn er voor de verschillende continenten, en met name de geografische breedtes, grote verschillen. Deze verschillen vinden hun oorsprong in locatie - de geografische breedte, afstand tot de oceaan, aanwezigheid van hoge bergketens en andere geografische factoren, en ten slotte de thermohaliene circulatie.

9.3.1 Geografische Breedte

Wereldwijd zijn er verschillende klimaatzones te herkennen

tropen: van de evenaar tot + of - 10° breedtegraad. Deze zone wordt gekenmerkt door een zeer intensieve hydrologische cyclus. Er is veel zonneinstraling, de passaatwinds brengen met regelmaat zware regens naar de tropische landmassa's, waar zich de afgelopen duizenden jaren grote regenwouden hebben gevormd. Deze zorgen voor een grote plaatselijke evapotranspiratie, die nog eens bijdraagt aan de lokaal overvloedige en soms zeer intensieve neerslag.

subtropen: ruwweg van de 10° tot de 23° breedtegraad (steenbok- en kreeftskerkring). In deze zone vinden we (tegen de tropen aan) een zone met zeer weinig neerslag - dit zijn de breedtes waar zich de grote woestijnen bevinden (Sahara, Gobi, Nevada desert, centraal Australië etc.) en noordelijker resp. zuidelijker subtropische gebieden met aangename temperaturen en redelijk veel neerslag. Onderliggende oorzaak is dat rond de evenaar lucht zo heet wordt dat ze tot grote hoogte stijgt, er geen regen uit kan vallen terwijl ze zich verspreid over de woestijn gordel. Pas als de lucht is aangekomen op hogere breedtes, zakt ze, en kan er weer regen vallen.

gematigde klimaatzônes: Van de 23° tot 57° breedtegraad. Op het noordelijk halfrond is dit de zône waarin zich Noord-Amerika (VS, zuidelijk deel Canada), Noord-West Europa, Rusland en zuid/midden China zich bevinden. In deze zône zijn de corioliskrachten in de atmosfeer groot, waardoor de overheersende windrichting er een is van west naar oost. Verdamping in deze zône uit de oceanen is groot, omdat er nog steeds veel zonnestraling invalt. In Noord-West Europa is het weer wisselvallig, doordat voortdurend wolkenvelden, depressies en hogedrukgebieden aangevoerd worden vanaf de Atlantische oceaan. In Noord-Amerika geldt het zelfde (aanvoer vanaf de Grote Oceaan), terwijl het Oostelijk deel van Rusland en China vaak droog zijn, en Japan veel aanvoer heeft van de Chinese Zee. Op het zuidelijk halfrond vinden we hier de zuidelijke punt van Zuid-Amerika (Argentinië, Zuid-Brazilië), Zuidelijk Afrika (van Kenia, Tanzania naar Zuid-Afrika) en een deel van Australië

subarctische zône: van de 57° breedte graad tot de poolcirkel (66.5° breedtegraad. In dit gebied wordt het klimaat gekenmerkt doordat er eigenlijk maar twee seizoenen zijn, zomer en winter, met hele korte lente resp. herfst. Het weer is hier minder wisselvallig - de afwisseling van hoge- en lage drukgebieden is minder of afwezig. De plantengroei is door de geringe zonnestraling langzaam. De hydrologische cyclus is relatief mild, met beperkte hoeveelheden neerslag. In deze zône vinden we de uitgestrekte toendragebieden van Canada en Siberië. Het uiterste zuiden van Zuid-Amerika, en het Noorden van Antarctica liggen in deze klimaatzône. Omdat het om zeer grote gebieden gaat, vindt hier wel een groot deel van de neerslag en runoff plaats.

arctisch: boven (of beneden) de poolcirkel. Op het Noordelijk halfrond zijn Groenland en de Noordelijke ijszee bedekt met land- respectievelijk zeeijs. Op het zuidelijk halfrond vinden we hier de (tot 3 kilometer dikke) ijskap van Antarctica. Rond de poolcirkel komt vooral veel leven voor in de ijszee; op het zuidelijk halfrond is dit bijvoorbeeld het gebied waar krill, een garnalensoort, groeit, het voedsel van een aantal baleinwalvissen (blauwe vinvis, grijze vinvis etc.). Hier is de hydrologische cyclus nog langzamer dan in de subarctische zône.

9.3.2 Regionale Klimaatvariatie

Binnen elk van deze klimaatzônes zijn er ook weer grote regionale verschillen. Deze worden in hoofdzaak veroorzaakt door de aanwezigheid en ligging van (hoge) bergketens, en de grote van de landmassa's. In Noord- en Zuid-Amerika, bijvoorbeeld, fungeert in de gematigde klimaatzône de Rocky Mountains resp. de Zuidelijke Andes als een barrière voor neerslag: de wolken van de Grote Oceaan regenen uit tegen of in deze bergketens. Verder naar het Oosten liggen dan grote vlaktes - de Great Plains in Amerika, de pampa's van Argentinië waar jaarlijks nog maar weinig neerslag valt. Op lagere breedtes, met name in Zuid-Amerika, zien we dat daarmee in de Andes de Amazone ontspringt, en ten oosten van deze bergketen juist een enorm regenwoud is ontstaan met een zeer intensieve plaatselijke hydrologische cyclus.

In Noord-West Europa kunnen de weersystemen vanuit de Atlantische oceaan ongehinderd door bergketens ver Europa indringen. Vanzelfsprekend regent het gemiddeld meer naarmate je dichterbij de Atlantische kust komt, maar heel Noord-West Europa kent een behoorlijke jaarlijkse neerslag. Gecombineerd met een vruchtbare bodem, is dit dan ook al eeuwen een zeer productief landbouwgebied, iets wat eveneens geldt voor de Noordelijke helft van de VS (de Mid-West), Wit-Rusland en de Oekraïne.

Op het Zuidelijk halfrond ten slotte is er een vergelijkbaar patroon, met grote vruchtbare landbouwgebieden in Afrika (Zuid-Afrika, Zaïre enz.), Australië en Zuid-Amerika.

9.3.3 El Niño en La Niña

Colombia, Ecuador, Peru en Australië hebben te maken met een onregelmatig fenomeen dat in de engelse vakliteratuur bekend staat als de "*El Niño/La Niña Southern Oscillation of ENSO*". Dit is een oscillatie

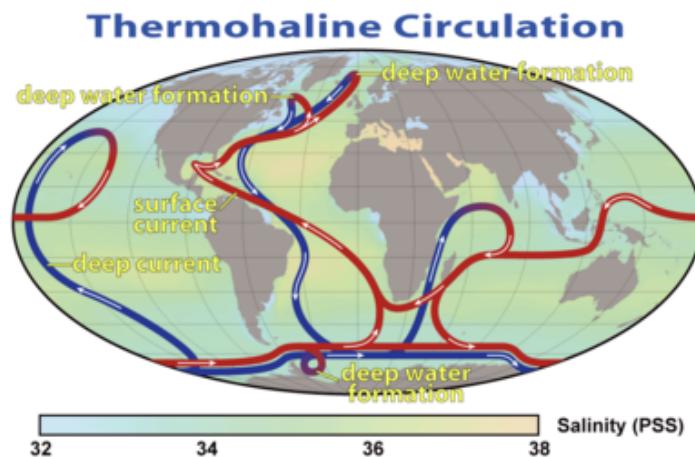
in het wereldwijde atmosferische systeem, die begint met een verstoring van de passaatwinden. Daardoor veranderen neerslagpatronen en temperatuur in de tropen tijdelijk. De oscillatie duren 1 tot soms wel 2 jaar.

Naast perioden dat de situatie "normaal" is, ontstaan dus afwisselend El Niño en La Niña. De eerste staat daarbij voor (meestal een jaar) extreem veel neerslag in Zuid-Amerika, met overstromingen in Noord-Peru en Ecuador tot gevolg, en droogte in Australië. Bij La Niña gaat de slinger precies de andere kant op, en is het extreem droog in Zuid-Amerika, terwijl er in Australië overstromingen kunnen zijn (zoals we in 2010 hebben gezien).

Door de eeuwen heen lijkt het erop dat El Niño en La Niña gemiddeld eens in de 5-7 jaar optreden. Er zijn echter ook decennia met drie El Niño's of La Niña's bekend. Deze ENSO heeft vanaf de prehistorie geleid tot hongersnood en zelfs teloorgang van beschavingen aan de kusten van Zuid-Amerika. In Australië is tot de moderne tijd geen landbouwsamenleving tot ontwikkeling gekomen.

9.3.4 Thermohaliene Circulatie

Oceanografen doen veel onderzoek naar het wereldwijde systeem van thermohaliene circulatie in de oceanen. Dit zijn wereldwijde oceaanstromingen als gevolg van temperatuur- en zoutconcentratie verschillen, terwijl oppervlaktestromen ook gedreven worden door de overheersende windrichtingen.



Figuur 9.4: Overzicht van de thermohaliene circulatie (bron: Wikipedia)

Een voor Noord-West Europa uiterst belangrijk deel van dit systeem is de warme golfstroom, die onderdeel uitmaakt van een thermohaliene circulatie in de Atlantische oceaan. In de Noordelijke Ijszee bij Groenland zinkt koud geworden zeewater naar grotere dieptes en stroomt naar de kust van Noord-Amerika. Het water wordt opgewarmd in de oceaan, ten noorden van het Caribisch gebied en stroomt aan de oppervlakte als "warme golfstroom" naar de andere kant van de Atlantische oceaan. Een groot deel van deze stroom gaat langs Noord-Frankrijk en Zuid-Engeland door het Kanaal en doet zijn invloed gelden helemaal tot in Scandinavië. De hoeveelheid getransporteerde warmte is zo groot, dat de gemiddelde temperaturen in Noord-West Europa $\pm 6 - 10$ °C hoger is dan zonder deze warme golfstroom. Boven Scandinavië arriveert het inmiddels afgekoelde water weer in de Noordelijke ijszee, om aan een nieuwe cyclus te beginnen.

De thermohaliene circulatiestromen vertegenwoordigen enorme transporten van energie, warmte - de energiestroom verplaatst door de warme golfstroom wordt bijvoorbeeld geschat op 1,4 [PW], gelijk aan het thermisch vermogen van een miljoen elektriciteitscentrales van zo'n 700 [MWe]¹. Daarmee hebben ze een grote invloed op de mate van verdamping en neerslagpatronen op aarde. Door de warme golfstroom is het bijvoorbeeld niet alleen warmer in Noord-West Europa, maar ook natter.

Naast het in figuur 9.4 weergegeven hoofdsysteem, zijn er meerdere "lokale" circulatiestromen. Zo loopt er geografisch gezien onder de evenaar in de Grote Oceaan een circulaire oceaanstroom. Deze loopt van Noord-Peru over de oceaan naar Noord-Oost Australië, langs Australië en naar het Noorden

¹Bij een gemiddeld rendement van 50% is het thermisch vermogen van een 700 [MWe] centrale 1400 [MW].

van Antarctica, vanwaar het water langs de kust van Zuid-Amerika (Chili) naar Noord-Peru, Ecuador en Colombia stroomt.

Aan de kust van Zuid-Amerika (Chili) komt deze voedselrijke, relatief koele Humboldtstroom aan de oppervlakte, en voedt daarmee het Humboldt Large Marine Ecosystem. Nergens is de biomassa-productie hoger dan hier ($> 300 \text{ [gC/m}^2\text{/jaar]}$), door de combinatie van voortdurende aanvoer en verversing van voedingsstoffen en grote hoeveelheid zonneinstraling [W/m^2].

De Humboldtstroom kan worden verstoord door een langdurige El Niño. In dat geval wordt het voedselrijke Humboldt-water teruggedrongen door voedselarm, opgewarmd water uit tropische gebieden. Logisch gevolg is het instorten van vangsten van sardines, ansjovis en makreel.

9.4 Beschikbaarheid Zoet Water

In de voorgaande paragrafen hebben we gezien dat de hoeveelheid neerslag en de variatie daarin door de jaren heen en de seizoenen sterk kan verschillen. Daarnaast kan uit de wereldwijde grote waterkringloop worden opgemaakt dat wij ons zoet water moeten betrekken uit een systeem waarin jaarlijks zo'n $40.000 \text{ [km}^3\text{]}$ circuleert van oceanen, naar land en terug. Is deze gigantische hoeveelheid voldoende?

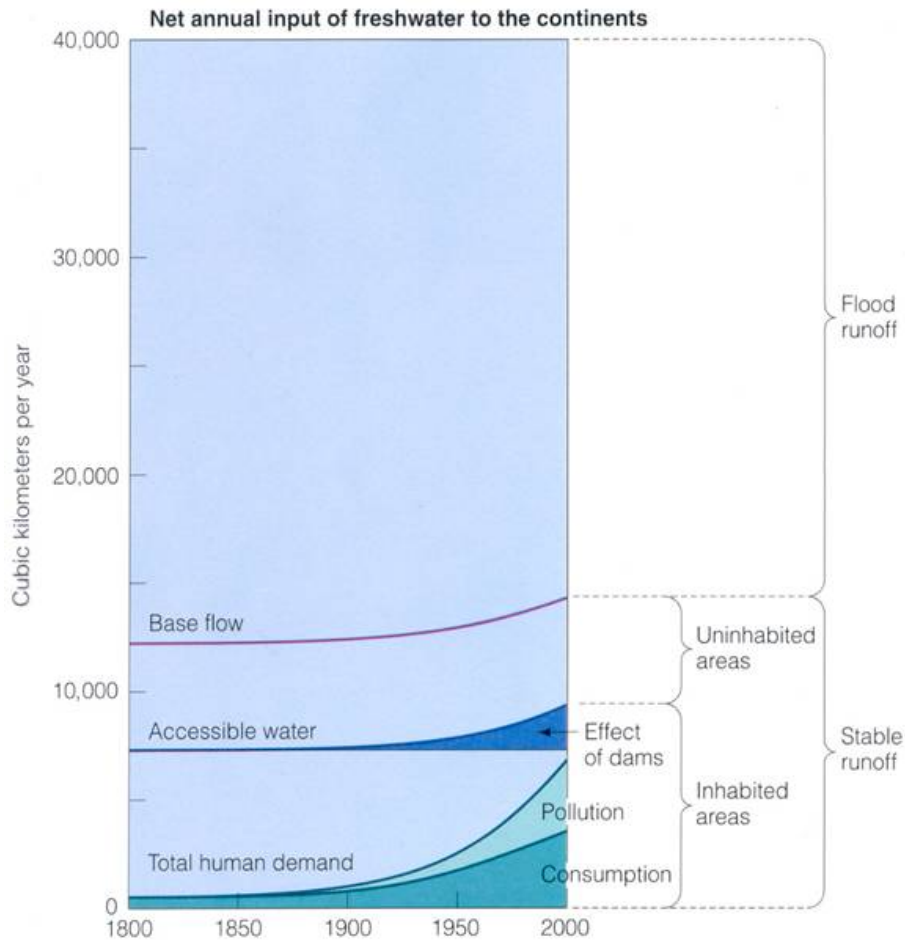
Figuur 9.5 laat zien dat we de grenzen naderen.

De runoff is niet gelijkmatig in de tijd. Overvloedige neerslag, of het smeltwater uit berggebieden in het voorjaar moet domweg snel afgevoerd worden naar zee, om overstromingen te voorkomen. Slechts een gedeelte blijft voor langere tijd beschikbaar in natuurlijke zoetwaterbekkens - brede rivierbeddingen in delta's en meren, of is aanwezig (stroomt voorbij) juist als we het nodig hebben.

De mens houdt ook een klein gedeelte vast in kunstmatige zoetwaterbekkens, waarmee we de beschikbaarheid van zoet water voor drogere jaargetijden zekerder stellen. Overal ter wereld hebben mensen dit soort systemen ontwikkeld. In Spanje zijn bijvoorbeeld veel stuwdammen aangelegd om zo in de achterliggende rivierdalen stuwmere te creëren. Daarnaast zijn in de dammen waterkrachtcentrales opgenomen. Met deze zoetwaterbekkens kan Spanje de doorgaans zeer droge en hete zomers overbruggen. In Nederland fungeren het IJsselmeer en de afgesloten zeearmen in het deltagebied van Zuid-Holland en Zeeland als zoetwaterspaarbekken. Met name de land- en tuinbouw moet in het voorjaar en in de zomer altijd de beschikking hebben over voldoende zoet water. De spaarbekkens dienen voldoende water te bevatten om (langdurige) periodes zonder neerslag te kunnen overbruggen, zodat begieten (tuinbouw) en irrigatie (landbouw) mogelijk is en de gewassen niet verloren gaan. Wereldwijd is het effect van stuwdammen op runoff substantieel, zoals aangegeven in figuur 9.5.

De runoff vinden we verder weliswaar overal ter wereld - de grootte van de runoff stromen is afhankelijk van de klimaatzone en lokale fysisch geografische kenmerken - maar grosso modo loopt ongeveer één derde van de wereldwijde runoff door onbewoonde gebieden (zie Figuur 9.5). Ten slotte is een deel van het water (te) sterk vervuild om nog gebruikt te kunnen worden. Er zijn twee typen vervuiling te herkennen:

- *chemische* watervervuiling door lozing van industrieel afvalwater. Onder meer de „pulp & paper“ industrie heeft in het eerste driekwart van de 20^e eeuw een slechte reputatie opgebouwd - voor de productie van papier maakte men in die tijd op grote schaal gebruik van chloorhoudende chemicaliën; de restprodukten werden met het vele water dat deze fabrieken gebruikten ongezuiverd geloosd. Langs de Rijn, de grootste rivier van Europa, hebben de Franse kalimijnen, de Zwitserse farmaceutische industrie en de Duitse chemische industrie in dezelfde tijd een slechte naam opgebouwd. Overal ter wereld zijn het grote en kleine metaal bedrijven, leerlooierijen enz. die waterverontreiniging veroorzaken met looistoffen, zuren en giftige metalen. In veel industrielanden keerde vanaf eind jaren '70 echter het tij, en werd mede onder druk van de bevolking, strengere milieu- en waterwetgeving ontwikkeld, waarmee de lozingen aan banden werden gelegd. De genoemde industriën ontwikkelden veelal nieuwe, schonere processen.
- *biologische* watervervuiling door lozing van rioolwater. Op veel plaatsen in de wereld hebben (wereld)steden echter (nog) geen rioolwaterzuiveringsinstallaties, of beschikken ze slechts over installaties met beperkt zuiveringsrendement. Daardoor vervuult rivier en zeewater. Als de belasting de natuurlijke draagkracht ('carrying capacity') te boven gaat, dan raakt het watersysteem blijvend vervuild omdat het ecosysteem te gronde gaat en natuurlijke zuivering niet meer plaatsvindt.



Figuur 9.5: Runoff Zoet Water in de Wereld (bron: Environmental Science)

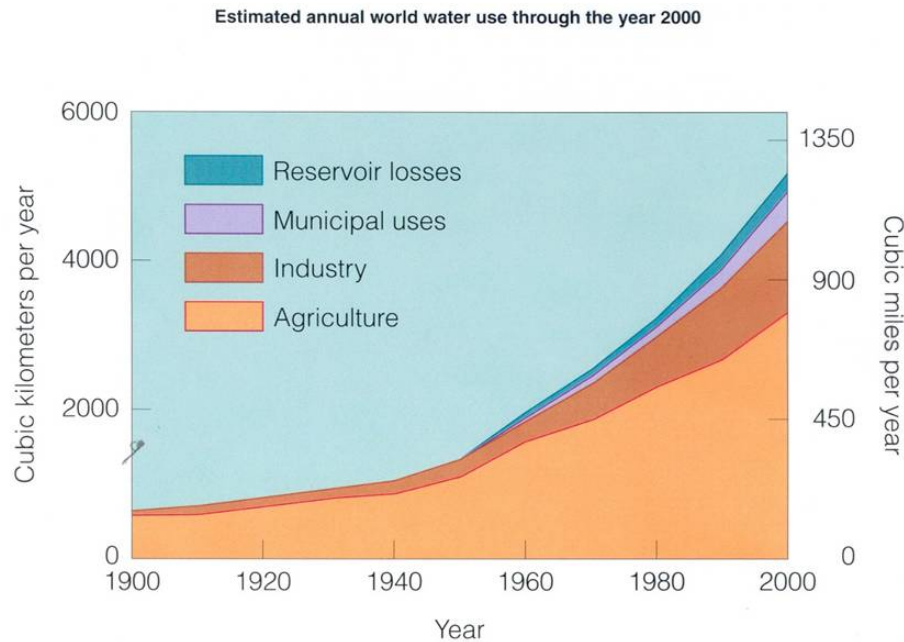
9.5 Gebruik Zoet Water

Naar schatting bedroeg het wereldwatergebruik in 2000 zo'n 3.500 [km³]. Ongeveer een zelfde hoeveelheid was te vervuuld voor gebruik, terwijl er maximaal ongeveer 9.500 [km³] beschikbaar is. Uit deze geaggregeerde cijfers is op te maken dat we afstevienen op een wereldwijd watertekort. Veel experts waarschuwen zelfs voor een wereldwijde watercrisis. Immers, figuur 9.6 laat zien dat ons watergebruik exponentieel toeneemt. De bevolking neemt toe, de welvaart neemt toe, en de watertechnologie biedt blijkbaar niet voldoende soelaas.

Onder deze geaggregeerde getallen gaat vanzelfsprekend een wereld van verschil schuil - er zijn gebieden met meer dan voldoende water, en er zijn gebieden waar al eeuwen tekort is, en men geleerd heeft spaarzaam te zijn.

Het is lastig om een stap dieper dan "toenemende bevolking en welvaart" de ontwikkelingen te duiden die leiden tot een toename van het wereldwatergebruik. Daarom worden hieronder een aantal ontwikkelingen genoemd die een rol spelen.

- Industriële ontwikkeling. Niet alleen heeft deze geleid tot een vraag naar water vanuit de industrie, ze heeft ook stedelijke ontwikkeling in bijvoorbeeld de woestijn mogelijk gemaakt. Limá, de hoofdstad van Peru, is daar een voorbeeld van. Deze stad met inmiddels meer dan 11 miljoen inwoners is afhankelijk van drinkwaterleidingen die aansluiten op bronnen hoog in de Andes, tientallen kilometers van de stad. Omdat de ontwikkeling (en het eigendom) van deze leidinggebonden infrastructuur de ontwikkeling van de stad niet bij heeft kunnen houden, zijn tienduizenden veelal arme inwoners aangewezen op waterverkopers met tankwagens. Recentelijk zijn in Saudi Arabië grote steden bijna uit het niets verrezen in de woestijn. In Phoenix, Arizona hebben veel huizen een gazon en zwembad, midden in de woestijn.



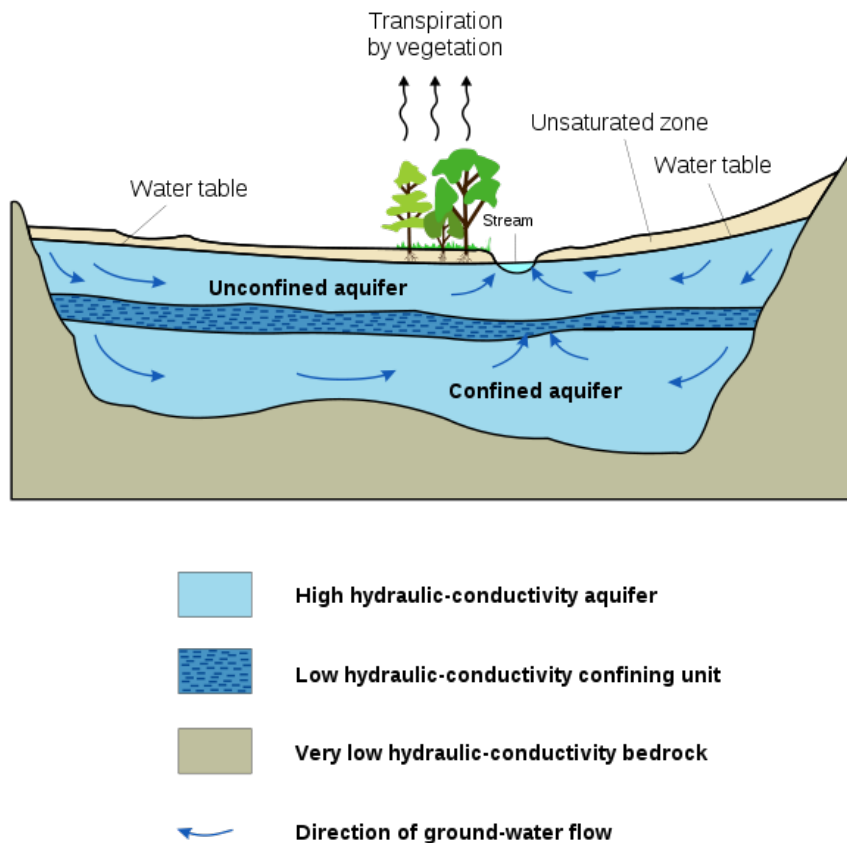
Figuur 9.6: Wereldwatergebruik (bron: Environmental Science)

- Landbouw. De relatie tussen aantal mensen en voedsel en daarmee water is evident. Of mensen nu in de woestijn wonen, of in gebieden met meer overvloedig drinkwater, een grotere bevolking betekent eveneens meer en/of intensievere landbouw. Dat betekent netto een hoger watergebruik. De hoeveelheid water per hoofd voor voedsel neemt wellicht toe doordat het menu bij toenemende welvaart meer water vraagt.
- Markten en de mogelijkheden tot transport van bederfelijke waar. Deze hebben wereldwijd geleid tot verandering in de gewassen die boeren telen. In veel gevallen heeft dit geleid tot een toename in watergebruik. Katoen is in dit geval exemplarisch - dit is een gewas dat veel water vraagt, in monoculturen wordt verbouwd waar veel landbouwchemicaliën worden gebruikt, waardoor watervervuiling ontstaat in veel (sub)tropische gebieden waar katoen wordt verbouwd voor de wereldmarkt. In Nederland heeft de mechanisatie van de landbouw gezorgd voor een verandering van de waterhuishouding - met name door de noodzakelijke verlaging van de grondwaterstand is de netto runoff toegenomen.

9.6 Grondwater

Wereldwijd is grondwater meestal schoon en overal aanwezig. Juist onder droge gebieden zonder rivieren en meren, zelfs in woestijnen vinden we vaak water op enkele meters tot tientallen meters onder het aardoppervlak. Zeer recent zijn grote hoeveelheden water onder de Sahara ontdekt. Grondwater bevindt zich in *aquifers* - herkenbare watervoerende lagen in de bodem waar grondwater als het ware (langzaam) doorheenstroomt. Figuur 9.7 illustreert e.e.a. De watervoerende laag is doorlaatbaar gesteente, of een pakket van zand, grind en dergelijke waar water langzaam doorheen kan stromen. Deze laag kan worden begrensd c.q. afgesloten door een geheel ondoordringbare laag of semi-doordringbare laag. Vanuit het oppervlak wordt de aquifer aangevuld doordat een deel van de neerslag niet als runoff over land naar zee wordt afgevoerd, maar de bodem inzigt en daar zijn weg naar de aquifer vindt.

Aquifers kunnen erg groot zijn - de Ogallala Aquifer of High Plains Aquifer (figuur 9.8 in de VS bestrijkt een oppervlakte van 450.000 [km²]. Ongeveer 27% van al het geïrrigeerde land in de VS ligt boven deze aquifer, die ongeveer 30% van het grondwatergebruik voor irrigatie in de VS levert. Ruim 80% van de mensen in het gebied zijn voor hun drinkwater afhankelijk van de aquifer (bron: Wikipedia).



Figuur 9.7: Aquifer (bron: Wikipedia)

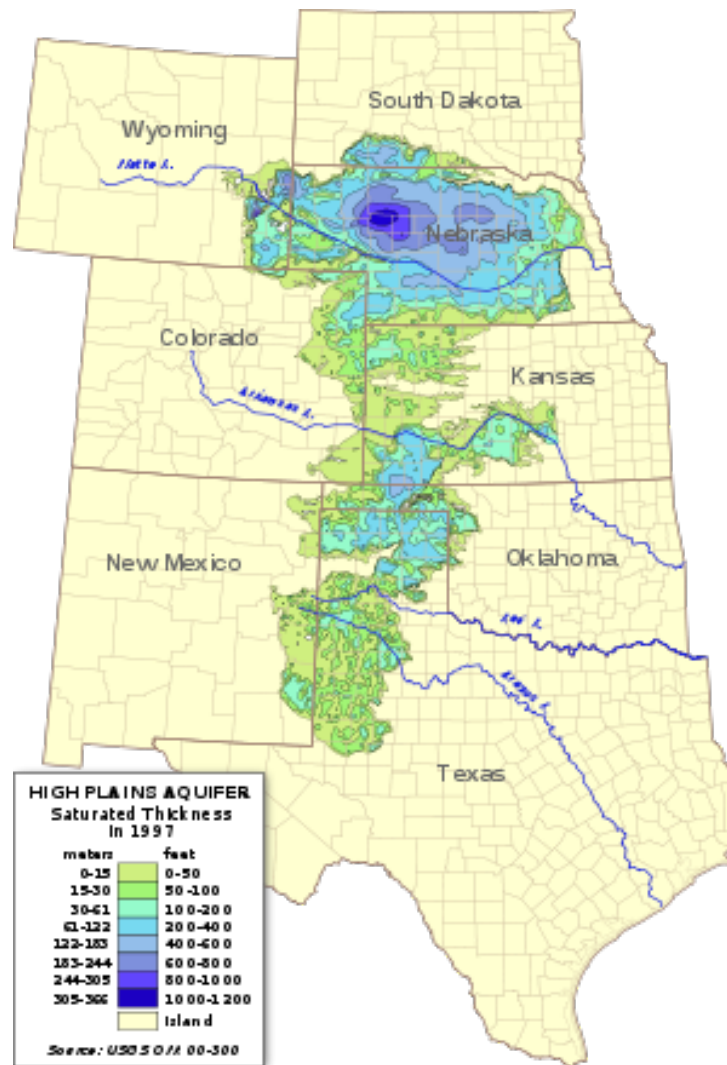
9.6.1 Great Artesian Basin

De Great Artesian Basin is de grootste Aquifer ter wereld. De Aboriginals gebruikten de natuurlijke bronnen, vanaf 1891 zijn er (op steeds grotere schaal) putten geslagen om het water naar boven te halen. Samen met de vruchtbare bodem is het water de belangrijkste reden dat het Oosten van Australië een zeer productief landbouwgebied is kunnen worden.

Maximum depth	3000 [m]
Area	1 711 000 square kilometres
Total volume of stored water	64 900 million megalitres (estimated)
Individual bore flow	up to 8 megalitres per day
Current basin discharge	1500 megalitres per day
Age of water	up to approx. 2 million years
Maximum pressure	1300 kilopascals
Water temperature	average 30-50 °C , max 100°C
Average groundwater flow rate	1-5 m per year

Tabel 9.3: Karakteristieken Great Artesian Basin, Aquifer in Australië

Het water in aquifers is zeer oud - duizenden tot miljoenen jaren - en wordt slechts (zeer) langzaam aangevuld - de zgn. "recharge" is klein. Dat maakt duurzame exploitatie moeilijk. Inderdaad is het gebruik van grondwater uit aquifers wereldwijd de laatste decennia explosief gestegen. De genoemde aquifers in de VS en Australië vertonen alle tekenen van overexploitatie. In een aantal gevallen, o.m. de Verenigde Staten, wordt deze situatie nog verergerd, omdat de aquifer niet meer zo snel wordt aangevuld als tientallen tot duizenden jaren geleden - de Ogallala aquifer wordt in het noorden "gevuuld" door neerslag. Maar juist die neerslag is minder geworden, terwijl de irrigatie zijn tol heeft geëist.



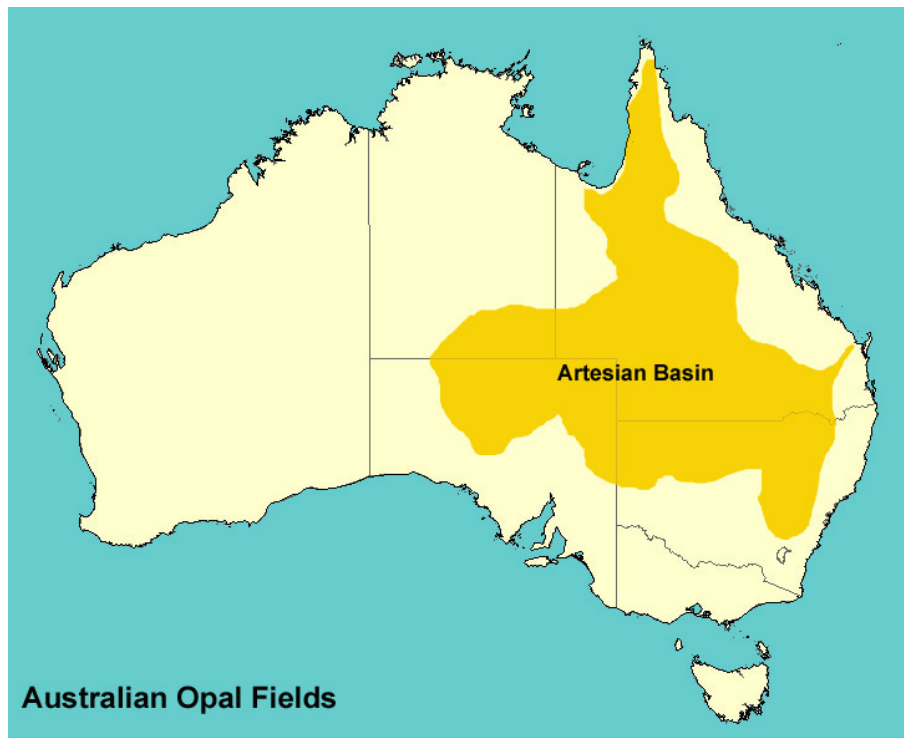
Figuur 9.8: Aquifer (bron: Wikipedia)

9.6.2 Duurzame Ontwikkeling

Het gebruik van grondwater zou eigenlijk moeten voldoen aan de kenmerken van duurzame ontwikkeling. Duurzame ontwikkeling kent drie hoofdkenmerken (Brundtland, 1987):

- “sustainability”: zodanig gebruik van (natuurlijke) hulpbronnen dat kan worden voorzien in de behoefte van huidige en toekomstige generaties
- “equity”: zodanige ontwikkeling mondiale economie en samenleving dat in ieders behoefte kan worden voorzien
- “diversity”: zodanige ontwikkeling dat culturele diversiteit en biodiversiteit behouden blijft

Het eerste kenmerk vertaalt zich dan in een criterium dat aan een aquifer nooit meer kan worden onttrokken dan de recharge. Immers, een eenvoudige massabalans laat zien dat in het andere geval de aquifer onherroepelijk uiteindelijk zal worden uitgeput. Het tweede kenmerk vertaalt zich in dusdanig beheer, dat eenieder een gelijkwaardig aandeel krijgt van het beschikbare water, terwijl het systeem als geheel niet te gronde gaat. De aquifer is te zien als een “common pool resource”, die adequaat beheerd moet worden. Hoe samenlevingen overal in de wereld in de loop der tijd hebben ‘georganiseerd’, en wat dit betekent voor Common Pool Resource Management is een van de onderwerpen waar Elinor Ostrom, Nobelprijswinnaar economie 2009, zich uitgebreid mee bezig heeft gehouden. Waterbeheer is een van de veel bestudeerde onderwerpen in de institutionele economie, waar ook de sectie Economie van Infrastructuren zich mee bezig houdt. Het derde kenmerk tenslotte vertaalt zich erin dat het water



Figuur 9.9: Aquifer (bron: Wikipedia)

niet uitsluiten voor één doel gebruikt zou moeten worden, maar sociale en biodiversiteit zou moeten bevorderen en instandhouden.

9.7 Water in Nederland

ZIE VOORLOPIG DE COLLEGESHEETS

Hoofdstuk 10

Waterketen

In onze samenleving *onttrekken* wij water aan de natuurlijke waterkringloop. Een groot deel wordt gebruikt voor irrigatie in de landbouw. Een ander deel wordt gebruikt in de industrie, enerzijds als koelwater voor elektriciteitscentrales, anderzijds als proceswater - water dat gebruikt wordt als medium voor het proces, of dat daadwerkelijk in het product terecht komen. Het laatste grote aandeel is het drinkwatergebruik van huishoudens en bedrijven.

Met de waterketen duiden we het systeem aan van drinkwatervoorziening en afvalwaterzuivering, van het punt van onttrekking aan de grote waterkringloop tot het moment van teruggave aan diezelfde grote waterkringloop

In de waterketen kunnen we twee hoofdfuncties herkennen: (1) water onttrekken en indien nodig geschikt maken voor gebruik (2) water na gebruik inzamelen en eventueel zuiveren voor verantwoorde teruggave aan de waterkringloop

De waterketen is dus een totaal systeem waarin twee subsystemen zijn te herkennen:

1 drinkwater

- onttrekking van oppervlaktewater of grondwater, productie(zuivering), transport en distributie naar huishoudens en bedrijven
- systeemcomponenten zijn spaarbekkens, productieputten, inlaatvoorzieningen, pompstations, zuiveringsinstallatie (waterfabriek), leidingen (infrastructuur)

2 afvalwater (en hemelwater verhard oppervlak)

- inzameling stedelijk gebied + bedrijven: riolering - leidingen, rioolkelders, overstort
- transport naar zuivering: rioolpersleidingen
- zuivering: afvalwaterzuivering (awzi) of rioolwaterzuivering (rwzi)
- lozing effluent (groot oppervlaktewater of Noordzee): effluentleidingen

Het gehele systeem waarbinnen wij mensen gebruik maken van water is groter dan alleen de waterketen. Immers, er zijn

- grote industriën met eigen watervoorziening en industriële afvalwaterzuivering
- de land- en tuinbouw onttrekt grond- en oppervlaktewater
- elektriciteitscentrales onttrekken netto grond- of oppervlaktewater voor koeltorens

10.1 Wateronttrekking en -teruggave

Kijken we nog iets nauwkeuriger naar het systeem van watergebruik en -teruggave, dan zien we verschillende vormen van gebruik:

1 Onttrekken *zonder* impact

- kwantiteit: gebruik én retour aan grote waterkringloop
- kwaliteit is bij retour grotendeels *hetzelfde*
- voorbeeld: koelwater, kleinschalig gebruik rivierwater

- kenmerk: de natuurlijke functies van het deel van de waterkringloop waarop is aangesloten blijven grotendeels onaangestast

2 onttrekken *met* impact

- kwantiteit: gebruik en retour aan grote waterkringloop
- kwaliteit: bij retour (sterk) verslechterd
- voorbeeld: proceswater van een papierfabriek; watergebruik van een (middel)grote stad
- zowel door onttrekking als teruggave (lozing) komen de functies van het deel van de waterkringloop waarop is aangesloten onder druk te staan

3 (3) (Finale) consumptie

- kwantiteit: onttrekking aan hydrologische kringloop, géén of slechts klein deel retour aan de lokale/regionale kringloop
- kwaliteit: als er een gedeelte retour, dan is de kwaliteit meestal slecht
- voorbeeld (kleine vervuilde retourstroom) watergebruik kalimijnen in Frankrijk; brijn glastuinbouw;
- voorbeeld (geen retour): grond- of oppervlaktewateronttrekking voor irrigatie; aquifers in Australië; het Aralmeer in Rusland
- de natuurlijke functies van water(systemen) kunnen niet (meer) vervuld worden; landbouw, visserij stopt door verdroging, verlaging grondwater; het natuurlijk gevormde systeem verdwijnt of gaat te gronde

De eerste situatie is er een van een kleine gemeenschap, die gebruik maakt van natuurlijke hulpbronnen op zodanige schaal en manier dat er geen grote, blijvende of onherstelbare schade ontstaat aan het systeem waaruit wordt geput.

De tweede situatie is kenmerkend voor economieën die gekenmerkt worden door snelle (industriële) ontwikkeling en/of bevolkingsgroei. De onttrekking van water wordt steeds groter, terwijl de effecten van grootschalige onttrekkingen vaak langzaam en later zichtbaar en merkbaar worden. De lozing van afvalwater is eerst lokaal, maar neemt geleidelijk steeds grotere vormen aan. De overlast en gezondheidseffecten van watervervuiling worden eerst voor lief genomen, maar raken steeds meer mensen. De belangen van vervuilers, gebruikers van water, bewoners, werknemers en eigenaars lopen heel vaak uiteen. Het kan gaan om verschillende gemeenschappen aan de loop van een rivier, om industriële bedrijven waar de eigenaars, werknemers of aandeelhouders elders wonen en leven. Veelal manifesteren problemen zich in volle hevigheid terwijl wet- en regelgeving en concurrerende technologie nog moet worden ontwikkeld. Na de Tweede Wereldoorlog is in Europa, de Verenigde Staten en Japan veel industrie snel tot ontwikkeling gekomen, en zijn steden snel gegroeid. Vanaf de jaren '80 is er veel technologie en wetgeving ontwikkeld om de vervuiling sterk te verminderen en verstoorde watersystemen te revitaliseren. De rivier de Theems is daarvan een goed voorbeeld. In Nederland zijn overal geavanceerde rwzi's geplaatst, industriële awzi's gebouwd en zijn diverse industriële sectoren ingrijpend gesaneerd. Overigens herhaalt de geschetste ontwikkeling zich in de BRIC-landen (Brazilië, Rusland, India, China) en andere landen met sterke economische groei – eerst ongebreidelde ontwikkeling, daarna end-of-pipe en schoonmaken, en ten slotte echt schone technologie en systemen gebruiken.

De derde situatie beschrijft in een notedop de uitdaging in deze 21^e eeuw. Een van de centrale thema's op het 2-jaarlijkse Wereld Water Forum is of we afsteveneren op een wereldwijde watercrisis, en hoe deze af te wenden. Door de sterke groei van de bevolking en welvaart ontstaat op veel plaatsen in de wereld waterschaarste. Grondwatervoorraden (o.a. in aquifers) die decennia zijn gebruikt hebben her en der het probleem gemaskeerd, dan wel de noodzaak op korte termijn aan oplossingen te werken verkleind. Andere watersystemen zijn sterk vervuild geraakt, terwijl overal ter wereld de vraag naar water toeneemt - met name voor de land- en tuinbouw, maar ook voor de industrie, en de bevolking.

10.2 Duurzaam Watergebruik

De afgelopen jaren is er steeds meer aandacht gekomen voor duurzaam watergebruik. Duurzaamheid is in de definitie van de Commissie Brundtlandt

„voorzien in onze behoefte zonder dat dat ten koste gaat van de mogelijkheid voor toekomstige generaties om in hun behoeften te voorzien” (Brundtland, 1987)

Vertaald naar wateronttrekking, watergebruik en de lozing van afvalwater betekent dit voor:

- voor onttrekking heeft van de twee typen bronnen oppervlaktewater de voorkeur
- voor gebruik betekent dat inzet op waterbesparing, efficiënt en effectief irrigeren en produceren
- lozing kan en mag alleen na zuivering, en wel zo dat het ontvangende watersysteem zijn functies kan blijven vervullen

Immers, oppervlaktewater (rivieren, meren, beekjes) wordt voortdurend ververs in de grote waterkringloop, terwijl grondwater slechts zeer langzaam wordt aangevuld

Voor afvalwater geldt dat alleen als de hoeveelheid beperkt is reiniging in natuurlijke systemen kan volstaan. Grotere hoeveelheid (steden, fabrieken) vragen om industriële afvalwaterzuivering.

Hoofdstuk 11

Waterkwaliteit

Waterkwaliteit is belangrijk vanwege de *functies* die water vervult, maar ook de functies van watersystemen hangen rechtstreeks samen met waterkwaliteit. Watersystemen vormen de habitat van planten en dieren. In de loop der tijd hebben zich vele regiospecifieke ecosystemen ontwikkeld - de voorkomende soorten planten en dieren zijn een functie van grootte, diepte, mate van stroming, zuurstofrijkdom, bodem en stoffen die de bodem uitwisselt met het water, en ten slotte de aanwezigheid van waterleven zelf. Uit gezonde, natuurlijke watersystemen met een gezond ecosysteem kan zonder meer schoon, veilig drinkwater worden gewonnen.

De menselijke beschaving heeft zich in Eurazië verspreid vanuit het stroomgebied van de Eufraat en de Tigris. Menselijke nederzettingen, later steden, ontwikkelden zich veelal op plaatsen met een geschikte waterhuishouding voor landbouw, of ontwikkelden zich als havenstad of vanuit een nederzetting bij een doorwaadbare plaats van een rivier. Vele jaren was de waterkwaliteit in en rond stedelijke nederzettingen slecht. Dit kwam doordat afvalwater ongezuiverd werd geloosd, en men nog een beperkt begrip had van de verspreiding en overdracht van ziektes via menselijke uitwerpselen. In de 17^e en 18^e eeuw was het daarom gebruikelijk om, in plaats van water, licht bier te drinken, ook voor (jonge) kinderen. Het brouwproces doodt veel, zo niet alle ziekteverwekkers. In Delft waren langs de grachten in die tijd vele brouwerijen gevestigd, die overigens het smerige water uit de Schie of de grachten gebruikten.

In de 19^e en 20^e eeuw is door de bevolkingsgroei, industrialisatie en welvaart de druk op veel watersystemen verder toegenomen - veel afvalwater van dorpen, steden en bedrijven werd ongezuiverd geloosd, met desastreuze effecten op de waterkwaliteit en waterleven. In het Noorden en Oosten van het land waren de aardappelmelfabrieken berucht - zij loosden veel voedselrijk afvalwater op de sloten en kanalen - een enorme organische belasting van relatief kleine, langzaam ververste watersystemen. Overall in Noord-West Europa en ook in de VS veroorzaakten papierfabrieken grote watervervuiling - de productie van papier uit hout vraagt zeer veel water, verbruikt agressieve chemicaliën en leidt tot een hoge organische belasting van het afvalwater.

Vanaf ±1850 kwam in Nederland de sanitatie (van stedelijk afvalwater) op gang, terwijl vanaf de jaren '70 ook de eisen aan industriële waterzuivering sterk werden verhoogd. Tegenwoordig is > 99% van de huishoudens aangesloten op het riool, en geldt voor de lozing van industrieel afvalwater een vergunningstelsel.

De Kaderrichtlijn Water van de EU¹ geeft verdere voorschriften voor chemische waterkwaliteit en ecologische waterkwaliteit - de eerste is voorwaarde voor de laatste. Als watersystemen een gezonde ecologie hebben, zal het water natuurlijk gezuiverd worden en van goede kwaliteit zijn.

Primair wordt water gebruikt als drinkwater, voor voedsel- en drankenbereiding, voor irrigatie en gietwater in land- en tuinbouw, en als proceswater, koelwater en medium in de industrie. Minstens zo belangrijk is water voor persoonlijke hygiëne, huishoudelijk gebruik (wassen) en afvoer van menselijke urine en ontlasting via de riolering (transportmedium). Watersystemen hebben een belangrijke functie bij het voorkomen van overstromingen (van rivieren) door het bieden van afvoer en bergingsmogelijkheid van hemelwater; in veel landen hebben watersystemen een belangrijke functie voor de zoetwatervoorziening ter overbrugging van perioden van droogte (seizoenen), en voor de natuurlijke zuivering van

¹Richtlijn 2000/60/EG, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32000L0060:nl:HTML>

oppervlaktewater (rivieren, duinwater); onze rivieren zijn cruciaal voor transport, energie-opwekking, visserij en recreatie.

11.1 Waterverontreiniging en Waterkwaliteit

Water moet van voldoende kwaliteit zijn wil zich een gezond ecosysteem kunnen handhaven en om het voor door mensen gewenste doeleinden aan te kunnen wenden. Dit leidt tot een definitie van waterverontreiniging:

Waterverontreiniging is de aanwezigheid van vreemde substanties in de betreffende „soort” water (rivier, drinkwaterbron, etc.) zowel organisch, anorganisch, radiologisch als bacterieel, zodat het water (zonder ingrijpen) of watersysteem niet langer zijn functie kan vervullen.

In deze definitie herkennen we drie *typen* water(systeem)kwaliteit:

- (1) fysische aspecten
- (2) chemische aspecten
- (3) biologische aspecten

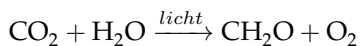
Deze zijn relevant voor watersystemen in relatie tot de functie die die systemen vervullen - onder meer als reservoir voor onttrekking van water voor de bereiding van drinkwater, irrigatie en gietwater, maar ook als gezond ecosysteem op in, op of bij te recreëren of te wonen.

11.1.1 Fysische Aspecten van Waterkwaliteit

De fysische aspecten van waterkwaliteit zijn:

- helderheid, doorzicht
- kleur, geur en smaak
- temperatuur
- zuurstofgehalte
- radiologie

Helderheid en doorzicht worden in hoofdzaak bepaald door de fysieke gesteldheid van de waterbodems, en voor rivieren de mate van erosie in het stroomgebied. In Nederlandse wateren kan de aanwezigheid van teveel (wit)vis (zoals brasem) er bijvoorbeeld toe leiden dat water vertroebelt, omdat brasem bij het voedsel zoeken de waterbodem omwoelt. De temperatuur is belangrijk, omdat ze bepalend is voor het maximale zuurstofgehalte van water. De maximale hoeveelheid zuurstof opgelost in water neemt *af* als de temperatuur *toeneemt*. Ze bedraagt slechts 2.7 [mg/l] voor water van 20 °C, terwijl voor 1 [mg] biomassa (CH₂O) 9 [mg] zuurstof nodig is. Al het leven in het water verbruikt zuurstof; zuurstofsuppletie (toevoer) gebeurt door diffusie uit de lucht – dit gaat beter als het water in beweging is, wervelt zoals in snelstromende beken; ook waterplanten spelen een belangrijke rol in de zuurstofhuishouding. Overdag assimileren groene waterplanten immers kooldioxide uit de lucht, waarbij ze zuurstof afgeven aan het water. In verhoudingsformule:



Waterplanten gedijen als de (chemische) samenstelling van het water goed is (zuurgraad, aanwezigheid van essentiële mineralen, en helderheid). Als de waterkwaliteit verandert, zal ook de onderwatervegetatie veranderen. In het ergste geval gaat zij te gronde, bijvoorbeeld bij sterke eutrofiëring met stikstof en fosfaat. Dan ontstaan gunstige condities voor groen- en blauwalgen, die het licht wegvangen. Ook de temperatuur heeft een sterke invloed, vanwege de invloed op de zuurstofhuishouding – 's nachts hebben planten netto zuurstof nodig.

In veel gebieden met menselijke (industriële) activiteit neemt de temperatuur van watersystemen toe door thermische lozingen van koelwater. In Europa zijn daarom grenzen gesteld aan dit soort lozingen – kort gezegd is de Europese regelgeving en nationale wetgeving erop gericht te grote temperatuurstijging te voorkomen. Daarbij wordt een grens van 2 tot 4 °C aangehouden, afhankelijk van het watersysteem, haar karakteristiek en ecosysteem.

11.1.2 Chemische Aspecten van Waterkwaliteit

Chemische aspecten van waterkwaliteit zijn:

- zuurgraad pH
- hardheid (aanwezigheid van Ca^{2+} en Mg^{2+})
- zoutgehalte (aanwezigheid van chloride Cl^-)
- fluoride F^- , nitraat NO_3^- en sulfaatgehalte SO_4^{2-}
- hoeveelheid nutriënten (N, P)
- metalen (ijzer Fe, koper Cu, mangaan Mn, natrium Na, Kalium K, zink Zn, Aluminium Al etc.)
- toxische stoffen (Arseen As, Lood Pb, Barium Ba, Cadmium Cd, cyanide CN^- , kwik Hg, selenium Se, zilver Ag) pesticiden, dioxine etc.

De zuurgraad van water is zonder meer het belangrijkste chemische kenmerk van water omdat ze doorwerkt op andere aspecten van waterkwaliteit. Hieronder wordt dat verder toegelicht. De hardheid van water is vooral van belang voor de werking van allerlei apparaten – met name huishoudelijke apparatuur met elektrische verwarmingselementen. Als het water te hard is dan vindt er (relatief snel) kalkafzet plaats op deze elementen. Omdat deze kalkafzet een warmteweerstand vormt, kan na verloop van tijd het element zijn warmte moeilijker afgeven. Het wordt steeds warmer en gaat op een gegeven moment stuk.

11.1.3 Biologische Aspecten van Waterkwaliteit

Biologische aspecten van waterkwaliteit zijn:

- aanwezigheid van organisch materiaal
- pathogene micro-organismen (ziekteverwekkers)
- microflora (algen, blauwalgen etc.)
- samenstelling en stand van het ecosysteem

Zoals aangegeven hebben natuurlijke watersystemen het vermogen om water te zuiveren, te ontdoen van organische vuillast en ziektekiemen. In het water levende micro-organismen stellen zich in de loop der tijd in op het voedselaanbod in het water, en breken dit – de organische vuillast – gegeven voldoende tijd grotendeels of geheel af. Tijd vertaalt zich in watersystemen in verblijftijd – hoe lang is het water c.q. de vuillast aanwezig in het water:

$$\Theta = \frac{V}{\phi}$$

Waarin: =

$$\Theta = \text{Verblijftijd (s)}$$

$$V = \text{Volume (m}^3\text{)}$$

$$\phi = \text{Debiet (m}^3\text{/s)}$$

Voor een rivier met min-of-meer constante dwarsdoorsnede A (m^2) vertaalt zich die verblijftijd in meters of kilometers stroomafwaarts van een lozingspunt (bijvoorbeeld een stad).

Door de lozing van organische vuillast (menselijke of dierlijke uitwerpselen, plantenresten, afval van voedselproductie, organisch-chemische industrie, papierindustrie, aardolieraffinage, aardappelmeelfabrieken etc.) verandert de *trofie* van het water, de beschikbaarheid van voedingsstoffen in het water. In de 2^e helft van de 19^e eeuw werd de situatie in Nederlandse steden onhoudbaar geacht - de steeds toenemende bevolking leidde tot steeds meer vuillast op de wateren; omdat ook menselijke uitwerpselen werden geloosd, was de volksgezondheid door rechtstreekse verspreiding van ziekteverwekkers in het geding. Darmbacteriën (zoals *E.coli*) leidt buikklachten, diarree en uitdroging; ook cholera-epidemiën kwamen voor. Allerlei ongedierte – met name ratten – kon zich vermenigvuldigen, met risico op weer andere ziekten, de beruchtste daarvan de (builen)pest of zwarte dood. Ruim anderhalve eeuw later vinden we goed werkende riolering vanzelfsprekend. Het stedelijk afvalwater vindt zijn weg naar speciale awzi's. Daarmee behoren in de zogenaamde ontwikkelde lande dit soort problemen grotendeels tot

het verleden. Dat geldt niet voor veel explosief groeiende steden in Zuid-Oost Azië, Afrika, Midden- en Zuid-Amerika. Jakarta, Manila, Johannesburg, Mexico-Stad, Lima en Rio de Janeiro zijn dit soort problemen veelal nog manifest. Overvloedige regenval en overstromingen leidden regelmatig tot grote gezondheidsproblemen door verspreiding van ziektes via water, en tot de uitbraak van epidemiën.

Grosso-modo geldt dat, als de organische vuillast de natuurlijke belasting niet of niet veel (meer) te boven gaat, dat *fysische en chemische waterkwaliteit* bepalend worden voor de biologische waterkwaliteit. Als het water giftige stoffen bevat, zullen waterorganismen sterven. Als er teveel nutriënten in het water komen, zal algenbloei ontstaan en het ecosysteem veranderen. Anderzijds beïnvloedt de biologie ook de chemische en fysische waterkwaliteit - hieronder wordt bijvoorbeeld uitgewerkt hoe micro-organismen verontreinigende stoffen afbreken; algenbloei leidt tot een 'groene soep' met beperkt doorzicht, zuurstofgebrek, en daarmee een slechte leefomgeving voor (roof)vis.

Er zijn vele zaken die van invloed zijn op deze verschillende aspecten van water(systeem)kwaliteit. In Noord-West Europa lopen de belangrijkste invloeden van de mens op waterkwaliteit via luchtverontreiniging, via de land- en tuinbouw en via de (energie)industrie.

11.2 Eigenschappen van water

Het leven bestaat waarschijnlijk omdat water vloeibaar is bij de (gemiddelde) oppervlaktetemperatuur van de aarde en omdat water een zeer bijzonder oplosmiddel is.

Zowel het vriespunt van water als het kookpunt – resp. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bij 1 atmosfeer – zijn relatief hoog. Dat komt doordat de structuur van water er een is met een dusdanig elektronenverdeling dat tussen individuele watermoleculen zich waterstofbruggen ($\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) vormen in een drie-dimensionale structuur. Deze waterstofbruggen zijn ook bepalend voor de kristalstructuur van vast water (ijs).

Als ijs smelt, dan valt de roosterstructuur in elkaar, waardoor de dichtheid toeneemt. Het soortelijk gewicht van vloeibaar water bij $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ is daarom hoger dan dat van ijs – dat is de reden dat ijs op water drijft, en we als het 's winters vriest uiteindelijk kunnen schaatsen. Ook komt dat ten goede aan waterleven – het ijs vormt een beschermde en ook isolerende laag op het water, waardoor verdere afkoeling en bevriezing steeds langzamer gaat. Als een rivier of meer maar diep genoeg is, zal ze daarom nooit 's winters geheel bevroren.

De elektronenverdeling in water samen met de ruimtelijke structuur maakt dat water een ladingsverdeling en een dipoolmoment heeft - een watermolecuul is te zien als een in het midden geknikt staafje, met in dat midden een lading van $2\delta^{+}$ en aan de uiteinden een lading van twee keer δ^{-} . Daarmee zal water reageren door te gaan tolleren om het middelpunt in de buurt van een lading of magnetische straling. Deze ladingsverdeling betekent twee dingen:

- niet-polaire stoffen ontmengen van water. De waterstofbruggen tussen watermoleculen onderling leveren een gunstiger enthalpieverandering op dan de vorming van waterstofbruggen tussen bijvoorbeeld octaan en water. Apolaire stoffen zijn hydrofoob. Dit mechanisme speelt ook een rol in de biologie, waar eiwitten zich zo vouwen dat de hydrofobe gedeelten naar binnen vouwen, terwijl de hydrofiele gedeelten naar buiten wijzen.
- polaire stoffen mengen goed met water. Indien een stof met positieve of negatieve lading wordt opgelost in water, dan kunnen de watermoleculen zich met hun negatieve respectievelijk positieve ladingsdeel zo goed mogelijk rond die stof richten. Deze eigenschap maakt dat veel zouten – die uiteenvallen in positief en negatief geladen ionen – in water oplossen. Dat geldt ook voor die organische moleculen die zowel een apolair (ladingsvrij) gedeelte hebben als één of meer plekken waar ladingsverdeling is. Alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, is een bekend voorbeeld, maar ook vetzuren, eiwitten en suikers vallen in deze categorie.

Een andere, bijzondere eigenschap van water is dat als de temperatuur van vloeibaar water *toeneemt* van 0 naar $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, dat dan de dichtheid van water óók verder *toeneemt*. Dit betekent dat ijsvorming mogelijk is - immers als water kouder is geworden dan $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, dan zal de bovenste laag die nog kouder wordt door afgifte van warmtestraling niet meer naar beneden zakken - de dichtheid neemt immers af van $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ naar $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Als de afkoeling doorgaat (er is geen wind die het water doet mengen – windwakken), dan ontstaat op enig moment ijs dat lichter is dan het onderliggende water en dus aan het oppervlak blijft drijven.

11.2.1 Zuurgraad

Een van de belangrijkste kwaliteitsindicatoren van water is de *zuurgraad*. Deze wordt uitgedrukt als *pH* (zie voor een uitgebreide uitleg van de *pH* §11.2.2), die aangeeft op een logaritmische schaal hoeveel H^+ -ionen of H_3O^+ -ionen in water aanwezig zijn.

$$pH = -^{10}\log([H^+])$$

De zuurgraad is zo'n belangrijke indicator, omdat ze het verloop van veel chemische reacties in water en bodems beïnvloedt. Daarmee is ze van grote invloed op het leven, zowel in water als op land. Bij sterkere zuurgraad (lagere pH) verweren mineralen en gesteenten sneller, waardoor de samenstelling van (water)bodems verandert.

11.2.2 Zuur-Base Evenwichten

Onderdeel van de scheikundestof op de middelbare school is zuren, basen en zuur-base *evenwichten*.

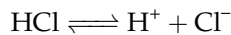
De zuurgraad van een vloeistof wordt uitgedrukt als *pH*, waarbij de operator *p* is gedefinieerd als

$$pH = -^{10}\log([H^+])$$

Let op: net als eenheden, schrijven we concentraties met [], in [mol/l].

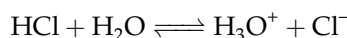
In de praktijk neemt de pH waarden aan van 1 tot 14 (zeer sterk zuur tot zeer sterk basisch). De zuurconcentratie $[H^+]$ loopt dan van 10^{-14} tot 10^{-1} [mol/l].

Als we een zuur zoals waterstofchloride HCl oplossen in water dan ontstaat zoutzuur. De volgende *evenwichtsreactie* treedt op:



Het H^+ -reageert direct met een H_2O -molecuul tot H_3O^+ .

Daarmee wordt de overall reactie:



Kortheidshalve wordt in zuur-base reacties vaak H^+ in plaats van H_3O^+ geschreven.

De evenwichtsconstante voor deze reactie is

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [Cl^-]}{[HCl] \cdot [H_2O]}$$

Omdat bij het oplossen van een (relatief kleine) hoeveelheid zuur in water de concentratie van water (nagenoeg) constant blijft, kunnen we deze uit de vergelijking halen door beide kanten met $[H_2O]$ te vermenigvuldigen. Dan krijgen we de K_a van het zuur:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [Cl^-]}{[HCl]}$$

De a is hier afkomstig van "acid", het engelse woord voor zuur.

Voor elk zuur is de K_a een constante, waarmee ze gekarakteriseerd wordt als sterk, zwak of zeer zwak zuur.

Voor het sterke zuur HCl is de K_a erg groot, met andere woorden: de evenwichts reactie loopt af naar rechts. De pH kan voor een sterk zuur dus simpel worden afgeleid uit de hoeveelheid opgelost zuur. Voor een zwak zuur ligt dat anders – de pH hangt af van de hoeveelheid opgelost zuur en de sterkte (of zwakte) van het zuur.

Hypochloorzuur, HOCl is een zwak zuur, waarbij zich daadwerkelijk een chemisch evenwicht instelt. In dit geval kan de pH bepaald worden met de K_a . Als we zoveel HOCl in water oplossen dat, zonder reactie de, de concentratie $[HOCl] = 0.1$ [mol/l], wat is dan de pH?

Voor HOCl geldt: $K_a = 3.5 \cdot 10^{-8}$.

Oplossing:

$$1 \text{ We schrijven de evenwichtsconstante uit. } K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [OCl^-]}{[HOCl]}$$

2 Het evenwicht wordt bereikt doordat de reactie naar rechts verloopt.

Stel dat x [mol/l] HOCl uiteenvalt.

3 Dan volgt dat

- $[\text{HOCl}] = 0.1 - x$
- $[\text{OCl}^-] = x$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$
- $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} - x$

4 Omdat x klein is, is $[\text{H}_2\text{O}]$ ongeveer constant

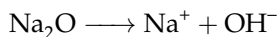
5 Invullen in de vergelijking: $K_a = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$

6 $K_a = 3.5 \cdot 10^{-8}$; oplossen² voor x geeft $x = 5.9 \cdot 10^{-5}$

7 toepassen van de operator p: $\text{pH} = -^{10}\log(x)$

8 hieruit volgt een pH van 4.2

Tegenhanger van een zuur is een *base*. Waar een zuur een waterstofion "doneert" aan een watermolecuul, onttrekt een base juist een waterstof ion aan water, waardoor OH^- ontstaat. Veel bijtende stoffen geven soms heftige reacties tot basen. Het oplossen van natriumoxide in water bijvoorbeeld geeft een heftige reactie waarbij veel warmte vrijkomt en een sterke base ontstaat. Net als sterke zuren zijn dit scherpe, bijtende stoffen die gevaarlijk kunnen zijn bij verkeerd gebruik.



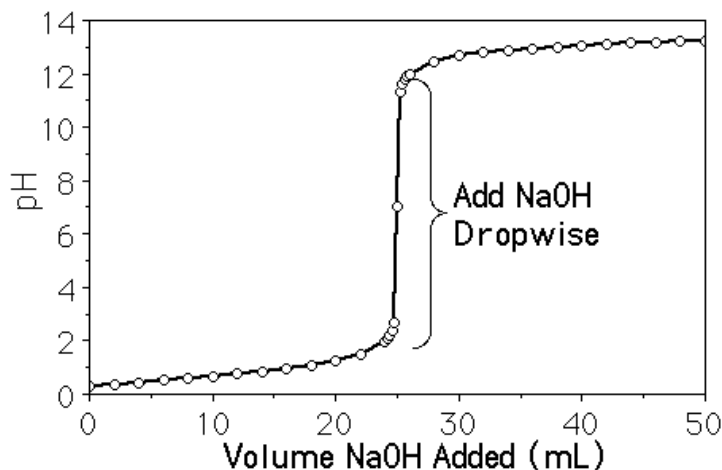
Analoog aan zwakke zuren is de vorming van OH^- bij zwakke basen een evenwichtsreactie. Elke base wordt gekarakteriseerd door een K_b . De b is afkomstig van "base", het engelse woord voor base.

Vraag: hoe zou de K_b zijn gedefinieerd?

11.2.3 Verandering van de Zuurgraad

Beschouwen we een bepaalde hoeveelheid water als een systeem, dan kan dit worden gekarakteriseerd met de zuurgraad uitgedrukt als pH. Als er zuur of base aan dat systeem wordt toegevoerd, dan zal de zuurgraad veranderen. Voegen we zuur toe, dan zal de pH dalen, voegen we base toe, dan zal de pH stijgen. Immers, de concentratie H^+ neemt immers toe respectievelijk af, waarmee de pH dus juist af, respectievelijk toe zal nemen.

In figuur 11.1 staat een titratiecurve van water met daarin een *sterk zuur* (HCl, 0.5 [mol/l]), waaraan een sterke base, natronloog (NaOH, 0.5 [mol/l]), wordt toegevoegd.



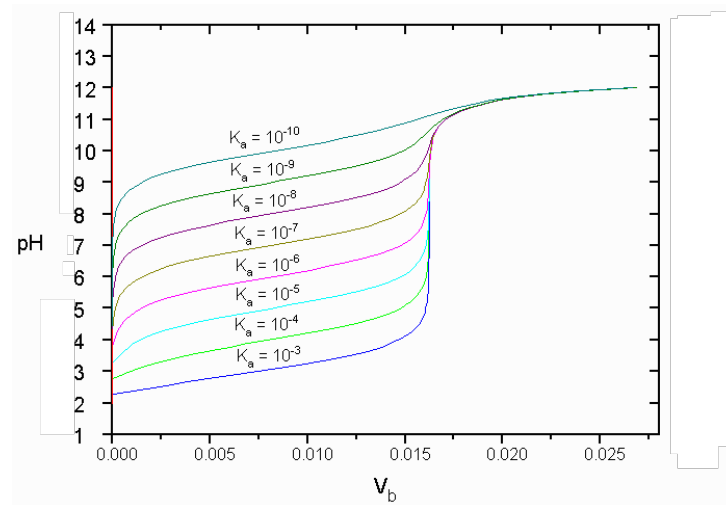
Figuur 11.1: Titratiecurve van een sterk zuur

We zien dat de pH begint bij 0.3 en langzaam oploopt als loog wordt toegevoegd (we lopen van links naar rechts in de figuur), totdat bij een waarde $\text{pH} = 3.5$ de waarde bijna lineair omhoogschiet

²met grafische rekenmachine of abc-formule, of vereenvoudigen (zie werkcollege)

naar een pH van 12. Dat is te begrijpen uit de logarithmische schaal die de pH is – het toegevoegde natronloog blijft 0.5 molair; elke druppel, of stapje van 0.1 ml in de titratie bevat evenveel OH^- . Als de zuurconcentratie 0.5 molair is, maakt een zo'n druppel niet veel verschil. Is ze echter gedaald naar 0.00031 molair (pH = 3.5), dan maakt diezelfde druppel een enorm verschil. 'Alle' nog aanwezige H^+ worden geneutraliseerd, het evenwicht slaat door naar de kant van de sterke base. De concentratie OH^- wordt wellicht 0.0001, de $p\text{OH} = 4$ en de $p\text{H} = 10$, wat betekent dat $\text{H}^+ = 10^{-10}$!

Voor zwakke zuren loopt deze titratiecurve anders. Bij toevoegen van een sterke base aan een zwak zuur verandert de pH veel minder snel. Dat komt door het evenwicht. Immers, als een zwak zuur wordt opgelost in water, dan splits maar een deel van de zuurmoleculen HA in H^+ en A^- . Het evenwicht stelt zich in al naar gelang de sterkte van het zuur, gegeven door de evenwichtsconstante K_a . Wordt nu een sterke base toegevoegd, dan reageert H^+ met OH^- . Maar telkens stelt het evenwicht zich weer in. De geneutraliseerde H^+ -ionen worden uit het voorraadjie HA weer aangevuld. In figuur 11.2 is dit geïllustreerd.

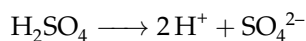


Figuur 11.2: Titratiecurve van zwak zuur, bij verschillende K_a

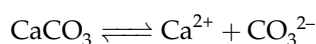
De "voorraad" *ongesplits* zwak zuur HA wordt een buffer genoemd: ze betekent dat water waarin zich een hoeveelheid zwak zuur bevindt als het ware weerstand heeft tegen pH-verandering als er een sterke base wordt toegevoerd. Andersom geldt dit ook voor zwakke basen – water of watersystemen die een flinke voorraad zwakke basen bevatten zijn bestand tegen toevoeging van zuur.

Buffering is een belangrijk fenomeen in natuurlijke watersystemen. Als er een buffer aanwezig is is het systeem minder gevoelig voor zure regen. De bufferende werking kan zijn basis hebben in de aanwezigheid van basische stoffen – het bekendste voorbeeld zijn kalkrijke bodems. Er zijn echter ook andere stoffen die voor een buffer tegen zure regen kunnen zorgen. Zure regen (zie §14) bevat immers zwavelzuur (H_2SO_4) en salpeterzuur HNO_3 , twee heel sterke zuren. Alle zuren die zwakker zijn dan deze twee zuren zullen daarom óók bij een bepaalde pH een bufferende werking hebben – zolang er een concentratie gesplitst zwak zuur in oplossing aanwezig is.

Kalkrijke bodems hebben een belangrijke bufferende werking. Ze bevatten calciumcarbonaat. Bij zure depositie zal een beetje CaCO_3 in oplossing gaan en wordt het evenwicht van H_2CO_3 ingesteld:



(zure depositie)



(carbonaat gaat in oplossing)



Het resultaat is dat bij depositie (neerslag) op kalkrijke bodems het zwavelzuur in zure regen geneutraliseerd wordt bij een pH van $\pm 7,5-8$ (Spiro and Stigliani, 2003, p.202). Tijdens het proces wordt netto calciumcarbonaat omgezet in calciumsulfaat. Dit proces gaat door totdat de voorraad kalk in de bodem

is uitgeput. Afhankelijk van de hoeveelheid carbonaat kan dit jaren of zelfs tientallen jaren duren. Als de carbonaatvoorraad uiteindelijk is uitgeput, zal de pH in relatief korte tijd snel verder dalen.

Kalkarme bodems hebben dus relatief veel last van zure regen. Om enige produktiviteit te realiseren in de landbouw dient daarom op dit soort bodems regelmatig kalkhoudende mineralen te worden opgebracht. Wordt dit achterwege gelaten, dan zal door de zure depositie de bodem verzuren, waardoor allerlei gewassen niet (meer) willen groeien. In verwaarloosde tuinen op zandgrond zie je dan vaak dat mossen en varens de overhand krijgen - zij houden van zure grond.

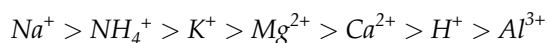
11.2.4 Ionenuitwisseling

In het overzicht van waterkwaliteit (§11.1) is te zien dat veel mineralen in water aanwezig zijn als ionen - moleculen met een positieve of negatieve elektrische lading. Zeewater bevat bijvoorbeeld van nature Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} en Cl^- (zie tabel 9.1). Elk van deze ionen heeft naast een specifieke lading ook een specifieke afmeting (diameter en ruimtelijke configuratie).

Water dat ionen bevat kan deze uitwisselen met bepaalde stoffen - ionenuitwisseling.

Een belangrijke natuurlijke ionenwisselaar is klei. Klei bestaat uit aluminosilicaten die ontstaan door natuurlijke verwerking van bodems (zie §14.2). Zuiver kaolien heeft de verhoudingsformule $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, pyrofiliet heeft verhoudingsformule $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Er zijn zeer veel natuurlijk voorkomende kleimineralen waarin in deze twee stoffen een deel van de Al^{3+} -ionen vervangen is door andere metaalionen met gelijke of kleinere lading, respectievelijk bijvoorbeeld Fe^{3+} of Mg^{2+} . In deze actieve kleisoorten is het ladingsverschil dat zou optreden doordat Al^{3+} -ionen in het rooster vervangen zijn door Mg^{2+} -ionen opgeheven doordat deze mineralen extra cationen bevatten, bijvoorbeeld Na^+ , K^+ , Mg^{2+} en Ca^{2+} . Het zijn deze laatste cationen die beschikbaar zijn voor ionenuitwisseling, omdat ze als het ware "vrij" in het rooster van de silicaten aanwezig zijn.

De chemische samenstelling en de ruimtelijke structuur van actieve klei maakt het mogelijk dat in contact met water dat ionen bevat er ionenuitwisseling tussen klei en water plaatsvindt. Voor actieve klei geldt de volgende volgorde waarin extra cationen worden uitgewisseld:

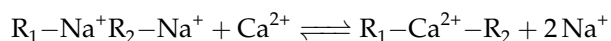


Bodems bevatten ook stoffen die ontstaan door de afbraak van organisch materiaal, *humus*. De afbraak van vegetatie door bacteriën leidt tot de vorming van organische polymere carbonzuren. Deze humuszuren zijn moeilijk verder afbreekbaar en hebben de capaciteit om cationen op te nemen, bijvoorbeeld:



Omdat het gaat om meervoudige carbonzuren kan de aanwezigheid van cationen zoals Na^+ groot zijn, waarmee ze net als actieve klei een substantiële capaciteit hebben om cationen uit te wisselen volgens bovenstaande evenwichtsreactie.

Bovenstaande principes wordt ook gebruikt voor waterontharding met behulp van "ion-exchange resins". Dit zijn polymeren, harsen, die net als actieve klei en humus een structuur bezitten die vast is, maar waarin cationen zijn opgenomen die uitgewisseld kunnen worden voor de cationen in water. Bijvoorbeeld:



In een vaatwasmachine kan met een ionenwisselaar zo het water worden onthard - ontdaan worden van kalk, Ca^{2+} . Als de ionenwisselaar is uitgeput kan ze worden geregeneerd met zuiver keukenzout (dit is het regenererzout). Tijdens de opname van calciumionen verloopt de bovenstaande evenwichtsreactie naar rechts; tijdens de regeneratie met regenererzout verschuift ze weer naar links.

De aanwezigheid van actieve klei en humus betekent dat als water zuur wordt (als aanwezige kalk is uitgeput, waarna de $\text{pH} < 7$ wordt) dat de kleimineralen en/of humus zuur kunnen neutraliseren door uitwisseling van hun "vrije" cationen met H^+ (Spiro and Stigliani, 2003, p.295).

Elke bodem heeft een bepaalde absorptiecapaciteit voor zure depositie door ionenuitwisseling. Deze cationabsorptiecapaciteit wordt uitgedrukt in zuurequivalenten per vierkante meter. In het algemeen is deze absorptiecapaciteit veel kleiner dan die wordt geboden door de aanwezigheid van kalk in de bodem. Wel wordt in deze natuurlijke ionenwisselaar langzaam geregeneerd door de silicaatverwerking (§14.2).

In watersystemen en bodems speelt ionenuitwisseling dus een belangrijke rol, enerzijds omdat een deel van de zure depositie wordt geneutraliseerd, anderzijds omdat daarmee de samenstelling van het water verandert. Immers, door zure depositie gaat de ionenwisselaar werken, en wordt zuur, H^+ , vervangen door andere ionen die uit de humus of klei in oplossing.

In eerste instantie stelt de pH zich in op een waarde van ongeveer 5.5 waarbij Ca^{2+} , Mg^{2+} en K^+ worden uitgewisseld. Als de voorraad van deze cationen is uitgeput, daalt de pH verder naar 4.2 waarbij Al^{3+} worden uitgewisseld omdat dan $Al(OH)_3$ geleidelijk in oplossing gaat.

11.2.5 Betekenis van de Zuurgraad

De zuurgraad van water is een bepalende eigenschap. Als de zuurgraad van regen hoger wordt – als de pH daalt tot waarden onder de 5.5 – dan spreken we van zure regen. De in de regen aanwezige zuren tasten gebouwen aan (verwering) en beïnvloeden de zuurgraad van bodems, wat ten koste kan gaan van de groei van (landbouw)gewassen, en bodemdieren. Belangrijke schimmels die organisch afval omzetten kunnen afsterven als de zuurgraad te hoog wordt.

Niet alleen in bodems, maar ook in oppervlaktewatersystemen bepaalt de pH primair of en zo ja welke vormen van leven mogelijk zijn. In oppervlaktewatersystemen kan een te lage pH leiden tot verandering in algenpopulatie en zuurstofhuishouding; als de pH lager wordt dan 5 sterft (bijna) al het leven in zoet water systemen; uiteindelijk houden we slechts een levenloos meer over, zoals bijvoorbeeld in de jaren '80 in Scandinavië is gebleken.

Ook in de bereiding van voedsel is de pH belangrijk. Een pH lager dan 4 (azijn) werkt ontsmettend - schimmels, rotting en bederf krijgen zo geen kans. Voedsel zoals witte kool kan langer worden bewaard als het wordt behandeld met natuurlijke zuren – zuurkool. Vruchtenjam is lang houdbaar enerzijds door het hoge suikergehalte, anderzijds door de zuurgraad. Coca-cola heeft een pH van 2-3, gelijk aan de zuurgraad van onze maaginhoud. Cola is oorspronkelijk ontwikkeld als geneesmiddel. En inderdaad, als je last hebt van uitputting en/of je ingewanden, dan is cola vaak een probaat middel: je lichaam accepteert het, en de grote hoeveelheid suiker geeft nieuwe energie.

Hoofdstuk 12

Waterkwaliteit en Luchtverontreiniging

De hydrologische kringloop (§9.2) is niet alleen een kringloop, maar ook een *zuiveringsproces*. Immers, door verdamping en transpiratie (evapotranspiratie) komt in eerste instantie *zuivere* waterdamp in de atmosfeer terecht. In de atmosfeer neemt water (in de vorm van druppeltjes, wolken) allerlei stoffen op aanwezig in de atmosfeer. De bronnen van deze verontreinigende stoffen zijn niet alleen energievoorziening, huishoudens, transport en de industrie, emissies kunnen ook een natuurlijke oorzaak hebben – roetdeeltjes (bosbranden, vulkaanuitbarsting), stof (erosie, wind), SO₂ (branden, vulkaanuitbarsting), NO_x (bliksem), lachgas N₂O (vegetatie natte gebieden), organische stoffen zoals terpenen (naaldbossen) en CH₄ (anaërobe rotting). In de atmosfeer vinden fotochemische reacties plaats (§13) en wordt primaire luchtverontreiniging omgezet in reacties waarin het hydroxylradicaal (§13.3) een cruciale rol speelt.

Tegenwoordig is in veel gebieden de door mensen veroorzaakte uitstoot vele malen groter dan de natuurlijke uitstoot. Dat is het geval voor verzurende stoffen - SO₂ en NO_x maar ook voor roet (verbranding, steenkoolcentrales, verkeer), organische stoffen (CH₄, organische oplosmiddelen, vervluchtiging van brandstoffen) en N₂O (natte rijstlandbouw). Hieronder wordt eerst een overzicht gegeven van verschillende bronnen van lucht-, water- en bodemverontreiniging.

12.1 Stedelijk afvalwater

Concentraties van mensen, nederzettingen met een hoge bevolkingsdichtheid leiden lokaal tot overbelasting van bodem, lucht en water. Tot ver in de 19^e eeuw was het in Nederland heel gewoon dat in de steden de bewoners hun huisvuil op straat kieperden. Riolering was nog onbekend; faecaliën werden ook op straat of in de grachten geloosd als „de tonnenman” niet of niet op tijd langskwam. Rotting, stank, vuiligheid en onhygiënische toestanden waren het gevolg.

Rond 1850 werd de situatie onhoudbaar geacht, vooral vanwege de volksgezondheid die in het geding was. De medische wetenschap had inmiddels ook de oorzaken van een aantal ziekten en plagen blootgelegd – veel was te herleiden tot gebrekkige milieuhygiëne. Vanaf die tijd werd eerst riolering aangelegd. Water werd transportmiddel voor menselijke ontlasting, het tonnensysteem werd afgeschaft. Het stadsafvalwater werd naar buiten de stad gevoerd, soms letterlijk via de grachten, later via rioolleidingen, en in eerste instantie ongezuiverd geloosd op polderkanaal, rivier, (binnen)zee of meer. Zolang deze lozingen nog (relatief) beperkt waren en op grote, vaak ververste watersystemen plaatsvonden, werd het afval op natuurlijke wijze door micro-organismen afgebroken (zie collegesheets).

Begin 20^e was overal in de wereld, maar zeker in Nederland, de bevolkingsdichtheid zover toegenomen dat inzamelen, transporteren en lozen niet meer voldeed – op steeds meer plaatsen was eenvoudigweg geen plek om afvalwater te lozen en de natuur zijn werk te laten doen. Tegelijkertijd nam de kennis van en de eisen t.a.v. milieuhygiëne toe. Vanaf ongeveer 1920 werden daarom rioolwaterzuiveringsinstallaties /afvalwaterzuiveringsinstallaties (*rwzi's* of *awzi's*) ontwikkeld en gebouwd.

Tegenwoordig kent Nederland een aansluitingsgraad van meer dan 99%, en wordt het afvalwater uitgebreid gezuiverd. Omdat het rendement qua organische belasting ongeveer 90 % bedraagt, ontvangt het Nederlandse oppervlakte water (cq. kustwater) nog steeds een organische belasting equivalent aan de vuillast gegenereerd door 1,7 miljoen inwoners (het inwonertal van Nederland in ±1860). Het stikstof en fosfaatverwijderingsrendement is met 75 respectievelijk 60 % nog lager. Studies hebben dan

ook laten zien dat onder meer het ecosysteem van de Waddenzee beïnvloed is door via de Noordzee aangevoerde voedingsstoffen geloosd in de Randstad.

Omdat via de riolering ook regenwater wordt ingezameld, ondergaan awzi's ook een belasting van bijvoorbeeld zink en lood, dat langzaam verweert van respectievelijk zinken dakgoten en loodslabben toegepast in de gebouwde omgeving. Deze (zware) metalen komen terecht in het zuiveringsslib. Omdat met name lood zeer schadelijk is voor de gezondheid is daarom het gebruik van zuiveringsslib als meststof eind jaren '80 verboden.

12.2 Land- en tuinbouw

Intensieve akkerbouw en veeteelt leiden tot bodem-, lucht- en waterverontreiniging. De belangrijkste effecten van de akkerbouw (volle grond) zijn de uitspoeling van meststoffen naar watersystemen. Die worden daardoor overvoerd met voedingsstoffen – eutrofiëring.

In de (intensieve) akkerbouw wordt NPK-kunstmest gebruikt om de opbrengst op peil te houden cq. te verhogen. NPK-kunstmest bevat grote hoeveelheden kalium, stikstof en fosfaat, essentiële mineralen voor plantengroei in de vorm van ammoniumnitraat NH_4NO_3 , ureum $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, kaliumnitraat KNO_3 en kaliumfosfaat K_3PO_4 . De geteelde gewassen nemen echter maar een deel van de meststoffen op; een ander deel wordt opgenomen in de bodem maar het is onvermijdelijk dat een deel uitspoelt naar het ondiepe grondwater en het oppervlaktewater.

In gebieden met veeteelt wordt de dierlijke mest gebruikt voor aanvulling van de mineralen die planten nodig hebben. In principe wordt zo de natuurlijke mineralenkringloop nuttig gemaakt en geïntensiveerd. Echter in gebieden met intensieve veehouderij gaat de productie van mest de natuurlijke draagkracht van het beschikbare land ver te boven – naar schatting gebruikt de Nederlandse veehouderij veevoerders geteeld op een oppervlak equivalent aan enkele malen het landbouwareaal van Nederland. Dat leidt onvermijdelijk tot een overschot aan mest en mineralen.

Veevoeder bevat ook allerlei spore elementen die dieren nodig hebben voor hun groei. Dat leidt tot een substantiële belasting met Cu koper, zink Zn bij het gebruik van dierlijke mest. Omdat maïs relatief tolerant is voor hoge koperbelasting en gehakseld prima veevoer oplevert is in Nederland het areaal maïs toegenomen. Met name intensieve varkenshouderij leidt, zonder maatregelen, tot een grote ammoniak uitstoot, die weer leidt tot lokale verzuring en stikstofbelasting.

In gebieden met veel tuinbouw – zoals in het Westland – is eveneens veel uitspoeling van de gebruikte (kunst)-meststoffen. Daarnaast vormen residuen van (chemische) bestrijdingsmiddelen – insecticiden, fungiciden, herbiciden, ontsmettingsmiddelen – een groot probleem. Ook de akkerbouw en veeteelt zijn overigens een bron voor dit soort residuen, waarbij in het afvalwater en de mest van de veeteelt ook nog sporen van gebruikte diergeneesmiddelen en antibiotica zijn te vinden.

12.3 Erfenis en toekomst

Door allerlei maatregelen is de uitstoot van landbouw, tuinbouw en industrie de laatste jaren sterk verminderd; de tuinbouw is hiervan bij uitstek een voorbeeld. Op veel plaatsen in Nederland is de waterkwaliteit dan ook sterk verbeterd en acceptabel.

Zowel land- en tuinbouw als de industrie hebben ons een erfenis uit het verleden opgeleverd - stikstof, fosfaat en chemische stoffen (industriële lozingen, residuen van bestrijdingsmiddelen) die zich hebben gehecht aan en opgehoopt in (water)bodems bijvoorbeeld. Afhankelijk van de kenmerken van watersystemen, hun gebruik en het beheer van waterbodems wordt uit de laatste nog vele jaren vervuiling en vermeting nageleverd. Opruimen van die waterbodems zou een oplossing kunnen zijn, maar is door de omvang bijna een onmogelijke en onbetaalbare opgave - het gaat dan bijvoorbeeld om het uitbaggeren van het gehele Ketelmeer en Veluwemeer, of om honderden zometer duizende kilometer watergangen per Provincie. In die zin is deze erfenis vergelijkbaar met bodemverontreiniging - in Nederland zijn meer dan 300.000 locaties waar door ambachtelijke en industriële activiteiten (waarvan sommige teruggaan tot de 18^e eeuw of eerder) bodemvervuiling is geconstateerd. Stort van vervuild havenslib (Vlaardingen), asbestproductieafval (Overijssel en Gelderland) en chemisch afval (Lekkerkerk, Volgermeerpolder, Grifftpark Utrecht) zijn maar enkele van voorbeelden. Al deze gevallen hebben doen inzien dat "voorkomen beter is dan genezen" en vooral ook veel goedkoper. In essentie moet de leidraad zijn om vervuilende stoffen onschadelijk te maken vóórdat ze worden verspreid. Het principe "de vervuiler

betaalt“ geeft echter aan dat de (financiële) belangen uiteenlopen: lozen van afvalstoffen is, als je ermee wegblijft, zo goed als gratis. De nadelige effecten worden door anderen gedragen, cq. de sanering veelal door anderen dan de lozer bekostigt. Het voorkomen van vervuiling, een schoon milieu vraagt daarom om sterke instituties, een goed ontwikkeld systeem van normen, wetten en regels gebaseerd op wetenschappelijke kennis; en democratisch gelegitimeerd bestuur dat uitzonderingen (vergunningen om toch te lozen) kan toestaan na belangenafweging.

Omdat de intensiteit en het volume van de activiteiten in de industrie en landbouw de laatste 50-60 jaar sterk is toegenomen en blijft toenemen dient per eenheid product steeds minder te worden uitgestoten - zero-emission landbouw en industrie. Ook zullen steeds vaker belangen met elkaar botsen.

12.4 Energievoorziening

Zowel de elektriciteitsproductie, transport als ruimteverwarming is voor meer dan 95% gebaseerd op het gebruik van fossiele brandstoffen. Aardgas, aardolie en steenkool bevatten elk naast de gewenste koolwaterstoffen ook verontreinigingen - zwavel, stikstof, (zwarte) en giftige metalen. Zonder maatregelen worden deze bij de winning en bij gebruik (meestal verbranding) enerzijds uitgestoten als vluchtige emissie naar de atmosfeer, anderzijds als vast restproduct - bodemas en vliegias.

Rond de Rode Zee, bijvoorbeeld, in het Midden-Oosten wordt al gedurende tientallen jaren ruwe olie gewonnen. Het daarmee tevens gewonnen aardgas werd lange tijd als waardeloos beschouwd en afgefakkeld (omdat er lokaal geen markt was, en de olie al veel opleverde). Echter, dit “associated gas” bevat meestal veel zwavelverbindingen, soms wel tot 10 vol.%. Door dit affakkelen is daarom zeer veel zwavel geëmitteerd, wat aantoonbaar heeft geleid tot verzuring van de Rode Zee.

Bij de verbranding van fossiele brandstoffen komt eventueel aanwezige zwavel grotendeels vrij als SO_2 . Dit gebeurt bij gebruik van steenkool en van zwavelhoudende zware stookolie. De in deze brandstoffen aanwezige metalen vormen tijdens de verbranding giftige vluchtige metaalverbindingen of hechten zich aan de roetdeeltjes die bij de verbranding ontstaan; afhankelijk van de brandstof en overmaat zuurstof kunnen ook emissies ontstaan ten gevolge van onvolledige verbranding (koolmonoxide, koolwaterstoffen). Door de hoge verbrandingstemperatuur reageert stikstof met zuurstof tot stikstofmonoxide en stikstofdioxide (samen NO_x). Naast het feit dat stikstof in de brandstof aanwezig kan zijn (steenkool, Groningen gas) kunnen de verbrandingscondities zelf ook zorgen voor extra thermische NO_x . Immers, er is meestal N_2 aanwezig, afkomstig van de lucht gebruikt voor de verbranding, de verbrandingstemperatuur is hoog, en het rookgas verblijft enige tijd in de installatie bij condities gunstig voor de vorming van NO_x .

In de loop der tijd zijn daarom verschillende technieken ontwikkeld om dit soort luchtverontreiniging te voorkomen. Wereldwijd is deze ontwikkeling van technologie gepaard gegaan met steeds strengere normen voor (nog toelaatbare) uitstoot. In Nederland vallen deze grosso modo onder de Wet Milieubeheer (Wm) en gerelateerde besluiten, die weer de Nederlandse uitwerking zijn van de Europese IPPC-Richtlijn¹.

12.5 Andere Bronnen van Waterverontreiniging

Andere bronnen van verontreiniging in watersystemen zijn bodems en het leven - afgestorven planten en dieren zorgen voor organische verontreiniging van water. In de loop der tijd zijn ecosystemen zo geëvolueerd dat levende organismen aangepast zijn aan de condities - zuurgraad (pH - zie §11.2.1), aanwezigheid van bepaalde metalen, hoeveelheid voedingsstoffen (stikstof N en fosfaat P, andere mineralen). Anderzijds zijn er vele micro-organismen die in staat zijn verschillende organische verbindingen af te breken. In stromend water gebeurt dat meestal onder gebruik van zuurstof - door wind en stroming kan steeds een redelijke hoeveelheid zuurstof aan het water worden toegevoerd. In stilstaand water, vooral als dat wat dieper is, gebeurt dat ook onder uitsluiting van zuurstof. Dan vindt zgn. anaërobie afbraak plaats, waarbij onder andere methaan en het onwelriekende zwavelwaterstof, H_2S , vrijkomt. Depositie van luchtverontreiniging in kan leiden tot versterking van of secundaire waterverontreiniging.

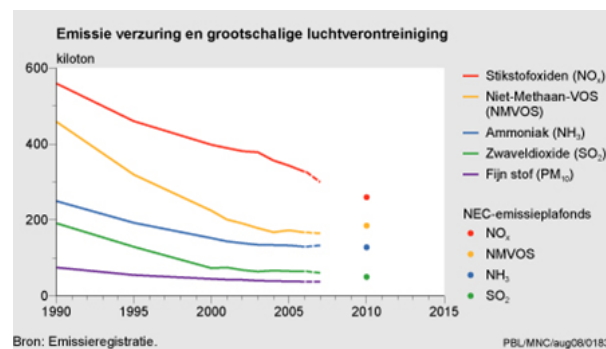
¹Integrated Pollution Prevention and Control Directive, 2008/1/EC, voorheen 96/61/EC

12.6 Waterverontreiniging en Luchtverontreiniging

Omdat deze luchtverontreiniging in de atmosfeer wordt opgenomen door water(damp) kan neerslag dus hoge concentraties onzuiverheden bevatten. De stoffen die in de atmosfeer komen, enerzijds door natuurlijke oorzaken, anderzijds door menselijke activiteiten, noemen we, als *primaire* luchtverontreiniging. Het gaat dan om

- koolmonoxide CO
- kooldioxide CO₂
- zwaveldioxide SO₂
- stikstofoxiden NO_x
- ammoniak NH₃
- vluchtige koolwaterstoffen
- zware metalen
- roet en aërosolen

Dit zijn allemaal in principe meetbare outputs van ons „systeem“. In Nederland is vanaf de jaren '80 een Emissieregistratie systeem opgezet om de hoeveelheid emissies in Nederland te monitoren. De trends in Figuur 12.1 laten zien dat het beleid en wetgeving om luchtverontreiniging terug te dringen succesvol is.



Figuur 12.1: Luchtverontreiniging in Nederland(bron: PBL

Met uitzondering van CO₂ zijn deze alle relevant voor waterverontreiniging. Ammoniak, zware metalen en roet komen (deels) rechtstreeks door uitwassing in watersystemen terecht. Uit koolmonoxide, zwaveldioxide, stikstofoxide, ammoniak, aërosolen en vluchtige koolwaterstoffen ontstaat via verschillende routes *secundaire* luchtverontreiniging:

- door fotochemische reacties – reacties aangedreven door energierijke zonnestraling
- door oplossing en reactie in waterdamp in de atmosfeer

Hoofdstuk 13

Fotochemie

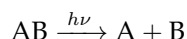
13.1 Inleiding Fotochemie

Fotochemie is chemie – chemische reacties – die plaatsvindt onder invloed van licht. De naam is afgeleid van de samenstellende delen van licht: licht is straling; die straling is gequantiseerd in pakketjes, fotonen. Een foton heeft een vaste hoeveelheid energie:

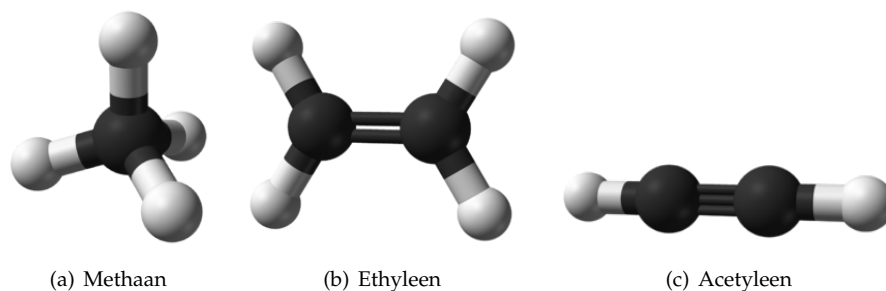
$$E_{\text{foton}} = h \cdot \nu$$

Waarin h de constante van Planck, en ν (spreek uit “nu”) de frequentie van de straling in $[s^{-1}]$.

Als licht interacteert met (chemische) stoffen, dan kan een foton de energie leveren voor een chemische reactie, bijvoorbeeld de splitsing van een molecuul AB:

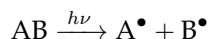


In stabiele organische moleculen zoals methaan (CH_4) en ethyleen ($H_2C=CH_2$) en acetyleen ($HC\equiv CH$) zijn alle elektronen *gepaard*. In de structuurformule stelt elk streepje één elektronenpaar voor; bij ethyleen staan er twee streepjes tussen de koolstof-atomen: een dubbele binding; bij acetyleen zijn het er drie: een driedubbele binding. In het bal en staafmodel (figuur 13.1 is ook te zien dat de C–H verbindingen steeds enkelvoudig zijn, maar de koolstof-koolstof binding tweevoudig (ethyleen) respectievelijk drievoudig (acetyleen).



Figuur 13.1: Bal en staafmodel weergave (bron: <http://en.wikipedia.org>)

Bij een fotochemische splitsingsreactie van een organisch molecuul AB ontstaan in eerste instantie twee brokstukken met elk één ongepaard elektron:



Bovenstaande vergelijking geeft aan hoe in de chemie radicalen worden weergegeven.

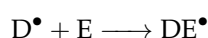
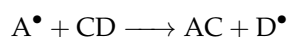
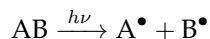
Een atoom of molecuul met een ongepaard elektron noemen we een radicaal.

De naam radicaal is gekozen omdat deze deeltjes zeer reactief zijn. Ze hebben meestal een zeer korte levensduur. Ten op zichte van moleculen met alléén gepaarde elektronen vertegenwoordigt een radicaal

een hogere energietoestand. Als het radicaal reageert (met een ander radicaal) zal de energietoestand van de combinatie lager zijn. De Tweede Hoofdwet zegt dat de entropie, de wanorde in het Universum (Systeem + Omgeving) altijd toeneemt (dus ook als er een reactie met eindige snelheid plaatsvindt). Omdat ook de Eerste Hoofdwet geldt, wordt tijdens de reactie energie in de vorm van warmte afgegeven aan het Universum. Daarmee neemt de entropie, de wanorde, van het Universum toe.

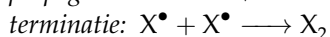
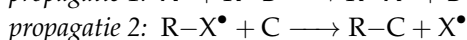
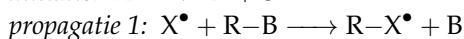
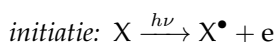
De snelheid van radicaalreacties kan zeer hoog zijn, omdat voor de vorming van elektronenparen geen belemmeringen zijn anders dan de aanwezigheid van andere radicalen en de ruimtelijke configuratie van deze radicalen. Daarom hebben deze reacties geen of een zeer lage activeringsenergie. Anders gezegd, de kans dat een reactie optreedt is groot.

Als onder invloed van licht eenmaal een radicaal is gevormd, dan kan een *keten* van radicaalreacties volgen, afhankelijk van de chemische samenstelling van het mengsel dat reageert (c.q. de cocktail van verontreinigingen aanwezig in de atmosfeer). Een algemeen schema is bijvoorbeeld:



Enzovoorts.

Een veel voorkomend mechanisme is een ketenreactie waarin het radicaal als het ware als katalysator fungeert. In dit soort reactiecycli wordt het radicaal steeds teruggevormd, waarna het radicaal een nieuwe reactie mogelijk kan maken¹. Zo'n katalytische keten van radicaalreacties bestaat uit initiatie-, propagatie- en terminatie reactie(s). De initiatie verloopt in de fotochemie onder invloed van licht, propagatie en terminatie reacties kunnen onder invloed van licht verlopen, maar dat hoeft niet:



Dit is het eenvoudigst denkbare schema: de keten wordt geïnitieerd door vorming van radicaal X^\bullet onder invloed van licht; deze reageert met stof RB tot radicaal RX^\bullet en stof B; het nieuwe radicaal attaqueert een derde molecuul C waarmee het stof RC vormt en radicaal X^\bullet wordt teruggevormd. Deze cyclus zet zich eendeloos voort, totdat of stof RB of C is uitgeput. De cyclus wordt vertraagd door het optreden van een terminatie reactie.

Er zijn vele varianten op dit schema, die we onder andere zien bij de vorming van fotochemische smog (zie §13.3) en de afbraak van de ozonlaag.

Voor bijvoorbeeld de productie van bepaalde soorten plastics wordt in de industrie gebruik gemaakt van radicaalpolymerisatie. De initiatie vindt dan niet plaats door licht, maar door toevoeging van een speciaal initiatormolecuul, dat gemakkelijk uiteenvalt onder levering van een radicaal.

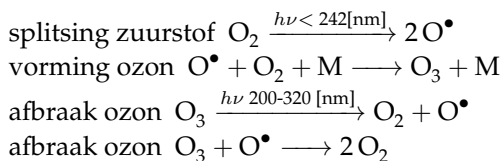
De omgekeerde situatie komt ook voor – toevoeging van radicaalvangers, om de katalytische keten van reacties te vertragen of te voorkomen. De werking van *vitamine-C* bijvoorbeeld wordt wel toegeschreven aan het vermogen van dit molecuul om vrije radicalen in ons lichaam in te vangen, voordat ze (schadelijke) reactieketens in ons lichaam teweeg brengen.

13.2 Afbraak van de Ozonlaag

De ozonlaag bevindt zich op ongeveer 15 tot 50 [km] hoogte in de stratosfeer. Ze beschermt het leven op aarde tegen schadelijke, energierijke UV-A en UV-B straling. De fotonen van deze straling zijn zo energierijk dat ze DNA kunnen beschadigen. Dat leidt bij mensen tot huidkanker; UV-B kan daarmee ook een groot effect hebben op de algenpopulatie in de oceanen, en daarmee de zuurstofhuishouding van onze planeet en het leven in de wereldzeeën – immers algen en plankton staan aan de basis van alle voedselketens in zee.

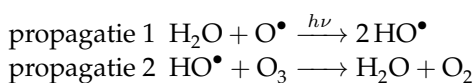
¹Een katalysator is een stof of materiaal dat een (chemische) reactie mogelijk maakt en/of versnelt, zonder dat ze zelf wordt verbruikt tijdens het verloop van de versnelde reactie

Ozon in de ozonlaag wordt zowel gevormd als afgebroken onder invloed van zonlicht - beide reacties vangen schadelijke UV-straling af, zodat deze niet de aarde bereikt.



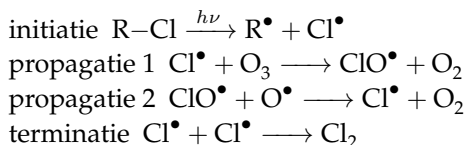
In de vormingsreactie van ozon is een derde molecuul M nodig om een deel van de reactie-energie af te voeren. Dat kan bijvoorbeeld stikstof of een ander zuurstofmolecuul zijn. Uiteindelijk zal al naar gelang de snelheid van deze reacties en de hoeveelheid zonnestraling zich een evenwicht instellen. Let op dat bij zowel opbouw- als afbraakreactie het zuurstofradicaal O^\bullet een rol speelt.

Een tweede, natuurlijk afbraakmechanisme van ozon in de ozonlaag, verloopt via het hydroxylradicaal (§13.3). In de troposfeer kan dit gevormd worden uit zuurstofradicalen die reageren met water of methaan.



In de jaren '70 van de 20^e eeuw werd duidelijk dat de ozonlaag geleidelijk dunner werd. Onder meer door het werk van de Nederlandse Nobelprijswinnaar Crutzen weten we hoe dat werkt. Grosso modo komt het erop neer dat de uitstoot van chloor-fluor-koolwaterstoffen (CFK's) leidt tot aanwezigheid van chloor- en fluorradicalen in de stratosfeer. Dat komt weer omdat CFK's ontworpen zijn om chemisch stabiel te zijn – als ze worden uitgestoten, bijvoorbeeld als een koelkast zijn koelvloeistof lekt, blijven ze zeer lang in de atmosfeer zonder af te breken. In die tijd migreren de moleculen langzaam naar de troposfeer. Een deel van de uitgestoten CFK's komt uiteindelijk ongeschonden aan in de ozonlaag. Eenmaal daar aangekomen worden ze onder invloed van zonlicht een bron van halogeenradicalen. Deze chloor- en fluorradicalen leiden tot een keten van afbraakreacties waarmee de balans van fotochemische opbouw- en afbraakreactie van de ozonlaag wordt verstoord, en zich uiteindelijk een nieuwe, fors lagere evenwichtsconcentratie van ozon zal instellen.

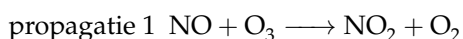
Het schema is bijna identiek aan het algemene schema voor een radicaal-ketenreactie. Voor een CFK $\text{R}-\text{Cl}$ die chloorradicalen levert luidt ze:



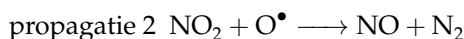
Aan dit schema is te zien dat de chloorradicalen op twee manieren aangrijpen op natuurlijke ozon opbouw- en afbraakreacties - enerzijds door ozon af te breken via propagatiereactie 1, anderzijds door gebruik maken van het zuurstofradicaal O^\bullet in propagatiereactie 2, waarbij het chloorradicaal wordt terugg gevormd. Voor fluor verloopt het schema identiek.

CFK's zijn de belangrijkste oorzaak van de afbraak van de ozonlaag. Vanwege de grote bedreiging is de wereld snel in actie gekomen. Al in 1979 werd het verboden in de Verenigde Staten om CFK's als drijfgas in spuitbussen te gebruiken; in 1987 werd het Verdrag van Montreal gesloten gericht op het uitfaseren van CFK's en andere gechlloreerde, fluor- en broom- koolwaterstoffen die een bedreiging vormen voor de ozonlaag. In vervolg conferenties werd deze uitfasering versneld, mede omdat in 1980 het gat in de ozonlaag was ontdekt, dat in de jaren daarna telkens groter bleek te worden. Uiteindelijk is een uitgebreide lijst van 95 ozon-afbrekende stoffen opgesteld, waarvan de productie wereldwijd wordt uitgefaseerd.

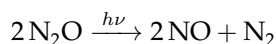
Stikstofmonoxide NO kan een zelfde rol spelen als de halogeenradicalen – NO is een stabiel molecuul, maar heeft ook een ongepaard elektron²:



²uit het Periodiek Systeem is te zien dat N 5 valentie-elektronen heeft, terwijl O er 6 heeft. Dat leidt in NO dus tot een molecuul met 5 elektronenparen en één ongepaard elektron, een radicaal! Waarom NO dan toch stabiel is volgt uit de quantumchemie; dit voert echter te ver voor TB142Ea.



In de stratosfeer kan NO worden gevormd uit **distikstofoxide**, N_2O . In tegenstelling tot NO en NO_2 kan dit molecuul de stratosfeer bereiken. Aldaar kan het onder invloed van UV-straling via fotochemische reacties uiteenvallen in NO volgens de overall reactie:



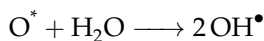
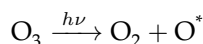
Stikstofmonoxide heeft ook nog een andere rol in de atmosfeer; de tijdens de ketenreactie gevormde NO_2 kan ook reageren met het ClO^\bullet uit de afbraakcyclus met chloor. Daaruit ontstaat ClONO_2 , chloornitraat. Een tweede reactie is die met het hydroxylradicaal tot salpeterzuur (zie §13.3). Beide stoffen kunnen uiteindelijk via hoge bewolking uitgewassen worden, waardoor uiteindelijk ozon-afbrekende stoffen uit de atmosfeer worden verwijderd.

Uiteindelijk heeft NO dus twee effecten op de ozonlaag: enerzijds zorgt ze voor een extra mechanisme voor afbraak van ozon, anderzijds reduceert de aanwezigheid van NO de afbraakroutes die lopen via het hydroxylradicaal en het chlooroxide radicaal. Het netto effect hangt af van de hoogte: boven de 25 [km] overheerst de afbraak, in het lagere gedeelte van de troposfeer overheerst de gunstige interferentie met afbraakcyclus veroorzaakt door halogeenradicalen afkomstig van CFK's.

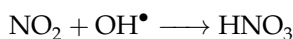
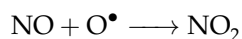
13.3 Secundaire Luchtverontreiniging

Fotochemische reacties spelen een hoofdrol bij het ontstaan van *secundaire* luchtverontreiniging. Dit is een verzamelterm voor verschillende vormen van luchtverontreiniging die door chemische reactie ontstaat uit primaire luchtverontreiniging – deze reageert met andere luchtverontreiniging of met stoffen die al aanwezig zijn in de atmosfeer.

Bij de zuivering van de atmosfeer speelt het *hydroxyl* radicaal OH^\bullet een belangrijke rol. Hydroxylradicalen worden in een schone atmosfeer gevormd uit ozon en water onder invloed van licht³:

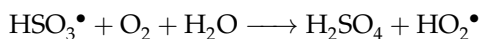
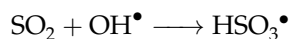


Er worden maar zeer weinig hydroxylradicalen gevormd in de atmosfeer; echter, omdat ze erg reactief zijn spelen ze toch een hoofdrol in bij de verwijdering van SO_2 , NO_x en CO uit de atmosfeer. De verwijdering van NO_x (NO en NO_2) verloopt als volgt:

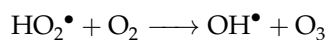


Stikstofmonoxide reageert met een zuurstofradicaal tot NO_2 , dat met een hydroxylradicaal reageert tot salpeterzuur. Dat lost vervolgens op in waterdamp.

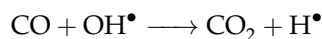
De verwijdering van SO_2 verloopt vergelijkbaar:



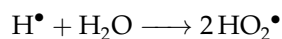
In de tweede reactie wordt een *hydroperoxyl*radicaal gevormd. Dat reageert bijvoorbeeld met zuurstof tot ozon en een nieuw hydroxylradicaal:



Ten slotte reageert koolmonoxide ook met hydroxyl tot kooldioxide en een waterstofradicaal, die direct met water reageren:

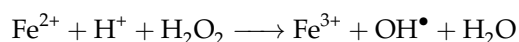
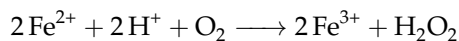


³O* geeft hier aan dat er zuurstofradicalen worden gevormd die in „aangeslagen toestand” verkeren

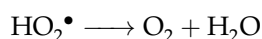


We zien dus dat de verwijdering van SO_2 en CO met hydroxyl doorloopt totdat er geen SO_2 en/of CO meer aanwezig is; immers, het hydroxyl wordt steeds, via hydroperoxyl, teruggevormd. Het fungeert als het ware als chemisch katalysator van de omzetting van SO_2 resp. CO .

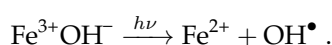
Deze cyclus van reacties kan verder worden geïntensiveerd door de aanwezigheid van sporen van bepaalde metalen, zoals ijzer Fe en mangaan Mn . De tweewaardige ionen van deze metalen, Fe^{2+} en Mn^{2+} zijn erg reactief. De volgende serie reacties treedt op met ijzer:



Naast de eerste reactie kan hydroperoxyl ook uiteenvallen in zuurstof en waterstofperoxide:

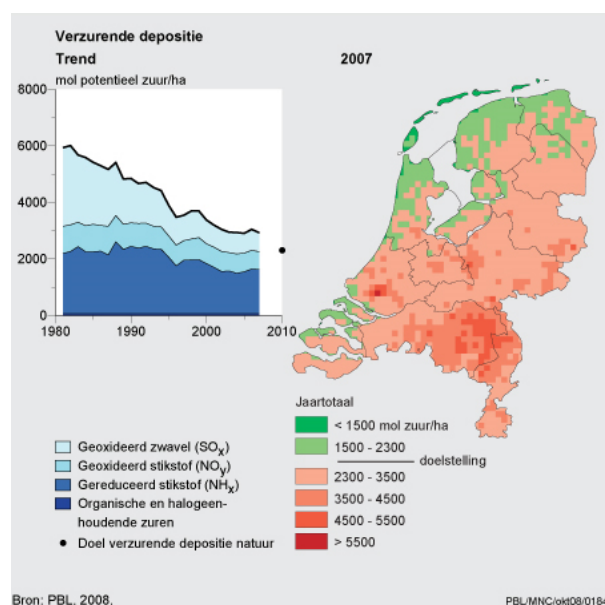


Uiteindelijk wordt de cirkel rond gemaakt door reductie van het ijzer onder invloed van licht:



Dit illustreert hoe kleine hoeveelheden metalen in de atmosfeer kunnen leiden tot een fotochemische cyclus die hydroxylradicalen produceert, die weer zorgen dat CO , SO_2 en NO_x in de atmosfeer worden omgezet. Na de fotochemische omzetting lossen de producten, HNO_3 en H_2SO_4 op in water, waarmee zure regen een feit is.

Figuur 13.2 laat zien dat hoewel net als de emissie de depositie afneemt, een groot deel van Nederland nog steeds boven de norm zit qua depositie van verzurende stoffen.

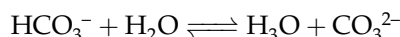
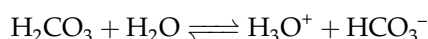
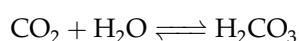


Figuur 13.2: Verzurende Depositie in Nederland(bron: PBL)

Hoofdstuk 14

Zure regen

Regenwater is van nature licht zuur door de opname van CO_2 . Eenmaal opgelost in water stelt zich het carbonaat-evenwicht in (zie §11.2.2).



Deze evenwichten samen zijn te schrijven als de evenwichtsvergelijking



Uiteindelijk heeft door de aanwezigheid van CO_2 in de atmosfeer regenwater een *natuurlijke pH* van 5.7.

De natuurlijke uitstoot van verzurende zwavelverbindingen (§14.4) en stikstofverbindingen leidt in principe óók tot (verdere) verzuring van het regenwater. Echter, de hoeveelheden die op natuurlijke wijze in de atmosfeer worden gebracht zijn te klein om in de praktijk van invloed te zijn op de pH van regenwater. Dat is anders voor de industriële uitstoot van verzurende emissies (zie §14.5).

14.1 Verzuring van de oceanen

Een consequentie van het feit dat regen van nature CO_2 bevat in de vorm van (opgelost) waterstofbicarbonaat HCO_3^- is dat er met regen CO_2 wordt gedeponerd in de oceanen. Ook wordt CO_2 opgenomen aan het oppervlak van de oceanen. Door stroming, wervelingen, wind en golven wordt uiteindelijk ook het diepere oceaanoewater verrijkt met CO_2 . De oceanen bevatten ook basische stoffen, en interacteren met bodem, ontvangen geërodeerd materiaal enzovoorts. Van nature stelt zich zo een evenwicht in – de pre-industriële pH van de oceanen bedroeg 8.18, licht basisch¹.

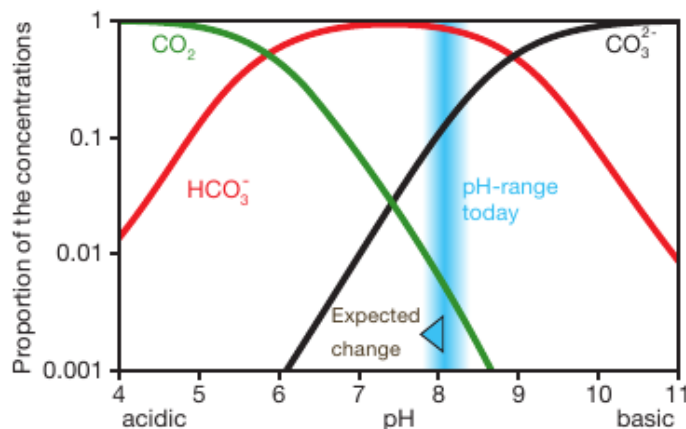
De H_3O^+ concentratie in zeewater stelt zich in afhankelijk van de CO_2 -concentratie. Dat is te zien aan onderstaande evenwichtsvergelijking:



In oceaanoewater is de H_3O^+ concentratie uiteindelijk dus in evenwicht met de CO_2 -concentratie in de atmosfeer. En daarmee wordt de zuurgraad, uitgedrukt met de *pH*, bepaald door de atmosfeer CO_2 -concentratie. Momenteel is in de oceanen het aandeel CO_2 1 %, dat van HCO_3^- 91% en CO_3^{2-} 8%. In figuur 14.1 is dit weergegeven. De blauwe band geeft aan hoe de pH (en de concentraties in het carbonaatevenwicht) verandert als de atmosferische CO_2 -concentratie toeneemt naar 750 [ppm] (nu 400 [ppm]).

Sinds het begin van de industriële revolutie is naar schatting de helft van de hoeveelheid CO_2 uitgestoten door verbranding van fossiele brandstoffen, of een derde van de totale (verbranding plus verandering landgebruik) hoeveelheid uitgestoten CO_2 in de oceanen opgenomen – tussen 1800 en 1995 een

¹Deze sectie is grotendeels gebaseerd op (Schubert et al., 2006, ch.4)



Figuur 14.1: pH en kooldioxide-carbonaat evenwicht

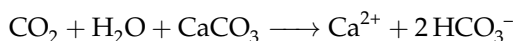
hoeveelheid van 118 Gt \pm 19 Gt koolstof. Dit heeft geleid tot een gemiddelde daling van de pH van de oceanen met 0.11, ofwel een toename van H^+ met 30%.

De daling van de pH doet zich vooral voor aan het oppervlak van de oceanen en in de ondiepere gedeelten. Wetenschappers hebben vastgesteld dat het pH-signaal zich manifesteer tot \pm 1000 [m] diepte, in de Noord-Atlantische trog tot 3000 [m] diepte.

Een dalende pH is schadelijk voor het oceanleven. In eerste instantie betreft dit koraalriffen – zij bouwen hun skelet op uit kalk. Als het water warmer en zuurder wordt gaat dit steeds moeilijker, omdat de hoeveelheid carbonaat (CO_3^{2-}) in het zeewater afneemt. In 2009 is in Science een studie gepubliceerd naar de groei van koraalriffen in het Great Barrier Reef – volgens de onderzoekers is deze sinds 1990 met 14% afgenomen². Koraalriffen bouwen het calciumcarbonaat in in aragoniet, een kalkmineraal met een iets andere kristalstructuur dan calciet. Als de concentratie carbonaat in zeewater lager wordt dan 66 [μ mol/l] dan lukt de vorming van aragoniet fysiologisch niet meer; het zeewater is dan onderverzadigd voor de vorming van koraalriffen en kalkskeletten van schelpdieren. In de zuidelijke oceaan is het zeewater op sommige plaatsen al gevaarlijk arm aan carbonaat - 105 [μ mol/l]. Als de CO_2 -uitstoot niet vermindert, verwachten wetenschappers dat een groot deel van de zuidelijke oceanen de kritische grens voor schelpdier- en koraalgroei bereikt rond 2050.

14.2 Verwerking

De aanwezigheid van CO_2 in regenwater zorgt ook voor *verwerking van gesteente*. Grosso modo treedt de volgende reactie met kalksteen, $CaCO_3$ op:



Spiro (Spiro and Stigliani, 2003, p.284) beschrijft de verwerking van silicaten:

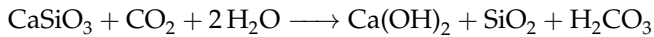
Zand bestaat uit siliciumoxide, verhoudingsformule SiO_2 . De structuur van siliciumoxide is er één van een rooster van een oneindig „netwerkpolymeer”, waar elk Silicium atoom steeds verbonden is aan vier zuurstofatomen, en elk zuurstofatoom aan twee Silicium atomen. Dit is een zeer stabiele structuur, en zand is dan ook grotendeels chemisch inert. Echter, zand kan verwerken door opname van andere elementen in haar rooster. Dan ontstaan zgn. silicaten. Veldspar bijvoorbeeld, $NaAlSi_3O_8$, kan beschouwd worden als één mol Al_2O_3 , drie molen SiO_2 en één mol Na_2O . De verwerking vindt nu plaats in twee stappen. Eerst reageert de Na_2O met H_2CO_3 tot twee mol $NaHCO_3$. Daarbij verandert de veldspar in kaolien door de uitstoot van twee molen SiO_2 in gehydrateerde vorm ($Si(OH)_4$), ook siliciumzuur genoemd. De tweede stap is langzame verwijdering van de gevormde bicarbonaat en siliciumzuur uit de veldspar, waarbij kaolien ontstaat. Dit is een van de bestanddelen van klei. Het geschetste mechanisme draagt dus bij aan de vorming van minerale bodems.

²Link naar een persbericht over deze publicatie: <http://www.aims.gov.au/docs/media/news2009/20090102.html>

Voor beide bovengenoemde verweringsmechanismen geldt dat ze veel sneller gaan als het zwakke carbonzuur H_2CO_3 wordt vervangen door een sterk zuur zoals zwavelzuur H_2SO_4 of salpeterzuur HNO_3 .

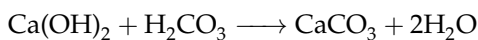
14.3 Langzame koolstofcyclus

Naast de “snelle koolstofcyclus” is er ook een langzame koolstofcyclus. Deze betreft de verwerking van silicaat-gesteente over tientallen - honderden miljoenen jaren.



zo wordt kooldioxide uit de atmosfeer “ingevangen”. De drijvende kracht is de hydrologische cyclus in de atmosfeer.

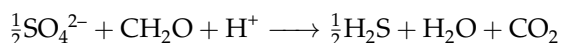
De ontstane producten komen uiteindelijk in de oceanen terecht; daar vindt sedimentering plaats



Zo ontstaat een groot reservoir aan geochemisch vastgelegd koolstof! Naar schatting bedraagt deze 100.000x de hoeveelheid in de atmosfeer!

14.4 Zwavelcyclus

Zwavel S is een veel voorkomend element in de aardkorst en in zeewater (zie tabel 9.1). Het komt voor in de vorm van sulfides en sulfaten. Zinksulfide (ZnS) bijvoorbeeld is een belangrijk mineraal dat gewonnen wordt ten behoeve van de productie van zink Zn. De meest voorkomende sulfaten zijn calciumsulfaat CaSO_4 en magnesiumsulfaat MgSO_4 . De laatste spelen een belangrijke rol in de anaërobe afbraak van organisch materiaal (algemene verhoudingsformule CH_2O) door bacteriën. In situaties waar geen zuurstof beschikbaar is en wel sulfaat, wordt het sulfaat gebruikt als *bron* voor zuurstof. De volgende anaërobe reactie treedt op:



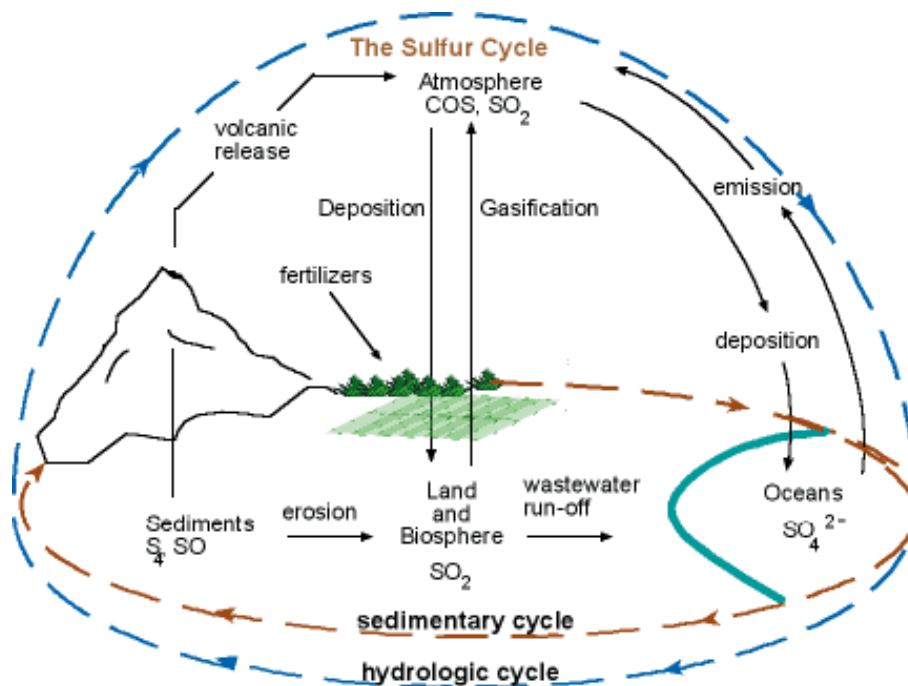
Deze anaërobe afbraak via sulfaatreductie is een veel optredende, natuurlijke afbraakroute van organisch materiaal op zeebodems. Dat komt omdat op zeebodems vaak (veel) organisch materiaal afzinkt, en omdat zeewater sulfaat bevat. In zoet water treedt deze reactie in veel natuurlijke wateren (moerassen) niet op, omdat er geen sulfaat aanwezig is. Wereldwijd is ongeveer een kwart van de zwavel van biologische oorsprong geëmitteerd naar de atmosfeer via deze route. De andere route van natuurlijke, biologische zwavelemissie naar de atmosfeer is die door plankton in de oceanen. Als onderdeel van hun stofwisseling emitteren deze dimethylsulfide (DMS), $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$. In de atmosfeer worden zowel H_2S als DMS geoxideerd tot SO_2 .

In de wereldwijde natuurlijke zwavelcyclus spelen een aantal fysieke processen een rol:

- emissie van sulfaten van de aardkorst door stof
- emissie van sulfaten uit zeewater (vorming van microscopisch zeezout)
- natuurlijke verwerking en erosie van de aardkorst
- emissie van H_2S en andere zwavelverbinding uit vulkanen
- depositie van hydrothermische sulfiden (vorming van sulfidische mineralen op de zeebodem uit vulkanen, geisers etc.)
- vorming van pyriet op/in de zeebodem
- depositie van sulfaten in zeezout (hoofdzakelijk in de oceanen)
- netto transport via de lucht van land naar zee

De emissie en depositie van sulfaten (stof, zeezout) is min of meer in balans; door verwerking en erosie ontstane sulfaten worden in de (diepe) oceaan langzaam weer omgezet in sulfiden, sediment en uiteindelijk gesteenten. Sulfaten worden in de atmosfeer slechts beperkt omgezet. De biologisch gedreven emissie van zwavel is gekoppeld aan deze kringloop; in de loop der tijd stelt zich een evenwicht in. De jaarlijkse hoeveelheid zwavel in dit gedeelte van de kringloop wordt geschat op 20 [Tg]³.

De grootste invloed van de mens op de wereldwijde zwavelcyclus (figuur 14.2⁴ is de uitstoot van SO₂ door verbranding van zwavelhoudende fossiele brandstoffen. Wereldwijd wordt de industriële uitstoot van zwavel geschat op zo'n 60 [MTon], dus drie keer zo veel als de hoeveelheid zwavel in de biologische kringloop! Door de verbranding van fossiele brandstoffen, en het winnen en verwerken van sulfidische ertsen wordt een reservoir (voorraad) van zwavel die zich in miljoenen jaren heeft opgebouwd in korte tijd ontsloten. De zwavel komt in eerste instantie terecht in de atmosfeer. Omdat, anders dan voor CO₂, de atmosfeer voortdurend wordt ontdaan van zwavel, komt deze als zure regen in bijna alle watersystemen en bodems op aarde terecht.



Figuur 14.2: De geochemische zwavelcyclus

De uitstoot van verzurende stoffen kan de biologische zwavelkringloop intensiveren, omdat zure regen een bron van sulfaat is. Ze bevat immers zwavelzuur, H₂SO₄. Daardoor kan in veel meer (water)bodems anaëroabe afbraak van organisch materiaal (gaan) plaatsvinden.

14.5 Uitstoot van zwavel- en stikstofoxiden

Uitstoot van verzurende stoffen door elektriciteitscentrales en de industrie – met name NO_x dat leidt tot HNO₃ en SO₂ dat leidt tot H₂SO₄ – zorgt voor echt „zure regen“, met een *pH* tot wel 4 of zelfs 3.5. Bij een dergelijke zuurgraad verweren en beschadigen gebouwen, metaalconstructies, raken bodems verzuurd en landbouwgrond onbruikbaar, en gaan aquatische (eco)-systemen te gronde door een veel te hoge zuurgraad van het water waarbij vele organismen niet (meer) kunnen overleven. In smog, in omstandigheden waarbij ook mist langdurig blijft hangen, kan de uitstoot van deze verzurende stoffen door centrales, industrie en

³Tera gram, een in de milieukunde gangbare eenheid. 1 [Tg] = 10¹² [g] = 10⁶ [ton]. Dus 1 [Tg] = 1 [MegaTon] of [MTon]

⁴bron: <http://telstar.ote.cmu.edu/enviro/m3/s4/cycleSulfur.shtml>

verkeer de pH zelfs dalen tot 2.0; ze is dan acuut schadelijk voor de gezondheid (Spiro and Stigliani, 2003, p.279).

Vanaf de jaren '60 werden schoorstenen van centrales en fabrieken steeds hoger – door ze door de eerste inversielaag in de atmosfeer heen te laten heen steken, worden de verzurende stoffen uitgeworpen in een luchtlaag waar veel horizontale stroming is, terwijl door de temperatuur inversie de gassen niet naar beneden zakken. Het (gewenste) effect is dat vanaf een puntlozing de vervuiling over grote afstanden wordt verplaatst en verspreid alvorens als zure regen weer naar beneden te komen. Het is dit mechanisme dat ervoor gezorgd heeft dat de meren in Scandinavië verzuurd zijn door uitstoot van Britse, Nederlands en Duitse centrales en industrie.

Overigens is „Das grosse Waldsterben“⁵ in Duitsland, voorspeld in de jaren '70, vooralsnog uitgebleven - er zijn kennelijk net op tijd maatregelen genomen. Wel is na de val van de muur bekend geworden dat in Silezië en Polen grote bosgebieden zijn afgestorven door schadelijke uitstoot van de (verouderde) industrie en centrales.

⁵Dit is een uitspraak van Bernhard Ulrich in 1981. Later, in 1995, heeft hij deze uitspraak teruggenomen wegens gebrek aan wetenschappelijk bewijs (de.wikipedia.org/wiki/Waldsterben).

Hoofdstuk 15

Energie Vraagstukken

15.1 Energie Systemen

- (1) Hoe efficiënt is fotosynthese? Een schatting is dat planten gemiddeld door hun fotosynthese 320 [g/m²/jaar] organisch materiaal vastleggen. Daarvan is 50 [gew.%] koolstof.
- Bereken de totale hoeveelheid koolstof [g] die elk jaar wordt vastgelegd per hectare [ha].
 - De fotosynthese reactie kan vereenvoudigd worden weergegeven als een reactie voor de productie van glucose:
$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Van de zo geproduceerde glucose wordt 25 [gew.%] gebruikt als brandstof voor haar respiratie; de rest wordt geconverteerd tot organisch plantmateriaal. Gegeven het antwoord op deelvraag (a), bereken het aantal *molen* glucose dat jaarlijks volgens bovenstaande reactie wordt geproduceerd per hectare.
 - Planten gebruiken voor de productie van elke mol glucose uit CO_2 en H_2O 2,8 [MJ] energie nodig. Als de gemiddelde zonnestraling gelijk is aan 1,53 [kJ/cm²/dag], hoeveel van de zonnestraling wordt dan door de fotosynthese omgezet tot chemische energie in glucose per hectare?
 - Neem aan dat zonnecollectoren van een zonneboiler een rendement hebben van $\eta = 15\%$. Kan op 1 [ha] meer energie nuttig worden vastgelegd via biomassa of door middel van zonnecollectoren?
- (2) Maak een schatting van de totale hoeveelheid CO_2 in de atmosfeer.
- (3) Is het mogelijk de zuurstof in de atmosfeer op te gebruiken door de verbranding van fossiele brandstoffen. Een schatting van *alle* voorraden fossiele grondstoffen tezamen is 60 ExaJoule?
- (4) De belangrijkste component van aardgas is methaan, CH_4 met een verbrandingsenthalpie $\Delta H_r = 50$ [MJ/kg]. Op de camping en voor de gasbarbecue wordt butagas gebruikt, C_4H_{10} , $\Delta H_r = 44$ [MJ/kg]. Neem aan dat elk van deze gassen volledig verbrandt. Vergelijk de hoeveelheid ontstane CO_2 per [MJ] vrijgekomen warmte voor beide brandstoffen.
- (5) Is een zonneboiler in Nederland financieel aantrekkelijk waar de zonneinstraling gemiddeld 1,2 [kJ/cm²] bedraagt? Een zonneboiler systeem bevat een 200 [l] heet water reservoir, die drie keer per etmaal volledig wordt geleegd voor de levering van heet tapwater. Kraanwater heeft een temperatuur van 10 °C, de heetwater temperatuur is 60 °C.
- Hoe groot moet de collector zijn als het rendement 30 % is?
 - Stel dat de prijs van de thermische zonnecollectoren 400 [€/m²] bedraagt, de boiler 600 [€] en installatiekosten 1000 [€] bedragen. Wat zijn dan de installatiekosten van het systeem berekend in (a)?
 - Neem aan dat de prijs van aardgas 0.5 [€/kg] blijft ($\Delta H_r(CH_4) = 50$ [MJ/kg]), wat is dan de kostenbesparing van het zonneboilersysteem?

d Is het verstandig het zonneboilersysteem te installeren als het prijsverschil tussen een CV-ketel met heet tapwatervoorziening (zgn. Combi Ketel) en één zonder heet tapvoorziening 1000 €bedraagt?

(6) Windmolens

a Beschouw een wind turbine met wieken van 50 m en een as op 75 meter boven de grond. De efficiëntie van de molen $\eta = 25\%$, en de molen staat op een locatie waar de jaarlijks gemiddelde energiedichtheid van de wind $500 \text{ [W/m}^2\text{]}$ bedraagt op 75 m boven het maaiveld. Hoeveel elektriciteit [kWh] kan de molen jaarlijks genereren?

b Tegenwoordig kan windkracht worden benut met windturbines die werken als de gemiddelde energiedichtheid op ashogten van 75 [m] hoger is dan $500 \text{ [W/m}^2\text{]}$. In de Verenigde Staten van America waait op 1.2 % van het landoppervlak van 7.8 Miljoen $[\text{km}^2]$ dit soort wind. Stel dat gemiddeld 8 windturbines per $[\text{km}^2]$ kunnen worden geplaatst, hoeveel elektriciteit kan dan theoretisch maximaal worden opgewekt in de VS? Hoeveel procent van de jaarlijkse elektriciteitsproductie, $\pm 4000 \text{ TWh}$ in 2009 is dat?

c Door voortschrijdende technologie ontwikkeling kunnen nu wind turbines worden gebouwd met een rendement $\eta = 20\%$ bij een energiedichtheid $\Psi > 300 \text{ [W/m}^2\text{]}$. Daarmee breidt het areaal waar wind turbines kunnen worden geplaatst zich uit tot een kwart van het landoppervlak van de VS. Voor welk percentage zou nu met wind-energie in de Amerikaanse elektriciteitsbehoefte kunnen worden voorzien?

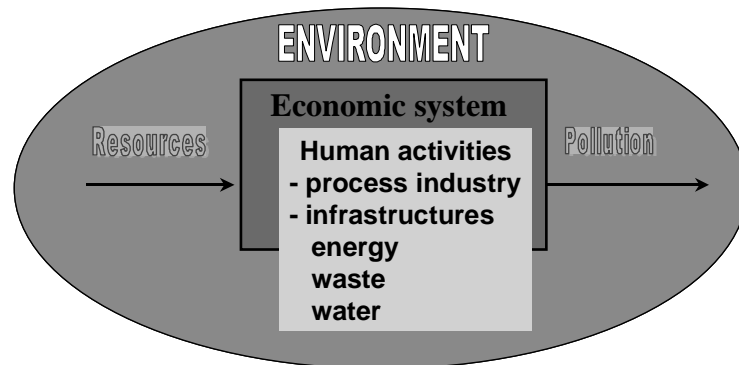
Hoofdstuk 16

Energie Vraagstukken Uitwerking

16.1 Uitwerkingen Energie Systemen

(1) Bij het uitwerken van een opgave is het verstandig gebruik te maken van de systeembenadering. Die benadering staat uitgebreid beschreven in het hoofdstuk 3. Kenmerkend voor het systeemdiagram is de systeemgrens. Deze bepaalt wat er binnen het systeem valt, en wat erbuiten valt. Bij deze opgave bestaat het systeem uit een gemiddeld beplant stuk grond. De systeemgrens is de grens tussen de plant en haar omgeving, respectievelijk [lucht/bovengrondse delen] en [aarde/wortels]. De voor de beantwoording van de deelvragen relevante stromen bestaan alle uit energie 16.1.

- De ingaande stroom is het gedeelte van het licht van de zon dat valt op het binnen het systeem vallende stuk grond.
- Uitgaande stromen zijn de niet door de planten gebruikte deel van de energie van de zon én de energie verbruikt door de plant om in leven te blijven. Deze verlaat de plant als warmte.



Figuur 16.1: Systeemdiagram beplant stuk grond

De oplossingsstrategie voor deze opgave bestaat het gebruik maken van de inventarisatie van ingaande en uitgaande energiestromen zoals hierboven beschreven. Aangezien er energie gebruikt wordt voor de productie van biomassa is er een netto-accumulatie van energie in het systeem. Omdat wordt aangenomen dat er geen andere verliezen van energie optreden karakteriseren de gegeven stromen samen met de netto-accumulatie hets systeem volledig. We kunnen gaan boekhouden met de stromen, en een energiebalans opstellen. De gegevens van de stromen staan in de opgave. De vraag wordt uiteindelijk beantwoord door het rendement van fotosynthese, in procenten. Het antwoord schatten hoeft niet erg precies. Zolang het antwoord er minder dan een factor 10 naast zit is de schatting goed genoeg. Aangezien bij kamertemperatuur het rendement niet zo

hoog kan zijn wordt geschat dat het rendement ongeveer 10% is. De deelvragen worden hieronder beantwoord.

- (a) Op 1 [m²] groeit 320 [g/jaar/m²] plant. Een plant bestaat voor 50 massa-% uit koolstof, C, dus 1 [g] plant komt overeen met 0,5 [g] C. 1 hectare = 10.000 [m²]. Op 1 [ha] wordt dus jaarlijks 320 · 10.000 · 0,5 = 1.600.000 [g/jaar] = 1600 [kg/jaar] C gevormd.
- (b) Stel er wordt x mol glucose geproduceerd, wat overeenkomt met 100%. Daarvan wordt 25% door de plant zelf verbruikt. 75% wordt dus opgenomen in de plant voor groei. Deze 75% komt overeen met het antwoord op vraag (a), en bedraagt 1600 [kg]. Dan geldt dus 100% = 1600/text[kg]/0,75 = 2133,3 [kg]

$$\text{Rekenregel conversie massa naar mol: } 1 \text{ [kg]C} = 1000 \text{ [g]C} = \frac{1000 \text{ [g]}}{12,01 \text{ [g/mol]}} \text{ [mol] C}$$

$$x = C = 2133,3 \text{ [kg]} \frac{1000}{12,01} = 178 \text{ [kmol]C}$$

Elk molecuul glucose bevat 6 C-atomen. Het aantal molen C is dus zes keer zo groot als het aantal molen glucose. Het aantal molen glucose wordt daarmee:

$$x = \frac{178}{6} \text{ [kmol]} = 29,7 \text{ [kmol]} C_6H_{12}O_6.$$

- (c) De productie van 1 mol glucose door planten die groeien vraagt 2,8 [MJ] energie, voor planten in de vorm van zonneinstraling. De totale netto energie uit zonneinstraling nodig om ons veld van 1 hectare planten te laten groeien: $\phi = 2,8 \text{ [MJ]} \cdot 29,7 \text{ [kmol]} = 83 \text{ [GJ/ha]}$.

De zonnenergie die de planten op het veld jaarlijks maximaal kunnen ontvangen is 1,53 [kJ/cm²/dag].

$$1 \text{ ha} = 10.000 \text{ m}^2; 1 \text{ m}^2 = 10.000 \text{ cm}^2 \text{ dus } 1 \text{ ha} = 10^8 \text{ cm}^2.$$

$$\text{De energieinstraling per ha bedraagt dus } 1,53 \cdot 10^3 \text{ [kJ/cm}^2 \text{/dag]} \cdot 10^8 \text{ [cm}^2 \text{/ha]} = 0,15310^3 \text{ [GJ/ha/dag]}$$

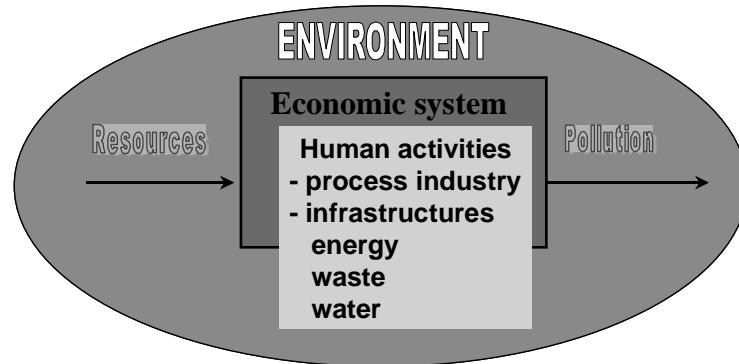
$$\text{Het 'rendement' } \eta_{\text{zonneinstraling} \rightarrow \text{biomassa}} = \frac{83 \text{ [GJ/ha]}}{0,153 \cdot 10^3 \text{ [GJ/ha]} \cdot 365 \text{ dagen/jaar}} \cdot 100\% = 0,51\%$$

Het rendement van commercieel verkrijgbare fotovoltaïsche zonnecellen is ongeveer 15% en dus te prefereren boven de productie van biomassa.

- (2) Het huidige percentage CO₂ in de atmosfeer is 0,037% = 370 [ppm]. Het aantal ton CO₂ in de atmosfeer kunnen we uitrekenen op basis van de concentratie, de luchtdruk en de grootte van het aardoppervlak. De concentratie kunnen we omrekenen naar het aantal molen in een [kg] lucht. Vermenigvuldiging met het aantal [kg] lucht in de dampkring en het molgewicht van CO₂ levert het gevraagde.

- Het aantal molen CO₂ in de atmosfeer is uit te rekenen met behulp van de luchtdruk; die is 1,0 · 10⁵ [N/m²] of 1 [kg/cm²].
- Boven elke vierkante cm aardoppervlak bevindt zich dus een kolom van 1 kg lucht, die grosso modo bestaat uit 20 [vol.%] O₂ en 80 [vol.%] N₂ (hierin is het aandeel van CO₂, waterdamp en edelgassen verwaarloosd).
- Het molgewicht van lucht wordt is dus $x_{mol}(O_2) \cdot MWT(N_2) + x_{mol}(N_2) \cdot MWT(N_2) = 0,2 \cdot 32 + 0,8 \cdot 28 = 28,8 \text{ [g/mol]}$
- 1 kg lucht bevat dus 28,8 molen. Het volume en molpercentage koolstof is 0,037% = 370 [ppm], dus 1 kg lucht bevat $28,8 \cdot 370 / 10^6 = 0,01 \text{ [mol]} CO_2$
- Het aardoppervlak is te berekenen uit $A = 4\pi r^2$ met $r = 6350 \text{ [km]}$; en $1 \text{ km}^2 = 10^{10} \text{ cm}^2$
- Het aardoppervlak is $A = 4\pi 6350^2 = 507 \cdot 10^6 \text{ [km}^2] = 507 \cdot 10^{16} \text{ [cm}^2]$
- De massa van de atmosfeer $M_{atm} = \pm 507 \cdot 10^{16} \text{ [kg]}$.
- Dat zijn $\pm \frac{507 \cdot 10^{16} \text{ [kg]} \cdot 10^3 \text{ [g/kg]}}{28,8 \text{ [g/mol]}} \cdot 0,037\% \cdot 0,01 \text{ procent} / 1 = 0,00651 \cdot 10^{19} \text{ [mol]} C = 6,51 \cdot 10^{16} \text{ [mol]} C$
- Het molgewicht van CO₂ = 44 [g/mol], dus de totale hoeveelheid CO₂ in de atmosfeer is $6,51 \cdot 10^{16} \text{ [mol]} C \cdot 44 \text{ [g/mol]} \cdot 10^{-3} \text{ [g/kg]} \cdot 10^{-3} \text{ [kg/ton]} = 286 \cdot 10^{10} \text{ [ton]}$.

- (3) Ook beantwoording van deze vraag vraagt om te werken met de systeembenadering. Het systeem is de atmosfeer rondom de aarde. De systeemgrens is de ruimte. De aarde zelf wordt ook meegenomen binnen de systeemgrens. Stroomt CO_2 worden gevormd door verbranding op aarde en door opname in de aarde via fotosynthese. Voor de beantwoording van deze vraag nemen we aan dat het netto effect van fotosynthese op de hoeveelheid CO_2 in de atmosfeer nihil is. Vervolgens gaan we de totale voorraad fossiel koolstof aanwezig in de aardkorst verbranden.



Figuur 16.2: Systeemdiagram koolstof in de atmosfeer

- Uit het vorige vraagstuk weten we dat de totale massa van de atmosfeer $M_{atm} = \pm 507 \cdot 10^{16} [\text{kg}]$
 - Het volume percentage zuurstof $x(\text{O}_2)$ is 20 %, dus het aantal molen N (O_2) wordt gegeven door:
 - $$N(\text{O}_2) = \frac{M_{atm.}}{\text{MWT}_{atm.}} \cdot x(\text{O}_2)$$

$$N(\text{O}_2) = \frac{507 \cdot 10^{16} [\text{kg}] \cdot 10^3 [\text{g/kg}]}{28.8 [\text{g/mol}]} \cdot 0,2 = 3,52 \cdot 10^{19} [\text{mol}]$$
 - De hoeveelheid fossiele brandstoffen wordt geschat op 60 ExaJoule = $60 \cdot 10^{18} [\text{J}]$
 - Als we aannemen dat deze gemiddeld bestaan uit C_xH_y , waarin $x = y = 8$ met een verbrandingswaarde (LHV) van 44 [MJ/kg], dan kunnen we een schatting maken van de hoeveelheid molen zuurstof nodig om alles te verbranden, immers
 - $\text{C}_8\text{H}_8 + 10\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; Er zijn dus 10 molen O_2 nodig voor verbranding van 1 mol C_xH_y ;
 - het gemiddeld molgewicht van fossiele brandstof volgens de aanname is te berekenen:
 - $\text{MWT} = 8 \cdot \text{MWT}_C + 8 \cdot \text{MWT}_H = 8 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 104 [\text{g/mol}] = 0,1 [\text{kg/mol}]$
 - De totale voorraad $\sum R_{fossiel} = 60 [\text{EJ}]$ komt overeen met $\frac{60 \cdot 10^{18}}{44 \cdot 10^6} = 1,4 \cdot 10^{12} [\text{kg}] (\text{C}_8\text{H}_8) = 0,14 \cdot 10^{12} [\text{mol}] (\text{C}_8\text{H}_8)$
 - De verbranding van deze hoeveelheid vraagt dus $1,4 \cdot 10^{12} [\text{mol}] (\text{O}_2)$
 - Het aantal molen O_2 konden we schatten op $3,52 \cdot 10^{19} [\text{mol}]$. Gelukkig is er dus RUIM genoeg zuurstof aanwezig in de atmosfeer om ALLE nu bekende voorraden fossiele grondstoffen te verbranden!
- (4) De belangrijkste component van aardgas is methaan, CH_4 met een verbrandingsenthalpie $\Delta H_r = 50 [\text{MJ/kg}]$. Op de camping en voor de gasbarbecue wordt butagas gebruikt, C_4H_{10} , $\Delta H_r = 44 [\text{MJ/kg}]$. Neem aan dat elk van deze gassen volledig verbrandt. Vergelijk de hoeveelheid ontstane CO_2 per [MJ] vrijgekomen warmte voor beide brandstoffen.

Hoofdstuk 17

Werkcollege vragen en uitwerkingen

In dit hoofdstuk worden een aantal vraagstukken (en uitwerkingen) gegeven zoals die in de voorafgaande jaren in spm1520 en spm1530 zijn behandeld. De precieze planning van de werkcolleges van TB142Ea zal via blackboard worden bekendgemaakt.

17.1 Vragen

17.1.1 Tentamenvraag elektriciteit 1

Het rendement van elektriciteitscentrales gestookt met fossiele energiedragers is in Nederland ongeveer 50%. Het intern elektriciteitsverbruik van Nederland is ongeveer 800 PJ, waarvan eenderde wordt opgewekt met steenkool (rendement 45%), eenderde met aardgas (rendement 55%) en eenderde met warmte/kracht centrales op aardgas (elektrisch rendement 30%, thermisch rendement 80%).

1. Is het Nederlandse portfolio voor elektriciteitsopwekking gemiddeld voor Europa?
2. Teken een systeendiagram van de Nederlandse elektriciteitsopwekking.
3. Als de LHV van steenkool 28 MJ/kg is en die van aardgas 50 MJ/kg is, hoeveel steenkool respectievelijk aardgas wordt dan verstuikt per jaar om deze hoeveelheid elektriciteit op te wekken?
4. Stel dat de overheid een CO₂ belasting van 25 €/ton uitgestoten CO₂ heft, hoeveel belasting kan de Minister van ELI dan jaarlijks tegemoet zien?
5. Noem drie maatregelen die het rendement van het totale systeem verhogen.

17.1.2 Stoichiometrie

- Substantie *A* reageert met substantie *B* in één product *C*. In de reactie wordt 100 g *A* en 20 g *B* gebruikt. Wat is de massa van het product?
- Substantie *A* reageert met substantie *B* in één product *C*. In de reactie wordt 100 g *A* en 20 g *B* gebruikt. Wat is waar over *C*?
 - De eigenschappen van het product zijn meer zoals *A*.
 - De eigenschappen van het product zijn meer zoals *B*.
 - De eigenschappen van het product zijn een gemiddelde tussen die van *A* en *B*.
 - De eigenschappen van het product zijn niet noodzakelijk zoals die van *A* of *B*.
 - De eigenschappen van het product zijn of meer die van *A*, of meer die van *B*, maar meer informatie is noodzakelijk.
- Is er een verschil tussen een homogeen mengsel van waterstof en zuurstof in verhouding 2 : 1 en waterdamp? Verklaar.
- Chloor bestaat uit twee isotopen, ^{37}Cl en ^{35}Cl . Welke komt meer voor? Hoe weet je dat?
- De gemiddelde massa van een koolstofatoom is 12,001 [amu]. Aangenomen dat je de massa van een individueel koolstof atoom kon meten, schat de kans dat je precies een atoom van 12,001 [amu] aantrof als je random een atoom zou selecteren. Verklaar.
- Kan het subscript in een chemische formule fracties bevatten? Verklaar.
- Kunnen coëfficiënten in gebalanceerde chemische formules fracties zijn? Verklaar.
- Om chemische formules te balanceren, zou je wiskundig de subscripts van stoffen kunnen veranderen. Waarom is dit niet toegestaan?
- Neem aan dat de reactie $2A + B \rightarrow A_2B$. Als je 1,0 [mol] *A* met 1,0 [mol] *B* mengt, hoeveel [mol] A_2B ontstaat er dan?
- Een element bestaat voor 1,40% uit een isotoop met massa 203,973 [amu], 24,1% uit een isotoop met massa 205,9745 [amu], 22,10% uit een isotoop met massa 206,9759 [amu] en 52,40% uit een isotoop met massa 207,9766 [amu]. Bepaal de gemiddelde atomaire massa en identificeer het element.
- Element "*X*" heeft vijf isotopen:
 - ^{46}X , komt 8,00% voor, met een massa van 45,95269 [amu]
 - ^{47}X , komt 7,30% voor, met een massa van 46,951764 [amu]
 - ^{48}X , komt 73,80% voor, met een massa van 47,947947 [amu]
 - ^{49}X , komt 5,50% voor, met een massa van 48,947841 [amu]
 - ^{50}X , komt 5,40% voor, met een massa van 49,944792 [amu]
 Bepaal welk element het betreft.
- Het element Rhenium (*Re*) heeft twee natuurlijk voorkomende isotopen, ^{185}Re en ^{187}Re . De gemiddelde massa is 186,207 [amu]. Rhenium komt voor 62,60% voor als ^{187}Re , met een massa van 186,956 [amu]. Bereken de molaire massa van ^{185}Re .
- Bereken de massa van 500 atomen ijzer (*Fe*).
- Hoeveel *Fe*-atomen en hoeveel mol *Fe* atomen zit er in 500,0 gram ijzer?
- Diamant is een natuurlijke vorm van puur koolstof. Hoeveel atomen zijn er in 1,00 karaat diamant (1,00 karaat diamant komt overeen met 0,200 gram).
- Een diamant bevat $5,0 \times 10^{21}$ atomen koolstof. Hoeveel mol en welke massa koolstof bevat deze diamant?
- Aluminiummetaal wordt geproduceerd door een sterke elektriciteit te laten stromen door een oplossing van aluminiumoxide (Al_2O_3) opgelost in gesmolten cryoliet (Na_3AlF_6). Bereken de molaire massa van beide moleculen.
- Bereken de massa van de volgende substanties:

- (a) NH_3
 (b) N_2H_6
 (c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
 (d) P_4O_6
 (e) $Ca_3(PO_4)_2$
 (f) Na_2HPO_4
19. Hoeveel mol substantie zit er in 1,00 gram van de volgende substanties?
 (a) NH_3
 (b) N_2H_6
 (c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
20. Welke massa is er in 5,00 mol substantie van de volgende stoffen?
 (a) NH_3
 (b) N_2H_6
 (c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
21. Hoeveel massa stikstof bevindt zich in 5,00 mol substantie van de volgende stoffen?
 (a) NH_3
 (b) N_2H_6
 (c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
22. Hoeveel moleculen van de volgende stoffen bevinden zich in 1,00 gram substantie ervan?
 (a) NH_3
 (b) N_2H_6
 (c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
23. Hoeveel stikstofatomen bevindt zich in 1,00 gram substantie van de volgende stoffen?
 (a) NH_3
 (b) N_2H_6
 (c) $(NH_4)_2Cr_2O_7$
24. Hoeveel mol zit er in de volgende substanties?
 (a) 150,0 [g] Fe_2O_3
 (b) 10,0 [mg] NO_2
 (c) $1,5 \times 10^{16}$ moleculen BF_3
25. Diverse belangrijke stoffen bevatten alleen stikstof- en zuurstofatomen. Plaats de volgende stoffen oplopend in volgorde van massapercentages stikstof.
 (a) NO , een gas dat wordt gevormd in verbrandingsmotoren wanneer N_2 met O_2 reageert.
 (b) NO_2 , een bruin gas dat voornamelijk verantwoordelijk is voor de bruinige kleur van smog.
 (c) N_2O_4 , een kleurloze vloeistof gebruikt als brandstof in space shuttles.
 (d) N_2O , een kleurloos gas, soms gebruikt als verdoofmiddel, ook bekend als lachgas.
26. Druk de compositie van de volgende stoffen uit als de massapercentages van zijn elementen:
 (a) Formaldehyde, CH_2O
 (b) Glucose, $C_6H_{12}O_6$
 (c) Acetic acid, $HC_2H_3O_2$
27. Een stof bestaat uit alleen koolstof, waterstof en zuurstofatomen. De fractie koolstof is 48,64% en waterstof 8,16% (gerekend in massa). Bepaal de chemische formule van de stof.
28. Bepaal de balanceerde reactievergelijking voor elk van de volgende reacties:

- (a) Glucose ($C_6H_{12}O_6$) reageert met zuurstof om koolstofdioxide en waterdamp te vormen.
- (b) Vast ijzer(III)sulfide reageert met gasvormig waterstofchloride tot vast ijzer(III)chloride en waterstofsulfidegas.
- (c) Koolstofdifluoride reageert met ammoniak tot waterstofsulfidegas en vast ammoniumthiocyanaat (NH_4SCN).
29. Balanceer de volgende reactievergelijkingen:
- (a) $Ca(OH)_2(aq) + H_3PO_4(aq) \rightarrow H_2O(l) + Ca_3(PO_4)_2(s)$
- (b) $Al(OH)_3(s) + HCl(aq) \rightarrow AlCl_3(aq) + H_2O(l)$
- (c) $AgNO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Ag_2SO_4(s) + HNO_3(aq)$
30. Balanceer de volgende reactievergelijkingen van verbrandingsreacties:
- (a) $C_6H_6(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$.
- (b) $C_4H_{10} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$.
- (c) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$.
- (d) $Fe(s) + O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$.
- (e) $FeO(s) + O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$.
31. Een van de weinige reacties die direct plaatsvinden tussen twee vaste stoffen op kamertemperatuur is:
 $Ba(OH)_2 \cdot H_2O(s) + NH_4SCN(s) \rightarrow Ba(SCN)_2(s) + H_2O(l) + NH_3(g)$
 In deze reactievergelijking, staat $\cdot 8H_2O$ in $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ voor de aanwezigheid van acht watermoleculen. Deze stof is genaamd bariumhydroxideoctahydraat.
- (a) Balanceer deze reactievergelijking.
- (b) Welke massa ammoniumthiocyanaat (NH_4SCN) is er nodig om met precies 6,5 gram bariumhydroxideoctahydraat te reageren?
32. Aspartaam is een kunstmatige zoetstof die 160 maal zo sterk is als sucrose (tafelsuiker) als het opgelost is in water. De moleculaire formule van aspartaam is $C_{14}H_{18}N_2O_5$.
- (a) Bereken de molaire massa van aspartaam.
- (b) Hoeveel mol bevindt zich in 10,0 gram aspartaam?
- (c) Bereken de massa in grammen van 1,56 mol aspartaam.
- (d) Hoeveel moleculen zijn er in 5,0 mg aspartaam?
- (e) Hoeveel stikstofatomen zitten er in 1,2 gram aspartaam?
- (f) Wat is de massa in gram van $1,0 \times 10^9$ moleculen aspartaam?
- (g) Wat is de massa in grammen van 1 molecuul aspartaam?
33. Vitamine B₁₂, cyanocobalamin, is essentieel in het menselijk dieet. Het komt geconcentreerd voorkomen in dieren, maar niet in planten. Ondanks dat de hoeveelheden noodzakelijk voor een goed dieet relatief laag zijn, kunnen vegetariërs problemen ontwikkelen. Cyanocobalamin is de vorm gebruikt in vitaminesupplementen. Die bevat 4,34% cobalt (massa). Bereken de molaire massa van cyanocobalamin, aangenomen dat er één atoom cobalt voorkomt per molecuul cyanocobalamin.
34. Deze vraag gaat over de reactie: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$. Identificeer de beperkende reagent in elk van onderstaande reactieverhoudingen:
- (a) 50 moleculen H_2 en 25 moleculen O_2 .
- (b) 100 moleculen H_2 en 45 moleculen O_2 .
- (c) 100 moleculen H_2 en 105 moleculen O_2 .
- (d) 0,50 mol H_2 en 0,75 mol O_2 .
- (e) 0,80 mol H_2 en 0,75 mol O_2 .
- (f) 1,0 gram H_2 en 0,25 mol O_2 .
- (g) 5,00 gram H_2 en 56,00 gram O_2 .

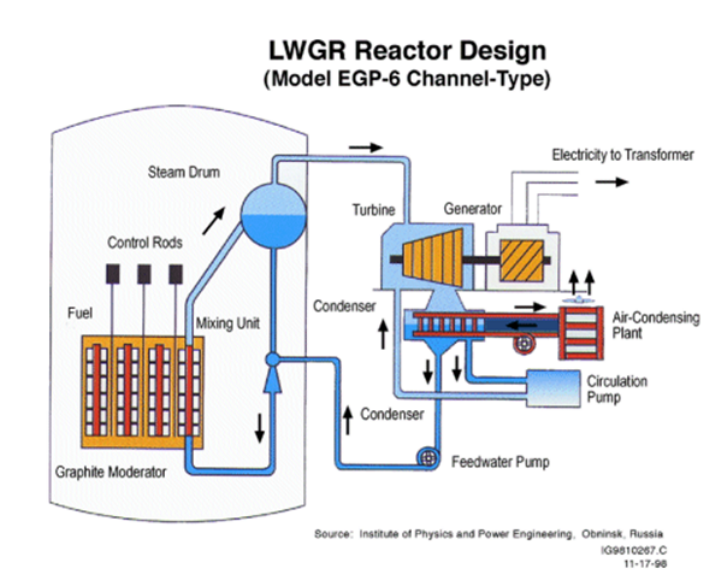
17.1.3 Warmteleer en Thermochemie

- Vloeibaar water verandert in ijs. Is dit proces endotherm of exotherm? Verklaar wat er gebeurt aan de hand van de termen systeem, omgeving, warmte, potentiële energie, kinetische energie.
- Bepaal de hoeveelheid arbeid verricht door het volgende systeem en bepaal het juiste teken (positief of negatief). Het betreft een cilinder van 5,5 [L], bij een druk van 3,0 [atm], met een beweegbare piston. Het volume neemt toe naar 10,5 [L], omdat de druk van buiten afneemt.
- Wat heeft de grootste kinetische energie, een object met de massa van 2,0 [kg] en een snelheid van 1,0 [m/s], of een object met de massa van 1,0 [kg] en een snelheid van 2,0 [m/s].
- En gas absorbeert 45 [kJ] warmte en verricht 29 [kJ] arbeid. Bereken ΔE .
- Bereken ΔE voor het volgende:
 - $q = -47$ [kJ], $w = +88$ [kJ]
 - $q = +82$ [kJ], $w = -47$ [kJ]
 - $q = +47$ [kJ], $w = 0$ [kJ]
 - In welke van deze systemen vindt arbeid op het systeem plaats?
- Een ballon gevuld met 39,1 [mol] heliumgas heeft een volume van 876 [L] bij 0,0°C en een druk van 1,00 [atm]. De temperatuur neemt toe naar 38,0°C terwijl het volume toeneemt naar 998 [L], bij een gelijke druk. Bereken q , w , en ΔE voor het heliumgas in de ballon. De warmtecapaciteit voor heliumgas is 20,8 [J/°C·mol]. Noot: je kan omrekenen van [L atm] naar [J] door te vermenigvuldigen met 101,3.
- De reactie $SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$ is de laatste stap in de commerciële productie van zwavelzuur. De enthalpieverandering voor deze reactie is -277 [kJ]. Moet er in het ontwerp van zwavelzuurproductieproces centrale gezorgd worden voor koelen of verwarming?
- Zijn de volgende processen exotherm of endotherm?
 - Vast KBr wordt opgelost in water en de temperatuur daalt.
 - Aardgas (CH_4) wordt verbrand in een fornuis
 - Geconcentreerd H_2SO_4 wordt toegevoegd aan water en de oplossing wordt heel heet.
 - Water wordt gekookt in een ketel.
- Zijn de volgende processen exotherm of endotherm?
 - De verbranding van benzine in een auto.
 - Water condenseert aan een koude pijp.
 - $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$
 - $F_2(g) \rightarrow 2F(g)$
- 30,0 [g] water met een temperatuur van 280 Kelvin mengt met 50,0 gram water van 330 Kelvin. Bepaal de eindtemperatuur van het mengsel aangenomen dat er geen warmteverlies naar de omgeving plaatsvindt.
- Een metaal van 150,0 gram en een temperatuur van 75,0°C wordt samengevoegd met 150,0 gram water van 15,0°C. De temperatuur van het water stijgt naar 18,3°C. Bereken de specifieke warmtecapaciteit van het metaal, aangenomen dat er geen warmteoverdracht plaatsvindt met de omgeving.
- De enthalpie van de verbranding van vast koolstof om koolstofdioxide te vormen is -393,7 [kJ/mol] koolstof. De enthalpie van de verbranding van koolstofmonoxide om koolstofdioxide te vormen is -283,3 [kJ/mol] koolstofmonoxide. Gebruik deze twee gegevens om de enthalpieverandering ΔH te bepalen van de reactie $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$

13. Verbrandingsreacties zijn altijd reacties van een substantie met zuurstof. Wanneer stoffen met koolstof en waterstof worden verbrand, zijn de producten altijd koolstofdioxide en water. Maak gebruik van de verbrandingsenthalpiën van C_4H_4 (-2341 [kJ/mol]), die van C_4H_8 (-2755 [kJ/mol]) en die van H_2 (-286 [kJ/mol]). Bepaal ΔH voor de reactie $C_4H_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_4H_8(g)$.
14. Maak gebruik van de reactie-enthalpiën van de reacties $NH_3(g) \rightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$, ter grootte van 46 [kJ/mol] en die van de reactie $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, ter grootte van -484 [kJ/mol]. Bepaal ΔH voor de reactie $2N_2(g) + 6H_2O(g) \rightarrow 3O_2(g) + 4NH_3(g)$. Op basis van deze gegevens, is dit een nuttige reactie voor de synthese van ammonia.
15. Maak gebruik van de reactie-enthalpiën van de reacties $2ClF(g) + O_2(g) \rightarrow Cl_2O(g) + F_2O(g)$, ter grootte van 167,4 [kJ/mol], die van de reactie $2ClF_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow Cl_2O(g) + 3F_2O(g)$, ter grootte van 341,4 [kJ/mol], en die van de reactie $2F_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2F_2O(g)$, ter grootte van -43,4 [kJ/mol]. Bepaal ΔH voor de reactie $ClF(g) + F_2(g) \rightarrow ClF_3(g)$.
16. Neem aan dat 4,19 [GJ] benodigd is om een huis te verwarmen. Als de verwarming is gebaseerd op de verbranding van methaan, welk volume aan methaan bij standaardtemperatuur en druk (STP) is nodig? De verbrandingsenthalpie van methaan is -891 [kJ/mol].
17. Goede zonnepanelen bereiken ongeveer een rendement van 13% in de omzetting van zonlicht naar elektriciteit. Een normaal huis gebruikt ongeveer 40 [kWh] elektriciteit per dag. Neem aan dat een gemiddelde dag 8 uur zon oplevert. De zon levert ongeveer 1,0 [kW/m²] aan energie. Welk oppervlak is nodig om aan de elektriciteitsvraag te voldoen? Geef een indruk van wat er gebeurt met je energierekening als je een zonnepaneel met die eigenschappen installeert.

17.1.4 Tentamenvraag Elektriciteit 2

Achtergrondinformatie elektriciteitscentrales Hieronder staat een prinsipeschema van een 'eenvoudige' Kerncentrale van het Light-Water Graphite Reactor, of wel LWGR type dat ook in Tsjernobyl is gebruikt.



Zoals in de figuur is te zien bestaat het reactorblok uit een matrix waarin reactorstaven afgewisseld worden door moderator staven (control rods). Met de laatste wordt de snelheid van de kernsplijtingsreacties geregeld, en daarmee de warmte- of heatflux. De warmte die vrijkomt bij de kernsplijting wordt afgevoerd via een stoomcyclus. Daarin wordt via de turbine en generator elektriciteit gemaakt. In dit geval wordt de restwarmte weggekoeld via een 'air-condensing plant' ofwel een koeltoren.

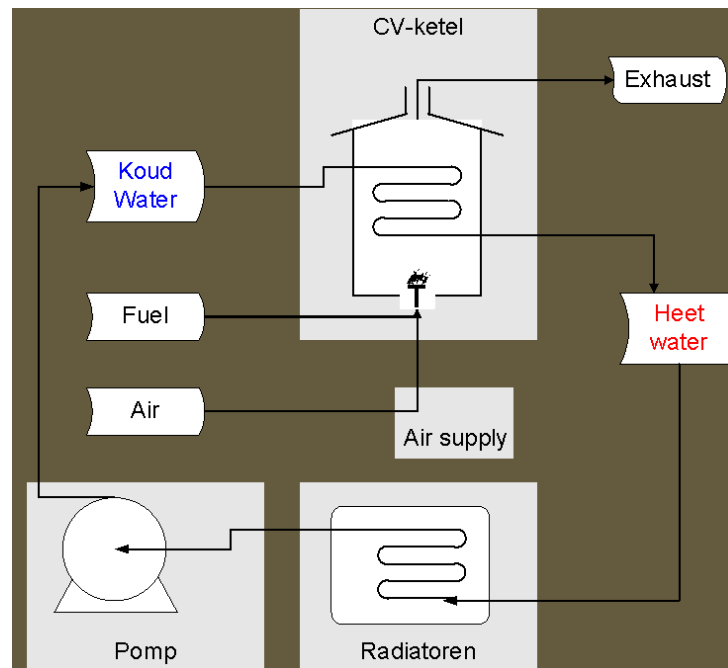
De kerncentrale in Borssele is van een ander type, een zgn. Pressurized Water Reactor (PWR). Bij een bedrijfstemperatuur van de PWR reactor van 320°C wordt netto een vermogen van 450 [MW] elektrisch aan het net geleverd bij een buitentemperatuur van (10°C). Slechts de circulatiepomp in het condensor systeem vraagt intern elektriciteitsgebruik. In afwijking van de Tsjernobyl-centrale wordt de restwarmte van 'Borssele' weggekoeld met zeewater. Het rendement van de centrale in Borssele is 33% betrokken op de vrijkomende splijtingswarmte. Minder bekend is dat naast kerncentrale in Borssele ook een steenkoolcentrale staat met een vermogen van 900 [MW] elektrisch. De bedrijfstemperatuur van het fornuis is zo'n 1100°C. Het rendement van deze centrale is 42%, betrokken op de onderste verbrandingswaarde van de gebruikte steenkool (LHV). Ter vergelijking: het rendement van de modernste aardgascentrale van Nederland, de Eemscentrale, die is uitgerust met gasturbine en afgassenketel, met een bedrijfstemperatuur in de gasturbineverbrandingskamer van 1500°C, is 55% (LHV). Beide centrales in Borssele worden vrijwel continu op vollast bedreven.

1. In Spanje wordt zwaar ingezet op ontwikkeling van de technologie van Concentrated Solar Power – met spiegels zonlicht concentreren en zo water tot zo'n 600°C te verwarmen. Gemiddeld concentreren de spiegels per [m²] 75% van het invallende zonlicht.
 - (a) Teken een algemeen systeemdiagram voor grootschalige elektriciteitscentrales die werken op uranium, aardgas, zonlicht of steenkool. Maak een zinvolle keuze t.a.v. weer te geven systeemelementen en massa- en energiestromen voor beantwoording van onderstaande deelvragen.
 - (b) Hoe groot is de jaarlijkse elektriciteitsproductie van de beide elektriciteitscentrales in Borssele?
 - (c) Hoeveel steenkool moet jaarlijks worden aangevoerd in Borssele?

- (d) Leg uit met behulp van de Carnotfactor waarom het rendement tussen de kern-, steenkool en aardgas centrales zo sterk verschilt.
- (e) In Spanje bedraagt de zonne-instraling gemiddeld $1400 \text{ [W/m}^2\text{]}$ gedurende 12 uur per etmaal. Hoe groot moet een CSP zijn om de steenkoolcentrale in Borssele te kunnen vervangen? Ga uit van een omgevings- cq. koelwatertemperatuur van 10°C . Vanaf 1 januari 2005 moeten worden betaald voor de uitstoot van CO_2 . Momenteel bedragen de kosten zo'n $25 \text{ [€/ton]} \text{ CO}_2$. Vanaf 2013 wordt het EU beleid verscherpt, en zou door reductie van het emissieplafond dit op kunnen lopen naar 50 [€/ton] .
- (f) Welke twee behoudswetten gelden bij de opwekking van elektriciteit in een aardgas- resp. steenkoolcentrale?
- (g) Stel een formule op waarmee u de te verwachten jaarlijkse kosten voor de CO_2 uitstoot van een willekeurige elektriciteitscentrale kunt berekenen met de informatie zoals gegeven in dit vraagstuk (u hoeft de berekening niet uit te voeren!).
2. In 2003, 2006 en 2008 is 'Alarmfase Rood' in werking getreden voor de elektriciteitsvoorziening in Nederland. Een dreigend tekort aan productiecapaciteit zou tot regionale of zelfs landelijke storing en netuitval kunnen leiden. In de communiqués van TenneT, de landelijke netbeheerder werd de 'een gebrek aan koelcapaciteit' aangemerkt als oorzaak van de problemen. Met oppervlaktewater (zeewater, zoet water) gekoelde elektriciteitscentrales kampten met een absoluut tekort aan koelwater door lage waterstanden, en met een te hoge koelwaterinname temperatuur door de extreme zomertemperaturen. Elektriciteitscentrales worden ontworpen voor een gemiddelde omgevings- cq. koelwaterinlaattemperatuur van 10°C . Volgens de ABK-richtlijnen is de koelwateruitlaattemperatuur wettelijk gelimiteerd op maximaal 30°C . Het temperatuurverschil ten opzichte van het innamepunt moet in het binnenland altijd kleiner zijn dan 7°C , aan zee kleiner dan 10°C . Zoals ook door de Minister van Economische Zaken gesuggereerd, is de bouw van koeltorens bij de centrales een mogelijke oplossing ter voorkoming van elektriciteitstekorten. In koeltorens wordt ingenomen water bij ongeveer omgevings-temperatuur verdampt. De daarvoor benodigde verdampingsenergie is ongeveer 440 [kJ/mol] . De C_p van water is 4.2 [kJ/K/kg] .
- (a) Bereken voor een kerncentrale vergelijkbaar met die in Borssele een schatting van de minimale koelwaterstroom (zeewater). Bereken tevens het minimale netto watergebruik na installatie van een koeltoren die alle restwarmte aankan.
- (b) Is installatie van een koeltoren ter vervanging van koeling met oppervlaktewater een voorbeeld van duurzaam watergebruik? Licht toe.

17.1.5 Tentamenvraag CV systeem

Hieronder staat het prinscipeschema van een Centrale Verwarmingsinstallatie (CV) voor een woning.



1. Welke energie-transformaties treden op in dit systeem?
2. Het typisch vermogen van een huis-CV is $24 \text{ [kW}_{th}]$. De pomp neemt 250 [W] op. De “natuurlijke trek” zorgt voor het aanzuigen van verbrandingslucht.
 - (a) Een VR-ketel (Verbeterd Rendement) heeft een typisch thermisch rendement van 80% . Hoeveel warmte kunnen de bewoners maximaal verwachten van deze CV-ketel?
 - (b) De verbrandingsenthalpie methaan = 50 [MJ/kg] . Aardgas bevat 84 mol\% methaan en $16\% \text{ N}_2$. 1 mol ideaal gas heeft een volume van $22,4 \text{ liter}$ (standaard condities). Hoeveel aardgas in $[\text{Nm}^3]$ verbruikt het systeem bij vollast?

17.1.6 Tentamenvraag broeikas-effect 1 (werkcollege 1)

1. Wat zijn, naast CO_2 , twee belangrijke broeikasgassen?
2. De atmosferische CO_2 -concentratie laat zien dat ongeveer 50% van de 'industriële' CO_2 -uitstoot nog in de atmosfeer aanwezig is. Welke zijn wereldwijd de belangrijkste 'sinks' voor CO_2 ?
3. Teken een systeemdiagram van de aarde/atmosfeer waarmee je duidelijk maakt hoe het broeikas-effect in elkaar steekt, en hoe het versterkt broeikas-effect (waarschijnlijk) samenhangt met het opwarmen van de oceanen, het smelten van ijskappen en gletsjers, enz.
4. Leg met uw diagram uit 3. en de Wet van Stefan-Boltzmann uit waarom het broeikas-effect nodig is voor het leven op aarde.
5. Om het versterkt broeikas-effect te bestrijden is onder andere in 1997 het Kyoto-protocol opgesteld. Daarin is onder andere opgenomen de wereldwijde uitstoot van CO_2 te beperken. In oude stortplaatsen van afval ontstaat door bacteriële afbraak van organisch materiaal stortgas, dat bestaat uit +/-50% methaan (CH_4) en 50% CO_2 . Relatief eenvoudige maatregelen als afdekken van de stort en affakkelen van het stortgas leveren een bijdrage aan het terugdringen van de versterking van het broeikas-effect, en kunnen worden aangemeld als zgn. Clean Development Projects onder het Kyoto Protocol. Benoem en verklaar dit met een eenvoudig systeemdiagram van een stortplaats, GWP en je kennis van het broeikas-effect.
6. Naast een gemiddelde temperatuurstijging heeft het versterkt broeikas-effect nog andere (indirecte) gevolgen. Hoewel niet al deze gevolgen algemeen aanvaard zijn, worden er nu reeds maatregelen genomen (adaptation) om voorbereid te zijn op verwachte ontwikkelingen.
Noem naast het smelten van ijskappen/gletsjers en het opwarmen van de oceanen nog twee directe of indirecte gevolgen. Beargumenteer twee te nemen maatregelen.
7. Beargumenteer (noem de belangrijkste redenen) waarom het terugdringen van de CO_2 -uitstoot (mitigation) zo lastig is.
8. Het 'atmospheric window' wordt gebruikt ter evaluatie van de sterkte van de broeikaswerking van een broeikasgas. De analyse kan worden weergegeven in een grafiek. Op de horizontale as van zo'n grafiek staat de golflengte van straling.
Wat is het 'atmospheric window'? Wat staat er op de verticale as van de grafiek die wordt gebruikt in zo'n analyse?
9. Leg uit hoe je met laboratoriummetingen, veldmetingen en het atmospheric window het global warming potential van een 'suspect' gas, bijvoorbeeld SF_6 kunt bepalen.

17.1.7 Tentamenvraag broeikas effect en elektriciteit

Om te voldoen aan de CO₂-verplichtingen voortvloeiend uit het verdrag van Kyoto wil de Nederlandse regering het bijstoken van biomassa of afvalhout in kolencentrales stimuleren. Zowel biomassa als hout bestaan uit cellulose (CHOH) en water (H₂O). Steenkool is te beschrijven als C_xH_yS_z, waarbij $x = y = 1$; $z = 0,05$. De onderste verbrandingswaarde van de in Nederland gebruikte kolen is gemiddeld 30 [MJ/kg], die van 'natte' biomassa 10, terwijl afvalhout een onderste verbrandingswaarde heeft van 15 [MJ/kg].

Op de Maasvlakte staat een van Nederlands' grootste kolencentrales voor de productie van elektriciteit. In de centrale wordt steenkool vermalen tot poederkool in grote molens met een totaal vermogen van 10.000 [kW]. Deze poederkool wordt vervolgens in een wervelbedfornuis verbrand. De hete rookgassen worden via warmtewisselaars naar de rookgasreiniging geleid. De warmte uit de rookgassen wordt opgenomen door water, dat de warmtewisselaars verlaat als oververhitte stoom van 120 [atm]. In een turbine wordt de stoom geëxpandeerd tot een druk van 10 [atm] en de aan de turbine gekoppelde generator produceert elektriciteit. Met zeewater (5 °C) wordt de afgewerkte stoom verder gekoeld en gecondenseerd, waarna een hogedrukpomp het water oppompt tot een druk van 120 [atm]. Voordat de rookgassen naar de rookgasreiniging gaan worden ze eerst verder afgekoeld met verse verbrandingslucht. Deze krijgt daardoor een temperatuur van 250 °C. In de rookgasreiniging wordt hoofdzakelijk de bij de verbranding ontstane SO₂ geabsorbeerd met gebluste kalk (Ca(OH)₂ in water). Het ontstane gips slaat neer, wordt verwijderd en gedroogd. Het gezuiverde rookgas wordt naar de schoorsteen geleid, de gebruikte kalkoplossing aangevuld en gecirculeerd. Het vermogen (elektrisch) dat de centrale levert aan het net is 1500 [MW]. Het rendement van de conversie kolen naar elektriciteit is 42% (betrokken op de onderste verbrandingswaarde van de kolen).

1. Welke andere vormen van CO₂-vrije opgewekte elektriciteit kunnen in Nederland volgens u een substantiële bijdrage leveren aan het halen van de Kyoto doelstellingen? Motiveer uw antwoord.
2. Neem aan dat het verschil tussen de verbrandingswaarde van hout en biomassa wordt veroorzaakt doordat de laatste vrij water bevat. Wat is dan het gewichtspercentage water in de 'natte' biomassa?
3. Bereken een schatting van de netto hoeveelheid vermeden CO₂-uitstoot bij vervanging van 500 MW elektriciteit uit kolen door 500 MW uit 'natte' biomassa. Geef aan welke aannames je bij je schatting hebt gemaakt.
4. Welke andere brandstof wordt in Nederland overwegend gebruikt voor de productie van elektriciteit?
5. Teken op basis van de boven gegeven beschrijving een systeemdiagram / principe-schema van de centrale.
6. Welke hoeveelheid steenkool gebruikt de installatie als ze op vollast in bedrijf is?
7. Hoeveel lucht verbruikt de centrale bij precies de juiste hoeveelheid 0% luchttoevoer (overmaat noch ondermaat)? Neem aan dat lucht bestaat uit uitsluitend Stikstof en Zuurstof (20 vol%).
8. Op welke energietransformatie heeft het zgn. Carnotrendement betrekking?
9. Hoeveel arbeid had maximaal uit het hete gas, op basis van 1 kg steenkool, in het fornuis gehaald kunnen worden met een ideale Carnot-machine in plaats van de nu geïnstalleerde kringloop? Neem 1105 °C aan voor de rookgastemperatuur.

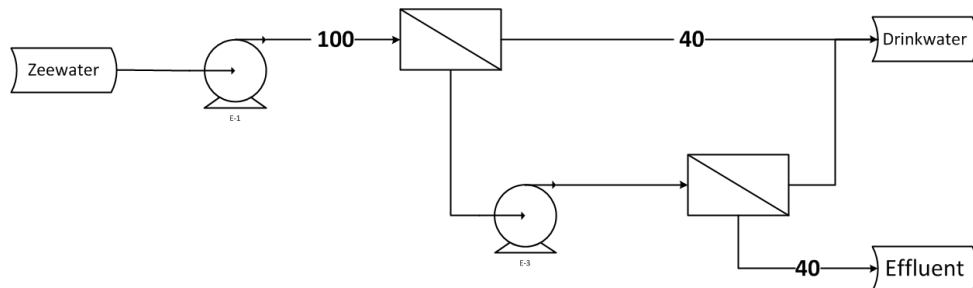
- (c) C_2H_3Cl
 - (d) C_3H_8O
 - (e) $C_4H_8O_2$
4. Welke van de volgende stoffen zijn verzadigd?
- (a) $C_{22}H_{46}$
 - (b) C_8H_{18}
 - (c) C_6H_{10}
5. Teflon is een kunststof die wordt gebruikt als antiaanbaklaag in braadpannen. De grondstof voor teflon is chloordifluormethaan, en bevat dus 2 fluoratomen.
- (a) Geef de structuurformule van chloordifluormethaan.
 - (b) Door verhitting ontstaat tetrafluoretheen. Ook komt waterstofchloride vrij. Geef de reactievergelijking en werk de structuurformule van tetrafluoretheen uit.
 - (c) Tetrafluoretheen polymeriseert vervolgens tot teflon. Geef aan hoe de polymerisatie verloopt en geef een stukje van een teflon molecuul.

17.1.9 Zuren en basen

1. Bereken de pH van een 0,30 [g] zoutzuur opgelost in 150 [mL] water. Zoutzuur, HCl , is een sterk zuur.
2. Bereken de pH van een oplossing van 1,7 [g] ammoniak (NH_3) in 3,0 [L] water. Voor ammoniak geldt dat $K_b = 1,78 \times 10^{-5}$.
3. Bereken de pH van het oplossen van 10 [g] zwavelzuur in 600 [mL] water. Neem aan dat zwavelzuur (H_2SO_4) een sterk zuur is en dat vanwege de sterkte van de oplossing er geen zwaveligzuur (SO_4^{2-}) ontstaat. Geef in woorden aan hoe je je berekening zou kunnen opzetten als de tweede aanname niet kan worden gemaakt.
4. Men heeft een natriumhydroxideoplossing met $pH = 12,5$. Men verdunt 20 [mL] van deze oplossing met water tot 250 [mL]. bereken de nieuwe pH .
5. Men verdunt 150 [mL] van een azijnzuuroplossing met $pH = 3,5$ met 2,0 [L] water. Bereken de nieuwe pH . Azijnzuur is een zwak zuur met $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$.

17.1.10 Tentamenvraag Ontzilting van zeewater

Nederland heeft geen traditie in het ontzilten van zeewater voor de productie van industrie- of drinkwater. In landen als Australië en Mexico wordt echter hard aan deze technologie gewerkt. Bijvoorbeeld in Hermosillo, een stad in het Noorden van Mexico, is een project ontwikkeld voor het ontzouten van zeewater t.b.v. de drinkwatervoorziening voor deze 110 [km] landinwaarts gelegen stad. De capaciteit van de installatie wordt 2.5 [m³/s]. Aanleiding voor het project is de jarenlang aanhoudende droogte, waardoor zelfs stuwmeren in de bij de stad gelegen rivier compleet zijn opgedroogd.



Figuur 17.1: Systeemdiagram Hermosillo Ontziltingsinstallatie

De ingezette technologie is 'Saline water reverse osmosis', oftewel omgekeerde osmose van zeewater. Daarbij wordt zeewater onder hoge druk door een membraan geperst dat een deel van het water doorlaat, maar het zout niet. Er ontstaan zo twee productstromen: ontzout water en water met een verhoogde concentratie zout. Zeewater bevat 3,5 [gew.%] keukenzout (NaCl). De membranen in de installatie houden 99,7 % van het zout tegen. Een optimaal ontwerp wordt verkregen met een schema zoals hierboven aangegeven, waarin de relatieve grootte van een aantal stromen is gegeven (op gewichtsbasis, dus bijv. [kg]): 100 [kg] zeewater naar het eerste membraan geeft 40 [kg] zoet productwater.

1. Waarom is bovenstaand diagram geen correct systeemdiagram?
2. Hoeveel zeewater verwerkt de installatie (bereken ϕ_m in [m³/s])?
3. Wat is het zoutgehalte in [mg/l] van het geproduceerde zoet water resp. van het effluent?
4. Verklaar met een korte systeemanalyse waarom de ontziltingsinstallatie van Hermosillo aan de kust wordt gebouwd en niet bij de stad.
5. Met hoeveel procent kan de capaciteit van de installatie toenemen als de membranen parallel worden geschakeld i.p.v. in serie? Licht uw antwoord toe.

17.1.11 Tentamenvraag Zoetwatervoorziening (werkcollege 4)

“Een stijgende zeespiegel, afnemende rivierafvoeren in de zomer, langduriger droogteperioden en indringend zout water via de rivieren en het grondwater zetten de zoetwatervoorziening van het land onder druk. Dit leidt tot schadelijke gevolgen voor de drinkwater-voorziening, landbouw, scheepvaart en (koel)water gerelateerde economische sectoren.” (bron: http://http://www.deltacommissie.com/doc/advies_samenvatting_en_aanbevelingen.pdf).

In 2008 kwam de (2e) Deltacommissie met haar rapport, nadat zij door de regering gevraagd was “advies uit te brengen over de bescherming van Nederland tegen de gevolgen van klimaatverandering”.

1. In feite gaat de Deltacommissie hier in op de het zoetwatersysteem van Nederland. Wat zijn grosso modo de functies van dit systeem?
2. Welke functies krijgen in deze samenvatting géén aandacht van de Deltacommissie?
3. De functies van ons zoetwatersysteem staan al langer onder druk door vervuiling cq. grote milieudruk. Beschouw kort de hoofdcategorieën van vervuiling cq. kwaliteitseisen voor oppervlaktewater.
4. Klimaatverandering heeft invloed op de intensiteit van de grote waterkringloop. Welke vormen van milieudruk op het Nederlands zoetwatersysteem, veroorzaakt door vervuiling, zullen verergeren als de voorspelde effecten van klimaatverandering werkelijkheid worden? Licht kort toe.
5. Eén van de meest besproken aanbevelingen van de Deltacommissie is om het peil van het IJsselmeer met maximaal 1,5 m te verhogen. “Daarmee kan tot na 2100 onder vrij verval worden gespuid op de Waddenzee. Het peil van het Markermeer wordt niet verhoogd. Het IJsselmeer behoudt zijn strategische functie als zoetwaterreservoir voor Noord-Nederland, Noord-Holland (...)”
Geef een definitie van duurzaam watergebruik.
6. Leidt peilstijging van het IJsselmeer tot verduurzaming van het Nederlandse zoetwatersysteem? Beargumenteer waarom (niet).
7. Welke mogelijkheden ziet u voor verduurzaming van de Nederlandse zoetwatervoorziening? Licht kort toe.

17.1.12 Tentamenvraag Alarmfase Rood

In 2003, 2006 en 2008 is 'Alarmfase Rood' in werking getreden voor de elektriciteitsvoorziening in Nederland. Een dreigend tekort aan productiecapaciteit zou tot regionale of zelfs landelijke storing en netuitval kunnen leiden. In de communiqués van TenneT, de landelijke netbeheerder, werd 'een gebrek aan koelcapaciteit' aangemerkt als oorzaak van de problemen. Met oppervlaktewater (zeewater, zoet water) gekoelde elektriciteitscentrales kampten met een absoluut tekort aan koelwater door lage waterstanden, én met een te hoge koelwaterinname temperatuur door de extreme zomertemperaturen. Elektriciteitscentrales worden ontworpen voor een gemiddelde omgevings- cq. koelwaterinlaattemperatuur van 10 °C . Volgens richtlijnen is de koelwateruitlaattemperatuur wettelijk gelimiteerd op maximaal 30 °C . Het temperatuurverschil ten opzichte van het innamepunt moet in het binnenland altijd kleiner zijn dan 7 °C , aan zee kleiner dan 10 °C .

1. Elektriciteitscentrales zijn zowel aan de grote als kleine waterkringloop gekoppeld, direct respectievelijk via de elektriciteitsproductie. Leg dit kort uit met behulp van de definitie en werking van beide kringlopen.
2. In de beschreven situatie zou volgens experts ook Alarmfase Rood voor de zoetwatervoorziening moeten worden ingesteld. Leg uit, en geef aan welke maatregelen in deze situatie zouden moeten worden getroffen door de regering.
3. De genoemde koelwaterlozingsbeperkingen zijn onderdeel van het waterkwaliteitsbeheer. Welk type waterkwaliteit wordt hiermee beschermd? Welke twee andere typen waterkwaliteit zijn er? Geef van elk een voorbeeld.
4. Opwarming van oppervlaktewater beïnvloedt de zuurstofhuishouding en daarmee de in het water levende organismen. Dat geldt eveneens voor lozing van biologisch afbreekbare stoffen. Welke maat karakteriseert de laatste in afvalwater?
5. Leg uit waarom een afvalwaterzuiveringsinstallatie (awzi) relatief veel elektriciteit verbruikt.
6. Is installatie van een koeltoren ter vervanging van koeling met oppervlaktewater een voorbeeld van duurzaam watergebruik? Licht toe.

17.1.13 Tentamenvraag Landbouw (werkcollege 5)

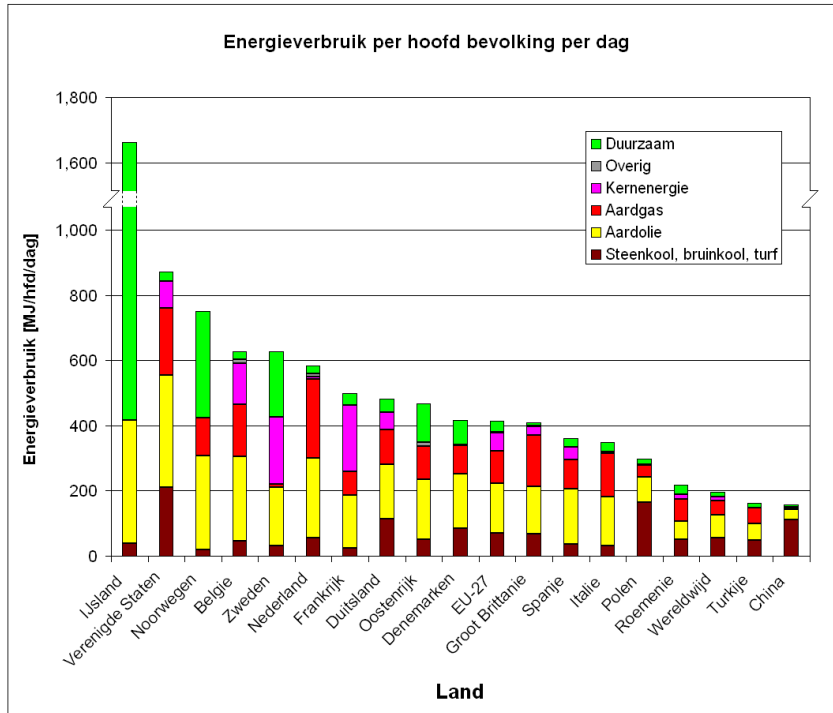
De belangrijkste functie van de landbouw is om ons van voedsel te voorzien. De industriële revolutie heeft ook de landbouw niet onberoerd gelaten. Overal om ons heen zien (en lezen we over) de huidige industriële landbouw. De landbouw is ook te zien als systeem, samen met de voedings- en genotmiddelen industrie wordt ze ook wel het agro-industrieel complex genoemd.

1. Geef voor de akkerbouw aan welke mogelijkheden men reeds lang toepast voor het vergroten van de opbrengst bij een min of meer vast areaal en beschrijf de belangrijkste milieuproblemen die hierdoor worden veroorzaakt.
2. De chemie is een belangrijke toeleverancier van de industriële landbouw. Beschrijf kort een drietal risico's die het gebruik van opbrengstverhogende middelen met zich mee kunnen brengen. Beschrijf kort een aantal problemen veroorzaakt door deze risico's?
3. Genetische modificatie is een (controversiële) opbrengstverbeteringsmethode van landbouw die momenteel sterk in de belangstelling staat? Bespreek kort de voor en nadelen, de beloftes die partijen zien cq. mogelijke risico's. Wie zijn voorstanders? En wie tegenstanders? Het gebruik van kunstmest (NH_4NO_3) heeft een grote invloed op de stikstof-cyclus.
4. Noem het belangrijkste verschil tussen de stikstof-cyclus en de andere in het college besproken stofcycli.
5. Verklaar kort waarom (kunst)mest gebruik juist in Nederland al relatief snel tot problemen heeft geleid.
6. Een voorbeeld van agrificatie is het gebruik van (gekweekt) hout voor het maken van olieproducten. Van zaagsel wordt in een vrij eenvoudig proces olie geproduceerd. Deze olie kan net als aardolie gebruikt worden als grondstof voor diverse producten. Geef een definitie van agrificatie en beargumenteer waarom het beschrevene een voorbeeld is van agrificatie.
7. De samenwerking die tussen bedrijven op het Deense industrieterrein Kalundborg is ontstaan, wordt ook wel aangeduid als "industriële symbiose" of als "industriële ecosysteem". Wat betekent industriële symbiose? Aan welke analogie is de term ontleend?
8. Onder welke condities is industriële symbiose aantrekkelijk voor bedrijven?
9. Welke belemmeringen zijn er voor bedrijven om symbiotische samenwerkingsrelaties te vestigen, ook als die economisch aantrekkelijk zijn?

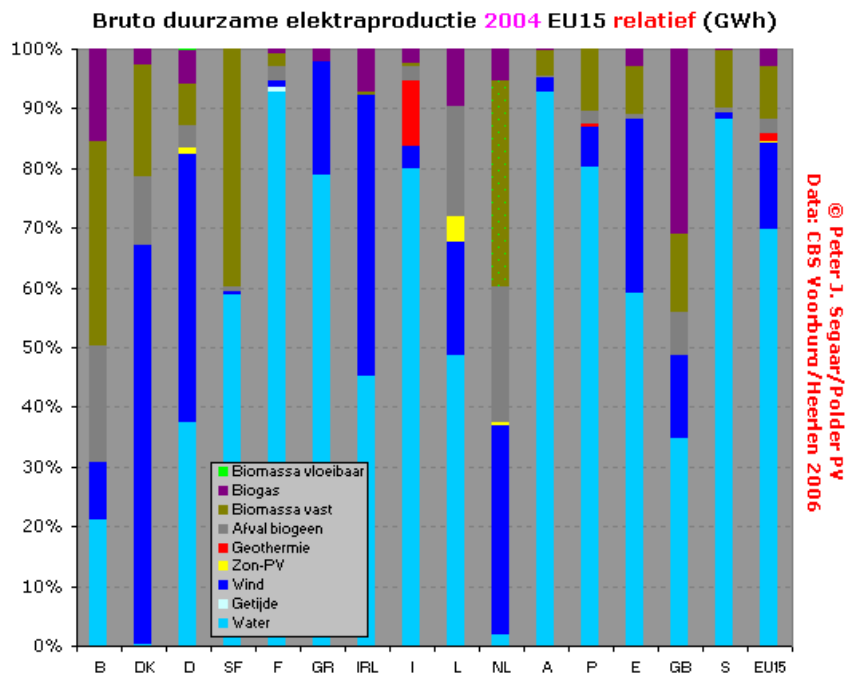
17.2 Uitwerkingen

17.2.1 Tentamenvraag elektriciteit 1

1. Nee, niet echt. Weinig kern, veel gas, nauwelijks water. Energieverbruik globaal is te zien in dit plaatje. Nederland verbruikt veel gas (ook voor elektriciteitsopwek) en heeft relatief weinig duurzame opwekkingscapaciteit.



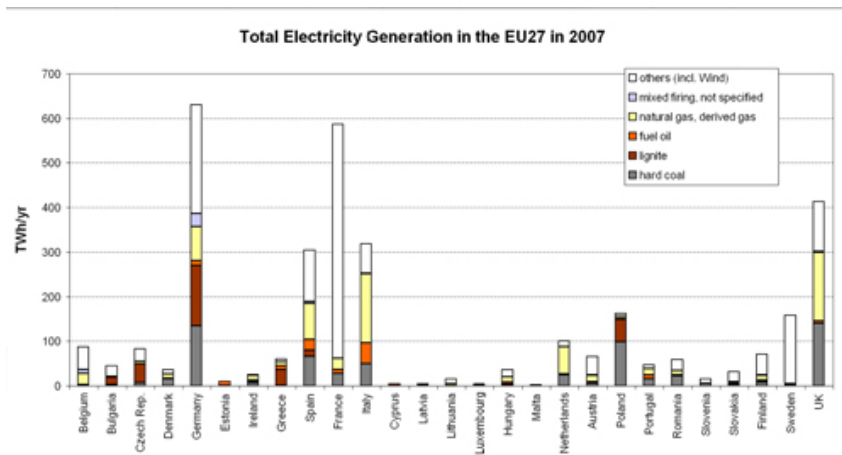
Bron: http://www.deconsult.nl/fr_en_verbruik.htm



Bron: <http://www.wind-energy-the-facts.org/fr/environment/chapter-4.-externalities-and-wind-compared-to-other-technologies/benefits-of-wind-energy.html>

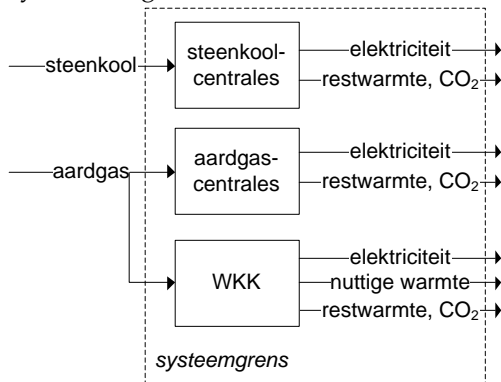
Meer details over duurzame elektriciteitsopwekkingscapaciteit is bijvoorbeeld te zien

in dit plaatje:



Bron: http://www.polderpv.nl/Assets/images/CBS_DE2005/DE_productie_EU15_2004PCT.gif

2. Systeemdiagram:



3. Voor elk type centrale kunnen we met behulp van het omzettingsrednement (brandstof → elektriciteit) de jaarlijkse benodigde hoeveelheid brandstof berekenen als we weten hoeveel elektriciteit jaarlijks wordt geproduceerd. Per centrale wordt $\frac{1}{3} \times 800 = 267$ [PJ] = 267×10^{15} [J] opgewekt.

Steenkool: $LHV = 28$ [MJ/kg], rendement = 45% → hoeveelheid steenkool: $\frac{267 \times 10^{15} \text{ [J]}}{0,45 \times 28 \times 10^6 \text{ [J/kg]}} = 2,12 \times 10^{10}$ [kg] = $2,12 \times 10^7$ [ton] = 21 Mton steenkool per jaar

Aardgas: $LHV = 50$ [MJ/kg]

Aargascentrale: rendement = 55% → hoeveelheid aardgas: $\frac{267 \times 10^{15} \text{ [J]}}{0,55 \times 50 \times 10^6 \text{ [J/kg]}} = 9,71 \times 10^9$ [kg]

WKK: rendement = 30% → hoeveelheid aardgas: $\frac{267 \times 10^{15} \text{ [J]}}{0,3 \times 50 \times 10^6 \text{ [J/kg]}} = 17,8 \times 10^9$ [kg]

Totaal: $27,5 \times 10^{10}$ [kg] = 27,5 [Mton] aardgas

4. Uitstoot door *steenkool*: steenkool ~ CH, daarom molverhouding CO₂ : CH ~ 1 : 1. De gewichtsverhouding (met behulp van de molmassa's van CO₂ en steenkool) bedraagt $\frac{44}{13}$ g CO₂ per g steenkool.

De uitstoot is 21 [Mton/jaar] $\times \frac{44}{13} = 71,1$ [Mton/jaar] CO₂.

De uitstoot door *aardgas*: aargas ~ CH₄, daarom molverhouding CO₂ : CH₄ ~ 1 : 1. De gewichtsverhouding (met behulp van de molmassa's van CO₂ en CH₄) bedraagt $\frac{44}{16}$ g CO₂ per gram steenkool.

De uitstoot is $27,5$ [Mton/jaar] $\times \frac{44}{16} = 75,6$ [Mton/jaar] CO₂.

Belasting: totale uitstoot \times belastingniveau: $(71,1 + 75,6) \times 10^6$ [ton/jaar] $\times 25$ [€/ton] = $3,7 \times 10^9$ [euro/jaar].

Totale uitstoot Nederland is ongeveer 220 [Mton/jaar] en die van de elektriciteitssector ongeveer 50 [Mton/jaar]. De uitstoot is dus aan de hoge kant. De werkelijke jaarproductie elektriciteit is ongeveer 100 [TWh] (CBS), of 100×10^9 [kWh]. De werkelijke elektriciteitsproductie is daarmee 360 [PJ]. Dat verklaart dus het verschil. De verhouding gas/aardgas klopt redelijk, maar er is natuurlijk ook nog andere opwek.

Met 360 [PJ] ipv 800 is de opbrengst voor de minister $\frac{360}{800} \times 3,7 = 1,65$ miljard €.

5.
 - Nuttig gebruik warmte
 - meer gascentrales/minder kolen
 - peak-shaving (verminderen van piekvraag, bijvoorbeeld door elektrische auto's te bevorderen)
 - voorkomen transportverliezen door verzwaarde netten, etc.

17.2.2 Stoichiometrie

- Volgens de wet van behoud van massa is het precies 120 [g].
- Antwoord (d).
- Er is een verschil: waterdamp bestaat uit moleculen van de vorm H-O-H. De zuurstof/waterstof mix bestaat uit O_2 en H_2 .
- Uit het periodiek systeem halen we dat de massa van een atoom $Cl = 35,45$ [amu]. Dit ligt meer bij 35 [amu] dan bij 37 [amu], daarom komt ^{35}Cl meer voor dan ^{37}Cl .
- Deze kans is gelijk aan 0. Er zijn geen atomen met dit gewicht. Dit getal is slechts de uitkomst van een gewogen gemiddelde.
- Subscripts kunnen geen deelbreuken zijn. Dat zou betekenen dat er delen van atomen vastzitten aan andere atomen en zo een molecuul vormen. Dit is niet mogelijk.
- Coëfficiënten kunnen wel deelbreuken zijn. Dit is slechts de verhouding waarin het reageert met andere moleculen.
- Wanneer de subscripts gewijzigd worden om een reactie te balanceren verander je de samenstelling van moleculen. Dat is niet de bedoeling. De verhouding tussen moleculen moet worden gewijzigd.
- 0,5 mol. Er is 2 mol van A nodig en 1 mol van B om 1 mol A_2B te vormen. Aangezien er 1 mol A en 1 mol B aanwezig zijn voor de reactie kan er een halve mol A_2B worden gevormd.
- $\sum M \times \text{voorkom}\% = 0,0140 \times 203,973 + 0,2410 \times 205,9745 + 0,2210 \times 206,9759 + 0,5240 \times 207,9766 = 207,22$ [amu]. Dit is Pb (lood).
- Een ruw schatting is een gemiddeld van ongeveer 47,9 [amu], omdat element ^{48}X het meest voorkomt. Het enige atoom in de buurt is Ti , dus dat is het goede antwoord. Een berekening is daarom overbodig.
- $\sum M \times \text{voorkom}\% = 186,207$ [amu] $= x \times (1 - 0,6260) + 186,956 \times 0,6260$
 $186,207 = 0,3740x + 117,034$
 $0,3740x = 186,207 - 117,034 = 69,173$
 $x = 184,953$ [amu].
- Bij de komende vraagstukken wordt gebruik gemaakt van de volgende rekenregel:
 atomen $\xrightarrow{\div 6,022 \times 10^{23}}$ mol $\xrightarrow{\times M}$ gram
 Tegen de pijlen in wordt delen vermenigvuldigen en andersom. Voor deze som geldt:
 500 [atomen] $Fe = x$ [g] Fe
 $x = \frac{500 \times 55,85}{6,022 \times 10^{23}} = 4,64 \times 10^{-20}$ [g] Fe .
- 500 [g] $Fe = x$ [atomen] Fe
 $x = \frac{500 \times 6,022 \times 10^{23}}{55,85} = 5,391 \times 10^{24}$ [atomen] Fe
 $\frac{5,391 \times 10^{24}}{6,022 \times 10^{23}} = 8,953$ [mol] Fe .
- 1 [karaat] $= 0,200$ [g] C
 1 [mol] $C = 12,01$ [g] $C = 6,022 \times 10^{23}$ [atomen] C
 1 [karaat] $C = \frac{0,200 \times 6,022 \times 10^{23}}{12,01} = 1,00 \times 10^{22}$ [atomen] C .
- Zie ook de vorige vraag.
 $\frac{5,0 \times 10^{21}}{6,022 \times 10^{23}} = 8,3 \times 10^{-3}$ [mol] C
 $8,3 \times 10^{-3} \times 12,01 = 0,10$ [g] C .
- (a) $Al_2O_3 : 2 \cdot 26,98 + 3 \cdot 16,00 = 101,96$ [g/mol].
 (b) $Na_3AlF_6 : 3 \cdot 22,99 + 26,98 + 6 \cdot 19,00 = 209,95$ [g/mol].
- (a) $14,01 + 3 \cdot 1,008 = 17,03$ [g/mol].
 (b) $2 \cdot 14,01 + 4 \cdot 1,008 = 32,05$ [g/mol].
 (c) $4 \cdot 14,01 + 8 \cdot 1,008 + 2 \cdot 52,00 + 7 \cdot 16,00 = 252,08$ [g/mol].
 (d) $4 \cdot 30,97 + 6 \cdot 16,00 = 219,88$ [g/mol].

- (e) $3 \cdot 40,08 + 2 \cdot 30,97 + 8 \cdot 16,00 = 310,18$ [g/mol].
 (f) $2 \cdot 22,99 + 1,008 + 30,97 + 4 \cdot 16,00 = 141,96$ [g/mol].
19. (a) $\frac{1}{17,03} = 0,0587$ [mol] NH_3 .
 (b) $\frac{1}{32,05} = 0,0312$ [mol] N_2H_4 .
 (c) $\frac{1}{252,08} = 3,97 \times 10^{-3}$ [mol] $(NH_4)_2Cr_2O_7$.
20. (a) $5 \cdot 17,03 = 85,2$ [g] NH_3 .
 (b) $5 \cdot 32,05 = 160$ [g] N_2H_4 .
 (c) $5 \cdot 252,08 = 1260$ [g] $(NH_4)_2Cr_2O_7$.
21. (a) De formules geven de molverhoudingen ook aan, dus geldt:
 $5 \cdot 14,01 \cdot 1 = 70,1$ [g] N .
 (b) $5 \cdot 14,01 \cdot 2 = 140$ [g] N .
 (c) $5 \cdot 14,01 \cdot 2 = 140$ [g] N .
22. (a) $\frac{1,00 \cdot 6,022 \times 10^{23}}{17,03} = 3,54 \times 10^{22}$ [moleculen] NH_3 .
 (b) $\frac{1,00 \cdot 6,022 \times 10^{23}}{32,05} = 1,88 \times 10^{22}$ [moleculen] N_2H_4 .
 (c) $\frac{1,00 \cdot 6,022 \times 10^{23}}{2058,08} = 2,39 \times 10^{21}$ [moleculen] $(NH_4)_2Cr_2O_7$.
23. (a) Dit is eenvoudig te berekenen aan de hand van de vorige vraag:
 $3,54 \times 10^{22}$ [moleculen] $NH_3 \times 1$ atomen N per molecuul = $3,54 \times 10^{22}$ [atomen] N .
 (b) $1,88 \times 10^{22}$ [moleculen] $N_2H_4 \times 2$ atomen N per molecuul = $3,76 \times 10^{22}$ [atomen] N .
 (c) $2,39 \times 10^{21}$ [moleculen] $(NH_4)_2Cr_2O_7 \times 2$ atomen N per molecuul = $4,78 \times 10^{21}$ [atomen] N .
24. (a) $M_{Fe_2O_3} = 2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16,00 = 111,7 + 48,00 = 159,7$ [g/mol]
 $\frac{150 \text{ [g]}}{159,7 \text{ [g/mol]}} = 0,9393$ [mol] Fe_2O_3 .
 (b) $M_{NO_2} = 14,01 + 2 \cdot 16,00 = 14,01 + 32,00 = 36,01$ [g/mol]
 $\frac{10 \times 10^{-3} \text{ [g]}}{36,01 \text{ [g/mol]}} = 2,777 \times 10^{-4}$ [mol] NO_2 .
 (c) $\frac{1,5 \times 10^{16} \text{ [moleculen]}}{6,022 \times 10^{23} \text{ [moleculen/mol]}} = 2,5 \times 10^{-8}$ [mol] BF_3 .
25. (a) $M_{NO} = 30,01$ [g/mol]
 $M_{NO_2} = 46,01$ [g/mol]
 $M_{N_2O_4} = 92,02$ [g/mol]
 $M_{N_2O} = 44,02$ [g/mol]
 $\frac{14,01}{30,01} = 0,47 \hat{=} 47$ massa% N .
 (b) $\frac{14,01}{46,01} = 0,30 \hat{=} 30$ massa% N .
 (c) $\frac{28,02}{92,02} = 0,30 \hat{=} 30$ massa% N .
 (d) $\frac{28,02}{44,02} = 0,64 \hat{=} 64$ massa% N
 Het antwoord is dus b – c – a – d of c – b – a – d.
26. (a) Total mass: $3 \cdot 12,01 + 2 \cdot 1,008 + 1 \cdot 16,00 = 36,03 + 2,016 + 16,00 = 72,06$ [g/mol]
 $\frac{36,03}{72,06} = 0,50 \hat{=} 50$ massa% C
 $\frac{4,302}{72,06} = 0,060 \hat{=} 6,0$ massa% H
 $\frac{32,00}{72,06} = 0,44 \hat{=} 44$ massa% O .
 (b) Total mass: $4 \cdot 12,01 + 6 \cdot 1,008 + 2 \cdot 16,00 = 48,04 + 6,048 + 32,00 = 86,09$ [g/mol]
 $\frac{48,04}{86,09} = 0,56 \hat{=} 56$ massa% C
 $\frac{6,048}{86,09} = 0,070 \hat{=} 7,0$ massa% H
 $\frac{32,00}{86,09} = 0,37 \hat{=} 37$ massa% O .
 (c) Total mass: $3 \cdot 12,01 + 3 \cdot 1,008 + 1 \cdot 14,01 = 36,03 + 3,024 + 14,01 = 53,06$ [g/mol]
 $\frac{36,03}{53,06} = 0,68 \hat{=} 68$ massa% C
 $\frac{3,024}{53,06} = 0,057 \hat{=} 5,7$ massa% H
 $\frac{14,01}{53,06} = 0,26 \hat{=} 26$ massa% O .

27. $Massa\%O = 100 - (48,64 + 8,16) = 43,2\%$
 in 100 [g] van de stof: $48,64/12,01 = 4,050$ [mol] C
 in 100 [g] van de stof: $8,16/1,008 = 8,010$ [mol] H
 in 100 [g] van de stof: $43,2/16,00 = 2,700$ [mol] O
 $C : H : O \hat{=} 4,050 : 8,010 : 2,700 \hat{=} 1,5 : 3 : 1 \hat{=} 3 : 6 : 2$
 De formule is dus: $C_3H_6O_2$.
28. Om een reactievergelijking op te stellen gaat men als volgt te werk:
- Stel een lijst op van reactanten en producten
 - Bekijk de lading van ionen, en rekent de reactieverhouding uit
 - Balanceer op behoud van massa
 - Balanceer op behoud van lading
 - Let op de toestand van de reactanten en producten
 - Vermenigvuldig met een getal zodat breuken uit coëfficiënten verdwijnen.
- (a) $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$.
 (b) $Fe_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2S$.
 (c) $CS_2 + 2NH_3 \rightarrow H_2S + NH_4SCN$.
29. (a) $3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow 6H_2O + Ca_3(PO_4)_2$.
 (b) $Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$.
 (c) $2AgNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + 2HNO_3$.
30. (a) $2C_6H_6 + 16O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$.
 (b) $2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O$.
 (c) $C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$.
 (d) $2Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$.
 (e) $4FeO + 1O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$.
31. (a) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2NH_4SCN \rightarrow Ba(SCN)_2 + 10H_2O + 2NH_3$.
 (b) $M_{Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O} = 137,3 + 10 \cdot 16,00 + 18 \cdot 1,008 = 315,4$ [g/mol]
 $M_{NH_4SCN} = 2 \cdot 14,01 + 4 \cdot 1,008 + 32,07 + 12,01 = 76,13$ [g/mol]
 $6,5$ [g] $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O \hat{=} \frac{6,5}{315,4} = 0,02061$ [mol]
 $2 \times 0,02061$ [mol] $NH_4SCN \hat{=} 2 \cdot 76,13 \cdot 0,02061 = 3,138$ [g].
32. (a) $M_{C_{14}H_{18}N_2O_5} = 14 \cdot 12,01 + 18 \cdot 1,008 + 2 \cdot 14,01 + 5 \cdot 16,00 = 168,1 + 18,14 + 28,02 + 80,00 = 294,3$ [g/mol].
 (b) 10 [g] $C_{14}H_{18}N_2O_5 \hat{=} \frac{10}{294,3} = 0,034$ [mol].
 (c) $1,56$ [mol] $C_{14}H_{18}N_2O_5 \hat{=} 1,56 \times 294,3 = 459$ [g].
 (d) $5,0 \times 10^{-3}$ [g] $C_{14}H_{18}N_2O_5 \hat{=} \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 6,022 \times 10^{23}}{294,3} = 1,0 \times 10^{19}$ [moleculen].
 (e) $1,2$ [g] $C_{14}H_{18}N_2O_5 \hat{=} \frac{1,2}{294,3} = 0,004077$ [mol]
 $2 \cdot 0,004077 \times 6,022 \times 10^{23} = 4,9 \times 10^{21}$ [atomen].
 (f) $1,0 \times 10^9$ [moleculen] $\hat{=} \frac{1,0 \times 10^9 \cdot 294,3}{6,022 \times 10^{23}} = 4,9 \times 10^{-13}$ [g].
 (g) $\frac{294,3}{6,022 \times 10^{23}} = 4,887 \times 10^{-22}$ [g].
33. 4,34% van vitamine B12 bestaat uit cobalt. Cobalt heeft een molgewicht van 58,92 [g/mol]. Om het molgewicht uit te rekenen van vitamine B12 rekenen we 100% uit:
 $\frac{58,92 \cdot 100}{4,34} = 1,3 \times 10^3$ [g].
34. (a) De reactieverhouding: $H_2 : O_2 = 2 : 1$. Deze verhouding geldt voor moleculen en voor molen. Het antwoord op deze vraag is geen, want alle moleculen kunnen reageren.
 (b) O_2 werkt beperkend, want er zijn 50 [moleculen] nodig.
 (c) H_2 werkt beperkend, want er zijn 200 [moleculen] nodig.
 (d) H_2 werkt beperkend, want er is 1,5 [mol] nodig.
 (e) H_2 werkt beperkend, want er is 1,5 [mol] nodig.

- (f) $1,0 \text{ [g]} H_2 \hat{=} \frac{1,0}{2,016} = 0,50 \text{ [mol]}$. Het antwoord op deze vraag is daarom geen: alle moleculen kunnen reageren.
- (g) $5,00 \text{ [g]} H_2 \hat{=} \frac{5,00}{2,016} = 2,480 \text{ [mol]}$
 $56,00 \text{ [g]} O_2 \hat{=} \frac{56,00}{32,00} = 1,750 \text{ [mol]}$. Nu werkt H_2 beperkend, want er is 3,5 [mol] nodig.

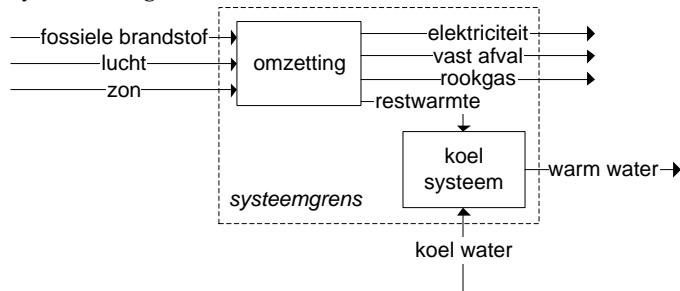
17.2.3 Warmteleer en Thermochemie

1. Wanneer water verandert in ijs, levert dit energie op. Er gaat dus energie het systeem uit, het proces is exotherm. Deze energie verdwijnt in de omgeving. De kinetische energie van de watermoleculen wordt bij deze transformatie in warmte omgezet. De moleculen gaan steeds minder bewegen, daaraan kun je zien dat de kinetische energie binnen het systeem afneemt.
2. Arbeid, w , is gedefinieerd als de arbeid die de omgeving uitoefent op het systeem. Het volume neemt toe, dus ΔV is positief. Arbeid $= w = -P\Delta V = -3,0 \times (10,5 - 5,5) = -15$ [L atm]. w is dus negatief, omdat het volume toeneemt en daarmee het systeem arbeid uitoefent op de omgeving.
3. $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$
Object 1: $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot 2,0 \cdot 1,0^2 = 1,0$ [J]
Object 2: $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot 1,0 \cdot 2,0^2 = 2,0$ [J]
Object 2 heeft de grootste kinetische energie.
4. $\Delta E = q + w = 45 - 29 = 16$ [kJ].
5. (a) $\Delta E = q + w = -47 + 88 = 41$ [kJ]
(b) $\Delta E = q + w = 82 - 47 = 35$ [kJ]
(c) $\Delta E = q + w = -47 + 0 = -47$ [kJ].
(d) Er vindt arbeid plaats op de omgeving wanneer $w < 0$, dit is bij b.
6. $q = c \times m \times \Delta T = 20,8 \times 39,1 \times 38,0 = 30900$ [J] = 30,9 [kJ] Hierbij is c de warmtecapaciteit, die per mol wordt gegeven, daarom moet de massa ook per mol worden ingevuld en is omrekenen overbodig.
 $w = -P \times \Delta V = -1,00 \times (988 - 876) = -122$ [L atm].
Om van [L atm] naar [J] om te rekenen vermenigvuldigen we met 101,3.
 $w = -122 \times 101,3 = 12400$ [J] = 12,4 [kJ]
 $\Delta E = q + w = 30,9 - 12,4 = 18,5$ [kJ].
7. Koeling is noodzakelijk, want de reactie is exotherm, er komt warmte vrij bij de reactie.
8. (a) endotherm.
(b) exotherm.
(c) exotherm.
(d) endotherm.
9. (a) exotherm, verbranding is altijd exotherm.
(b) exotherm, de pijp wordt warmer, en het water kouder.
(c) endotherm, een vaste stof naar een gas kost energie.
(d) endotherm, een binding moet worden verbroken, dit kost energie.
10. Belangrijk is de volgende aanname: de warmte afgestaan door het hete water is gelijk aan de warmte opgenomen door het koude water. Door de eindtemperatuur als variabele te laten staan, kan deze uiteindelijk worden uitgerekend.
Warm water: $q = c \times m \times \Delta T = 4,18 \times 50,0 \times (330 - T_{eind})$
Koud water: $q = c \times m \times \Delta T = 4,18 \times 30,0 \times (T_{eind} - 280)$
Door de aanname geldt dat deze twee q 's aan elkaar gelijk zijn en dus: $4,18 \times 50,0 \times (330 - T_{eind}) = 4,18 \times 30,0 \times (T_{eind} - 280)$
 $50,0 \times (330 - T_{eind}) = 30,0 \times (T_{eind} - 280)$
 $50,0 \times 330 - 50,0 T_{eind} = 30,0 \times T_{eind} - 30,0 \times 280$
 $50,0 \times 330 + 30,0 \times 280 = 80,0 T_{eind}$
 $T_{eind} = \frac{50,0 \times 330 + 30,0 \times 280}{80} = 311$ [K].
11. Hier geldt een soortgelijke aanname als bij de vorige vraag. De warmte afgestaan door het metaal is geheel opgenomen door het water. De eindtemperatuur is bekend, deze is 18,3 °C.
Afgestaan: $q = c \times m \times \Delta T = c \times 150,0 \times (75,0 - 18,3) = 8505 \times c$
Opgenomen: $q = c \times m \times \Delta T = 4,18 \times 50,0 \times (18,3 - 15,0) = 2069,1$ [J]
Aangezien deze twee gelijk zijn is c nu te berekenen: $c = \frac{2069,1}{8505} = 0,243$ [$\frac{J}{g^\circ C}$].

12. De volgende enthalpieën zijn gegeven:
 $a : C + O_2 \rightarrow CO_2 \Delta H = -393,7 \text{ [kJ/mol]}$
 $b : CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \Delta H = -283,3 \text{ [kJ/mol]}$
 De gevraagde reactie is hieruit op te bouwen: $2a - 2b$. De reactie-enthalpie van de gevraagde reactie: $\Delta H = 2 \times -393,7 - 2 \times (-283,3) = -220,8 \text{ [kJ/mol]}$
13. De volgende enthalpieën zijn gegeven:
 $a : C_4H_4 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O \Delta H = -2341 \text{ [kJ/mol]}$
 $b : C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O \Delta H = -2755 \text{ [kJ/mol]}$
 $c : H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \Delta H = -286 \text{ [kJ/mol]}$
 De gevraagde reactie is hieruit op te bouwen: $a - b + 2c$. De reactie-enthalpie van de gevraagde reactie: $\Delta H = -2341 + 2755 + 2 \times (-286) = -158 \text{ [kJ/mol]}$
14. De gevraagde reactie is op te bouwen uit de gegeven reacties: $-4a - 3b$. De reactie-enthalpie van de gevraagde reactie: $\Delta H = -4 \times 46 - 3 \times (-484) = -184 + 1452 = -1268 \text{ [kJ/mol]}$. Nee, want er is veel energie voor nodig.
15. De gevraagde reactie is op te bouwen uit de gegeven reacties: $\frac{1}{2} \times (a - b + c)$. De reactie-enthalpie van de gevraagde reactie: $\Delta H = \frac{1}{2} \times (167,4 - 341,4 - 43,3) = \frac{1}{2} \times -217,3 = 108,7 \text{ [kJ/mol]}$.
16. Aantal mol benodigd: $\frac{4,19 \times 10^6}{891} = 4702,58 \text{ [mol]}$
 Bij STP, bestaat een mol gas uit 22,4 [L]. Het totale volume bedraagt dan: $4702,58 \times 22,4 = 1,05 \times 10^5 \text{ [L]} CH_4$.
17. We rekenen de benodigde hoeveelheid uit voor één dag.
 De benodigde elektriciteit: $e = 40 \text{ [kWh]}$
 Het elektrisch rendement: $\eta_e = 0,13$
 Daaruit volgt dat de benodigde energie input van de zon is: $H = \frac{40}{0,13} = 307,7 \text{ [kWh]}$
 De zon levert: $1 \text{ [kW/m}^2\text{]} \text{ gedurende acht uur}$
 Opbrengst van zonnecel: $o = 1 \times 8 = 8 \text{ [kWh/(dag m}^2\text{)]}$
 Benodigde oppervlak: $\frac{H}{o} = \frac{307,7}{8} = 38,5 \text{ [m}^2\text{]}$.
 De opbrengst zal/kan vanwege diverse aspecten tegenvallen:
- Zonlicht verschilt over de tijd veel in sterkte en dat verlaagt de opbrengst meer dan lineair.
 - Afhankelijk van de situatie zijn de inkomsten van teruggeleverde energie lager dan de kosten van geleverde energie. Omdat het zonlicht je gelijk is aan het verbruikspatroon is er relatief veel levering en teruglevering van conventionele elektriciteit.
 - Mogelijk gaat een bezitter van een zonnepaneel meer verbruiken (of minder besparen) omdat je toch zonne-energie gebruikt.

17.2.4 Tentamenvraag Elektriciteit 2

1. (a) Systeemdiagram:

(b) Het vermogen is $450 + 900 \text{ [MW]} = 1350 \text{ [MW]}$ Een jaar heeft $365 \times 24 = 8760 \text{ [uur]}$.

Stel dat de centrales het hele jaar, continue op vollast draaien.

Dan is de jaarproductie $8760 \text{ [uur/jaar]} \times 1350 \text{ [MW]} = 11.83 \text{ miljard [MWh/jaar]}$

Dat is 11.83 miljard [kWh/jaar]

 $1 \text{ [kWh]} = 3.6 \text{ [MJ]} (3600 \text{ [s/uur]} \times 1 \text{ [uur]} \times 1000 \text{ [J/s]})$ De elektriciteitsproductie is ook gelijk aan $11.83 \times 10^9 \text{ [kWh]} \times 3.6 \text{ [MJ/kWh]} = 42.6 \times 10^9 \text{ [MJ]} = 42.6 \text{ [PJ/jaar]}$ (c) Onder dezelfde aannamen als bij vraag (b) is de jaarproductie van alleen de steenkoolcentrale $8760 \text{ [uur/jaar]} \times 900 \times 10^6 \text{ [W]} \times 3600 \text{ [s/uur]} = 28.4 \times 10^{15} \text{ [J/jaar]}$. De Lower Heating Value van steenkool was niet gegeven, maar stel $x = 28 \text{ [MJ/kg]}$ dan is de hoeveelheid steenkool die aangevoerd moet worden gelijk aan $\frac{28.4 \times 10^{15} \text{ [J/jaar]}}{(28 \times 10^6 \text{ [J/kg]} \times 0.42)} = 2.4 \times 10^9 \text{ [kg/jaar]}$.

Dat is 2,4 miljard kilo per jaar, of 2,4 miljoen ton (of Mton) steenkool per jaar.

(d) Voor de omzetting van warmte naar kracht in een (ideale) Carnotcyclus geldt de volgende vergelijking:

$$W_{\max} = \frac{Q_h \times (T_h - T_c)}{T_h}$$

De maximaal te verkrijgen hoeveelheid arbeid uit een warmtestroom Q is die warmtestroom Q vermenigvuldigd met de Carnotfactor. De Carnot factor is het verschil tussen het temperatuurniveau van de heat source en de cold sink, gedeeld door de temperatuur van de heat source. De temperatuur is hier in Kelvin(!). Anders geschreven als $1 - \frac{T_c}{T_h}$. Bij grootschalige elektriciteitscentrales is de temperatuur van de cold sink telkens gelijk, namelijk de (gemiddelde) omgevingstemperatuur, in Nederland zo'n 10°C . Dat betekent dat naarmate de te bereiken temperatuur van de heat source toeneemt, het maximaal te behalen omzettingsrendement van warmte \rightarrow kracht toeneemt. Dat is de bedrijfstemperatuur van de oven c.q. reactor in de centrale. De kerncentrale heeft een T_h van 320°C , de kolencentrale een van 1100°C en de aardgascentrale zelfs 1500°C . De (werkelijke) rendementen lopen in overeenstemming met Carnot, op van respectievelijk 33, 42 naar 55%. Merk op dat dat steeds lager is dan het maximaal te behalen rendement: een echte elektriciteitscentrale bevat nooit een ideale Carnotcyclus.

(e) Als we aannemen dat we:

- i. een perfecte opslagmogelijkheid hebben voor warmte om de nacht te overbruggen
- ii. de transportverliezen voor elektriciteit van Spanje naar Nederland verwaarloosbaar zijn
- iii. de bedrijfstemperatuur over de gehele dag gehaald wordt en constant is
- iv. de gemiddelde omgevingstemperatuur in Spanje 10°C is
- v. het werkelijke rendement zich net zo verhoudt tot het maximale rendement als een kerncentrale

Dan dient een CSP die de steenkoolcentrale in Borssele kan vervangen een vermogen te hebben van $2 \times 900 \text{ [MW]} = 1800 \text{ MW}$.De zonneinstraling bedraagt $1400 \text{ [W/m}^2\text{]}$, daarvan wordt 75% ingevangen.

De T_h van een kerncentrale is 600°C , dus Carnot = $\frac{593-283}{593} = 52\%$

Het werkelijk rendement van een kerncentrale is 33%, dus conversie theoretisch \rightarrow werkelijk: $\frac{33}{52}$.

De T_h van de CSP is 600°C , dus Carnot = $\frac{873-283}{873} = 67.6\%$.

Met de conversie theoretisch \rightarrow werkelijk is een schatting van het rendement van een CSP dus $67.6 \times \frac{33}{52} = 42.9\%$. Omdat het een schatting is gebruiken we 43%.

Van de zonnestraling per $[\text{m}^2]$ wordt dus netto $1400 \times 0,75 \times 0,43 = 452 [\text{W}]$ elektriciteit verkregen.

De CSP produceert dus $452 [\text{W}/\text{m}^2]$, dus ongeveer $450 [\text{W}/\text{m}^2]$.

Nodig is $2 \times 900 \times 10^6 [\text{W}]$.

Delen levert dus vrij eenvoudig het resultaat: de zonnecentrale moet $4 \times 10^6 [\text{m}^2]$ groot zijn.

Gezien de aannamen die we hebben gemaakt zal het werkelijk benodigde oppervlak gemakkelijk 10-20% hoger kunnen liggen, dus zeg $5 \times 10^6 [\text{m}^2]$. Dat is dus 5 vierkante kilometer.

- (f) De Wet van behoud van energie (1e hoofdwet).

De Wet van behoud van massa NB de 2e hoofdwet, de entropie van het universum neemt altijd toe, is geen behoudswet.

- (g) De informatie gegeven in dit vraagstuk betreft het elektrisch vermogen P van verschillende typen elektriciteitscentrales, de gerealiseerde rendementen η [%] op basis van LHV van de gebruikte brandstof $[\text{MJ}/\text{kg}]$ Daarnaast weten we dat $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; uit de molgewichten weten we dat $1 \text{ kg C} \frac{44}{12} = 3.7 \text{ kg CO}_2$ oplevert.

Stel dat we van elke brandstof het gewichtspercentage koolstof χ [%] kennen, dat we het aantal seconden in een jaar aanduiden met τ en dat de prijs van een CO_2 emissierecht α [€/ton] bedraagt dan zou de gevraagde formule luiden:

$$K = \alpha \times 0.001 \times \frac{\chi}{100} \times \frac{44}{12} \times 100 \times (P/\eta) \times \frac{\tau}{LHV_{\text{brandstof}}}$$

$$\rightarrow [\text{€/ton}] [\text{ton/kg}] \times ([\text{]} / [\text{]}) \times ([\text{g/mol}]/[\text{g/mol}]) \times [(\text{MJ/s} / [\text{]})] \times [\text{s/jaar}] / [\text{MJ/kg}]$$

$$\rightarrow [\text{€/kg}] * [\text{kg/jaar}]$$

$$\rightarrow [\text{€/jaar}].$$

De dimensie-analyse laat zien dat de uitgebreide formule klopt. $2 \times$ wegstrepen van 100 en invulling en vermenigvuldiging van de vaste factoren voor K geeft:

$$K = \frac{115632 \times \alpha \times \chi \times P}{\eta \times LHV_{\text{brandstof}}}$$

2. (a) Bereken voor een kerncentrale vergelijkbaar met die in Borssele een schatting van de minimale koelwaterstroom (zeewater). Bereken tevens het minimale netto watergebruik na installatie van een koeltoren die alle restwarmte aan kan. Eerste berekenen we de weg te koelen restwarmte, $Q \cdot$.

Het vermogen van de centrale is $450 [\text{MW}]$, en haar rendement 33%. Uit een eenvoudige energiebalans (1e hoofdwet) volgt dat van elke $100 [\text{MW}]$ brandstof input $33 [\text{MW}]$ elektriciteit resulteert en $67 [\text{MW}]$ restwarmte. Dus in Borssele wordt $2 \times$ het elektrisch vermogen weggekoeld, ofwel $Q \cdot = 900 [\text{MW}]$.

Vervolgens berekenen we hoe groot de koelwaterstroom is, eerst voor directe koeling, daarna na installatie van een koeltoren.

De kerncentrale van Borssele ligt aan de Westerschelde en gebruikt zeewater om te koelen. Voor directe koeling geldt:

$$Q = C_p \times m \times \Delta T [\text{J}]$$

$$Q \cdot = C_p \times m \cdot \times \Delta T [\text{J/s}]$$

Waarin $m \cdot$ de gevraagde koelwaterstroom is in $[\text{kg/s}]$

$$m \cdot = Q \cdot / (C_p \times \Delta T) [\text{kg/s}]$$

Het maximale temperatuur verschil ΔT is 10°C

C_p van water is $4,2 [\text{kJ}/\text{K}/\text{kg}]$

$$m \cdot [\text{kg/s}] = 900 \times 10^6 [\text{J/s}] / (4,2 \times 10^3 [\text{J}/\text{K}/\text{kg}] \times 10 [\text{K}])$$

$$m \cdot [\text{kg/s}] = 21,4 \times 10^3 [\text{kg/s}]; \text{ dat is ruim 21 kubieke meter per seconde.}$$

Als een koeltoren wordt geïnstalleerd, wordt $Q \cdot$ opgenomen door het water dat verdampt.

Gegeven is de verdampingsenergie van water in $[\text{kJ}/\text{mol}]$

We berekenen eerste de verdampingsenergie per kg.

1 [mol] water, H_2O is 18 [g].

Dus de verdampingsenergie van water is 440×10^3 [J/mol] $\times 1000$ [g/kg] / 18 [g/mol]

$\Delta H_{\text{verdamping}} = 440/18 \times 10^6$ [J/kg] = 24.4 [MJ/kg].

De hoeveelheid water om met een koeltoren 900 MW weg te koelen is dus 900 [MJ/s] / 24.4 [MJ/kg] = 36.9 [kg/s]

Ten opzichte van directe koeling is dus $100 \times \frac{36.9}{21400} = 0.17\%$ van de hoeveelheid koelwater nodig!

- (b) Het kan een voorbeeld zijn van duurzamer watergebruik. Duurzaam watergebruik wil zeggen dat er niet meer onttrokken wordt dan dat er wordt aangevuld aan het betreffende deel van het watersysteem (via natuurlijke processen, grote waterkringloop). Hanteer je een iets ruimere definitie van duurzaamheid, dan dient de het koelwatergebruik de mogelijkheden van huidige en toekomstige generaties niet te beperken. Vervanging van directe koeling door koeltoren als slechts water uit een kleine rivier beschikbaar is is verduurzaming. Verplaatsing van een centrale naar een plek waar alleen grondwater beschikbaar is voor het water dat in de koeltoren wordt verdampt is geen stap in de richting van duurzaam watergebruik, vanwege de meestal trage natuurlijke aanvulling van grondwatervoorraden.

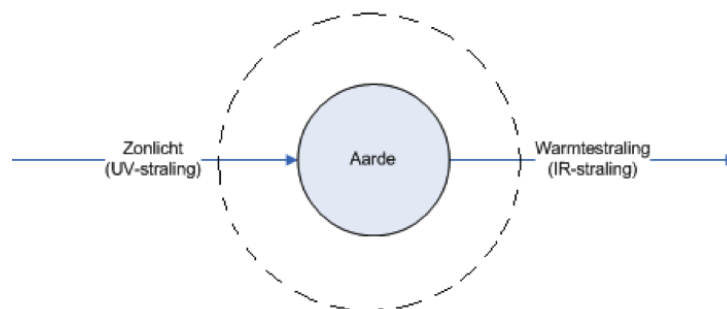
17.2.5 Tentamenvraag CV systeem

- De energietransformaties zijn de volgende. In cursief staat de naam van de energietransformatie of proces.
 - Boven de brander/in de 'vuurhaard': *verbranding van aardgas*; omzetting van chemische energie naar warmte (T_{hoog})
 - Rond de warmtewisselaar in de ketel: *warmteoverdracht*; latente warmte van het rookgas (T_{hoog}) naar latente warmte van het water (T_{laag}).
 - Idem in de radiatoren in de te verwarmen ruimtes: *warmteoverdracht*; latente warmte van het water (T_{laag}) naar latente warmte van de lucht in de vertrekken ($T_{omgeving}$)
 - In de circulatiepomp: *aandrijving/verpompen*; elektrische energie (kracht) via propeller in pomphuis naar kinetische energie van het water. De verliezen van/in het systeem zijn ook het gevolg van energietransformaties.
 - Warmteverlies door het rookgas: *dispersie* (verspreiding) latente warmte in het rookgas (T_{midden})
 - Warmteverlies door *straling* van de ketel en verlies door warmtediffusie door ketelwanden (voor analyse: stel gelijk aan nul, ofwel perfect geïsoleerde ketel).
 - Omzetting van de kinetische energie van het water in warmte (*wrijving*).
- (a) Dat is 80% van 24 [kW], ofwel 19,2 [kW], onder de aanname dat er geen andere verliezen dan wrijvingsverliezen in de stroming zijn, die wordt opgebracht door pomp.

(b) We rekenen alles per seconde uit. De energie input is 24 [kW], dat is 24×10^3 [J] in die seconde. Een kg methaan input levert 50 [MJ], ofwel 50×10^6 [J]. Daarom is per seconde nodig $\frac{24 \times 10^3}{50 \times 10^6} = 0,00048$ [kg] methaan, ofwel 0,48 [g] methaan. Dit komt overeen met $\frac{0,48}{16} = 0,030$ [mol] methaan. Onder standaardcondities betekent dat $0,030 \times 22,4 = 0,67$ [L] methaan. Omrekenen van methaan naar aardgas geeft $\frac{0,67}{84\%} = 0,80$ [L] aardgas per seconde.

17.2.6 Tentamenvraag broeikaseffect

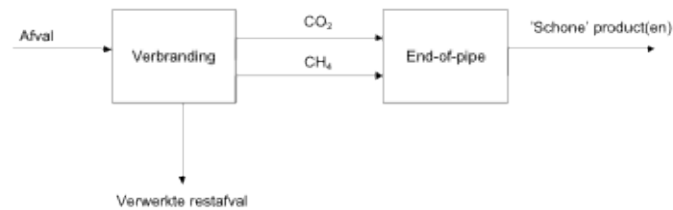
- Methaan (CH_4), Water (H_2O), of lachgas (N_2O)
- Oceaan, Biomassa/planten
- Versterkt broeikaseffect: zonnestraling komt de atmosfeer binnen, de warmtestraling van het aardoppervlak wordt binnen het systeem aarde gehouden. Daardoor warmen oceanen op en smelten ijskappen en gletsjers.



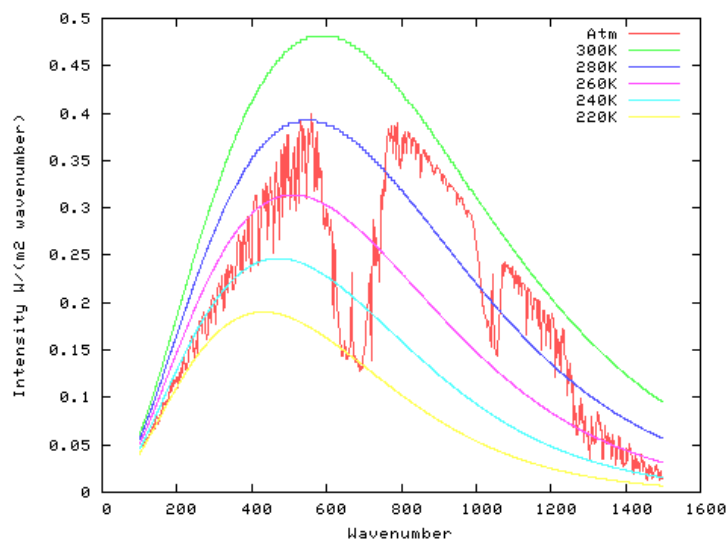
- De wet van Stefan-Boltzmann ziet de aarde als een zwart lichaam. Neem aan dat de energiebalans aarde in evenwicht is. Dat betekent dat de energie in gelijk is aan de energie uit. En dus dat alle energie wordt terugverzonden naar de ruimte. Met de formule $S = kT^4$, de constante $k = 5,67 \times 10^{-8}$ en de energie in $S = 240 \text{ W/m}^2$ (dit is gecorrigeerd voor albedo), geeft dit een temperatuur van $T^4 = \frac{240}{5,67 \times 10^{-8}}$ en dus

$T = \sqrt[4]{\frac{240}{5,67 \times 10^{-8}}} = 255 \text{ [K]}$, dus $T = -18 \text{ }^\circ\text{C}$. Deze wet voorspelt dus een gemiddelde temperatuur van het aardoppervlak van $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. In werkelijkheid is dit veel hoger, namelijk $15 \text{ }^\circ\text{C}$, dus er moet veel meer uitstraling van aardoppervlakte zijn. De oorzaak is het broeikas effect. De conclusie is dat het broeikas effect gewenst is, omdat de temperatuur op aarde blijft anders te laag zou zijn voor het leven zoals we dat op aarde gewenst zijn.

5. GWP (Global Warming Potential) is het effect van één molecuul broeikasgas op de temperatuurstijging, genormaliseerd op het effect van één molecuul CO_2 . CH_4 heeft een hoger GWP dan CO_2 . Een beperkte vermindering van CH_4 kan al daarom een aanzienlijke bijdrage leveren aan het beperken van het versterkt broeikas effect.



6. • droogte op huidige vruchtbare plekken op aarde,
 • meer tropische planten- en veeziektes,
 • stijging van zee spiegel,
 • smelting van permafrost, daarmee meer CH_4 in de atmosfeer,
 • meer extreem weer condities,
 • natuurrampen
7. Het terugdringen van CO_2 is lastig omdat we ons levensstijl moeten veranderen/aanpassen. Dit houdt in dat we minder gaan transporteren, minder elektriciteit gebruiken, enz. In de huidige industriële samenleving is dit op grote schaal praktisch gezien onmogelijk omdat onze maatschappij afhankelijk is van systemen en infrastructuren die CO_2 uitstoten.
8. Het 'atmospheric window' is een opening in het absorptiespectrum van de atmosfeer, waar CO_2 en water niet absorberen. De verticale as bevat de hoeveelheid geabsorbeerde straling in W/m^2 . De horizontale as de golflengte in nanometer. Zie ook onderstaande afbeelding:



9. Het suspect gas wordt blootgesteld aan de de aarde inkomende straling. Als er straling wordt geabsorbeerd is het een broeikasgas. Als deze absorptie zich in de 'atmospheric

window' bevindt, is dit een sterk broeikasgas. Daarnaast is het belangrijk om de levensduur van het gas in de atmosfeer te bepalen.

17.2.7 Tentamenvraag broeikas effect en elektriciteit

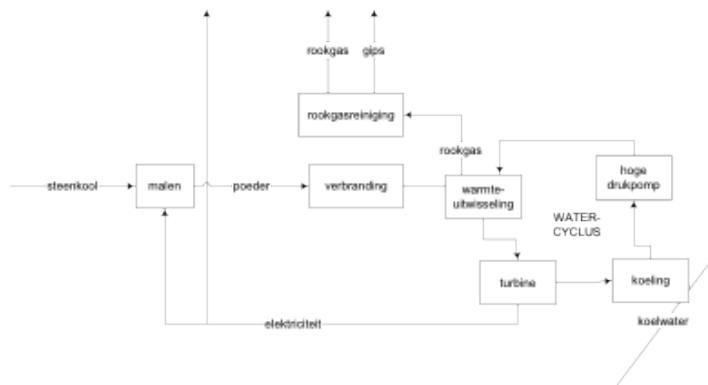
1. Windenergie, en zonne-energie.
2. Hout: 15 [MJ/kg]. Biomassa: 10 [MJ/kg]. Het gedeelte dat niet water is: $10/15 \times 100\% = 67\%$. Het watergedeelte: $100 - 67\% = 33\%$.
3. 500 [MW] per jaar komt overeen met $500 \times 10^6 \times 3600 \times 24 \times 365 = 15,77 \times 10^{15}$ [J/jaar]. Een aanname qua rendement van 42% betekent $37,5 \times 10^{15}$ [J/jaar]. Dit komt overeen met $\frac{37,5 \times 10^{15}}{30 \times 10^6} = 1,25 \times 10^9$ [kg/jaar] steenkool.

De verbranding van steenkool: $\text{CHS}_{0,05} + 1,3 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 0,05 \text{SO}_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$, uitgaande van de aanname dat de aanwezige hoeveelheid zwavel als SO_2 wordt verbrand. Hieruit kun je afleiden dat 1 mol $\text{CHS}_{0,05}$ overeenkomt met 1 mol CO_2 . Bepaal de molverhouding. Voor $\text{CHS}_{0,05}$: $12 + 1 + 0,05 \times 32 = 14,6$ [g/mol]. Voor CO_2 : $12 + 32 = 44$ [g/mol]. Dat betekent voor de uitstoot van CO_2 : $44/14,6 \times 1,25 \times 10^9 = 3,77 \times 10^3$ [ton] CO_2 .

Een vergelijkbare analyse voor natte biomassa (uitgaande van hetzelfde rendement). Dit komt overeen met $\frac{37,5 \times 10^{15}}{15 \times 10^6} = 2,50 \times 10^9$ [kg/jaar] droge biomassa. Op basis van de molverhouding CHOH : CO_2 van 30 : 44 kom je op een CO_2 -uitstoot van $44/30 \times 2,5 \times 10^9 = 3,67 \times 10^3$ [ton] CO_2 .

Onder de aanname dat biomassa volledig CO_2 -neutraal is, betekent dat de gehele uitstoot van de kolencentrale de vermeden CO_2 -uitstoot is (dus $3,77 \times 10^3$ [ton] CO_2). De andere extreme is dat de CO_2 -uitstoot van biomassa volledig moet worden meegerekend is het slechts 0,1 [ton] CO_2 . Je kunt er wel vanuit gaan dat het rendement van een centrale op biomassa lager is dan een op kolen, dus zijn de bovenstaande schattingen optimistisch.

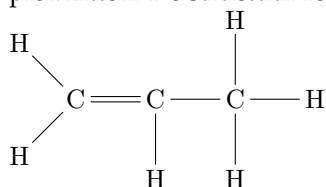
4. Aardgas
5. Principeschema:



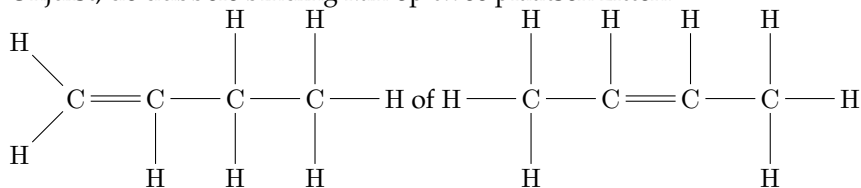
6. Elektriciteit uitvoer: 1500 MW. Het rendement van 42% betekent voor de invoer $\frac{1500}{0,42} = 3571$ [MW] aan energie. De energieinhoud van steenkool van 30 [MJ/kg] betekent $\frac{3571}{30} = 119$ [kg/s] steenkool, ofwel 429 [ton/uur] steenkool.
7. De reactievergelijking boven bepaalt dat 1,3 mol O_2 reageert met 1 mol $\text{CHS}_{0,05}$. Met de hoeveelheid zuurstof in de lucht betekent dat $\frac{1,3}{0,2} = 6,5$ mol lucht per mol $\text{CHS}_{0,05}$. De molgewichten bepalen $\frac{429 \times 10^9}{14,6} = 2,94 \times 10^{10}$ [mol] en dus $6,5 \times 2,94 \times 10^{10} = 1,911 \times 10^{11}$ [mol/uur] lucht. Dat komt overeen met $\frac{1,911 \times 10^{11}}{22,4} = 8,53 \times 10^9$ liter lucht per uur.
8. Chemische energie \rightarrow Arbeid
9. $W_{max} = Q_h \times \frac{T_h - T_c}{T_h} = 30$ [MJ/kg] $\times \frac{1105 + 273 - (5 + 273)}{1105 + 273} = 23,9$ [MJ]

17.2.8 Organische chemie 2

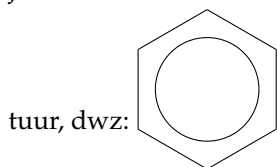
1. (a) Juist. Ethaan en methaan zitten in dezelfde familie, van alkanen (verzadigde koolwaterstoffen). Binnen een familie heeft een molecuul met een grotere molmassa een hoger kookpunt.
- (b) Onbepaald. Deze moleculen zitten niet in dezelfde familie.
- (c) Juist, het is een onverzadigd molecuul, maar de dubbele binding kan maar op één plek zitten. De structuur formule is:



- (d) Onjuist, de dubbele binding kan op twee plaatsen zitten:



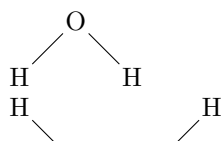
- (e) Juist. Aromatische stoffen hebben een ring. Benzeen is de eenvoudigste ringstructuur, dwz:



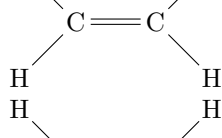
- (f) Juist. Alcoholen hebben een O — H) einde, zoals H₃C — O — H, ethers hebben ergens een O-atoom in de keten, bijvoorbeeld H₃C — O — CH₃.

2. (a) 1-chloorpropan
 (b) 1-fluor-2-buteen
 (c) (2-)broomethaanzuur
 (d) 2-chloorbutaan
 (e) 2-chloormethylpropan
 (f) 3-methyl-1-buteen
 (g) methaanzuur

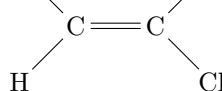
3. (a)



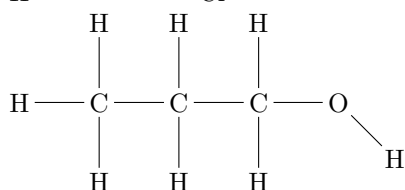
- (b)

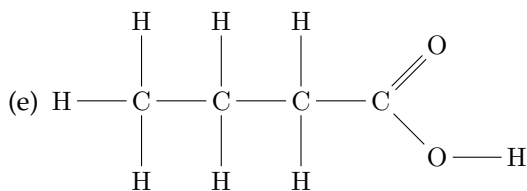


- (c)

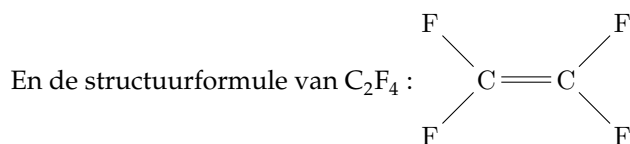
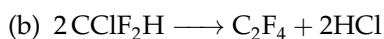
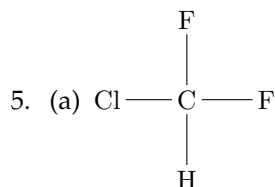


- (d)





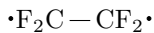
4. (a) Ja, want het is $\text{CH}_3\{\text{---CH}_2\}_{20}\text{---CH}_3$. Een vuistregel is dat de stof verzadigd is als de molecuulformule voldoet aan $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Dat is hier het geval.
- (b) Ja, want de structuurformule is $\text{CH}_3\{\text{---CH}_2\}_6\text{---CH}_3$, en ook de vuistregel klopt.
- (c) Nee, want de structuurformule moet wel dubbele bindingen bevatten.



- (c) Bij polymerisatie breekt de dubbele binding open, en worden twee losse elektronen, één aan beide zijden van de twee enkelgebonden C-atomen. Daaromheen zitten de fluoratomen, twee per C atoom. Daarna koppelen de opengebroken moleculen aan elkaar.

Dus een dubbele binding

$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ breekt open naar:



Hieraan is te zien dat een enkel als een punt wordt genoteerd. Deze koppelen aan elkaar tot een hele lange formule.:



17.2.9 Zuren en basen

1. De reactievergelijking is: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. De concentratie HCl, voordat

de reactie gedeeltelijk naar rechts loopt: $[\text{HCl}]_0 = \frac{m}{M \times V} = \frac{0,30\text{g}}{36,5\text{g/mol} \times 0,150\text{L}} = 0,0548$ mol/L. Aangezien zoutzuur een sterk zuur is, nemen we aan dat de reactie geheel afloopt. Dat levert de volgende concentraties:

- $[\text{HCl}] = 0$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0548$
- $[\text{Cl}^-] = 0,0548$

De pH is dan gedefinieerd als: $-\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log([\text{HCl}]_0) = -\log(0,0548) = 1,26$.

2. De reactievergelijking is: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$

De concentratie NH_3 voordat de reactie gedeeltelijk naar rechts loopt, gedefinieerd als $[\text{NH}_3]_0 = \frac{m}{M \times V} = \frac{1,7\text{g}}{17\text{g/mol} \times 3,0\text{L}} = 0,0333$ mol/L

Aangenomen dat ammoniak een zwakke base is, loopt de reactie maar gedeeltelijk af.

We schrijven de evenwichtsconstante uit: $K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$

Noot dat in de definitie van K_b of K_a de aanwezigheid van water, die nagenoeg constant is, wordt verwerkt in de constante zelf, en die dus niet achter het =-teken verschijnt. Het evenwicht wordt bereikt doordat de reactie naar rechts verloopt.

Stel dat x [mol/l] NH_3 uiteenvalt. Dan volgt dat

- $[\text{NH}_3] = 0,0333 - x$
- $[\text{OH}^-] = x$
- $[\text{NH}_4^+] = x$

Invullen in de vergelijking: $K_b = \frac{x \cdot x}{0,0333 - x}$. Aangezien K_b erg klein is, is ook x klein en kun je dit vereenvoudigen tot $K_b = \frac{x \cdot x}{0,0333}$. Dit geeft $x^2 = 0,0333 \cdot K_b \rightarrow x = \sqrt{0,0333 K_b} = 7,70 \cdot 10^{-4}$. Nu we x weten – die is veel kleiner dan $0,0333$ – blijkt de aanname in inderdaad gerechtvaardigd.

Toepassen van de operator p : $pH = -\log(x)$ geeft $-\log(7,70 \cdot 10^{-4}) = 3,11$. Hieruit volgt een pH van $14,0 - 3,11 = 10,9$

Noot: aangenomen dat de vereenvoudiging van een zwak zuur of een zwakke base mogelijk is, is de pOH te berekenen met $pOH = -\log\sqrt{K_b \times [\text{base}]_0}$. In dit geval $pOH = -\log\sqrt{1,78 \cdot 10^{-5} \times 0,0333\text{mol/L}} = 3,11$. Equivalent geldt voor zwakke zuren dat $pH = -\log\sqrt{K_a \times [\text{zuur}]_0}$.

3. De reactievergelijkingen zijn:

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
- $\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

De concentratie zwavelzuur, voordat de reactie gedeeltelijk naar rechts loopt:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = \frac{m}{M \times V} = \frac{10\text{g}}{98\text{g/mol} \times 0,600\text{L}} = 0,17 \text{ mol/L.}$$

Aangezien zwavelzuur een sterk zuur is, nemen we aan dat de reactie geheel afloopt. Zoals in de vraag staat vermeld, nemen we aan dat de tweede evenwichtsreactie niet plaatsvindt (dus links blijft). Dit betekent dat de concentratie H_3O^+ gelijk is aan de beginconcentratie van H_2SO_4 (net zoals bij de vorige vraag) en dus een pH gelijk aan: $pH = -\log(0,600 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]_0) = 0,99$.

Als we niet mogen aannemen dat de tweede reactie niet plaatsvindt, kunnen we met een zuurconstante K_a van de tweede reactie bepalen hoever deze afloopt. Hierbij veranderen wel een aantal van de concentraties door de eerste reactie. De aannames die mogen worden gedaan met betrekking in de voorbeelden gelden dan niet meer en de concentraties (x), moet worden opgelost.

4. De reactievergelijking: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{Na}^+$

Het betreft een sterke base. Dat betekent dat de reactie geheel afloopt. Gegeven een $pH = 12,5$, betekent dat $pOH = 14 - 12,5 = 1,5$. De concentratie OH^- kan worden bepaald door de definitie van pOH voor deze sterke base:

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = 1,5 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-1,5} = 0,0316 \text{ mol/L.}$$

Dat betekent dat het aantal mol OH^- in 0,020 [L] van de oorspronkelijke oplossing zit gelijk is aan: $0,020 \text{ L} \cdot 0,0316 \text{ mol/L} = 0,000632 \text{ mol}$. Deze hoeveelheid OH^- zit in de uiteindelijke oplossing van 0,250 [L]. Dit geeft:

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = -\log \left[\frac{0,000632}{0,250} \right] = -\log \left[\frac{0,000632}{0,250} \right] = -\log [0,00253] = 2,60.$$

Dit geeft een pH van 11,4.

5. De reactievergelijking: $\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$

Azijnzuur is een zwak zuur. Verder is deze vraag vergelijkbaar met de vorige vraag.

Gebaseerd op de aannames dat de hoeveelheid water nagenoeg constant is en de hoeveelheid azijnzuur die heeft gereageerd zeer klein, kan de vereenvoudigde formule voor de zuurconstante worden gebruikt:

$$pH = -\log \sqrt{K_a \times [\text{zuur}]_0} \rightarrow [\text{HAc}]_0 = \frac{(10^{-pH})^2}{K_a} = \frac{0,000316^2}{1,78 \times 10^{-5}} = 0,00562 \text{ [mol/L]}$$

Aangezien dit in 0,150 [L] zit, is de hoeveelheid HAc die werd opgelost:

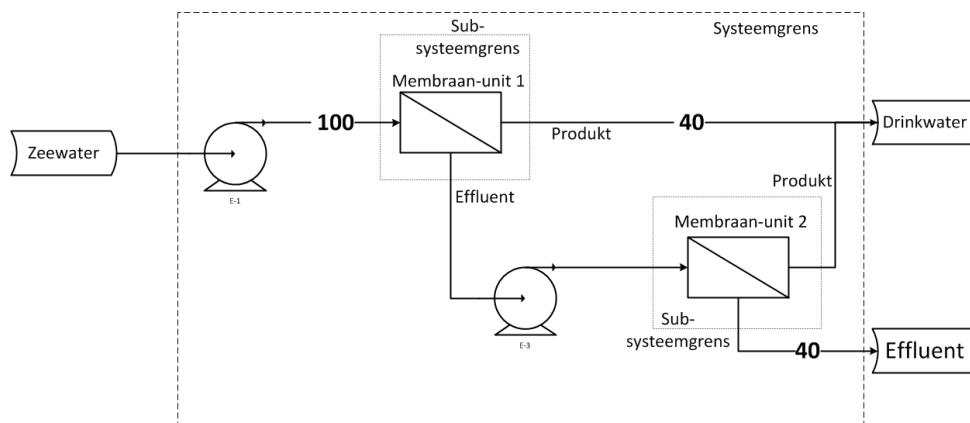
$$0,150 \text{ [L]} \cdot 0,00562 \text{ [mol/L]} = 0,000843 \text{ [mol]}.$$

In het nieuwe volume van 2,150 [L] volgt, onder dezelfde aannames, een pH van:

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot [\text{HAc}]_0} = -\log \sqrt{1,78 \times 10^{-5} \cdot \frac{0,000843}{2,150}} = 4,06.$$

17.2.10 Tentamenvraag Ontzilting van zeewater

1. De systeemgrens ontbreekt en er zijn niet-gelabelde stromen. Een correct systeemdiagram is:



2. $\frac{100}{60 \times 2,5} = 4,2 \text{ m}^3/\text{s}$.
3. Aanname: per membraan 99,7% van zout naar effluent. Start 100 kg met 3,5%, dus 3,5 kg zout.

Effluent:

Na eerste membraan: $99,7\% \times 3,5 = 3,49 \text{ kg zout in } 60 \text{ kg effluent}$.

Na tweede membraan: $99,7\% \times 3,5 \times 99,7\% = 3,48 \text{ kg zout in } 40 \text{ kg effluent}$

Dus: $\frac{3,48 \times 10^6}{40} = 86,9 \times 10^3 \text{ mg/L}$.

Drinkwater:

Na eerste membraan $0,3\% \times 3,5 \text{ kg} = 0,0105 \text{ kg zout in } 40 \text{ kg drinkwater}$

Aanvullende flow terug van tweede membraan:

$$0,3\% \times 3,5 \text{ kg} \times 99,7\% \text{ kg} = 0,0104 \text{ kg zout in 40 kg drinkwater}$$

Dus totaal: 0,0209 kg zout per 40 kg drinkwater

$$\text{Dus: } \frac{0,0209 \times 10^6}{40} = 350 \text{ mg/L.}$$

4. In de gekozen opstelling gaat er alleen drinkwater heen (relatief 60 kg). Voor het alternatief zijn er *twee* stromen die over een lange afstand moeten worden getransporteerd: de zoutwaterstroom heen en het effluent terug (respectievelijk en relatief 100 + 40 kg). Dat betekent dat in de alternatieve situatie er een meerdere/zwaardere pijpleidingen nodig zouden zijn.
5. Onder de aanname dat beide membranen gelijk zijn, geldt voor beide membranen dat 100 kg zeewater input 40 kg drinkwater output geeft. Dus totaal kan er 80 kg drinkwater uit worden geleverd. Ten opzichte van De serieschakeling is dat $\frac{80}{60} = 1,33$, dus 33% extra.

17.2.11 Tentamenvraag Zoetwatervoorziening

1. Functies van water:

- Directe humane consumptie: drinkwaterkwaliteit
- Overig huishoudelijk gebruik (lagere kwaliteit van water toereikend?): persoonlijke hygiëne (wastafel, douche, bad), wassen (kleding, vaat), toiletspoeling (water is transportmedium afvoer humane afvalstoffen)
- Indirecte consumptie irrigatie (ongezuiverd oppervlaktewater, effluent, proceswater in industrie, gedemineraliseerd water)

Functies van watersystemen:

- Activiteiten onafhankelijk van waterkwaliteit (afvoer hemelwater en transport)
 - Activiteiten afhankelijk van waterkwaliteit (drinkwater, transport en zuivering, energieopwekking, visserij etc.)
2. Van watersystemen ging de samenvatting niet in afvalwaterzuivering, procesindustrie, en de ecologische kwaliteit van zoetwatervoorraden.
- 3.
- Fysieke kwaliteitsparameters (bijvoorbeeld temperatuur).
 - Chemische kwaliteitsparameters (bijvoorbeeld gehalte chloride, pesticiden etc.).
 - Biologische kwaliteitsparameters (bijvoorbeeld aantal en samenstelling algenpopulatie, aanwezigheid van biologische toxines, bacteriele verontreiniging (ziekteverwekkers) etc.).

Deze zijn niet onafhankelijk. Zo heeft de temperatuur invloed op veel biologische indicatoren, omdat ze mede via het zuurstofgehalte (neemt af bij toenemende temperatuur) de groeisnelheid voor veel waterorganismen beïnvloedt.

4. "sustainability": zodanig gebruik van (natuurlijke) hulpbronnen (zoet water) dat kan worden voorzien in de behoefte van huidige en toekomstige generaties. Daaronder vallen ook "equity": zodanige ontwikkeling mondiale economie en samenleving dat in ieders behoefte kan worden voorzien. En ook "diversity": zodanige ontwikkeling dat culturele diversiteit en biodiversiteit behouden blijft.
5. Indien het andere gebieden of aspecten van duurzaamheid (zie e) niet benadeelt kan het de duurzaamheid verhogen. Het ligt dus aan de argumentatie daarvan.
6. Je zou in kunnen gaan op: verandering van de bronnen die worden gebruikt (grondwater vs oppervlaktewater, etc.), vermindering van totaal watergebruik, verschillende stromen water, verandering van eisen

17.2.12 Tentamenvraag Alarmfase Rood

1. De grote waterkringloop is de aardse kringloop wereldzee → verdamping → regen → run-off via rivieren & grondwater → wereldzee. Grootschalige elektriciteitscentrales zijn daaraan gekoppeld via hun koelwatersysteem. Ofwel ze onttrekken koelwater en geven dat – enigszins opgewarmd – weer terug, ofwel ze onttrekken koelwater en geven dat terug door verdamping in koeltorens.

De kleine waterkringloop of waterketen is gedefinieerd als het systeem dat begint met onttrekking – voor drinkwater, irrigatie voor de land- en tuinbouw, industriewater, koelwater – tot teruggave aan de grote waterkringloop (if any) als afvalwater, effluent of opgewarmd koelwater. De elektriciteitscentrale is dus een deel van de kleine waterkringloop en gekoppeld aan de andere delen door elektriciteitslevering.

2. Naast koelwater is zoetwater nodig voor drinkwaterbereiding, irrigatie voor de land- en tuinbouw, en als industriewater (denk bijvoorbeeld aan de productie van bier, frisdranken, soepen, melk etc, maar ook in veel andere industrie wordt water gebruikt bij de productie). In de beschreven situatie is de waterstand en het debiet van de rivieren laag; dat kan betekenen dat onttrekking aan dit deel van de grote waterkringloop niet meer mogelijk is. Genoemde functies worden dan afhankelijk van de zoetwatervoorraden – deze zijn eindig, net als grondwatervoorraden. Inderdaad wordt dan ook

in droge zomers regelmatig een beregeningsverbod voor de landbouw uitgevaardigd. In een aantal gevallen kan, door de grotere vuillast per liter van het water in de grote rivieren, daar tijdelijk geen drinkwater meer uit worden bereid.

3. De temperatuur van het water is (direct) een fysieke kwaliteitsparameter. Andere typen zijn chemische kwaliteitsparameters, bijvoorbeeld gehalte chloride, pesticiden etc.; biologische kwaliteitsparameters, bijvoorbeeld aantal en samenstelling algenpopulatie, aanwezigheid van biologische toxines, bacteriele verontreiniging (ziekteverwekkers) etc. De temperatuur heeft invloed op veel biologische indicatoren, omdat ze mede via het zuurstofgehalte (neemt af bij toenemende temperatuur) de groeisnelheid voor veel waterorganismen beïnvloedt.
4. Dat is de BOD, of Biological Oxygen Demand – het Biologisch Zuurstof Verbruik (BZV) bij afbraak van deze stoffen.
5. Een awzi verwerkt (huishoudelijk) afvalwater, met als een van de doelstellingen om de BOD van het afvalwater met meer dan 90% terug te brengen. De BOD van afvalwater is door de aanwezigheid van organische stoffen hoog. In de awzi worden organische stoffen afgebroken onder aërobe condities door micro-organismen in grote bassins. Om deze van voldoende zuurstof te voorzien wordt het afvalwater actief belucht (door ventilatoren). Dat kost veel elektriciteit. De overige stappen in een awzi zijn minder intensief; het verpompen van het water vergt relatief weinig elektriciteit. 80 – 90% van het elektriciteitsverbruik is gekoppeld aan belichting.
6. Het kan een voorbeeld zijn van duurzamer watergebruik. Duurzaam watergebruik wil zeggen dat er niet meer onttrokken wordt dan dat er wordt aangevuld aan het betreffende deel van het watersysteem (via natuurlijke processen, grote waterkringloop). Hanteer je een iets ruimere definitie van duurzaamheid, dan dient de het koelwatergebruik de mogelijkheden van huidige en toekomstige generaties niet te beperken. Vervanging van directe koeling door koeltoren als slechts water uit een kleine rivier beschikbaar is is verduurzaming. Verplaatsing van een centrale naar een plek waar alleen grondwater beschikbaar is voor het water dat in de koeltoren wordt verdampt is geen stap in de richting van duurzaam watergebruik, vanwege de meestal trage natuurlijke aanvulling van grondwatervoorraden.

17.2.13 Tentamenvraag Landbouw

1. Grote stukken met hetzelfde product (ziekten), bemesten (uitloop van meststoffen zorgt voor verzuring), pest control (uitwassing zorgt voor verontreinigingen). Grondwaterstand verlagen (verdroging).
2. Uitputting van de grond, risico: waardeloze grond; vergiftiging organismen, risico: hele voedselketens hopen op met giftige stoffen; langdurig verblijf van giftige stoffen, risico: langdurige verontreiniging bodems, grond- en oppervlaktewater
3. Voordelen zijn de vergrote opbrengst en de kracht om zelf de gewenste eigenschappen in te bouwen (zoals onbruikbaar voor concurrentie door inbouwen onvruchtbaarheid en resistentie tegen micro-organismen en virussen). Nadelen zijn oncontroleerbaarheid (indien ongewenste gevolgen optreden zijn die oncontroleerbaar), eventuele onbekende gevolgen op lange termijn en ongewenst optredende resistentie. Voorstanders komen vooral in Amerika voor. Producenten zijn een voorbeeld. Daar wordt op grote schaal gebruik gemaakt van genetische modificatie. Tegenstander vind je daar ook wel: in milieuorganisaties bijvoorbeeld. Dan spelen vooral de morele overwegingen tegen wijzigingen in DNA een rol.
4. De humane input overstijgt de natuurlijke input.
5. Overschot aan kunstmest in water en bodem zorgt voor grote verontreiniging in Nederland.
6. De toepassing van landbouwproducten buiten voedingsfeer. Van een landbouwproduct (hout) wordt een industrieel product gemaakt (aardolie).
7. Samenwerking tussen diverse industriën, waarvan beide voordelen behalen. Deze analogie komt uit de biologie, waarbij diverse organismen regelmatig elkaar nuttig gebruiken (of nodig hebben om te overleven).
8. Economische aantrekkelijkheid, korte afstand.
9. De duurzaamheid moet hoog genoeg verwacht worden. Indien een samenwerkingsverband is opgezet en een jaar later een partij uitstapt is de samenwerking waarschijnlijk zeer kostbaar geweest. Er is dus een hoge mate van vertrouwen nodig dat beide partijen langdurig deze relatie aan willen gaan.

Formuleblad

Bij de toetsen en tentamens mag gebruik worden gemaakt van dit formuleblad. Deze wordt altijd achter aan de toetsen en tentamens meegeleverd. Hoewel het lijkt dat de toetsen hierdoor veel eenvoudiger worden, is het zaak de complexiteit van het werken met deze formules niet de onderschatten!

- Energie [J]:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$Q = C_p \cdot m \cdot \Delta T$$

$$W_{max} = Q_h \cdot \frac{(T_h - T_c)}{T_h}$$

$$Q_c = Q_h - W_{max} = Q_h \cdot \frac{T_c}{T_h}$$

$$E = 2.31 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}$$

- Avogadro [moleculen/mol]:

$$N_{Avogadro} = 6,022 \cdot 10^{23}$$

- Straling:

$$S = k \cdot T^4 [\text{W/m}^2]$$

$$k = 5,67 \cdot 10^{-8} [\text{W/m}^2/\text{K}^{-4}]$$

$$\lambda_{piek} = \frac{c}{T_{piek}}$$

$$\nu = c/\lambda [\text{s}^{-1}]$$

$$c = 3,000 \cdot 10^8 [\text{m/s}]$$

$$E = h \cdot \nu [\text{J}]$$

$$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$$

- Heisenberg:

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq \frac{h}{4\pi}$$

- Ideaal gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$R = 8.31451 [\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$$

- Periodiek System:

																18 8A					
																2 He					
										13 3A		14 4A		15 5A		16 6A		17 7A			
										5 B		6 C		7 N		8 O		9 F		10 Ne	
										10.81		12.01		14.01		16.00		19.00		20.18	
										13 Al		14 Si		15 P		16 S		17 Cl		18 Ar	
										26.98		28.09		30.97		32.07		35.45		39.95	
1 1A																					
1 H	2 2A																				
1.008																					
3 Li	4 Be																				
6.941	9.012																				
11 Na	12 Mg		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
22.99	24.31												31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
39.10	40.08		44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	69.72	72.59	74.92	78.96	79.90	83.80			
37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
85.47	87.62		88.91	91.22	92.91	95.94	(98)	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3			
55 Cs	56 Ba		57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
132.9	137.3		138.9	178.5	180.9	183.9	186.2	190.2	192.2	195.1	197	200.6	204.4	207.2	209	(209)	(210)	(222)			
87 Fr	88 Ra		89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Uun	111 Uuu	112 Uub									
(223)	226		(227)																		

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
232.0	(231)	238.0	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)

Figuur 2: Periodiek systeem der Elementen

Bibliografie

- Archer, D. (2007). *Global Warming - Understanding the Forecast*, Blackwell Publishing Co.
- Asbjornsen, O. A. (1992). Systems engineering principles and practices, *Technical report*, Skar-podd.
- Brundtland, G. H. (ed.) (1987). *Our Common Future*, Oxford University Press.
URL: <http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm>
- Chappin, E. J. L. and Dijkema, G. P. (2009). On the impact of CO₂ emission-trading on power generation emissions, *Technological Forecasting & Social Change* **76**(3): 358–370.
- Dijkema, G. P. J. and Basson, L. (2009). Complexity and industrial ecology. foundations for a transformation from analysis to action, *Journal of Industrial Ecology* **13**(2): 157–164.
- Fuller, R. (1969). *Operating Manual for Spaceship Earth*, Simon and Schuster.
- IPCC (2007). Fourth assessment report, *Technical report*, Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Kattenberg, A. (ed.) (2008). *Toestand van het Klimaat in Nederland 2008*, KNMI.
- Leggett, J. (2005). *Half Gone. Oil, Gas, Hot Air and the Global Energy Crisis*, Portobello Books.
- Schubert, R., Schellnhuber, H.-J., Buchmann, N., Epiney, A., Griesshammer, R., Kulesa, M., Messner, D., Rahmstorf, S. and Schmid, J. (2006). The future oceans – warming up, rising high, turning sour, *Technical report*, Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU).
- Sijpheer, N. (2008). Energiebesparing in datahotels. meer met minder, *Technical Report ECN-E-08-019*, ECN.
- Spiro, T. G. and Stigliani, W. M. (1996). *Chemistry of the Environment*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Spiro, T. G. and Stigliani, W. M. (2003). *Chemistry of the Environment*, second edition edn, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- van Dorland, R., Dubelaar-Versluis, W. and Jansen, B. (eds) (2010). *De Staat van het Klimaat 2009*, PCCC, De Bilt/Wageningen. ISBN/EAN 978-94-90699-01-7.
- Zumdahl, S. S. and Zumdahl, S. S. (2010). *Chemistry*, Brooks/Cole.