



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Sensorløsning til monitering af forurening af chlorerede forbindelser i vand

MUDP Rapport

Marts 2022



Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Maj Frederiksen og Casper Laur Byg, Teknologisk Institut

Søren Torsbjerg Møller, Aquasense

Lars Christiansen og Ronny Rahbek, Insatech

Ann-Katrin Pedersen og Sebastian Berendt Nava, HOFOR

Fotos: Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-406-3

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Sammendrag og konklusion	4
Summary and Conclusion	5
1. Introduktion	6
1.1 Baggrund	6
1.1.1 Forureninger med chlorerede opløsningsmidler	7
1.1.2 Grundvandsafværgeanlæg	7
1.2 Formål med projektet	8
1.3 Information om projektet	9
2. Sensorvalg og -integration	10
2.1 Slutbrugerkrav til sensorløsningen	10
2.2 Skitsering af sensorløsningen	10
2.3 PID-sensoren	11
2.4 Membran	12
2.4.1 Membranforsøg	12
2.5 Sensorholder og integration	14
2.5.1 Version 0	15
2.5.2 Version 1	15
2.5.3 Version 2	17
2.5.4 Elektronik og styring	19
3. Resultater	22
3.1 Sensorsignal og -stabilitet	22
3.2 Detektionsgrænser	25
3.3 Selektivitet	27
3.4 Måleopstillinger på afværgeanlæg	27
3.5 Lokation 1 med version 1 af sensorholderen	28
3.6 Lokation 2 med version 1 og 2 af sensorholderen	29
3.7 Evaluering og perspektivering	33
3.7.1 Økonomiske betragtninger	34

Sammendrag og konklusion

Forureninger af grundvandet med chlorerede forbindelser er udbredt i Danmark, og ofte findes forureningerne i områder med drikkevandsinteresser eller særlige drikkevandsinteresser. Forurening med de chlorerede forbindelser er yderst problematisk, da forbindelserne, selv i lave koncentrationer, er skadelige for mennesker. Desuden er flere af forbindelserne svært nedbrydelige i grundvandet. I mange tilfælde må der benyttes afværgeanlæg for at beskytte grundvandsressourcerne mod yderligere spredning af forureningerne. På afværgeanlæggene opumpes store mængder forurennet vand, som typisk renses ved filtrering gennem aktivt kul, hvorved hovedparten af de uønskede forbindelser holdes tilbage.

Formålet med nærværende projekt har været at udvikle og demonstrere en sensorløsning, som er tilegnet overvågning på afværgeanlæg, og som kan måle de meget lave stofkoncentrationer under grænseværdierne for de chlorerede forbindelser – samtidig med at prisen og vedligeholdelsen kan holdes på et lavt og dermed rentabelt niveau. Disse betingelser er normalt modstridende, da en høj følsomhed typisk opnås ved en høj udstyrspris. Opbygningen af sensorløsningen med den meget følsomme, men stadig kost-effektive PID-sensor og den passive opkoncentrering fra væske- til gasfasen med den semipermeable membran har imidlertid skabt mulighed for at optimere både følsomhed og pris.

Proof of concept er opnået tidligt i projektet ved, at sensoren placeret bag membranen kan detektere chlorerede opløsningsmidler i vand meget tæt på realtid. Yderligere er der udført holdbarhedstest af membranmaterialet af en varighed på over et år, for at sikre at materialet ikke tager skade eller mister dets egenskaber efter længere tids belastning i miljøet på et afværgeanlæg. Der er ikke set tegn på, at membranerne er for skrøbelige til brug i sensorløsningen. Igennem flere målekampanjer er det desuden vist, at sensorholder, sensor og membran fungerer under realistiske forhold på afværgeanlæg over længere perioder.

Projektet har dog også vist, at mange parametre påvirker sensorens stabilitet. Det har ikke været muligt inden for projektets rammer at opnå en tilstrækkelig stor stabilitet til at kunne leve op til de strenge krav, der blev stillet til sensorløsningen. Den manglende stabilitet har også vanskeliggjort bestemmelsen af sensorløsningens detektionsgrænse i laboratoriet. Feltmålinger på afværgeanlæg har vist, at princippet virker – også over længere perioder, men grænseværdierne for de chlorerede forbindelser i vand er for lave til, at sensorløsningen i dens nuværende form kan benyttes til at måle overskridelse af grænseværdierne.

Løsningen forventes dog at kunne benyttes til detektion af gennembrud på fx det første af de to kulfiltre på et afværgeanlæg, hvor koncentrationen af de chlorerede forbindelser stiger, når adsorptionskapaciteten er overskredet. Desuden er der indikationer på, at tidsresponset kan bruges til at vurdere, hvilke forbindelser forureningen består af – men PID-sensoren er ikke i sig selv stofspezifisk.

Summary and Conclusion

Groundwater contamination with chlorinated compounds is very common in Denmark, and the contaminations are often found in areas of interest for drinking water sources or areas of special interest for drinking water sources. Chlorinated compound contamination is extremely problematic, as the compounds, even at low concentrations, are harmful to humans. In addition, most of the compounds do not degrade easily in groundwater. In many cases, remediation plants must be used to protect groundwater resources against further spread of the contaminants. Large amounts of contaminated water are pumped to remediation plants, and then typically purified by filtering through activated carbon, where the majority of undesired compounds are retained.

The aim of this project has been to develop and present a sensor solution adapted to remediation plants, and thus able to measure very low concentrations of chlorinated compounds (below limit values). In addition, a low price and a minimum of maintenance is required, to present a profitable solution. Usually, these factors are incompatible, as high sensitivity can typically be achieved only with highly expensive equipment. However, the creation of the sensor solution with the highly sensitive, but still cost-effective PID sensor, and the passive concentration build-up in the gas phase by use of a semipermeable membrane, has provided an opportunity to optimize both sensitivity and price.

The proof-of-concept was achieved early in the project as the sensor, placed behind the membrane, is able to detect chlorinated solvents in water in close to real-time. Furthermore, durability tests have been performed on the membrane material for more than one year to ensure that the material does not get damaged or lose its properties after long-term exposure to the environment in a remediation plant. There was no evidence that the membranes are too fragile for use in the sensor solution. After several measurement campaigns, it has been shown that the sensor holder, sensor and membrane function well under realistic conditions at the remediation plant over longer periods of time.

However, the project has also shown that many parameters affect the stability of the sensor. Within this project, it has not been possible to achieve a sufficient stability to satisfy the strict requirements set for the sensor solution. The lack of stability has also made it difficult to determine the detection limit in the laboratory. Field measurements performed on remediation plants have shown that the principle works - also over longer periods of time, but the limit values for the chlorinated compounds in water are too low for the current sensor solution to be able to measure the exceeding of limit values.

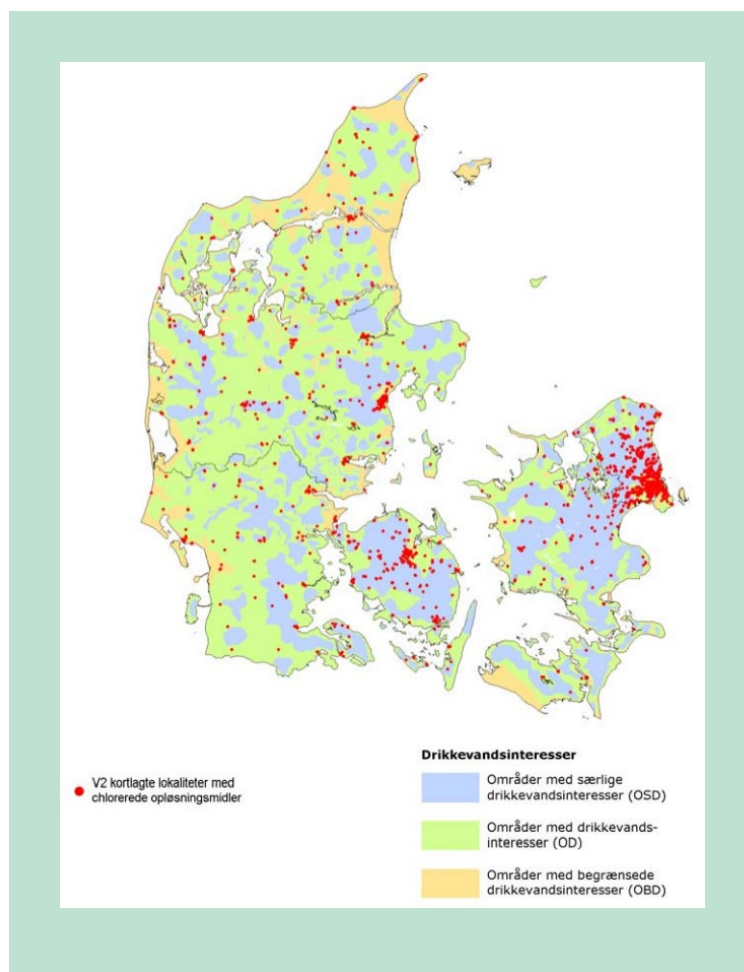
However, it is expected to be able to use the solution for the detection of breakthrough, for example, of the first of the two carbon filters in a remediation plant, where the concentration of the chlorinated compounds increases when the adsorption capacity is exceeded. Also, there are indications that the time response can be used to assess which compounds the contamination consists of, but the PID sensor itself is not substance-specific.

1. Introduktion

1.1 Baggrund

Langt de fleste steder i Danmark kan grundvand indvindes og benyttes som højkvalitetsdrikkevand uden omfattende rensning. Rent drikkevand i vandhanen opfattes som en selvfølge af de fleste danskere, men adskillige steder i landet er drikkevandsressourcerne truet af punktkildeforureninger. Forurening i form af chlorerede opløsningsmidler såsom tetrachlorethylen eller nedbrydningsprodukter heraf siver fra jordoverfladen og ned til grundvandsressourcerne. De chlorerede opløsningsmidler stammer fra bl.a. tidligere renserigrunde eller fra områder, hvor metal er blevet affedet,

Kortlægninger har identificeret flere hundrede forureninger med chlorerede opløsningsmidler i Danmark, se kortet nedenfor i FIGUR 1. Generelt ligger forureningerne i områder med drikkevandsinteresser eller særlige drikkevandsinteresser, og det forventes, at risikoen for drikkevandsforureninger med chlorerede forbindelser forbliver et problem i mange år fremover. Forurening med disse chlorerede forbindelser er yderst problematisk, da forbindelserne, selv i lave koncentrationer, er skadelige for mennesker, og flere af forbindelserne er svært nedbrydelige i grundvandet.



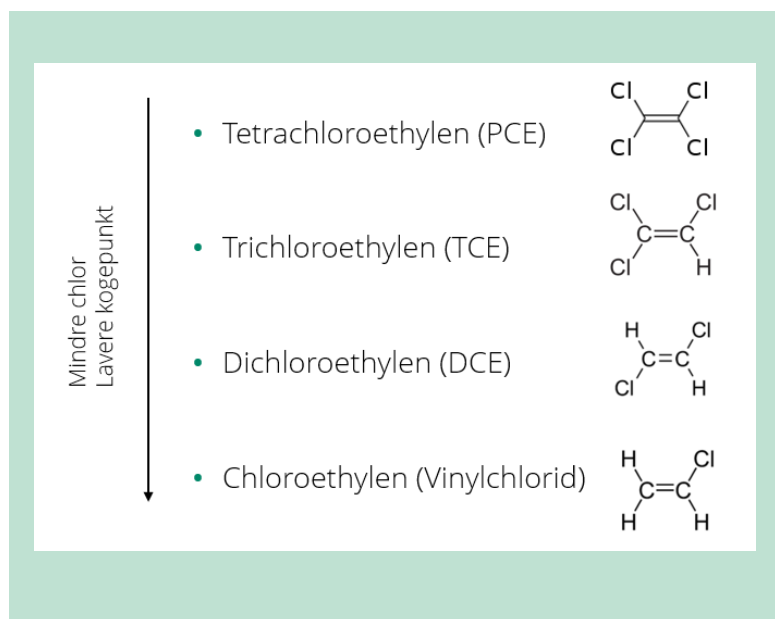
FIGUR 1. Kort over forureninger med chlorerede opløsningsmidler i Danmark

Kilde: Miljøstyrelsen: Redegørelse om jordforurening 2009, redegørelse nr. 1, 2011, side 52.

1.1.1 Forureninger med chlorerede opløsningsmidler

Mange af forureningerne med chlorerede opløsningsmidler er punktforureninger og skyldes tidligere tiders opbevaring, håndtering og brug af tetrachlorethylen (PCE) og trichlorethylen (TCE) på fx renserier og til affedtning. Store dele af den grundvandsressource, som fx HOFOR bruger til drikkevandsproduktion, ligger i områder, hvor der er kortlagt lokaliteter med chlorerede opløsningsmidler. Derfor er der en vis risiko for påvirkning af drikkevandsproduktionen med disse kemiske forbindelser. På nuværende tidspunkt er påvirkningen dog begrænset, blandt andet som følge af en intensiv indsats overfor disse typer af punktkilder, men især i 1980'erne og 90'erne blev en del indvindingsboringer taget ud af drift som følge af forurening med chlorerede forbindelser.

Over tid nedbrydes de chlorerede opløsningsmidler, fx ved biologisk nedbrydning ved reaktiv dechlorering eller ved direkte aerob og anaerob oxidation. Nedbrydningen sker trinvist, og der dannes undervejs uønskede nedbrydningsprodukter i form af trichlorethylen (TCE), dichlorethylen (DCE) og vinylchlorid (VC) (se FIGUR 2). Især ved reaktiv dechlorering er der risiko for, at DCE og VC ophobes i grundvandet.¹ Forureningerne af grundvandet kan være genstridige, da PCE (og TCE) har høj densitet og lav opløselighed i vand. PCE kan derfor findes på fri fase (ikke opløst i vand) og synke nedad i grundvandsmagasiner, hvorfra PCE og eventuelle nedbrydningsprodukter langsomt opløses og frigives. Dette forhold besværliggør oprensning.



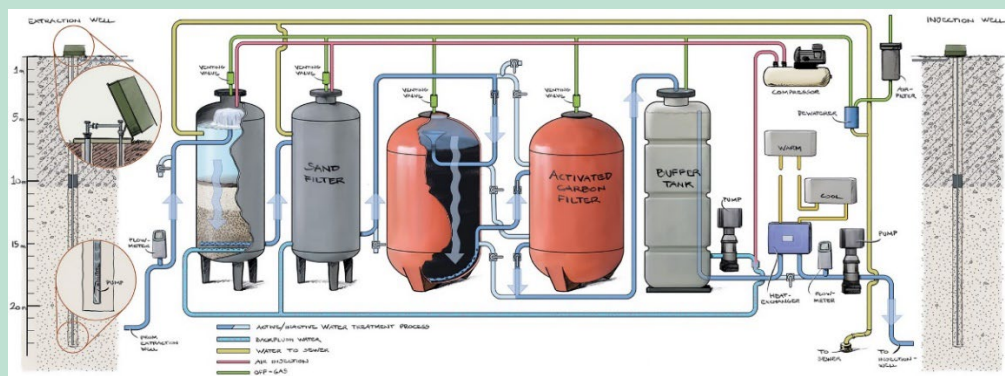
FIGUR 2. De fire chlorethylener. Der findes tre geometriske isomerer af dichloroethylen (DCE): 1,1-DCE, samt cis- og trans-1,2-DCE. Cis-1,2-DCE er oftest dominerende og 1,1-DCE findes oftest kun i mindre grad i forureningerne. Her er trans-1,2-DCE afbilledet.

1.1.2 Grundvandsafværgeanlæg

Især er store dele af grundvandsressourcerne i og omkring hovedstaden kontamineret eller i potentiel fare for at blive kontamineret med chlorerede opløsningsmidler. I mange tilfælde må afværgeanlæg benyttes for at beskytte grundvandsressourcerne mod yderligere spredning af forureningerne. På disse anlæg pumpes store mængder forurenset vand op, og vandet renses typisk ved filtrering gennem aktivt kul, hvorved hovedparten af de uønskede forbindelser effektivt holdes tilbage (FIGUR 3). Efterfølgende kan vandet pumpes tilbage i undergrunden eller

¹ "Vurdering af naturlig nedbrydning af PCE i grundvandsmagasin ved isotopfraktionering", Miljøprojekt nr. 1262, 2009

udledes til recipient eller kloak. Der findes i dag omkring 82 grundvandsafværgeanlæg, der renser vand for chlorerede opløsningsmidler i Region Hovedstaden og Region Sjælland.



FIGUR 3. Illustration af et typisk afværgeanlæg til rensning af vand vha. kulfiltre. © Region Hovedstaden.

For at sikre effektiviteten af denne oprensning måles koncentrationen af de forurenende chlorerede forbindelser (fx vinylchlorid, tetrachlorethylen, trichlorethylen, dichlorethylen og chloroethaner) og andre VOC'er (flygtige organiske stoffer) i udgangsvandet vha. manuel prøvetagning. Efterfølgende foretages analyse i et akkrediteret laboratorium med en GC/MS-teknik. Der er væsentlige omkostninger forbundet med selve analysearbejdet, og dertil skal lægges omkostningerne til prøveudtagning og opfølgingsarbejde. Omkostningerne, som er forbundet med prøvetagning og analyser, begrænser antallet af analyser, der bliver foretaget. Desuden er svartiden omkring en uge. Der er således risiko for, at der udledes vand med for høje koncentrationer af uønskede stoffer i unødigt lang tid. For at minimere risikoen designs afværgeanlæg i dag med ekstra kapacitet, hvilket bidrager yderligere til de udgifter, der er forbundet med rensningen. Der er derfor et økonomisk grundlag for at finde en teknisk løsning, der kan monitorere afværgeanlæggenes tilstand.

1.2 Formål med projektet

De tekniske løsninger, der i dag findes til at måle chlorerede forbindelser som tetrachlorethylen og vinylchlorid samt andre problematiske kemikalier i felten, kræver manuel betjening og kan ikke måle kontinuert og i længere tid ad gangen. Målet for nærværende projekt er derfor at udvikle en sensorløsning til realtidsmålinger af forureningskoncentrationerne efter filtrene på afværgeanlæg - en løsning, der fungerer kontinuert og uden behov for manuel betjening. Indførelse af kontinuert monitorering af det behandlede vand på afværgeanlæg vil mindske driftsomkostningerne, højne kvaliteten og sikre tidlig varsling i forbindelse med eventuelle filtergennembrud og derigennem beskytte fx de danske søer og vandløb mod forurening med de chlorerede forbindelser.

Løsningen skal baseres på den modne og meget følsomme PID-teknologi i kombination med en semipermeabel membran, der transporterer forureningsstofferne fra vandfasen til sensoren i gasfasen. Desuden vil mulige selektionskoncepter blive undersøgt for på sigt at muliggøre stofsPECIFICKE målinger. Både delelementer af sensorløsningen og den fulde sensorløsning vil blive demonstreret på faciliteter stillet til rådighed af Region Sjælland (RS), HOFOR og Frederiksbjerg Forsyning (kun delelementer) samt Region Hovedstaden (RH) (både delelementer og den udviklede sensorløsning).

1.3 Information om projektet

Projektet er gennemført i perioden november 2018 til og med januar 2021. I projektet har HOFOR, Insatech, Aquasense samt Teknologisk Institut deltaget som projektpartnere og Region Hovedstaden, Region Sjælland og senere Frederiksberg Forsyning har deltaget i projektets følgegruppe.

Insatech, Aquasense og Teknologisk Institut har i samarbejde udviklet, integreret og testet sensorenhederne over flere feltmålinger.

HOFOR og følgegruppen har primært bidraget med viden om fx udbredelsen af forurening med chlorerede forbindelser, opbygning og drift af afværgeanlæg og har bidraget til kravspecifikation og med konkret information om enkelte afværgeanlæg. Desuden har HOFOR og følgegruppen stillet anlæg, analyseresultater og mandskab til rådighed i forbindelse med test og demonstration på udvalgte anlæg.

Projektet har været delt op i fire primære aktiviteter:

- Vidensindsamling og krav til sensorløsningen
- Validering af sensorer i laboratoriet og gennem kortere feltmålinger
- Optimering af sensorløsningen med fokus på integration og selektivitet
- Længerevarende demonstration på et afværgeanlæg.

I denne rapport er *Vidensindsamling og krav til sensorløsningen* behandlet i kapitel 2. *Validering af sensorer i laboratoriet og gennem kortere feltmålinger* samt *Optimering af sensorløsningen med fokus på integration og selektivitet* er beskrevet i kapitel 2 og 3. Også *Længerevarende demonstration på et afværgeanlæg* er beskrevet i kapitel 3, der desuden afsluttes med en evaluering og perspektivering af projektresultaterne.

2. Sensorvalg og -integration

2.1 Slutbrugerkrav til sensorløsningen

Kravene til sensorløsningen blev tidligt i projektet defineret af projektets partnere og følgegruppen. De vigtigste krav er opsummeret i TABEL 1.

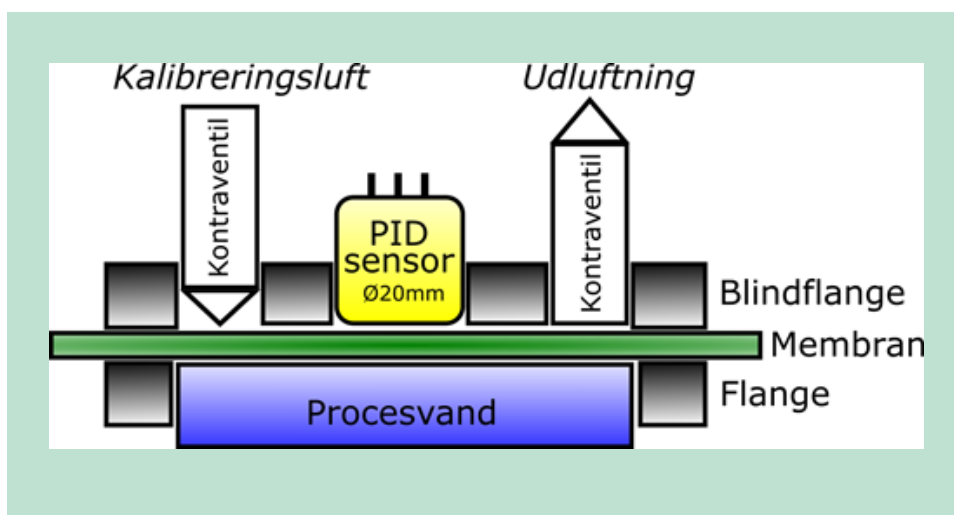
TABEL 1. Krav til sensorløsningen.

Parameter	Krav
Relevante kemiske forbindelser	TCE, PCE, DCE og vinylchlorid (VC)
Detektionsgrænser	PID-måling svarende til 0,2 µg/L for vinylchlorid og 1 µg/L (totalt) for de øvrige. Dette er udledningsgrænsen, og måleteknisk vil det være fordelagtigt at kunne måle lavere end disse
Målefrekvens	Mindst en måling i døgnet Ideelt set 4-6 målinger i døgnet for at opnå en midlet værdi
Vedligehold, service og udskiftning	Membranen forventes at være en følsom del, og designet skal gøre det let at skifte denne på anlægget Acceptabelt med halvårlig udskiftning af membranen, hvis det kan gøres af egne teknikere på anlægget
Validering og kalibrering	Årligt eller hvert andet år er acceptabelt – enten validering på stedet eller indsendelse til kalibrering
Sikkerhedsforanstaltninger	Ikke ATEX-zone Skal kunne klare slagtryk på 3,5 bar Krav om drikkevandsgodkendte materialer (316L stål og eventuelle PVC-dele må ikke være i kontakt med vandet)
Installationsprocedure	Designes til måling både på hovedstrømmen og på en delstrøm. Ved en delstrøm skal driften af anlægget ikke stoppes under installation og service
Dataopsamling og alarmer	I det endelige produkt skal udstyret kommunikere igennem en 4-20mA tilslutning, og data opsamles automatisk på anlægget
Størrelse	Der er god plads på anlæggene, men for at gøre det håndterbart og let at installere, holdes installationen under ca. 1 L
Pris	Under 25.000 DKK

2.2 Skitsering af sensorløsningen

I projektet benyttes en semipermeabel membran, som holder vand på væskefasen tilbage, men som transporterer VOC'er over på gasfasesiden af membranen, hvor de måles. En principskitse af en mulig udformning af monteringen af sensoren og membranen kan ses i FIGUR 4.

De fugtfølsomme dele såsom elektronikken og selve sensoren skal kunne klare permanent installation med vand på membranen, og det kræver en vandtæt indpakning og mulighed for luftudskiftning omkring delene.



FIGUR 4. Principskitse af målecellen.

Opbygning af målecellen bevirker, at de relevante chlorerede forbindelser opnås i væsentligt højere (mol-)koncentration i gasfasen end i vandfasen, hvilket er vigtigt for at blive i stand til at detektere forbindelserne ned til de meget lave, ønskede koncentrationer. Fordelingen (ligevægten) mellem stofferne i gas- og væskefasen er givet ved Henrys lov. Henrys lov beskriver, at mængden af gas opløst i en væske er proportional med partialtrykket af denne gas i gasfasen. Proportionalitetsfaktoren for en given gas kaldes for gassens Henrys-konstant og gælder for lave koncentrationer. Bemærk, at der benyttes mange forskellige enheder for Henry-konstanter².

Til selve målingerne benyttes en simpel, kommercielt tilgængelig photo-ionization detection (PID) sensor. PID-sensorteknologien, der er anerkendt som værende både stabil og meget følsom (ppb $\sim$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - niveau), har været brugt i mange år til luftmålinger.

En måling med den foreslåede teknologi giver et udtryk for summen af detekterbare VOC'er og er således ikke en specifik bestemmelse. Dette vil i nogle tilfælde begrænse anvendelsen, og det er derfor også gennem projektet overvejet at udvikle et simpelt koncept til at opnå en øget grad af viden om, hvilke forbindelser der sandsynligvis er tale om.

2.3 PID-sensoren

En PID-sensor fungerer, ved at en UV-lampe genererer højenergifotoner (oftest 10,6 eV $\sim$ 117 nm) ved lav intensitet. Fotoner med denne energi kan ionisere mange flygtige, organiske stoffer (VOC'er), herunder oliestoffer, vinylchlorid, DCE, TCE og PCE, mens gasserne i ren atmosfærisk luft (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O og Ar) ikke ioniseres af fotoner med denne energi og således ikke detekteres. Når et molekyle ioniseres, slås en elektron fri fra molekylet, der herved bliver positivt ladet (alternativt kan molekylet fragmentere). Elektronen og det ioniserede molekyle bevæger sig mod henholdsvis den indbyggede katode og anode, hvorved en elektrisk strøm opstår. Strømmen er proportional med gaskoncentrationen, der således kan udregnes ud fra strømmen. Forskellige stoffer har dog forskellig sandsynlighed for at blive ioniseret, hvorfor stofspecifikke, såkaldte correction factors (CF), skal benyttes for at omregne den målte strøm til en koncentration.

² <http://satellite.mpic.de/henry/>, <https://acp.copernicus.org/articles/15/4399/2015/acp-15-4399-2015.pdf>

En *miniPID 2 HS* PID-sensor fra producenten Ion Science Ltd med en 10,6 eV lampe og et måleområde fra 0 til >3 ppm (overfor isobutylene) blev udvalgt til applikationen grundet det lave måleområde og en god måleopløsning på 0,5 ppb. Levetiden af sensoren opgives til at være 5 år eller 10.000 timers brændetid af lampen. Denne sensor er relativt lille med en diameter på 20 mm. Et billede af to PID-sensorer er vist nedenfor.



Billede af MiniPID 2-sensorer

Kilde: Ion Science Ltd.

2.4 Membran

En tynd, silikonebaseret membran er benyttet til at holde vand på væskeform tilbage. Membranmaterialet er polydimethylsiloxane (PDMS) og er permeabelt for diverse VOC'er og for vand på dampform. Det er i projektet valgt at bruge en membran fra den amerikanske producent Interstate Speciality Products, da denne producents membrankemi er FDA- og USP-godkendt og derfor ikke vil afgasse eller afgive problematiske stoffer til vandet. Der er brugt en tykkelse på ca. 250 μm for at have tilstrækkelig mekanisk robusthed. Det er også muligt at anvende en 125 μm membrantykkelse, hvor gassen kommer ca. 4 gange hurtigere igennem, men den vil samtidig være mere skrøbelig. Der forventes at være en mindre forbedring af signalet med en tyndere membran pga. hurtigere indstilling af ligevægten, der kompenserer for PID-sensorens eventuelle nedbrydning af VOC'er samt utætheder. Med den rette bagstøtte af membranen forventes det, at membranen vil kunne modstå trykket i anvendelsen (over 10 bars slagtryk).

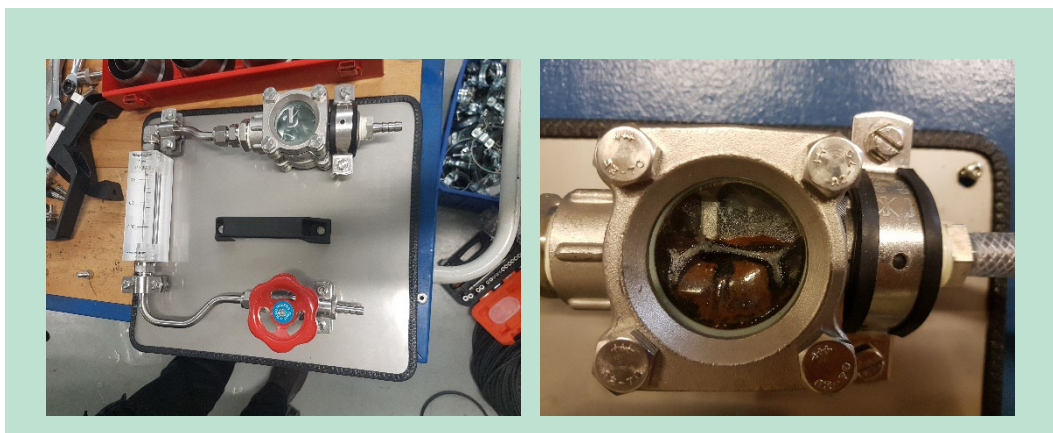
Alternativer til den silikonebaserede membran kan være en porøs teflonmembran (evt. på et supportsubstrat). Disse vil også holde vandet på væskeform tilbage og lade gasserne trænge igennem. Da der er fysisk kontakt mellem væskeoverfladen og gasfasen i mikrohullerne, vil overførslen/fordampning af forbindelserne foregå meget hurtigt (minutter). Ulempen ved denne membrantype er, at det maksimale tryk (water breakthrough pressure) vil være 2-3 bar, da overfladespændingen af vandet vil have begrænset modstandsdygtighed over for trykket. Dermed vil denne membrantype have begrænset anvendelse direkte i flowet og vil kræve en by-pass, hvor trykket og trykændringer er kontrolleret.

For begge typer af membranmaterialer vil overførslen af gassen kun kunne lade sig gøre, så længe der fri adgang fra væskestrømmen og helt ind til membranoverfladen. Det er derfor vigtigt, at membranen ikke bliver begroet af en tyk biofilm eller bliver blokeret af andet materiale.

2.4.1 Membranforsøg

Membranen blev vurderet til at være den mest udsatte del af sensorløsningen, og der var bekymring for membranens holdbarhed og funktion over tid. For at undersøge membranmaterialets holdbarhed samt forurening, tilgroning og tilstopning af den side af membranen, der er i kontakt med vandstrømmen, blev længerevarende membrantests iværksat tidligt i projektet.

Dummyenheder uden sensorer, men med membranmaterialet monteret bag et skueglas og i kontakt med vandstrømmen (FIGUR 4) blev produceret og monteret på afværgeanlæg hos hhv. Region Hovedstaden, Region Sjælland, HOFOR og Frederiksberg Forsyning. Et væskegennemløb på 0,17 L/timen blev anvendt.

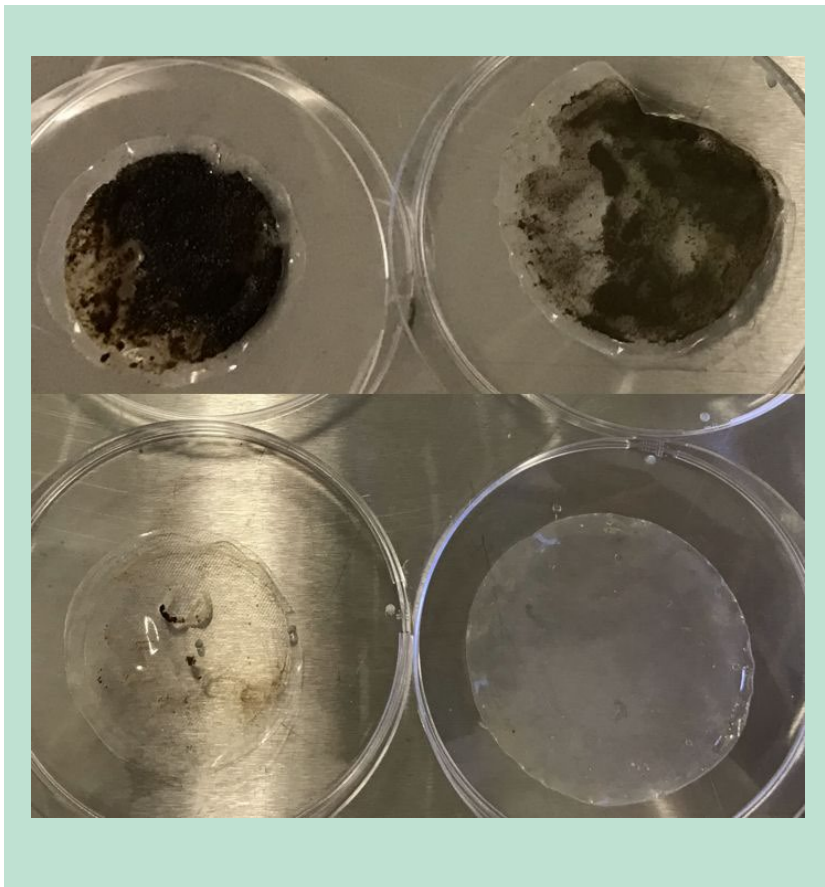


FIGUR 5. Billede af membrandummy til installation på afværgeanlæg (venstre). Membranen er placeret bag skueglasset øverst til højre. Gennemstrømningen styres ved hjælp af en hane. Membran bag skueglas (højre) efter ca. 6 måneders forsøg.

Der blev ikke observeret problemer med membranernes holdbarhed i de 12-18 måneder, dummyenhederne var i brug. Der blev observeret opbygning af belægninger, der i farve og struktur lignede okker. Mængden af opbygget belægning blev dog ikke vurderet til at være et problem for membranens funktion. Se billederne i FIGUR 6 og FIGUR 7.



FIGUR 6. Membraner efter test fra lokationerne (fra venstre til højre): Region Sjælland, Region Hovedstaden, HOFOR og Frederiksberg.



FIGUR 7. Membranerne fra regionernes testlokationer før (øverst) og efter (nederst) vask med rent vand og mild mekanisk rens (med fingrene). Samme resultat blev fundet for de øvrige membraner med okkerbelægninger.

2.5 Sensorholder og integration

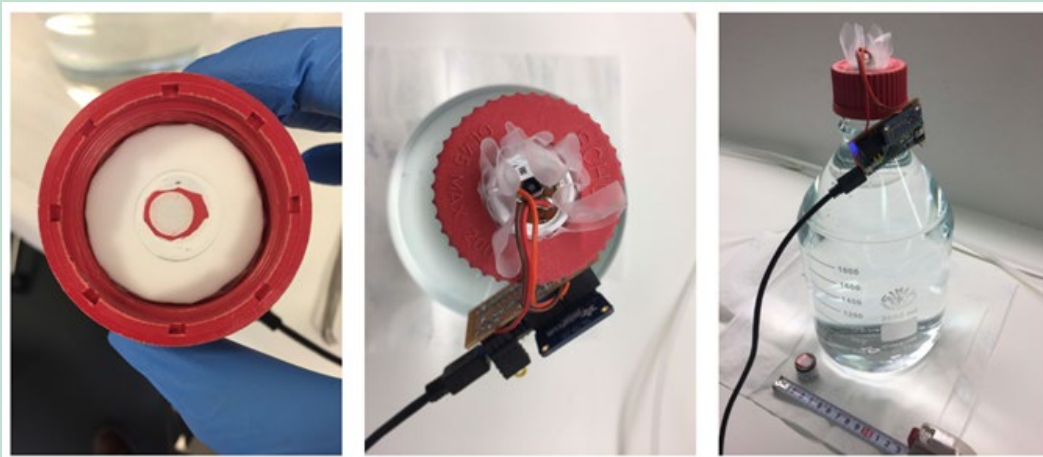
Både tekniske krav og slutbrugerkrav har været tænkt ind i designet af sensorholderen, ligesom det er overvejet, hvordan sensorholderen integreres i vandstrømmen på et afværgelanlæg. Der er arbejdet med tre versioner, og designet af de senere versioner er baseret på erfaringer fra de foregående udgaver.

Designkravene til sensorholderen kan opsummeres som følger:

- Der er opmærksomhed på valget af materialer pga. afdampning (fra fx lim eller forskellige plasttyper), som vil kunne påvirke sensorens baggrundssignal. En eventuel afdampning ville betyde, at der måles på denne og ikke på stoffer fra vandet.
- Da fordampning af de chlorerede forbindelser over membranen sker relativt langsom, er der arbejdet med at skabe så lille volumen som muligt mellem membranen og sensoren.
- Der vil uundgåeligt opstå en høj luftfugtighed bag membranen, da vanddamp slipper relativt hurtigt igennem membranen, og der er derfor arbejdet med metoder til at udlufte gassen foran sensoren. Det er også nødvendigt at have en vis utæthed bag sensoren, så der ikke opstår kondens ved elektronikken.
- Belægninger på membranen vil være problematiske, og der er arbejdet med at skabe et flushdesign, så vandstrømmen er med til at holde membranen ren.
- Nem at installere og vedligeholde.

2.5.1 Version 0

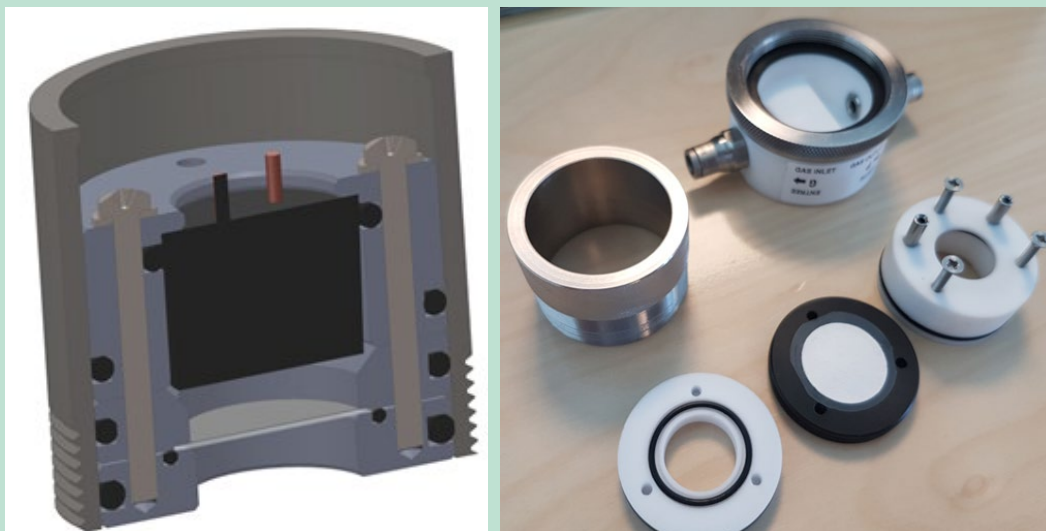
En tidlig prototype blev fremstillet i laboratoriet, hvor sensoren er trykket ned mod membranen, som holdes fast af en PTFE-ring i låget af en laboratorief flaske, se FIGUR 8. Denne udgave havde den store ulempe, at sensorplaceringen i holderen blev ændret, for hver gang låget blev åbnet og lukket, og dette førte til problemer med reproducerbarheden af målingerne.



FIGUR 8. Version 0 af sensorholderen. Sensoren er placeret i flaskens låg og bag en semipermeable membran.

2.5.2 Version 1

Denne version er designmæssigt baseret på et "flowkammer", som er vist øverst til højre i figur FIGUR 9. Sensoren placeres først i en cylindrisk holder af PTFE, og membranen monteres derefter mellem denne og en bearbejdet skive i rustfrit stål (eller tidligt i projektet en skive i PTFE). Disse to emner spændes sammen med tre bolte og indføres i en hætte. Hætten kan nu skrues i flowkammeret. Væsken kan derefter passere flowkammeret langs membranoverfladen.



FIGUR 9. Version 1 af sensorholderen.

En kort felttest med den første version på et afværganlæg (Lokation 1) viste, at der blev opbygget en tyk belægning på membranen – se billeder i FIGUR 10. Dette førte til en gradvist øget responstid og til sidst en helt tilstoppet membran, som de chlorerede forbindelser ikke kunne transporteres igennem.



FIGUR 10. Tilstopninger af membranen, hver efter ca. 14 dages test.

Opbygningen af belægningen skyldes sandsynligvis to ting:

- Et meget højt indhold af jern i vandet (ingen sandfiltrering) på det konkrete afværganlæg under felttesten.

- Manglede flow/turbulens ved membranoverfladen, så begyndende belægninger ikke blev skyllet væk.

For at minimere risikoen for tilstopning fremadrettet blev to tiltag iværksat: Design og produktion af en ny sensorholder (version 2) med mere flow ved membranoverfladen samt flytning af sensoren til et afværgelanlæg med lavere jernindhold i vandet. Jernindholdet på det første anlæg var exceptionelt højt, og således forventes det ikke at blive et problem andre steder.

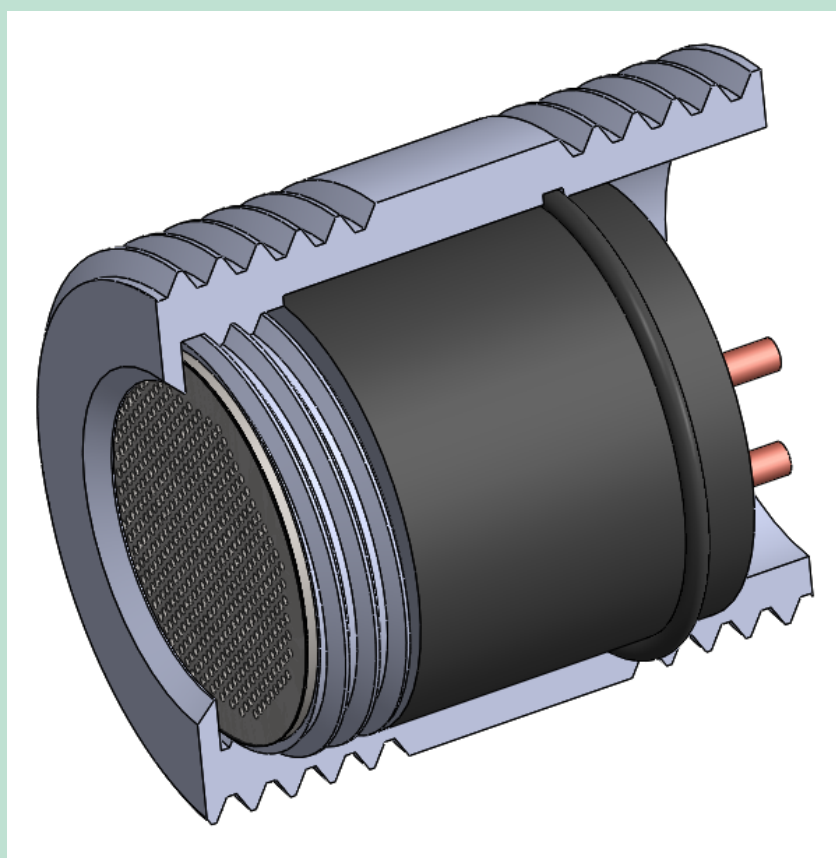
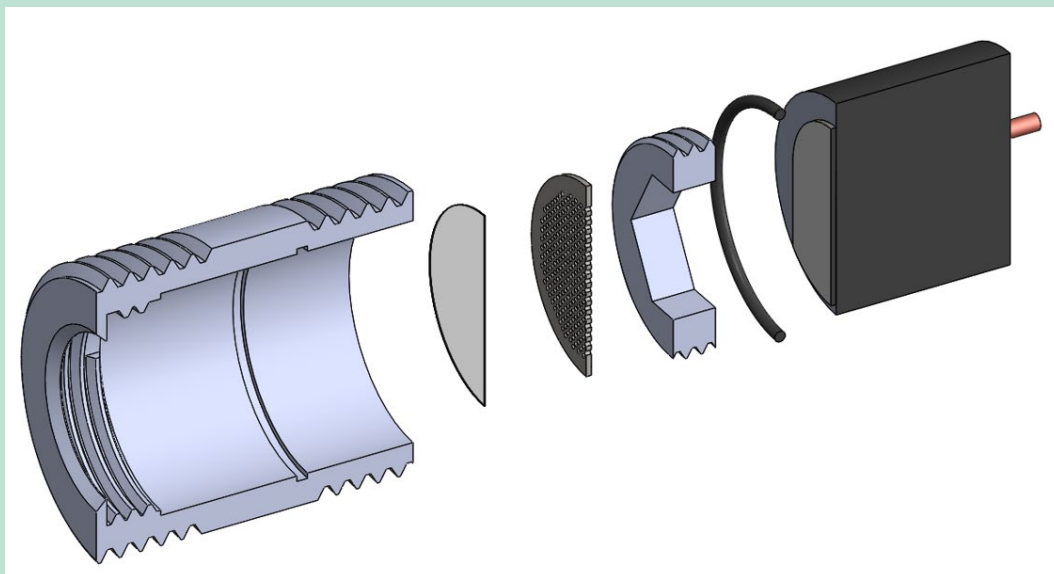
2.5.3 Version 2

Baseret på erfaringerne fra felten og fra laboratoriet blev version 2 af sensorholderen udviklet. Der er arbejdet på at benytte et ½" rør (nippel i SS316), der som udgangspunkt kan installeres direkte i hovedflowet. Den har et fladt design i omkredsen af membranen, dvs. uden noget, der stikker ud og derved kan forårsage ophobning af smuds. Der er også integreret en hullet stålskive som mekanisk støtte til membranen, så der ikke er udfordringer med for stor deformation af membranen ved pludselige trykændringer, se billederne i FIGUR 11 og FIGUR 12.

Sensorholderen samles bagfra således:

1. Membranen placeres på den hullede stålskive
2. Stålskiven fastmonteres med en spændmøtrik (med udvendigt gevind)
3. Sensoren skubbes ind bagfra og fastholdes med en o-ring.

Baseret på erfaringer over ca. et års tid har denne sensorholder fungeret uden større problemer. Det kan dog være udfordrende at montere membranen med den rigtige fastspænding, uden at membranen tager skade pga. trykket og rotationen.



FIGUR 11. Opbygning af version 2 af sensorholderen.



FIGUR 12. Billeder af version 2 af sensorholderen.

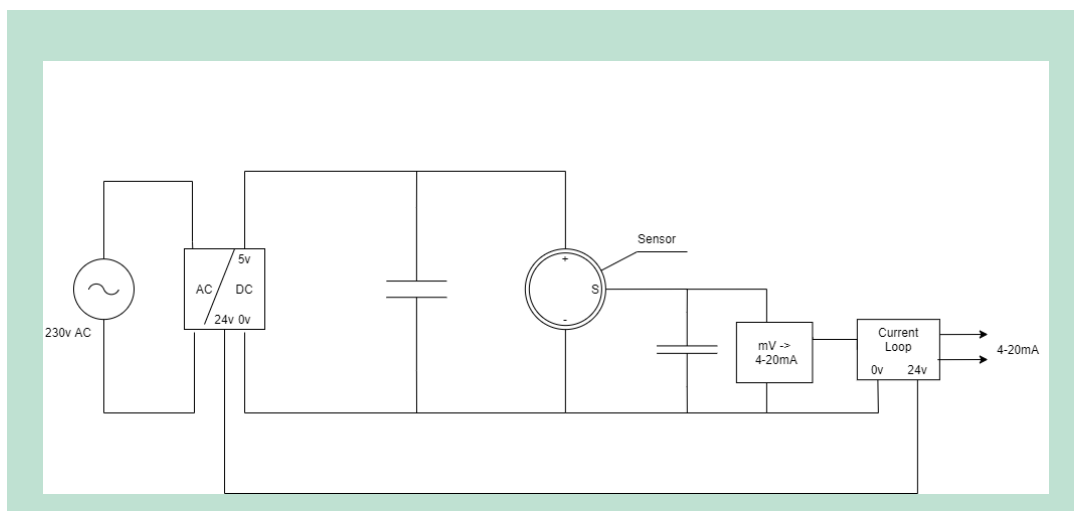
2.5.4 Elektronik og styring

Det mekaniske design til sensorholderen er beskrevet ovenfor, og i dette afsnit beskrives, hvordan det påtænkes elektrisk at implementere PID-sensoren i et SCADA-system på et afværgelanlæg.

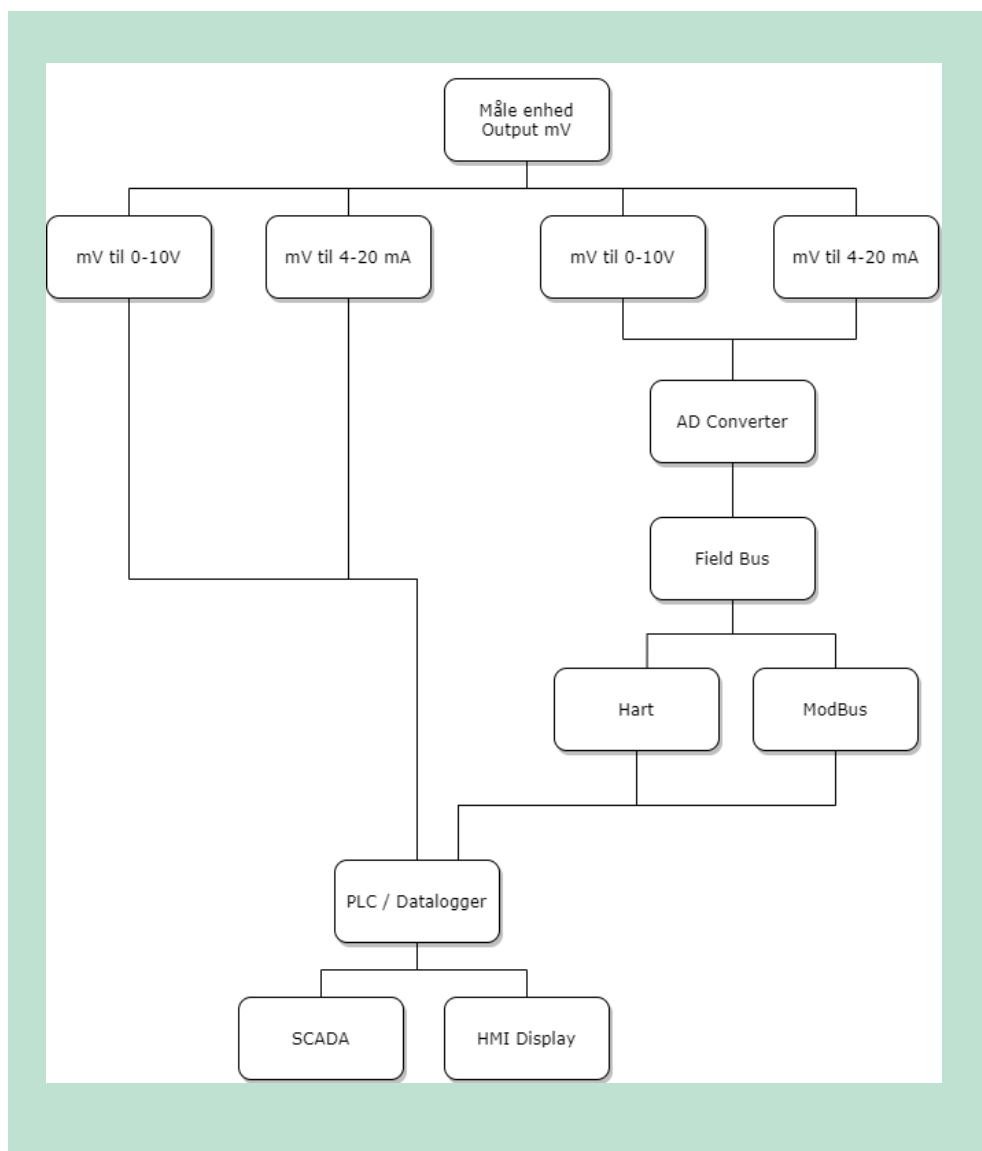
Outputtet fra sensoren er mV (millivolt), hvilket repræsenterer den målte værdi. Dette output er ikke et standardsignal, hvorfor der anvendes en signalbehandler til at omforme til standardsignal, fx 0-10V-eller et 4-20mA-signal. Den elektroniske opbygning er skitseret i FIGUR 13. Udgangssignalet kan derefter sendes videre til en PLC eller datalogger, som er vist i FIGUR 14. I PLC'en eller i en datalogger fortolkes standardsignalet; dog kræver dette et dedikeret sæt ledninger imellem signalbehandler og PLC.

En anden mulighed er at benytte en Analog til Digital-converter (AD-Converter) sammen med et busmodul, fx HART eller Modbus, og derved få signalet fra sensoren ind i et eksisterende bussystem og videre til behandling i PLC eller datalogger.

Der er derfor forskellige løsningsmuligheder afhængigt af kravene til signaler og protokoller i afværgelanlæggenes SCADA-systemer.



FIGUR 13. Skitse af den elektroniske opbygning af sensorløsningen. Sensoren forsynes med 5V, og der foretages en konvertering af udgangssignalet på 0-3V til en strømløkke med 4-20mA. Andre signaltyper vil også kunne implementeres.



FIGUR 14. Blokdiagram over implementeringen af sensorsignalet i SCADA-systemet på et afværgeanlæg. Der vises forskellige protokoller til kommunikationen. I PLC'en indstilles en kalibreringsfaktor, så signalværdien omregnes til koncentration i $\mu\text{g/L}$.

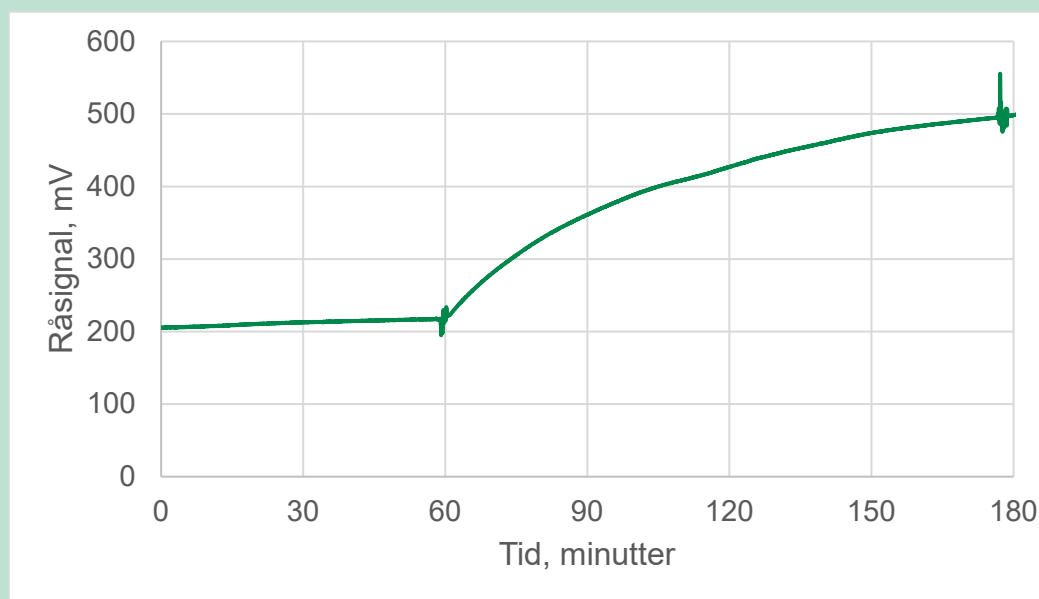
3. Resultater

3.1 Sensorsignal og -stabilitet

Da PID-sensoren ikke er udviklet til at være indbygget i et lukket kammer med meget lidt luftudskiftning, har det været en opgave i projektet at vise, hvordan sensoren præsterer under disse betingelser. Parametre, som det er vigtigt at bestemme måleteknisk, er:

- **Sensitivitet:** Signaludsvinget ved en given belastning af chlorerede forbindelser [mV per $\mu\text{g/L}$]. Sensitiviteten vil være forskellig for de enkelte chlorerede forbindelser, og ved en blanding vil sensitiviteten være en vægtet sum af disse.
- **Støj:** Signalvariationer over minutter/timer [mV]
- **Drift:** Langtidsvariationer over dage og uger [mV]
- **Detektionsgrænsen:** Udregnet som $3 \cdot \text{standardafvigelsen} / \text{sensitiviteten}$ [$\mu\text{g/L}$]. Denne vil også være forskellig for de enkelte chlorerede forbindelser, se afsnit 3.2.

Det stod tidligt i projektet klart, at sensoren under realistiske betingelser reagerer tilfredsstillende på en tilsætning af chlorerede forbindelser (PCE og VC) til vandfasen. Dette sker i løbet af få minutter til et par timer, hvor signalet langsomt stiger mod en konstant værdi, se FIGUR 15 som eksempel på en typisk respons.



FIGUR 15. Eksempel på sensorsignal ved tilsætning af PCE svarende til ca. $40 \mu\text{g/L}$ ved tiden 60 minutter.

Det stod dog også klart, at driften (langtidsvariationerne) over dage og uger i rene vandprøver under konstante ydre betingelser viste sig at variere betydeligt – op til halvdelen af sensorudslaget, svarende til et signal fra 2.000 til 3.000 ppb i gasfasen. I løbet af projektet er der derfor lagt kræfter i at identificere og fjerne kilderne til langtidsvariationerne. Af parametre, som har vist sig at have indflydelse på stabiliteten, kan nævnes:

- Omgivelsernes temperatur og luftfugtighed.

- Løbende nedbrydning af VOC'er, som er transporteret over membranen til sensoren, og ud-tømning af VOC'er i væskefasen.
- Ustabile sensorer pga. følsomme elektroniske tilslutninger.
- Afgasning fra omgivende materialer – heriblandt klistermærke rundt om sensoren.
- UV-lampen danner små mængder ozon, som er meget aggressiv for de fleste (polymer-) materialer, hvilket kan betyde generering af VOC'er.
- Der kræves ekstremt rene glasvarer i laboratoriet, da de mindste mængder VOC-rester vil forstyrre målingerne.

Udfordringerne med disse indvirkninger er forsøgt håndteret løbende – fx er resultaterne for de to membrantyper holdt op imod hinanden ved test udført med og uden klistermærke på sensoren. Resultaterne er opsummeret i TABEL 2. Her ses det, at det har en klar indvirkning på baggrundssignalet, om sensoren er påført klistermærke eller ej. I FIGUR 16 ses et billede af sensoren med klistermærke, efter at den har været i drift i sensorholderen over flere uger. Det blev observeret, at materialet på bagsiden af klistermærket og selve limen var nedbrudt. Denne nedbrydning må forventes at generere VOC'er, som påvirker sensorsignalet.

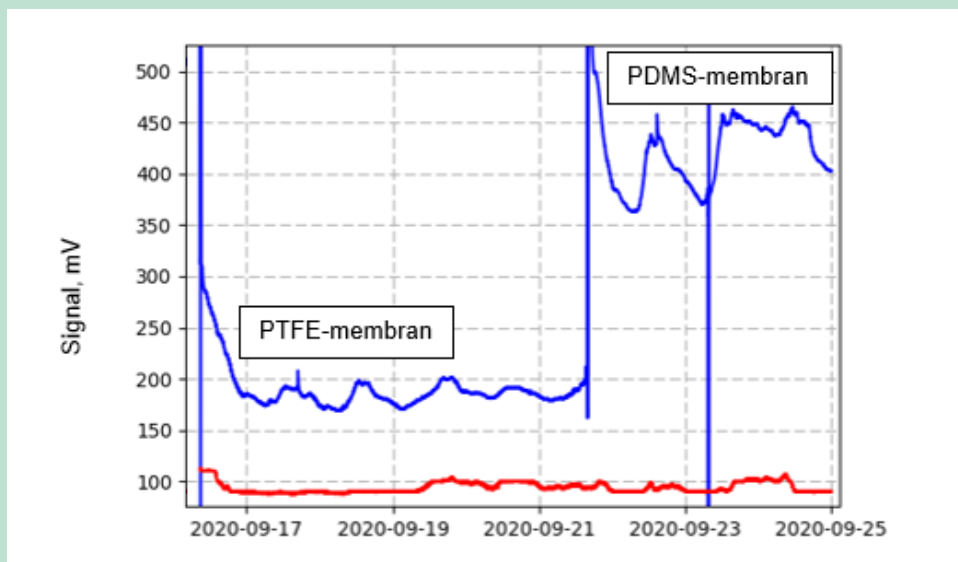
Af tidsserien i FIGUR 17 ses, at baggrundssignalet for PDMS-membranen er højere end for PTFE-membranen, hvilket skyldes, at PTFE-membranen er mere åben, hvorfor uønskede nedbrydningsprodukter lettere kan undslippe målecellen. Det ses endvidere, at langtidsvariationerne er væsentligt større ved brug af PDMS-membranen end ved PTFE-membranen.

TABEL 2. Baggrundssignaler for sensoren placeret bag forskellige membrantyper samt med og uden klistermærke omkring selve sensoren.

Baggrundssignal	PDMS-membran	PTFE-membran
Med klistermærke	1000 mV	600 mV
Uden klistermærke	400 mV	175 mV
I luft		145 mV



FIGUR 16. Sensoren efter flere ugers drift viser tegn på nedbrydning af klistermærket omkring sensoren, hvilket ses ved, at det hvide materiale tilsyneladende er nedbrudt (vel at mærke på den side af mærket, som vender ind imod sensoren).



FIGUR 17. Sensor uden klistermærker bag PTFE-membran (første del af den blå graf) og PDMS-membran (sidste del af den blå graf). Der ses et væsentligt baggrundsbidrag, ligesom langtidsvariationen på signalet er større med PDMS-membranen. Den røde graf er en reference i form af en PID udenfor sensorholderen.

3.2 Detektionsgrænser

I ovenstående afsnit er det beskrevet, at langtidsvariationerne har været udfordrende, hvilket har bevirket, at det ikke har været muligt at udføre de meget kontrollerede forsøg med små og varierende mængder chlorerede forbindelser for at kunne bestemme detektionsgrænserne eksperimentelt.

I TABEL 3 er der taget udgangspunkt i en beregnet detektionsgrænse for de relevante chlorerede forbindelser (PCE, TCE, trans- og cis- 1,2-DCE og VC). Der er taget udgangspunkt i best case- og worst case-estimer:

- Best case er fundet baseret på støjen målt i laboratoriet med gennemløb af rent vand og en optimal sensitivitet.
- Worst case er baseret på støj over 48 timer på et afværganlæg med et forholdsvis nyt kulfilter og med en reduceret sensitivitet grundet høj luftfugtighed og løbende nedbrydning af de chlorerede forbindelser i selve sensoren.

De reelle detektionsgrænser ligger mest sandsynligt mellem disse to værdier.

Hvis de beregnede best case-detektionsgrænser sammenholdes med grænseværdierne, så ligger grænseværdierne mindst 5 gange højere end detektionsgrænserne for PCE, TCE og DCE; dog er dette forhold for VC kun 2 gange højere (grundet lavere grænseværdi). Baseret på disse tal ville sensorløsningen kunne bruges til dokumentation af udløbskoncentrationerne under grænseværdierne.

Hvis det derimod er de beregnede worst case-detektionsgrænser, der tages i betragtning, så ligger de alle et godt stykke over grænseværdierne (1,5 til 10 gange), hvilket betyder, at en sensorløsning kun vil kunne have en berettigelse til detektion af filtergennembrud ved måling efter det første kulfilter.

TABEL 3. Opsummering af egenskaberne for de chlorerede forbindelser og beregnede detektionsgrænser for systemet.

Stof	Molarmasse (g/mol)	Kogepunkt (°C)	Vandopløse- lighed (g/L)	Henry K_H (mol/(kg*bar) *)	Grænseværdi (µg/L)	Ligevægtskoncentration i gasfasen ved grænseværdi (ppb)	PID-korrekti- onsfaktor **	Best case-detekti- onsgrænse (µg/L) ***	Worst case-detekti- onsgrænse (µg/L) ****
Tetrachloroethylene	165,8	121	0,15	0,05	1	121	0,5	0,06	1,5
Trichloroethylene	131,4	87	1,28	0,11	1	69	0,54	0,12	2,9
Cis-1,2-Dichloroethylene (Z)	96,95	60		0,2	1	52	0,45	0,23	5,8
Trans-1,2-Dichloroethylene (E)	96,95	48		0,1	1	103	0,8	0,07	1,6
Chloroethylene/ Vinylchlorid	62,5	-13	2,7	0,04	0,2	80	2	0,08	1,9

* Kilde: NIST chemistry webbook ([NIST Chemistry WebBook](#)).

** Kilde: RAE the PID handbook, tredje udgave.

*** Den beregnede best case-detektionsgrænse er fundet ved støj (3 x standardafgivelse) på 15 mV (over 1 time i opstilling med rent vand) og en sensitivitet på 1 mV/ppb (for isobulyten).

**** Den beregnede worst case er ud fra støj på 93 mV (over 48 timer på afværgelanlæg med relativt friske kulfitre) og en antaget reduceret sensitivitet i 0,25 mV/ppb (bl.a. pga. høj luftfugtighed og sensorens nedbrydning af VOC'er).

3.3 Selektivitet

Grundet problemer med stabiliteten af sensoropstillingen i laboratoriet har det ikke været muligt at foretage en brugbar eksperimentel undersøgelse af selektiviteten af sensorløsningen.

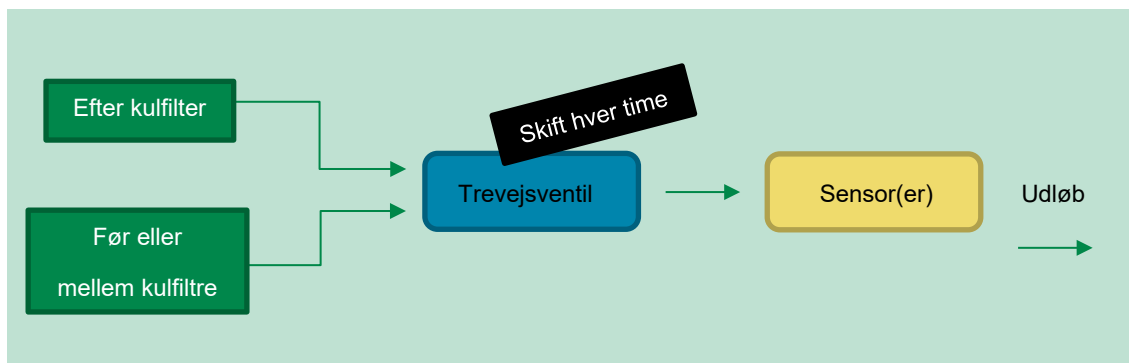
Der er erfaringsmæssigt og teoretisk forskel på, hvor hurtigt forskellige kemiske forbindelser transporteres over membranen. Således burde det være muligt at vurdere, hvilke(t) stof(fer) der er dominerende baseret på tidsopløste målinger. Dette kræver dog, at luften omkring sensoren har et relativt lavt indhold af stofferne, når de tidsopløste målinger startes. Dette kan fx gøres ved at udskifte luften – enten ved kontrolleret ventilation eller ved at udsætte sensoren for rent vand i en periode.

Som eksempel kan en blanding af PCE og VC benyttes. Det vides, at PCE transporteres væsentligt langsommere end VC over membranen. Hvis forholdet mellem PCE/VC er højt, vil der dermed kunne forventes en langsomt stigende respons (1-2 timer), hvorimod responset vil være hurtigt (10-15 minutter), hvis forholdet PCE/VC er lavt.

3.4 Måleopstillinger på afværgeanlæg

I projektet blev en længerevarende målekampagne udført på et afværgeanlæg stillet til rådighed af Region Hovedstaden.

Til at starte med blev en enkelt sensor installeret, og senere blev to sensorer i forskellige versioner af sensorholdere installeret i serie. I begge tilfælde målte sensoren/sensorerne på delstrømme fra anlægget. En trevejsventil blev benyttet til at skifte mellem vand fra efter kulfiltrene (det rensede vand) og vand enten fra før kulfiltrene (ikke-renset, indløbsvand) eller fra mellem de to kulfiltre (delvist rensat vand). Der blev skiftet en gang i timen. Princippet er skitseret i FIGUR 18.



FIGUR 18. Integrering i afværgeanlæggene under test.

Skiftet mellem to forskellige delstrømme blev i første omgang implementeret for at kunne vurdere, hvilke udsving der skyldes variationer i vandet, og hvilket udsving der skyldes andre parametre (temperatur, lufttryk, luftfugtighed, sensortilstand osv.). Det kan også siges, at målingen på vandet efter kulfiltrene er medtaget som (relativ) referencemåling. Der vil dermed forventeligt ses en stigende forskel mellem de to indgange over tid som følge af begyndende gennembrud i det første kulfilter, når der måles skiftevis på vandet fra mellem og efter kulfiltrene.

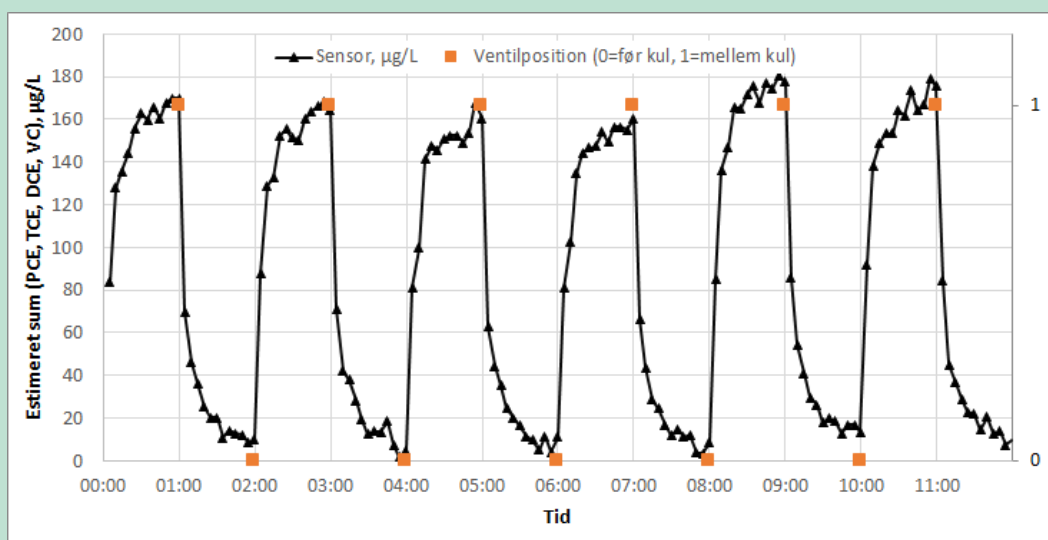
Senere viste det sig også relevant for at kunne bestemme, om hele systemet fungerede korrekt, da der forventes en variation i signalet for hver time, og hvis denne ikke ses, tyder det på uregelmæssigheder i driften af systemet.

3.5 Lokation 1 med version 1 af sensorholderen

En PID-sensor i version 1 af sensorholderen blev monteret på et afværgelanlæg i Region Hovedstaden ca. et år inde i projektet (november 2019). Sensoren skiftede mellem at måle på en delstrøm fra før kulfilterene og mellem de to kulfiltre. Formålet med målekampagnen var, udover at opnå målinger fra et afværgelanlæg, at opnå viden om, hvordan sensorløsningen reagerede og klarede en længere målekampagne i felten, herunder:

- om det mekaniske og elektriske design kunne holde til forholdene
- om måleprincippet, hvor der blev skiftet mellem to delstrømme hver time, var brugbart

Efter en indkøringsperiode på ca. to dage blev målingerne stabile i en periode, og der kunne ses en tydelig forskel, når der blev skiftet fra en delstrøm til en anden. Dette er vist i FIGUR 19. Det ses desuden i grafen, at stigningen hhv. faldet i de målte signaler når at flade relativt meget ud inden for den time, hvor der måles på indløbet hhv. mellem kulfilterene. Signalerne er skaleret til summen af forbindelserne, som er målt ved GC/MS-referencemetoden.

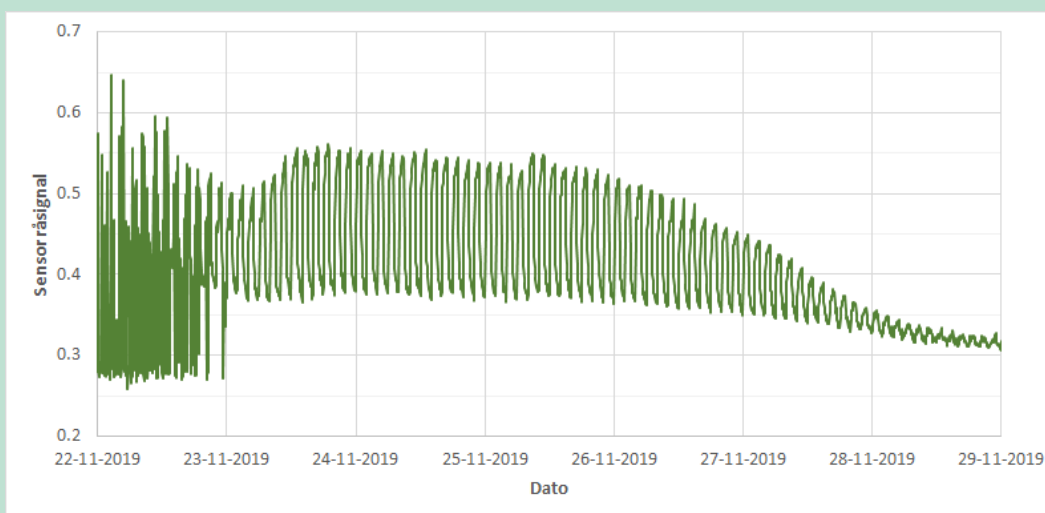


FIGUR 19. Sensorsignalet omregnet til estimeret sum af chlorethylener. De høje værdier er målt på en delstrøm af det ikke-rensede vand, og de lave værdier er målt på en delstrøm af vandet fra mellem kulfilterene. Der skiftes mellem de to delstrømme en gang i timen (markeret med en orange firkant).

FIGUR 20 viser en længere periode af målekampagnen. Her ses først målinger fra noget af sensorens indkøringsperiode. Det ustabile signal i denne periode antages at skyldes ændringer i luftfugtigheden samt selvrensning af UV-lampen i PID-sensoren (i ren luft forventes ca. 2 timers selvrensning og opvarmning ved en ny lampe). Herefter følger perioden med stabilt varierende signal. Efter ca. tre døgn med stabilt varierende signal begynder sensorsignalet at falde, indtil der efter ca. en uges målinger ses en meget begrænset forskel i sensorsignalet, når der skiftes mellem de to delstrømme. Efter 14 dage i afværgelanlægget blev sensoren taget ned, og en tyk, okkerfarvet belægning blev observeret på membranen (vist i FIGUR 10).

En ny sensor i samme sensorholder og en ny membran blev installeret, hvorefter målingerne fortsatte. I løbet af ca. 14 dage blev der igen observeret tilstopning af membranen.

Da vandet på afværgeanlægget viste sig at have et højt indhold af jern og ikke havde sandfiltrering, blev det besluttet at foretage målekampagner på et andet afværgeanlæg. Samtidig blev designet af sensorholderen videreudviklet (som beskrevet i 2.5 Sensorholder og integration) for at minimere belægninger på membranen.



FIGUR 20. Sensorråsignal (enheden er relativ) som funktion af tid for den første målekampagne på afværgeanlægget.

3.6 Lokation 2 med version 1 og 2 af sensorholderen

Et nyt afværgeanlæg blev udvalgt i samarbejde med Region Hovedstaden, og version 1 af sensorholderen blev opsat i februar 2020. Et billede af afværgeanlægget er vist i FIGUR 21.



FIGUR 21. Afværgeanlægget på lokation 2.

Efter 14 dages målekampagne blev der ikke observeret belægninger på membranen. Det blev derfor vurderet, at det hovedsageligt var det høje indhold af jern i vandet - snarere end designet af sensorholderen - der udgjorde problemet i målekampagnen på den første lokation. Dog blev det besluttet at fortsætte arbejdet med udvikling af en ny sensorholder, så sensoren også ville kunne installeres på anlæg med højt indhold af jern i vandet og derudover ville kunne installeres direkte i hovedflowet.

Efter en længere periode med test af systemet i laboratoriet, udskiftning af PID-sensor og diverse fejlfinding (bl.a. indvirkning af klistermærket på sensoren beskrevet i afsnit 3.1) blev sensorerne genopsat i oktober 2020 og blev siddende i resten af projektperioden og efter projektets formelle afslutning. Installationen af begge sensorholdere kan ses i FIGUR 22.

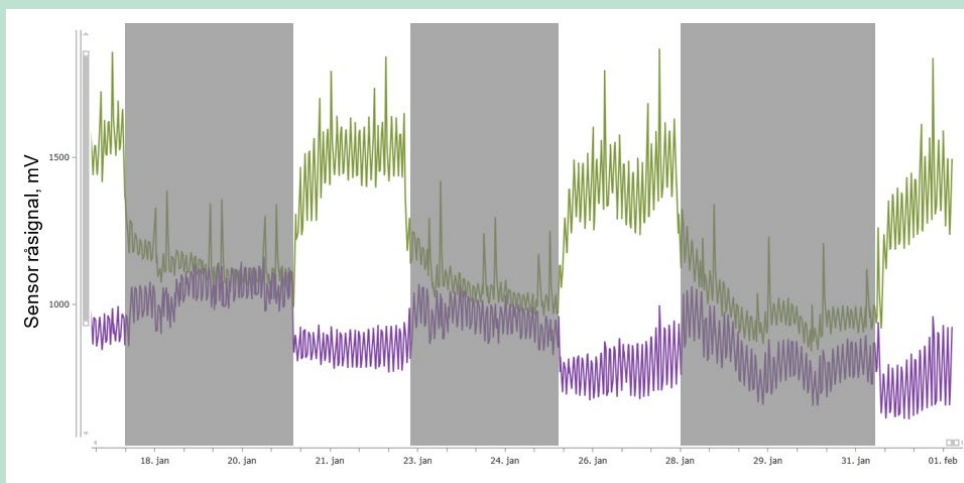


FIGUR 22. Installationen på lokation 2. Den røde boks er trevejsventilen, hvorpå en flow-switch (gul) er monteret. Dernæst sidder sensorholderen version 1 (med hvid plast-beskyttelseshætte). Med den blå slange forbindes denne til sensorholderen version 2, som sidder direkte på et vandur. De to sensorversioner sidder således serielt og måler på samme vandstrøm.

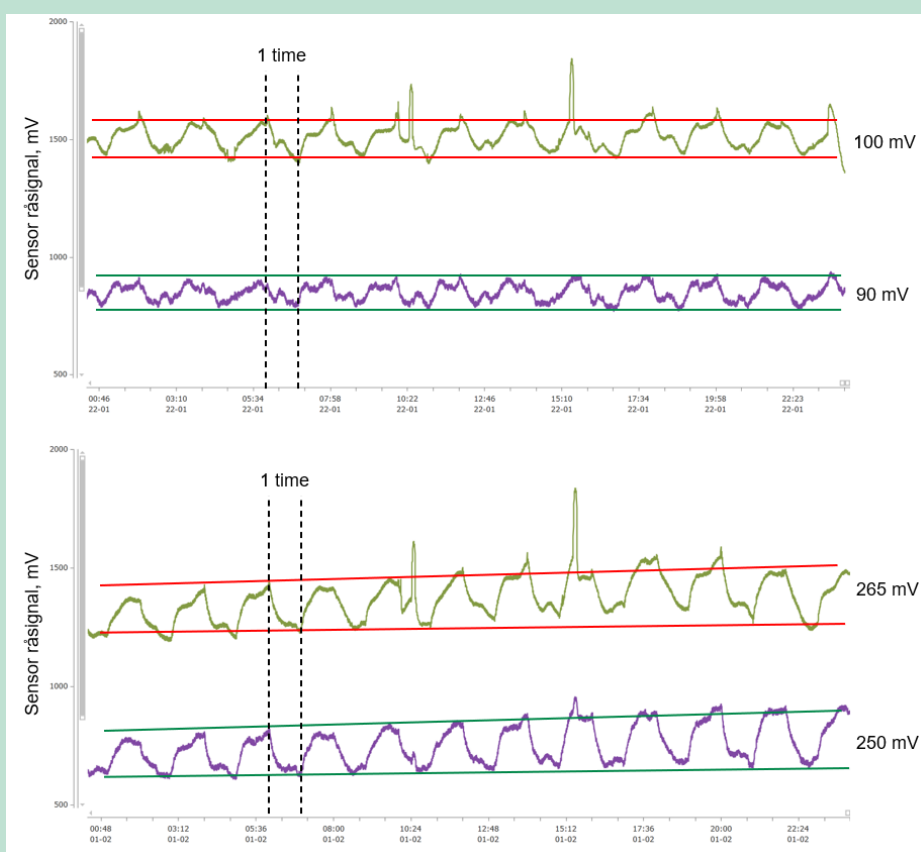
Resultaterne af den sidste del af målekampagnen kan ses i FIGUR 23 og FIGUR 24. I den viste periode i FIGUR 23 er noget af perioden markeret med grå, da der i disse perioder ikke ses den forventede timevariation. Årsagen til ustabiliteten er ikke kendt.

To af de øvrige perioder er vist i FIGUR 24, som tydeligt viser en top og en bund for hver anden time, og mønstret er forholdsvis reproducerbart (dog uden at være støjfrit). Det er interessant, at der i målinger for den 22/1 2021 (øverst) ses en forskel på 90-100 mV mellem højt og lavt signal, og i målinger for 1/2 2021 (nederst) ses det, at forskellen er steget til 250-265 mV. Dette er en klar indikation på, at det første kulfilter har et begyndende gennembrud.

Det har desværre ikke været muligt indenfor projektperioden at udtage en referencemåling på koncentrationerne af de chlorerede forbindelser for at eftervise en stigende koncentration, som målingerne indikerer.



FIGUR 23. Resultater fra den afsluttende målekampagne med begge sensorholdere i serie. Den grønne kurve er sensorholder version 1, og den lilla kurve er version 2. De gråmarkerede tidsperioder er ustabile måleperioder, hvor der ikke ses den forventede timevariation på trods af skift af indløbsvandet med trevejsventilen.



FIGUR 24. To måleserier fra den afsluttende målekampagne. Grøn er sensorholder version 1, og lilla er sensorholder version 2. Øverst ses målinger for den 22/1 2021 (forskel på 90-100 mV), og nederst ses målinger for 1/2 2021 (forskel på 250-265 mV). Det ses, at forskellen på

målingerne på vandet mellem kulfiltrerne og efter kulfiltrerne (vandet skifter hver time) stiger over tid. Det antydes derfor, at det første kulfilter nærmer sig gennembrud.

3.7 Evaluering og perspektivering

Projektets ambition har fra start været at demonstrere en sensorløsning tilegnet overvågning på afværgelanlæg, som kan måle de meget lave stofkoncentrationer under grænseværdierne for de chlorerede forbindelser – samtidig med at prisen og vedligeholdelsen kan holdes på et rentabelt niveau. Disse betingelser er normalt modstridende, da en høj følsomhed typisk opnås ved en høj udstyrspris. Opbygningen af sensorløsningen med den meget følsomme, men stadig kost-effektive PID-sensor og den passive opkoncentrering fra væske- til gasfasen med den semipermeable membran har skabt mulighed for at optimere både følsomhed og pris.

Proof of concept er opnået i den tidlige del af projektet ved, at den sensor, der er placeret bag membranen, måler de chlorerede forbindelser, der passerer over membranen.

Yderligere er der udført holdbarhedstest af membranmaterialet af en varighed over 1 år, for at sikre at materialet ikke tager skade eller mister dets egenskaber efter længere tids belastning i miljøet på et afværgelanlæg. Der er ikke vist nogen tegn på, at membranerne er for skrøbelige til brug i sensorløsningen.

Igennem flere målekampaner er det desuden vist, at sensorholder, sensor og membran fungerer under realistiske forhold på afværgelanlæg over længere perioder.

Projektet har dog også vist, at mange parametre påvirker sensorens stabilitet. Det har ikke været muligt inden for projektets rammer at opnå en tilstrækkelig stor stabilitet til at kunne leve op til de strenge krav, der blev stillet til sensorløsningen.

Den manglende stabilitet har også vanskeliggjort bestemmelsen af sensorløsningens detektionsgrænse i laboratoriet. Feltmålinger på afværgelanlæg har vist, at princippet virker – også over længere perioder, men at grænseværdierne for de chlorerede forbindelser i vand er for lave til, at sensorløsningen i dens nuværende form kan benyttes til at måle overskridelse af disse. Potentielt vil en tyndere membran eller en membran i PTFE, som undersøgt i nogle af laboratorieforsøgene, kunne forbedre detektionsgrænserne, grundet en hurtigere transport af stofferne over membranerne. Hermed indstilles ligevægten mellem vandfase- og gasfasekoncentrationerne hurtigere, og bidraget fra sensorens nedbrydning af de chlorerede forbindelser samt bidraget fra utætheder mindskes, hvorved lavere koncentrationer i vandfasen kan detekteres.

Løsningen ville med den nuværende sensitivitet kunne benyttes til detektion af (større) gennembrud på kulfiltre (det første af de to kulfiltre på et afværgelanlæg), hvor koncentrationen af de chlorerede forbindelser stiger, når adsorptionskapaciteten er overskredet (typisk for vinylchlorid). Dette er demonstreret i den afsluttende målekampagne.

Der er indikationer på, at tidsresponset kan bruges til at vurdere, hvilke forbindelserne forureningen består af – men PID-sensoren er i sig selv ikke stof-specifik.

3.7.1 Økonomiske betragtninger

I 2016 havde de danske regioner 136³ tekniske oprenseanlæg til beskyttelse af grundvandet. Hovedparten af disse har aktiv vandbehandling og håndterer klorerede forbindelser. Hertil kommer anlæg hos forsyningerne (fx HOFOR og Frederiksberg Forsyning), hvor der foretages vandbehandling med aktivt kul. Der er således i størrelsesordenen 100 anlæg, hvor der er aktiv vandbehandling, og hvor sensorløsningen kunne være relevant at installere. I dette projekt er der udelukkende arbejdet med anvendelse af sensorløsningen i forbindelse med overvågning af afværgeanlæg, men den vil også kunne bruges i andre applikationer, hvor man er interesseret i nær-realtids-analyse af VOC-koncentrationen i procesvand, f.eks. ved prøvepumpning af borer på forurenede ejendomme.

Prøvetagning

Økonomisk er den største potentielle besparelse at finde i antallet af prøvetagninger på anlæggene. Det er ikke realistisk, at den nuværende sensorløsning vil kunne erstatte alle prøvetagningerne og analyser. Et estimat er, at 25-50% af prøvetagningerne vil kunne undværes, hvis en sensorløsning installeres. For et gennemsnitligt anlæg giver det en potentiel besparelse i størrelsesordenen 2.000-4.000 kr. årligt pr. anlæg.

Kulskifte

Der er desuden en potentiel besparelse i kulskifteomkostningerne, hvis en sensor hjælper til bedre at kunne udnytte kapaciteten på kullene. Denne besparelse er ikke kvantificeret, men i et groft overslag forventes den at være på niveau med besparelsen forbundet med et lavere antal prøvetagninger.

Afledte effekter

Ud over de mulige direkte besparelser nævnt ovenfor, giver sensorløsningen mulighed for bedre indsigt i kulfiltrenes belastning over tid. For eksempel kan løsningen give bedre forståelse af belastningen på anlæg, som har varierende vandkvalitet og -mængder over tid. Desuden kan den give tidlig varsling ved nedbrud i renseprocessen, f.eks. hvis de aktive kul utilsigtet bliver skyllet ud af filtrene.

³ <https://www.regioner.dk/media/5301/regionernes-arbejde-med-jordforurening-a-rsrapport-2016.pdf>

Sensorløsning til monitorering af forurening af chlorerede forbindelser i vand

Formålet med projektet har været at udvikle og demonstrere en sensorløsning tillegnet overvågning på afværgeanlæg, som kan måle meget lave stoffkoncentrationer (under grænseværdierne) for chlorerede opløsningsmidler. Dette skal opnås samtidig med, at prisen og vedligeholdelsesbehovet for løsningen holdes på et lavt niveau.

Denne rapport indeholder resultaterne af udviklings- og demonstrationsaktiviteterne i projektet.

Proof of concept er opnået i den tidlige del af projektet ved, at sensoren kan detektere chlorerede opløsningsmidler i vand i nær-realtid. Desuden har delelementerne i sensorløsningen samt indpakningen vist sig at kunne holde til forholdene på afværgeanlæg i de lange demonstrationsperioder. Projektet har dog også vist, at mange parametre påvirker sensorens stabilitet. Det har ikke været muligt inden for projektets rammer at opnå en tilstrækkelig stor stabilitet til at kunne leve op til de strenge krav stillet til sensorløsningen – dvs. detektion af chlorerede opløsningsmidler under grænseværdierne.

Løsningen forventes dog at kunne benyttes til detektion af gennembrud på fx det første af de to kulfiltre på et afværgeanlæg, hvor koncentrationen af de chlorerede forbindelser stiger, når adsorptionskapaciteten er overskredet.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk