



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Ny kosteffektiv teknologi til måling af klimagas- udledninger fra renseanlæg MUDP-projekt

MUDP rapport

Juni 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Quynh Thu Nguyen, Teknologisk Institut
Jonas Lembcke Andersen, Teknologisk Institut
Casper Laur Byg, Teknologisk Institut
Sabine Lindholst, Teknologisk Institut
Anne-Lise Trøst Frisch Funding, Teknologisk Institut
Valdemar Jørgensen, Teknologisk Institut
Nathalia Thygesen Vechi, Teknologisk Institut
Rasmus Bendsen, Duotec A/S (herefter Duotec)
Ditte Viereck Vestergaard, BlueKolding Spildevand A/S (herefter BlueKolding)
Daniel Theil Petersen, BlueKolding

Fotos:

Teknologisk Institut
Duotec

ISBN: 978-87-7038-627-2

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.

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5, 5000 Odense | Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk

Web: www.mudp.dk

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Ordforklaring	6
Sammenfatning og konklusion	7
Summary and conclusion	8
1. Introduktion	9
1.1 Projektets baggrund og idé	9
1.2 Projektets formål	9
1.3 Projektets udførelse	9
2. Udvikling af sensorsystem	10
2.1 Design af flydehættten og prøveudtagningsslangen	10
2.2 Sensorsystemet	10
2.3 CO ₂ -interferens	11
2.4 Andre parametre	11
3. Kalibrering og validering af sensor	13
3.1 Kalibrering (H ₂ O- og CO ₂ -interferens)	13
3.2 Validering af lattergassensorsystemet med cavity ring-down spektrometer (CRDS)	14
3.3 Multipunktmålinger	16
4. Resultater og diskussion af sensor	19
5. Styringsstrategi	20
5.1 Lattergasproduktion i renseanlæg (teoretisk gennemgang)	20
5.2 Styringsparametre	21
6. Inkorporering af styringsstrategi	23
Litteraturliste	25

Forord

Denne projektrapport afslutter projektet 'Ny kosteffektiv teknologi til måling af klimagasudledninger fra renseanlæg' under Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet. Projektet er gennemført i perioden fra januar 2022 til december 2023 med det overordnede formål at udvikle en robust sensorløsning til kontinuerlige målinger af lattergas på et renseanlæg og anvende sensordata til udvikling og test af en styringsstrategi for reduktion af udledning af lattergas.

Projektet er gennemført i et samarbejde mellem Duotec A/S, BlueKolding Spildevand A/S og Teknologisk Institut. Rapporten giver et samlet overblik over det arbejde, der er udført i løbet af projektet, og over de væsentligste udfordringer, resultater og konklusioner.

Vi er taknemlige til Wenzel Johann Gruber, ph.d. og Adriano Joss, ph.d. fra ETH Zürich for de værdifulde diskussioner om lattergas prøveudtagningssystemet.

Teknologisk Institut

Aarhus, maj 2024

Ordforklaring

Nedenfor er vist en oversigt over forkortelser, som anvendes i denne rapport.

Forkortelse	Engelsk betegnelse	Dansk betegnelse
CRDS	Cavity ring-down spectrometer	Cavity ring-down spektrometer
MLSS	mixed liquor suspended solids	slamkoncentration
NDIR	NonDispersive InfraRed	ikke-dispersiv infrarød
N ₂ O	nitrous oxide	lattergas
NO ₃ ⁻	nitrate	nitrat
NH ₄ ⁺	ammonium	ammonium
PLC	programmable logic controller	programmerbar logisk styring
SS	suspended solids	suspenderet stof
V _m	molar gas volume	molar gasvolumen

Sammenfatning og konklusion

Renseanlæg tegner sig for omkring 0,4 % af den samlede udledning af drivhusgasser i Danmark, hovedsageligt på grund af udledningen af den potente drivhusgas lattergas (N_2O). Der er i øjeblikket betydeligt politisk fokus på at begrænse emissionerne af denne drivhusgas gennem indførelse og håndhævelse af grænseværdier samt investeringer i emissionsreducerende foranstaltninger i bestræbelserne på at nå målet om en energi- og klimaneutral vandsektor i 2030.

På nuværende tidspunkt er der kun et meget lille udvalg af måleteknologier til rådighed til måling af emissioner af lattergas fra spildevandsrensingsanlæg. Den oftest anvendte løsning måler lattergas i vandfasen, ud fra hvilken den faktiske udledning af lattergas til atmosfæren estimeres ud fra en model. Måling af lattergas direkte i gasfasen over tanke i renseanlæggene vil derfor give en direkte måling af lattergasudledningen. Samtidig er der behov for at udvikle et system, der er omkostningseffektivt, og som kræver minimal vedligeholdelse.

I dette projekt er der udviklet et online sensorsystem til måling af lattergasemissioner direkte i gasfasen over en væskeoverflade, som er kompatibelt med alle relevante procestrin på måleområdet. Sensorsystemet, som er baseret på den gennemtestede NDIR (NonDispersive Infra-Red) sorteknologi, består af en N_2O -målecelle og en ekstra CO_2 -målecelle til krydsinterferenskorrektion. Desuden blev der udviklet et praktisk og relativt mobilt gasprøveudtagningssystem, som sigter mod reproducerbar og repræsentativ gasprøveudtagning over tid. Dette gasprøveudtagningssystem omfattede en flydende hætte, der dækker 1 m^2 af vandoverfladen, og som fungerer som et målekammer til at opfange N_2O -emissioner, en opvarmet prøveudtagningsslange inklusive kabler til datakommunikation og en flowsensor til beregning af N_2O -emissioner baseret på målte N_2O -koncentrationer.

Den udviklede sensorløsning gennemgik forskellige test og validering både i laboratoriet og på stedet på BlueKolding Renseanlæg. Sensorerne blev valideret ved måling sammen med referencekontroludstyr. Der sås over 99 % overensstemmelse mellem referenceinstrumentet og de udviklede sensorer både i laboratorieopsætninger og feltmålinger.

Med henblik på yderligere udvikling og kommercialisering af sensorerne er en række forslag anført som følger. Da de indsamlede data viste en lille afdrift i baseline i løbet af et par måneders feltkampagner i projektet, anbefales det, at der udføres vedligeholdelsesbesøg to gange årligt for korrektion af baselinedrift samt recalibrering af sensorerne. Det foreslås også, at sensorerne skal testes i længere perioder, fx fra seks måneder til et år, for at evaluere stabiliteten af sensorernes ydeevne. Derudover bør ydeevnen og placeringen af flowsensorerne optimeres, da de blev placeret tæt på det barske miljø i spildevandsoverfladen og krævede flere vedligeholdelsesindsatser under projektet.

Det forventes, at udgifter til indkøb og installation af sensorsystemet (CapEX) vil ligge i størrelsesordenen 85.000-90.000 DKK, med en årlig OPEX (driftsudgift) på 5.000-8.000 DKK.

Baseret på data fra feltmålingskampagner blev en model udviklet og parametriseret til at forudsige forekomsten af lattergasemissioner. Derefter blev der gennemført test på BlueKolding Renseanlæg med henblik på at udvikle en kontrolstrategi til minimering af N_2O -emissioner. Testresultaterne viste ingen signifikant forskel på de kontrollerede effekter, hvilket vurderes at skyldes de korte testperioder samt udfordringen med at indarbejde kontrolparametrene i det eksisterende kontrolprogram på BlueKolding Renseanlæg.

Summary and conclusion

Wastewater treatment plants account for about 0.4% of the total greenhouse gas emissions in Denmark, mainly due to emission of the potent greenhouse gas nitrous oxide (N₂O). There is currently considerable political focus on limiting emissions of this greenhouse gas through application and enforcement of limit values as well as investments in emissions-reduction measures towards a goal of an energy- and climate-neutral water sector by 2030.

Currently, there is only a very small selection of measurement technologies available for measuring emissions of N₂O from wastewater treatment plants. The most used solution measures N₂O in the water phase, based upon which actual emission of N₂O to the atmosphere is estimated based on a model. Measuring N₂O directly in the gas phase above the wastewater treatment tanks will therefore provide a direct measurement of N₂O emission. At the same time, there is also a need to develop a system that is cost-effective and requires minimal maintenance.

In this project, an online sensor system was developed for measuring nitrous oxide emissions directly in the gas phase above a liquid surface, which is compatible with all relevant process steps at the measurement area. The sensor system is based on the well-tested NDIR (Non-Dispersive InfraRed) sensor technology and consists of an N₂O measurement cell and an additional CO₂ measurement cell for cross-interference correction. Moreover, a practical and relatively mobile gas sampling system was also developed, aiming towards reproducible and representative gas sampling over time. This gas sampling system included a floating hood covering 1 m² of the water surface, which acts as a measurement chamber for capturing N₂O emissions, a heated sampling tube and a flow sensor for calculating N₂O emissions based on measured N₂O concentrations.

The developed sensor solution underwent various tests and validation both in the laboratory and on-site at BlueKolding. The sensors were validated by measurement alongside reference control equipment, showing over 99% agreement between the reference instrument and the developed sensors both in laboratory setups and field measurements.

As outlook for further development and commercialising of the sensors, several suggestions are listed as follows. Since collected data showed slight drifting of the baseline over a few months of the project field campaigns, it is recommended that maintenance visits twice per year are conducted for correction of baseline drifting as well as re-calibration of the sensors. It is also proposed that the sensors should be tested for longer periods such as from six months to a year to evaluate the stability of the sensor performance. In addition, the performance and placement of the flow sensors should also be optimised, as it was placed close to the harsh environment of wastewater surface and required multiple maintenance during the project.

It is expected that costs for the purchase and installation of the sensor system (CapEX) will be in the price range DKK 85,000-90,000, with an annual OPEX (operating expense) of approx. DKK 5,000-8,000.

Based on the field measurement campaign data, a model was developed and parameterised to predict occurrence of N₂O. Afterwards, tests were conducted at BlueKolding wastewater treatment plant in order to develop a control strategy for minimising N₂O emissions. The test results did not show any significant difference of the controlled effects, which is deemed as due to the short testing periods as well as the challenge in incorporating the control parameters into the existing control program at BlueKolding wastewater treatment plant.

1. Introduktion

1.1 Projektets baggrund og idé

Renseanlæg alene tegner sig i dag for 0,4 % af den samlede klimagasudledning i Danmark, hvoraf den potente drivhusgas lattergas (N_2O) udgør størstedelen (Delre *et. al.*, 2019). Der er i dag stort politisk fokus på at begrænse udledningerne, fx i form af indførelse af grænseværdier¹, og der forventes i de kommende år massive investeringer i udledningsreducerende tiltag – jf. vandsektorens Parismodel. Det endelige mål er en energi- og klimaneutral vandsektor i 2030 (Klimaplan 2020).

I dag findes kun et meget snævert udvalg af måleteknologier til måling af udledningerne fra renseanlæg. Den oftest anvendte løsning måler lattergas i vandfasen, og derfra estimeres den faktiske udledning til atmosfæren ud fra en model. Måling af lattergas direkte i gasfasen over tankene på renseanlægget vil give en direkte måling af den reelle lattergasudledning. Der er samtidig behov for udvikling af et system, der er kosteffektivt, og som kræver minimalt vedligehold.

1.2 Projektets formål

Formålet med nærværende projekt er at udvikle en robust sensorløsning til lattergas, der kan måle kontinuerligt med høj tidsopløsning direkte i gasfasen over alle væskeoverflader på et renseanlæg. Systemet kalibreres og valideres både i laboratoriet og i felten ved brug af referenceudstyr, og ud fra de opsamlede feltdata udvikles en model, der både kan advare om forestående lattergasudvikling og understøtte styringsstrategien for at mindske lattergasudledningen.

1.3 Projektets udførelse

Projektet blev gennemført i perioden fra januar 2022 til december 2023. I de følgende kapitler beskrives det udførte arbejde i projektet, som inkluderer design og udvikling af sensormålesystem til lattergas, test, kalibrering og validering af det udviklede lattergassensorsystem både i laboratoriet og i en beluftet spildevandstank hos BlueKolding Renseanlæg. Baseret på feltmålingskampagnedata blev en model udviklet og parametriseret til at forudsige lattergas emissioner. Derefter blev der gennemført test af styringsstrategi på BlueKolding Renseanlæg med henblik på minimering af N_2O -emissioner.

¹ "Klimaplan for en grøn affaldssektor og cirkulær økonomi", politisk aftale, 2020

2. Udvikling af sensorsystem

Lattergassensorsystemet består af tre dele: en flyder til gasopsamling, en opvarmet prøveudtagningsslange inklusive kabler til datakommunikation og en eltavle med selve målesystemet samt databehandlingsenheden (fremover betegnet som lattergassensorsystemet).

2.1 Design af flydehætten og prøveudtagningsslangen

Flyderen blev designet til at dække et relativt stort areal (1 m²), men er samtidig lille nok til let håndtering og forsendelse samt med mulighed for forskellige placeringer i bassinet. Flyderens dimension er 0,8 x 1,2 m med påmonterede 3 m lange pontoner. Flyderens pontoner blev forlænget i den anden version af prototypen (FIGUR 1, højre) for at sikre, at flyderen lå mere stabilt i vandet, og så slangens vægt ikke kunne presse et hjørne op med fare for indtrængen af atmosfærisk luft. Samtidig blev flyderens dødvolumen minimeret mest muligt, ved at den interne "gaskasse" kun havde et fribord på 5 cm under ubeluftet drift. Dette sikrede, at når vandets bæreevne faldt under beluftning, ville kassen højst synke 2 cm længere ned i vandet og stadig holde prøveudtagningsindgangen fri af vandspejlet. Luftflowmåleren har et måleområde på -10 til +160 l/min og kan dermed vise, om der opstår indsugning af atmosfærisk luft under beluftningspauser, hvilket potentielt ville fortynde prøven. Dog har analyse af dataene fra de indbyggede flowmålere vist, at flowet aldrig var negativt (indgående). Dette er sandsynligvis en konsekvens af, at der altid boblede mere gas op under hætten, end der fjernedes til prøveudtagning.

Prøveudtagningsslangen består af følgende elementer: et 4/6 mm plastrør, som sammen med et termostatiseret varmebændel er omviklet med 20 mm opskummet isolering. Prøveudtagningsslangen er lagt sammen med et datakabel og en termoføler i en korrugeret PVC-slange, så prøveudtagningsslangen holdes varmere end luften i slangen for at undgå kondensat, og så slangen er beskyttet mod mekaniske påvirkninger. Prøveudtagningsslangen flyder på vandoverfladen.



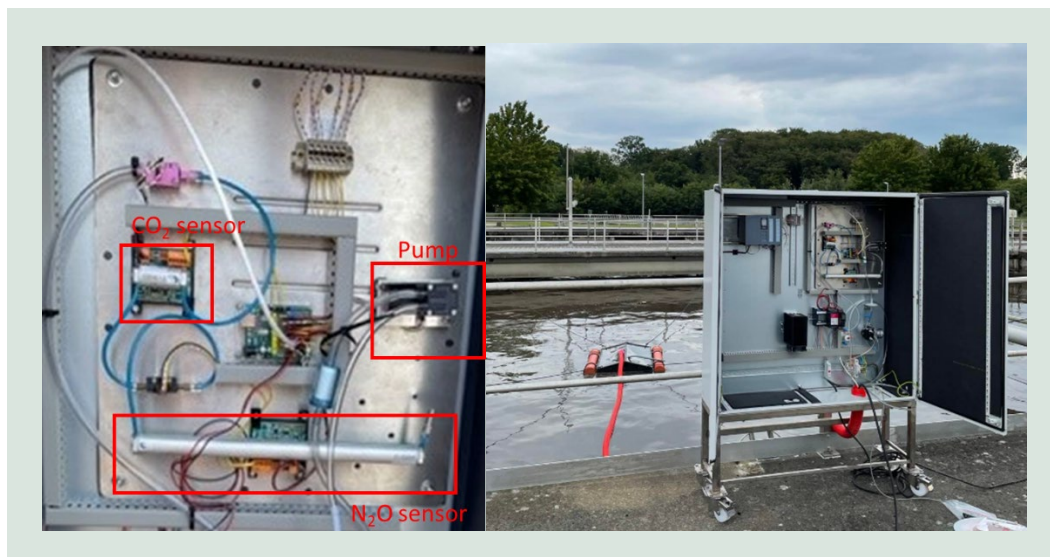
FIGUR 1. Design af prototype af flyderen med korte pontoner (venstre) og forlængede pontoner (højre).

2.2 Sensorsystemet

Sensorsystemet er monteret på en tavle i et isoleret opvarmet skab, der holder en temperatur på 30 °C for at undgå kondens fra gasprøven. På tavlen er en programmerbar logisk controller (PLC) monteret til dataopsamling, CO₂-kompensation af lattergassignalet og videredistribution

af data til renseanlæggets SRO-system sammen med en strømforsyning, en kondenspumpe til at bortlede eventuelt kondensvand og et varmelegeme (FIGUR 2).

Selve sensordelen består af en infrarød gassensor CO_2 0-5 % (Novasis), en infrarød gassensor N_2O 0-2000 ppm (Novasis), en prøveudtagningspumpe, der trækker et sample flow på 0,5 l/min samt to serielle (for backup) flowmålere, som var nødvendige for at udregne flowet igennem sensoren og dermed produktionen af N_2O .



FIGUR 2. Lattergassensorsystemet.

2.3 CO_2 -interferens

I den første version af lattergassensorsystemet var en CO_2 -sensor (0-5 % vol) og en N_2O -måler (0-100 ppm) monteret. Koncentrationen af CO_2 i prøven var dog så høj, at N_2O -sensorens signal blev mættet. Målesystemet blev derfor forsøgsvis udstyret med en CO_2 -scrubber (calciumhydroxid). Desværre frigiver calciumhydroxid så meget vand ved reaktion med CO_2 , at sensorsystemet blev fyldt med vand. Derfor blev en mindre CO_2 -følsom N_2O -målecelle (0-2000 ppm) monteret, og der blev matematisk korigeret for CO_2 -signalet.

2.4 Andre parametre

Lattergasmåleren blev placeret i beluftningstank 3, hvor BlueKolding også har onlinemålere for hhv. fosfat, nitrat, ammonium og suspenderede stoffer (SS), hvilket gav mulighed for at overvåge lattergaskoncentrationen og korrelere denne med de øvrige parametre målt i tanken. En anden vigtig parameter i sammenhæng med lattergasproduktion er som nævnt nitrit, som opkoncentreres i processen under en ufuldstændig nitrifikation, og som kan omdannes til N_2O (se Kapitel 5 - Styringsstrategi). Derfor blev en nitritmåler (TriOS OPUS aero, Trios) lejet for en 3 måneders periode for at afdække en eventuel korrelation imellem nitrit- og lattergasproduktion. Måleren var monteret i en bypass sammen med de øvrige onlinemålere og modtog filtreret vand fra beluftningstanken.

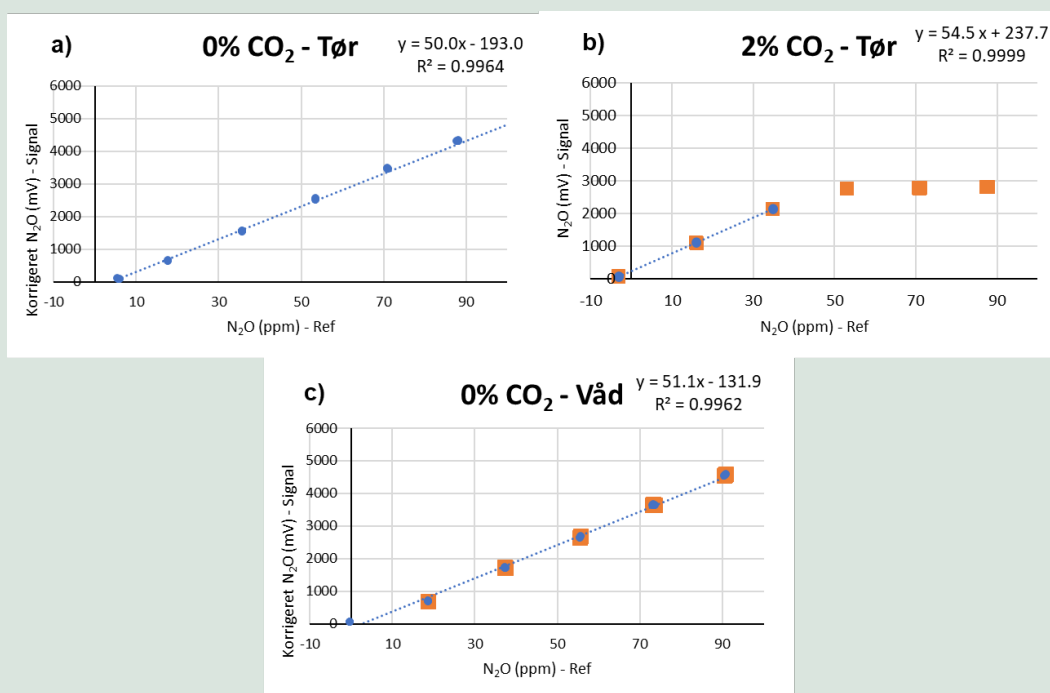


FIGUR 3. Nitritsensor, der blev anvendt under målekampagnerne.

3. Kalibrering og validering af sensor

3.1 Kalibrering (H₂O- og CO₂-interferens)

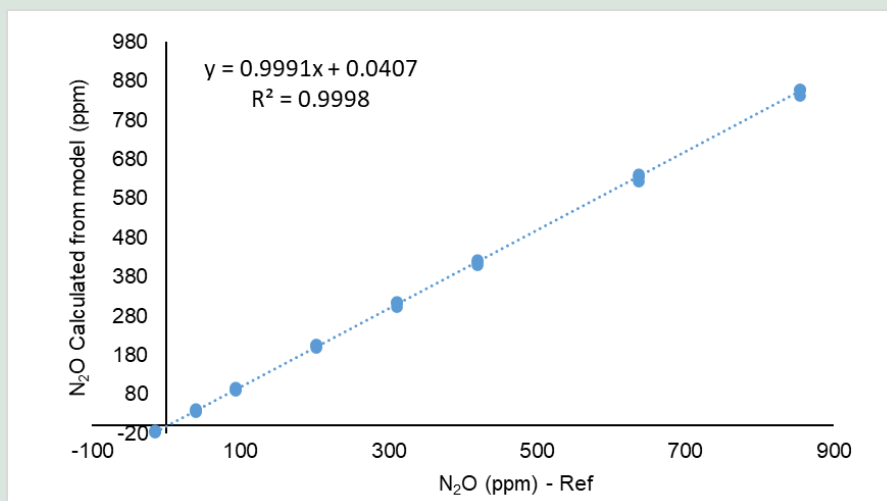
To lattergassensorsystemer blev udviklet i løbet af projektet. Begge sensorsystemer blev kalibreret i laboratoriet på Teknologisk Institut, med tør og vandmættet (våd) gas. Den første prototype blev kalibreret ad to omgange, først og halvvejs i projektet. Prototype 2 blev bygget senere i projektet og blev kun kalibreret en gang. Et eksempel på kalibreringsresultaterne er vist i FIGUR 4 nedenfor. I alle 3 kalibreringer var de korrigerede N₂O-værdiers korrelation til referencemålingerne altid over 99 %.



FIGUR 4. CO₂- og H₂O-interferens i sensoren, X-aksen svarer til reference-N₂O-koncentrationen (målt med fotoakustisk gas monitor Innova 1512, Lumasense Technologies), mens Y-aksen svarer til det CO₂-korrigerede N₂O-signal fra den testede sensor. De blå punkter viser de punkter, der er målt før mætning af signal fra N₂O-sensoren, regressionslinjen er baseret på disse. De orange punkter er alle målte værdier. a) og b) repræsenterer testen med forskellige CO₂-koncentrationer uden vanddamp (tør), mens der i test c) blev arbejdet med 100 % luftfugtighed (våd) og en CO₂-koncentration på nul.

Det blev konstateret, at luftfugtighed ikke havde stor indvirkning på N₂O-målingerne. Dog interfererede CO₂ med N₂O i det aktuelle område, og det blev bekræftet, at CO₂ havde stor indflydelse på de rå N₂O-målinger (b). Således var det, som forventet, nødvendigt at måle CO₂ i gasstrømmen for at kunne korrigere N₂O-målingerne. Data fra laboratoriet blev brugt til at opbygge en model for hver sensor ($N_{2O_ref} \sim CO_{2_raw} * N_{2O_raw} + CO_{2_raw} + N_{2O_raw}$) til korrektion af N₂O-målingerne.

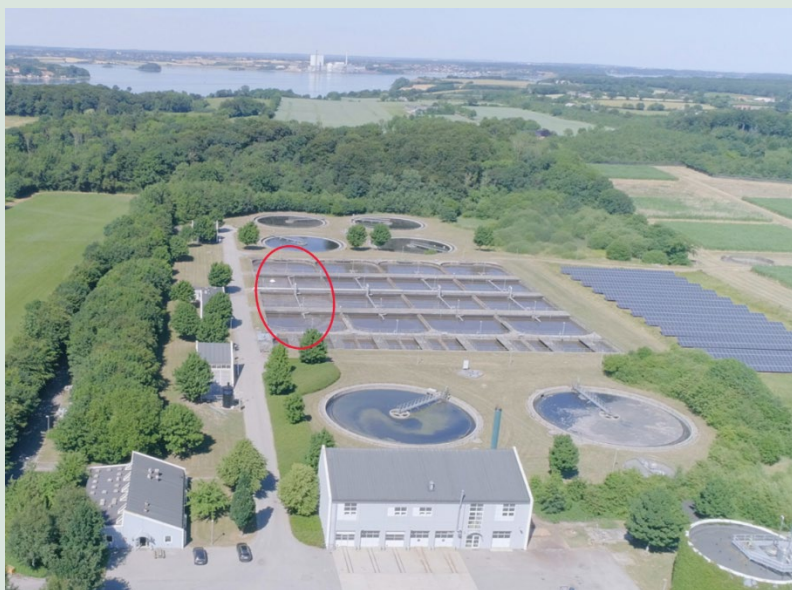
Et overblik over korrelationen mellem referenceudstyr og korrigerede data fra den opbyggede sensor kan ses i FIGUR 5.



FIGUR 5. N₂O-koncentrationer korrigeret for CO₂-interferens. Y-aksen svarer til N₂O-koncentrationer korrigeret med den model, der blev bygget på basis af laboratorieforsøgene. X-aksen er referencemålinger af N₂O-koncentrationerne, målt med fotoakustisk gas monitor (Innova) eller cavity ring down spektroskopi (Picarro). De anvendte CO₂-koncentrationer varierede fra 1 til 2,5 %, valgt på baggrund af observerede koncentrationer hos BlueKolding.

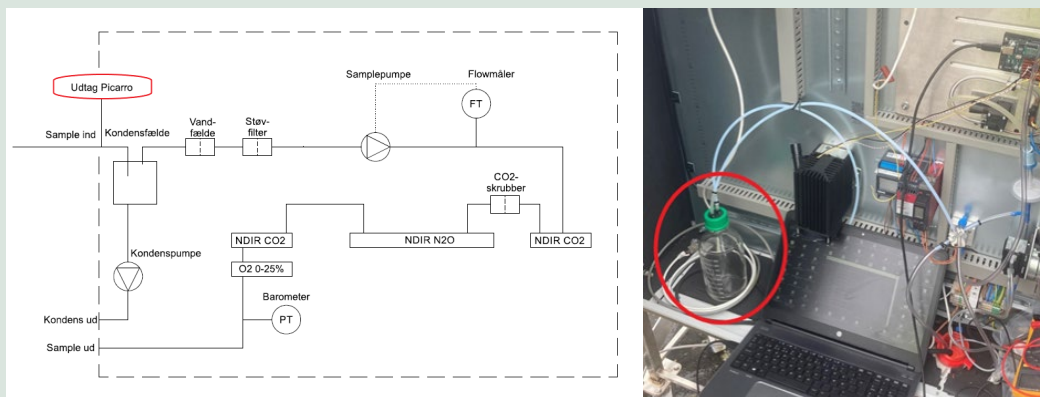
3.2 Validering af lattergassensorsystemet med cavity ring-down spektrometer (CRDS)

Sensorsystemet blev testet og valideret i den markerede beluftningstank på BlueKolding Renseanlæg, Stenderupvej 95, 6091 Bjert (FIGUR 6). Systemet blev valideret over en samlet periode på 26 dage opdelt i 3 perioder med henholdsvis 3, 13 og 10 måledage. Et cavity ring-down spektrometer (CRDS, Picarro G2508) blev anvendt som referencemåleudstyr til validering af målingerne med det udviklede lattergassensorsystem. CRDS måleområde er angivet til 400 ppm, men kontrolmålinger på laboratoriet sikrede nøjagtige målinger op til 500 ppm N₂O.



FIGUR 6. Billedet fra renseanlægget, hvor sensorsystemet blevet testet. Den røde cirkel angiver området, hvor systemet blev placeret. Kilde: BlueKolding.

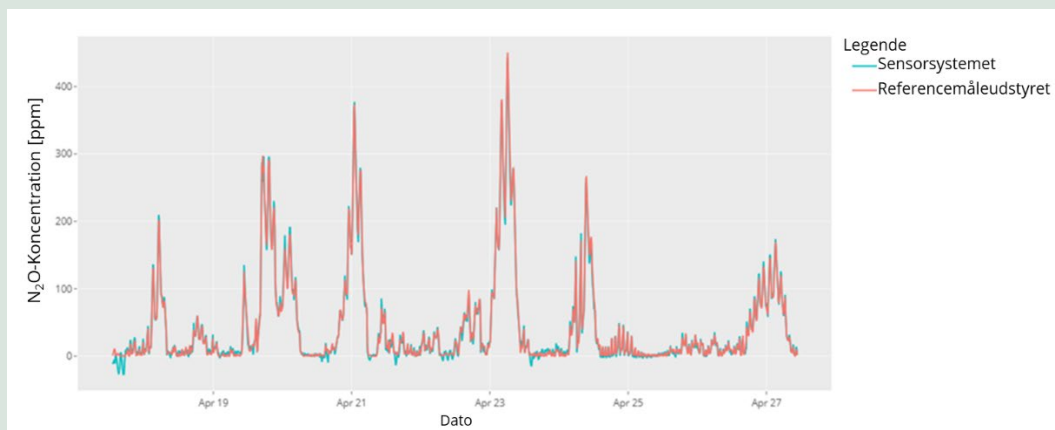
CRDS-referencemåleudstyret blev anbragt i en separat målevogn og placeret så tæt som muligt på lattergasmålerens måletavle, umiddelbart vest for beluftningstanken. Referenceudstyret blev forbundet til luftstrømmen fra lattergasmåleren med en 7 meter lang teflon slange (Ø 4 mm) og målte dermed på den samme luftstrøm som lattergasmåleren (FIGUR 7, venstre). En flaske med 1 L volumen blev installeret som vandfælde før referenceudstyret (FIGUR 7, højre). Vandfælden gav ikke anledning til en detekterbar tidsforskydning i data.



FIGUR 7. (Venstre) Diagram over måletavle for lattergassensorsystem. Placeringen af reference-måleudstyret (CRDS/Picarro) er markering i rød streg, hvor det har ligget i valideringsperioden. (Højre) Billede fra måletavle med monteret udtag til CRDS og vandfælde markeret i rød cirkel.

I samtlige sammenligninger mellem referenceudstyr og det i projektet udviklede lattergassensorsystem har der været fortræffelig overensstemmelse ved sammenligning af målingerne. Både i laboratoriet og i beluftningstanken hos BlueKolding opnåede den kalibrerede lattergassensor en R^2 -værdi på 0,98 til 1, når den sammenholdtes med referenceudstyret (CRDS). Resultater fra den sidste valideringsperiode er vist i FIGUR 8, og resultaterne fra de øvrige vali-

deringstests var ens. Usikkerheden på målingerne, baseret på 95% confidens intervallet, ligger på mellem 0,71 og 0,79%. Således er der under antagelse af at reference instrumentet måler korrekt, tale om nogle få ppm usikkerhed. Vi har i projektet ikke indhentet data på den totale fordampning af lattergas fra hele anlægget, og kan således ikke udtale os om hvor repræsentativt sensoren måler for fluxen fra anlægget.



FIGUR 8. Grafen viser data fra BlueKolding-test, CRDS-referencemåleudstyret (rød) sammen med data fra N₂O-sensorsystem (blå) i perioden midt til slut april 2023.

Der blev over tid observeret afdrift af baseline på lattergassensorsystemet. Dette er forventeligt med IR-sensorer, fordi IR-LED'en brænder langsomt ud, og refleksionen i gasmålekammeret med tiden mindskes på grund af snavs. Forskydningen er kun observeret en gang på grund af de mange uforudsete problemer (Afsnit 4. Resultater og diskussion af sensor) og den tid, som systemet har været aktivt. Data tyder dog på, at der kun opstår baselineforskydning. Hvis dette er tilfældet, vil en simpel kalibrering med en kendt gasblanding 2-4 gange årligt være tilstrækkeligt til at sikre, at systemet måler korrekt. Hvis det viser sig, at lattergassensorens koncentrationsfølsomhed også ændres, vil kalibreringen kræve 2-4 kendte gasblandinger og være en anelse mere omfattende.

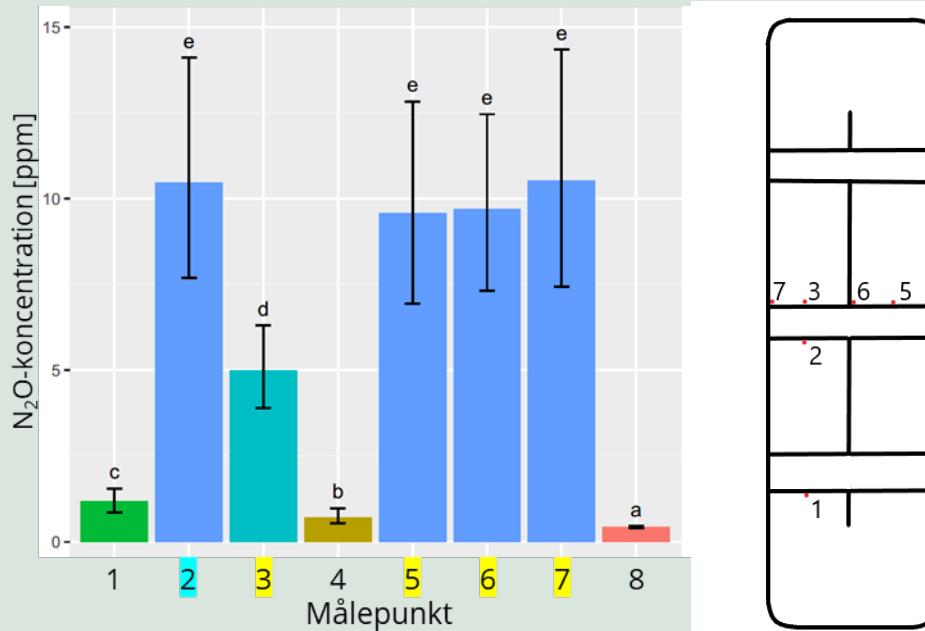
3.3 Multipunktmålinger

For at afdække, om lattergassensoren var placeret udledningsmæssigt repræsentativt, eller om der var store variationer af lattergasudledning på tværs af procestanken, blev multipunktmålinger med cavity ring-down spektrometeret (CRDS) gennemført. Måleperioden strakte sig over 14 dage på 6 lokationer i procestanken (FIGUR 9), plus 2 målekanaler til baggrundsluft. CRDS'en måler på en kanal ad gangen. Således er data for de 8 lokationer ikke direkte overlappende. Måleperioden per kanal var 9 minutter plus 1 minut til skift af kanal og udskiftning af luften i spektrometeret/slangerne, hvorefter næste kanal blev målt. Instrumentet blev sikret mod fugt, idet en vandfælde (250 mL flaske) blev påsat hver af de 8 indtag. Dette gav nok volumen til håndtering af fugt, samtidig med at dødvolumenet var tilstrækkeligt lille.



FIGUR 9. Prøveudtagningsslange monteret på den flydende anordning (venstre). Placering af målepunkterne i procestanken (højre).

I hvert målepunkt på procestanken var en "skorsten" nedsænket 10 cm under vandoverfladen. Disse skorstene bestod af 110 x 250 mm rør og en samling, der førte ind i et 32 x 250 mm rør, hvor prøveudtagningsslangen til spektrometeret var monteret. Systemet var ikke udstyret med en flowmåler til at bestemme mængden af afgasning fra deres måleområde og kan derfor ikke bruges til kvantificering af den totale emission. Resultaterne er et mål for den relative koncentration af lattergas over procestankens overflade og kan bruges til direkte sammenligning, der viser, om der er homogenitet i N_2O -koncentrationen i tanken.



FIGUR 10. Gennemsnitsværdier af N_2O -koncentrationen i måleperioden ved de forskellige målepunkter (venstre). Målepunkter, som ligger side om side på tværs af procestanken, er markeret gult, og kanal 2, som ligger 2 meter opstrøms (på linje med kanal 3), er markeret blå. Signifikant forskellige værdier er markeret med forskellige bogstaver. Placering af målepunkterne i tanken (højre).

Data i FIGUR 10 viser gennemsnittet af perioder med høje og lave N_2O -koncentrationer. Målepunkter 1, 4 og 8 viste de laveste koncentrationer. Målepunkt 4 og 8 var baggrundsmålinger, mens målepunkt 1 var placeret før beluftningszonen i procestanken. De øvrige fem målepunkter (2, 3, 5, 6 og 7) var placeret i nærheden af hinanden og forventedes derfor at have lignende koncentrationer.

Statistikken for N_2O -koncentrationer viser, at 4 af de 5 målepunkter havde samme koncentration på tværs af tanken. Målepunkt 3 skiller sig ud fra de resterende ved at have en statistisk lavere gennemsnitskoncentration. Det er uklart, hvorfor netop målepunkt 3 skilte sig ud, ikke mindst fordi målepunkt 2 (placeret på linje med målepunkt 3 i flowretningen og parallelt med målepunkterne 5, 6 og 7) viste den samme koncentration som de resterende kanaler. En potentiel årsag til de lavere koncentrationer kunne stamme fra flowdynamikken i tanken. Hvis der har været en dødzone for gennemluftning tæt på kanalens udtag, ville det resultere i et lavere gennemsnit (fordi lattergassen skylles ud ved beluftning). Flowet i tanken er langt fra laminært, og således er en dødzone det bedste bud på, hvorfor denne forskel kan opstå.

Ikke desto mindre vurderes det ud fra det samlede datagrundlag, at fordelingen af afdampning af lattergas var homogen hen over det beluftede område. I den udviklede lattergasmåler vil en potentiel lokal afvigelse i luftgennemstrømning være af mindre betydning, da sensoren dækker en hel kvadratmeter overflade.

Et mere detaljeret overblik over data fra forsøget er tilgængeligt på forespørgsel, men ligger udenfor rammerne af denne rapport.

4. Resultater og diskussion af sensor

De overordnede mål for sensoren gik på simpelt vedligehold, høj nøjagtighed og mulighed for at måle den reelle produktion af lattergas fra en væskeoverflade.

Helt generelt har sensorens performance i forhold til nøjagtighed være overraskende god både i felten og i laboratoriet. De største udfordringer med udvikling af sensoren stammer fra uforudsete udfordringer med især designet og en komponent i systemet. Der skal lægges vægt på de enkelte komponenter i systemet, som krævede vedligeholdelse under projektet, såsom flowsensoren, den opvarmede slange samt afdrift af baseline over tid.

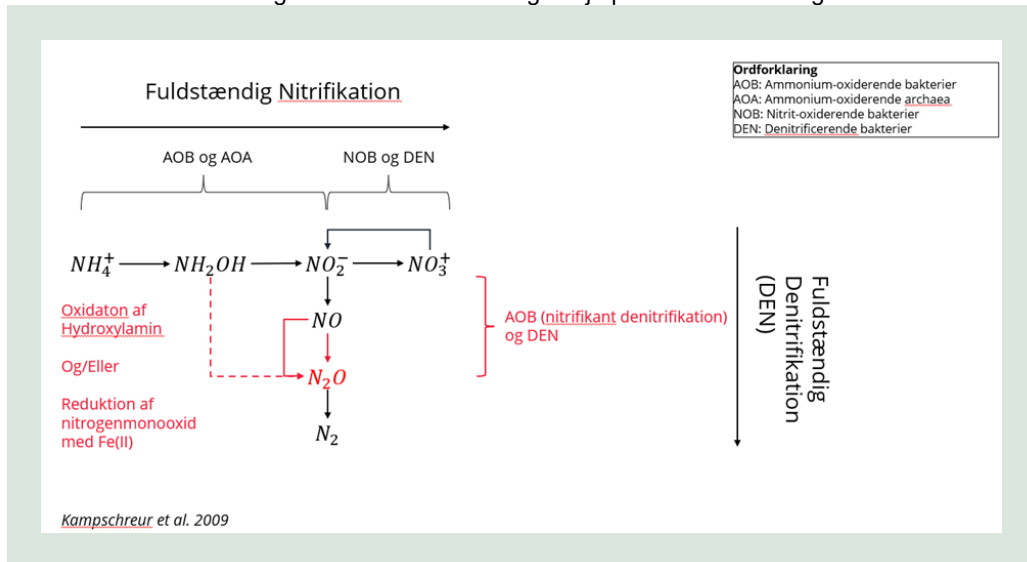
Ydermere skal det overvejes, om sensoren behøver at være mobil som oprindeligt tænkt. En forankret version på en bærende metalarm ville forsimple designet og minimere risikoen for uforudsete udfordringer så som undslippende gasluft via bobler eller det høje slid og stress på den flydende opvarmede slange.

5. Styringsstrategi

I følgende afsnit gives en teoretisk gennemgang af lattergasdannelsen.

5.1 Lattergasproduktion i renseanlæg (teoretisk gennemgang)

Produktionen af lattergas kan ske via forskellige veje på aktivt slamanlæg.



FIGUR 11. Produktionen af lattergas (Kampschreur *et al.* 2009).

De to bedst kendte veje til produktion af lattergas er ufuldstændig nitrifikation og -denitrifikation, hvor nødvendige forudsætninger for en fuldstændig proces mangler eller forstyrres. Herudover kan følgende veje også lede til lattergasproduktion (Kampschreur *et al.* 2009):

- Oxidation af hydroxylamin (NH₂OH), produceret af ammoniumoxiderende bakterier (AOB)
- Kemisk reduktion af nitrogenmonooxid (NO)
- Nitrifikant denitrifikation af AOB
- Glykogen akkumulerende organismer (GAO) og denitrificerende fosfor-akkumulerende organismer (DPAO) (Lamaire *et al.*, 2006). Omtales ikke yderligere.

Velkendte forhold i danske renseanlæg, som kan føre til en ufuldstændig denitrifikation, er:

- Et lavt COD/total kvælstof-forhold (C/N forhold), da processen vil mangle elektrondonorer. Et optimalt C/N-forhold defineres ikke blot af forholdet, men i højere grad af, hvor stor en andel af COD som er biologisk let omsættelig. Flygtige kortkædede fedtsyrer (VFA, Volatile Fatty Acids) er for eksempel let nedbrydelige for denitrifikanterne (Elefsiniotis and Wareham, 2007).
- U hensigtsmæssigt høje koncentrationer af opløst ilt (DO) på mellem 0,4 - 2 mg O₂/L (afhængig af anlægget) under denitrifikationsprocessen. Denitrifikanternes N₂O-reduktase er sensitiv over for ilt (Otte *et al.* 1996). U hensigtsmæssigt høj DO kan derfor medføre ophobning af N₂O under denitrifikationsprocessen, da reduktionen til N₂ er ineffektiv.

Velkendte forhold i danske renseanlæg, som kan føre til en ufuldstændig nitrifikation, er:

- Utilstrækkelig opløste iltkoncentrationer (DO). Lavere end 0,5 mg DO/L under nitrifikationsprocessen kan ophobe nitrit (NO_2^-) og medføre N_2O -produktion, da der ikke er tilstrækkelig ilt til stede til en fuldstændig proces (Thakur and Medhi, 2019).
- Chokbelastninger med ammonium. Ammonium bidrager umiddelbart til kvælstofpuljen i anlægget. Kvælstofpuljen og ilt er grundlaget for dannelse af lattergasmolekyler. Jo mere kvælstof, jo større grundlag for lattergasdannelse. Pludselige belastninger med kvælstof kan desuden medføre, at den tilstedeværende DO er utilstrækkelig, og ovennævnte situation kan opstå.

Velkendte kemiske/biokemiske reaktioner i danske renseanlæg, som kan føre til lattergasproduktion, er:

- Hydroxylamin (NH_2OH) kan oxideres til nitrogenoxid (NO) med HAO (hydroxylamin oxidoreduktase) og videre til N_2O med Nor (nitrogen oxid reduktase) (Soler-Jofra *et al.*, 2021). I renseanlæg er koncentrationen af NH_2OH generelt lav, så denne vej til N_2O -produktion forventes ikke at udgøre nogen stor andel af produktionen (Wunderlin *et al.*, 2012).
- Reduktion af NO_2^- til NO og derefter N_2O med ferrojern (Fe(II)), som herved oxideres til ferrijern (Fe(III)) (Kampschreur *et al.*, 2011). Koncentrationen af NO_2^- er generelt højere end NH_2OH i renseanlæg og derfor forventes det, at denne vej er mest udbredt i fuldskala.

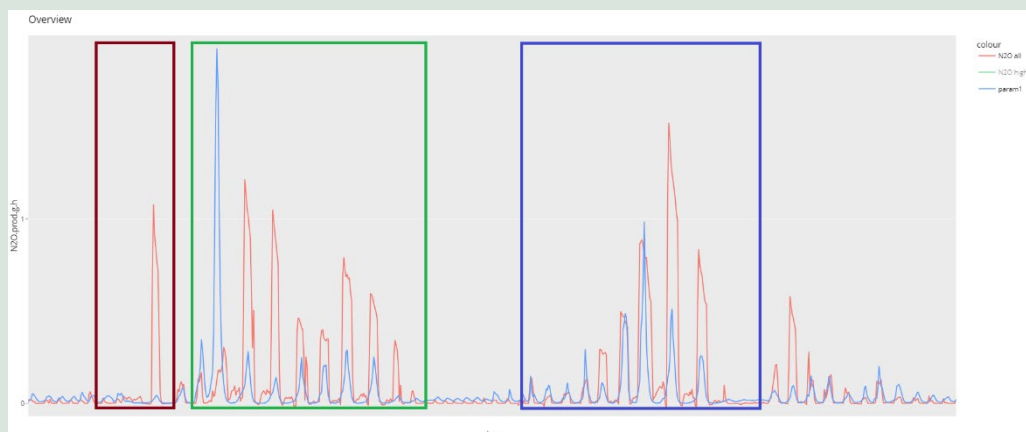
Uhensigtsmæssig slamkoncentration (MLSS, Mixed Liquor Suspended Solids) har også vist sig at have indflydelse på lattergasproduktionen. Antallet af forsøg med lattergasproduktion i forhold til MLSS er dog ganske få og med forskellige resultater. Yan *et al.* (2019) viser i en laboratorietest en positiv korrelation med MLSS, hvormed en højere MLSS medfører en højere N_2O -produktion. På IWA-konferencen 2022 præsenterede Unisense Environment A/S et resultat fra en fuldskalatest (Andersen *et al.*, Unisense 2022), som derimod viser en negativ korrelation mellem en forøgelse i MLSS og lattergasproduktion.

5.2 Styringsparametre

Målet var at give mulighed for en styringsændring af anlægget for at modvirke hændelser med høj lattergasudledning.

De vigtigste målte parametre var: ammonium (NH_4), nitrat (NO_3), nitrit (NO_2), lattergas (N_2O), ortho-fosfat (Ortho-P) og ilt (O_2). Disse parametre blev modelleret på kryds og tværs for at udrede, hvilke sammensætninger der havde den bedste sammenhæng med udledningen.

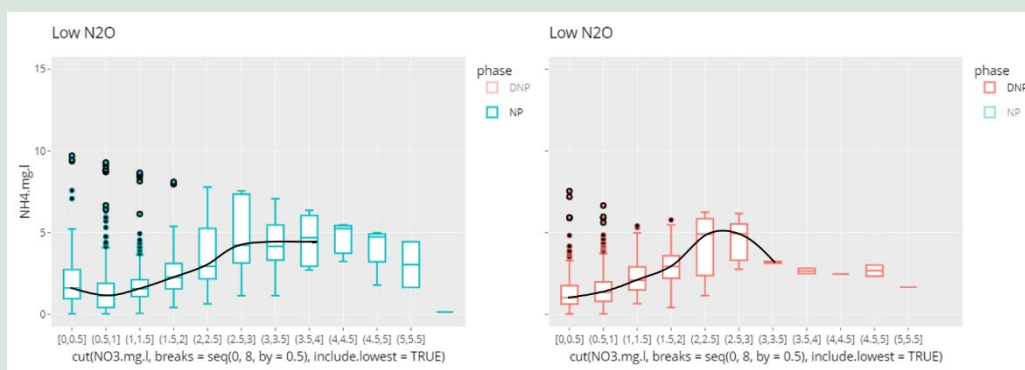
Ud fra kombinationen af koncentrationerne af NH_4 og NO_3 , NO_2 og O_2 blev der udregnet adskillige modeller med forskellige parametre. Modellerne blev efterprøvet på data, og modeller med den laveste AIC (bedste fit til N_2O -data, basalt set) blev yderligere modificeret, testet og sorteret på lignende vis i et optimeringsloop. Dette forløb resulterede i den mest interessante parameter (*parameter1*), som var i stand til med ca. 47 % sandsynlighed at forudsige høj lattergasudledningen fra tanken en beluftsingscyklus før begivenheden (baseret på 17 tilfælde med udledning over 1 g/h). *Parameter1* slog ud i 18 % af tilfældene i den samme beluftsingscyklus, mens den ikke slog ud, på trods af at der var udledninger over 1 g/h i 35 % af tilfældene. Det samme regnestykke med en udledningsgrænse på 0,5 g/h (31 tilfælde) kunne *parameter1* forudsige 39 %, slå ud i samme beluftsingscyklus i 29 % og missede 32 % af tilfældene. Se FIGUR 12 for et eksempel på de 3 udfald af *parameter1*.



FIGUR 12. Grafen viser et eksempel på *parameter1* (blå linje), og hvordan den en beluftsncyklus før udslippet slår ud (grøn markering). Der er ligeledes et eksempel på en misset hændelse (rødmærkning) og en hændelse, hvor *parameter1* slår ud, men i samme cyklus som den høje N₂O-emission (blå markering). X-aksen er en tidslinje (2 dage), Y-aksen er lattergasproduktionen (g/h) for den røde linje, mens *parameter1* er en arbitrær værdi tilpasset den eksisterende Y-akse.

Grundet tekniske udfordringer og tidsrestriktioner (se herunder) blev en alternativ (mere simpel) styringsstrategi udformet og implementeret. Denne strategi gik på at styre forholdet mellem NH₄ og NO₃ i retning mod det mønster, vi så i perioder med lave N₂O-emissioner og væk fra de mønstre, der blev observeret i perioder med høje emissioner.

Data blev delt op i perioder med nitrifikation og denitrifikation. Derefter blev data delt op i intervaller med høje og lave emissioner, og forholdet mellem ammonium og nitrat blev visualiseret, for de 4 grupper, på samme måde som styringen i Hubgrade (kontrolsystemet hos BlueKolding) illustrerer det (FIGUR 13). Ved at udtrække medianværdierne for ammoniumkoncentrationen (Y-akse) i bins af 0,5 g/l nitratkoncentration (X-akse) blev der defineret nye start- og stoppunkter for beluften i Hubgrade.

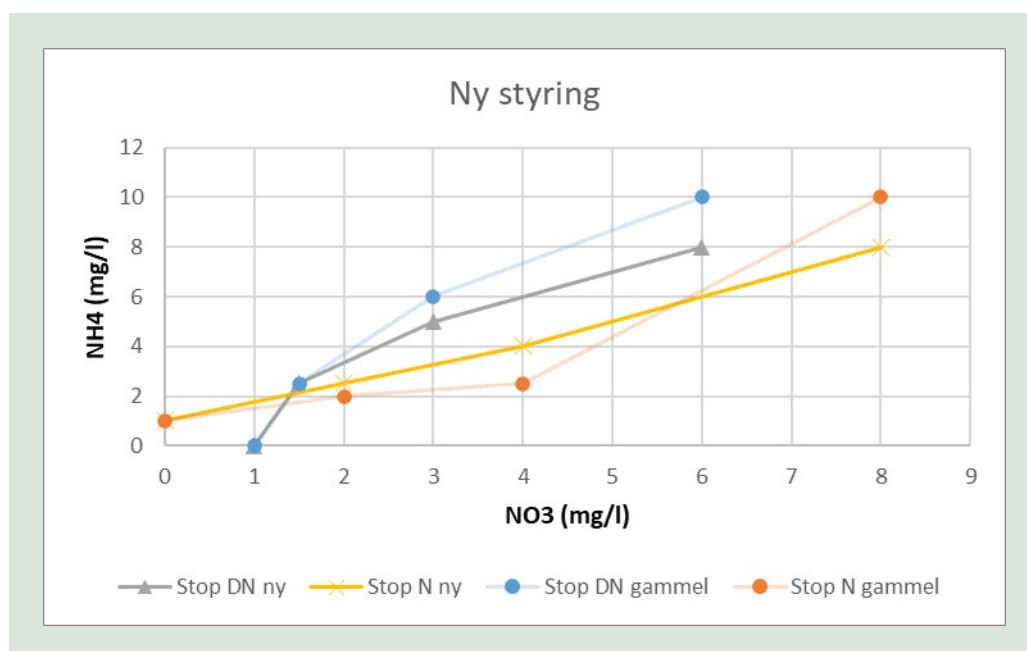


FIGUR 13. Grafen viser et eksempel på forholdet mellem ammonium og nitrat for perioder med lave lattergasemissioner, og for perioder med hhv. nitrifikation (venstre) og denitrifikation (højre). X-aksen viser nitrat opdelt i bins af 0,5 mg/l og Y-aksen viser ammonium (mg/l). De sorte linjer illustrerer den linje, der går gennem medianværdien for de enkelte ammoniumkoncentrationer for de tilsvarende nitratkoncentrationsbins. Det er disse linjer, der blev benyttet til at give et bud på en mere optimal styring af beluften, hen imod mindre lattergasemissioner.

6. Inkorporering af styringsstrategi

På trods af den lovende performance for *parameter1* i forhold til forudsigelse og dermed styring, måtte projektet af tre specifikke årsager vælge en alternativ styringsstrategi til tests: (1) tidshorisonten i projektet var skubbet grundet de tidligere beskrevne udfordringer; (2) kompleksiteten og den manglende forståelse af, hvor og (præcis) hvornår N_2O dannes i anlægget, gjorde det svært at målrette en styringsaktion som forhindrer dannelsen; og (3) efter samtaler med Krüger A/S omkring den praktiske implementering, blev det vurderet, at det ville kræve omfattende programmering og ændringer i den styring, der allerede findes i kontrolsystemet hos BlueKolding, Hubgrade. Disse udfordringer bevirkede at *parameter1* som styring blev lagt til side til en/et efterfølgende opgave/projekt.

I samarbejde med Krüger, som står for Hubgrade, blev der aftalt en ny styringsmetode. Denne styring var baseret på ovenstående logik omkring forholdet mellem nitrat og ammonium. Data på forholdet mellem ammonium og nitrat for nitrifikations- og denitrifikations-perioder, i perioder med lave lattergasemissioner, blev kondenseret til en ny styring med direkte kontrol af beluftningen (FIGUR 14).



FIGUR 14. Grafen viser grænserne for forholdet mellem ammonium og nitrat, til styring af beluftningen i Hubgrade. Linjerne definerer de forhold, hvor beluftningen for renseanlægget skal startes og stoppes. De 4 linjer illustrerer hhv. den gamle styring (blå og orange) og den nye styring (grå og gul).

Implementering af styringen blev kortere end forventet, da kompleksiteten i den oprindelige styringsplan (involverende *parameter1*) var lagt højere end forventet.

Således blev den nye styring sammenlignet med den gamle styring i perioder af 2 gange 2 dage med forskellig styring. De rå data på lattergas produktion i de 2 styringer vises i FIGUR 15, hvor de første dage (rød, 5. og 6. dec.) er kørt med ny styring og sammenlignet med 2

dage (blå, 11. og 12. dec.) efter weekenden. Helt overordnet har begge perioder været relativt normale uden store N₂O-emissioner, med det højeste peak lige under 0,3 g/m²*h, med den nye styring. For at kunne se forskellen i den gennemsnitlige produktion i de to tidsperioder er der ført statistik for at finde middel- og medianværdier for N₂O-udledningen. Værdierne for den traditionelle styring var 22,91/23,57 (median/middel, g/m²*h), mens den nye styring lå på 19,9/22,14 (median/middel, g/m²*h). Således indikeres det, at den nye styring performer lige så godt eller bedre end den traditionelle, i forhold til N₂O-udledning. Disse data er dog indsamlet i så kort en periode, at mange andre parametre kan spille ind og give de fundne resultater. Selvom det er udenfor projektperioden, er det håbet, at BlueKolding kan og vil beholde sensoren og indsamle flere data på forskellene imellem de to styringer.



FIGUR 15. Grafen viser rå N₂O produktionsdata fra den nye styring (rød, 5. og 6. dec.) og den traditionelle styring (blå, 11. og 12. dec.) efter weekenden.

Litteraturliste

Andersen et al., Unisense, 2022: <https://unisense-environment.com/wp-content/uploads/2022/09/2022.09.22-Direct-Effect-of-Activated-Sludge-Concentration.pdf>

Delre et al., 2019. Site-specific carbon footprints of Scandinavian wastewater treatment plants, using the life cycle assessment approach, *Journal of Cleaner Production*, 211, 1001-1014, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.200>

Elefsiniotis and Wareham, 2007. Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 41, Issues 1–2, 2 July 2007, Pages 92-97, <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.12.006>

Kampschreur et al. 2009, Nitrous oxide emission during wastewater treatment, *Water Research*, Volume 43, Issue 17, September 2009, Pages 4093-4103, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.001>

Kampschreur et al. 2011, Reduced iron induced nitric oxide and nitrous oxide emission, *Water Res.* 2011 Nov 15;45(18):5945-52. doi: 10.1016/j.watres.2011.08.056. Epub 2011 Sep 12

Klimaplan 2020: <https://www.regeringen.dk/media/9591/aftaletekst.pdf>

Lamaire et al., 2006, Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal, *Journal of Biotechnology*, Volume 122, Issue 1, 9 March 2006, Pages 62-72

MST 2020: mst.dk/service/nyheder/nyhedsarkiv/2020/dec/nyt-viden-om-renseanlaeggenes-klimabelastning/

Otte et al. 1996; Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions. *Appl Environ Microbiol.* 1996 Jul;62(7):2421-6. doi: 10.1128/aem.62.7.2421-2426.1996.

Soler-Jofra et al., 2021, Hydroxylamine and the nitrogen cycle: A review, *Water Research* Volume 190, 15 February 2021, 116723, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116723>

Thakur and Medhi, 2019, Nitrification and denitrification processes for mitigation of nitrous oxide from waste water treatment plants for biovalorization: Challenges and opportunities, *Bioresour Technol* Volume 282, June 2019, Pages 502-513, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.069>

Wunderlin et al., 2012, Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions *Water Research* Volume 46, Issue 4, 15 March 2012, Pages 1027-1037, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.080>

Yan et al., 2019, Effect of mixed liquor suspended solid concentration on nitrous oxide emission from an anoxic/oxic sequencing bioreactor, January 2019, *Desalination and Water Treatment* 163:48-56, DOI: [10.5004/dwt.2019.24457](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24457)

Ny kosteffektiv teknologi til måling af klimagasudledninger fra renseanlæg

Renseanlæg tegner sig for omkring 0,4 % af den samlede udledning af drivhusgasser i Danmark, hovedsageligt på grund af udledningen af den potente drivhusgas, lattergas (N₂O). Der er i øjeblikket betydeligt politisk fokus på at begrænse emissionerne af denne drivhusgas gennem indførelse og håndhævelse af grænseværdier samt investeringer i emissionsreducerende foranstaltninger i bestræbelserne på at nå målet om en energi- og klimaneutral vandsektor i 2030.

I dette projekt er der udviklet et online sensorsystem til måling af lattergasemissioner direkte i gasfasen over en væskeoverflade, som er kompatibelt med alle relevante procestrin på måleområdet. Sensorsystemet består af en N₂O-målecelle og en ekstra CO₂-målecelle til krydsinterferenskorrektur. Desuden blev der udviklet et praktisk og relativt mobilt gasprøveudtagningssystem, som sigter mod reproducerbar og repræsentativ gasprøveudtagning over tid.

Den udviklede sensorløsning gennemgik forskellige test og validering både i laboratoriet og på stedet på BlueKolding Renseanlæg. Sensorerne blev valideret ved måling sammen med referencekontroludstyr. Der sås over 99 % overensstemmelse mellem referenceinstrumentet og de udviklede sensorer både i laboratorieopsætninger og feltmålinger.

Med henblik på yderligere udvikling og kommercialisering af sensorerne er en række forslag anført i rapporten. Det forventes, at udgifter til indkøb og installation af sensorsystemet (CapEX) vil ligge i størrelsesordenen 85.000-90.000 DKK, med en årlig OPEX (driftsudgift) på 5.000-8.000 DKK.

Baseret på data fra feltmålingskampagner blev en model udviklet og parametriseret til at forudsige forekomsten af lattergasemissioner. Derefter blev der gennemført test på BlueKolding Renseanlæg med henblik på at udvikle en kontrolstrategi til minimering af N₂O-emissioner.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk