Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Spildevand-Online: Real-time målinger af opløste gasser i spildevands-rensning med massespektrometer MUDP-projekt

MUDP

Oktober 2026

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:
Anil Thilsted (Spectro Inlets ApS)
Aja Brodal (Fredericia Spildevand og Energi A/S)

ISBN: 978-87-7564-164-2

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 Demonstrations-program

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
Lerchesgade 35, 5000 Odense| Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk
MUDP's hjemmeside

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

Indhold

1.	**Resumé og Executive Summary**	**6**
1.1	Resumé	6
1.2	Executive Summary	6
2.	**Indledning**	**7**
2.1	Udfordring og løsning	7
2.2	Mål og succeskriterier	8
2.3	Forventede resultater	8
3.	**Arbejdspakker**	**11**
3.1	Arbejdspakke 1: Projektledelse og formidling	11
3.2	Arbejdspakke 2: Udvikling og laboratoriemålinger af målesystem	11
3.3	Arbejdspakke 3: Forsøg i industrielt miljø	12
3.4	Arbejdspakke 4: Databehandling og brugerflade	13
4.	**Laboratorieforsøg**	**14**
4.1	Measurement plan	14
4.2	Start of the measurement, first mass spectrum	15
4.3	Long-term data analysis	17
4.4	State after the long-term measurement	17
4.5	Cleaning the chip by pressurizing it from the back side	18
4.6	Conclusions	22
5.	**Design og klargørelse til fuldskalaforsøg**	**23**
6.	**Installation og robusthedsanalyse**	**25**
6.1	Installation	25
6.2	General oppetid	26
7.	**Kalibrering af data**	**28**
7.1	Calibration of O_2 signal	28
7.2	Which quantity	29
7.3	Normalizing to the sum	30
7.4	Normalizing to the sum (except He)	30
7.5	Next steps	33
7.6	Discussion	33
8.	**Softwareløsning til datahåndtering og fremvisning**	**34**
8.1	SRO module structure	34
8.2	Integration af software i eksisterende SRO-system	34
8.3	Layout af data kommunikeret til PLC	35
8.4	Datakanaler	36
8.5	Detaljer om signalerne	36
8.6	Signalkonverteringsmodel	37
9.	**Testmålinger med massespektrometer på beluftningstanken**	**39**

9.1	Full mass scans	39
9.2	Oxygen	41
9.3	Hydrogen	41
9.4	Methane	42
9.5	Nitrogen	43
9.6	Carbon dioxide	43
9.7	Nitrous oxide	44
10.	**Sammenligning med eksisterende sensorer**	**45**
10.1	Ilt	45
10.2	Lattergas	45
11.	**Konklusion**	**47**

1. Resumé og Executive Summary

1.1 Resumé

Dette projekt er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet og har været udført som et samarbejde mellem Spectro Inlets ApS, Fredericia Spildevand og Energi A/S. Projektets formål var udvikling og demonstration af en massespektrometerbaseret sensor der kan udføre realtid målinger på spildevandet i beluftningstankene på anlægget.
Målinger med massespektrometret, samt den innovative mikrochip inlet-løsning fra Spectro Inlets, tillod robuste og langvarige målinger af alle opløste gasser (inklusiv O_2, CO_2, CH_4, N_2, NH_4, NO_2). Målingerne var kalibreret således at værdier var rapporteret i koncentrationer.
Ydermere, blev robustheden af måleinstrumentet vurderet. Det viste sig at massespektrometret måler robust, med undtagelse af software crashes der kræver genstart af computeren.
Ydermere, var installationen udført på et rør der krævede en ekstra pumpe som blev tilstoppet.
Disse udfordringer kan løses ved at kode en mere robust kontrol software, samt lave en installation hvor analyseinstrumentet har 'snuden' direkte i væsken i beluftningstanken.
Ydermere, forårsagede høje temperaturer om sommeren misvisende målinger. Dette kan løses ved at installere en mini-aircondition inde i instrumentet.
Vi demonstrerede kalibrerede målinger udført henover en 9 måneders periode af opløste gasser i beluftningstanken, samt leverede data direkte til anlæggets SRO. På sigt kan målingerne bruges til kontrol af en mere effektiv beluftningsproces der kræver mindre energi og udleder mindre affaldsstoffer samt minimerer udledning af drivhusgasser.
Projektet har ført til endnu et R&D projekt hos Spectro Inlets, hvor en kommerciel prototype af instrumentet udvikles med plan om at udføre de første test-salg inden udgangen af 2020.

1.2 Executive Summary

This development project was carried out as a collaborative effort between Spectro Inlets ApS, Fredericia Spildevand and Energy A/S. The aim of the project was to develop and demonstrate a mass spectrometer-based sensor that can carry out real-time measurements in wastewater on the aeration tanks at a wastewater treatment facility.
Using a mass spectrometer analyzer in conjunction with our innovative microchip in-let solution developed at Spectro Inlets, allowed for robust, long-term measurements of all the dissolved gases, including O_2, CO_2, CH_4, N_2, NH_4, NO_2). The measurements were calibrated so the values were ultimately reported in concentrations [mg/L]. Our demonstration showed that the mass spectrometer measures robustly, with exception of occasional software crashes that required restart of the computer. Furthermore, the installation of the sensor was carried out on a pipe that required an extra pump which would clog and negatively affecting measurements. These challenges can be solved by developing a more robust control software, and by installing the instrument directly to the process tank with the 'nose' of the sensor directly in the liquid of the aeration tanks. Furthermore, high temperatures during the summer resulted in incorrect measurements. This can be solved by installing climate control within the enclosure of the instrument.
We demonstrated calibrated measurements over a 9-month period, tracking all dissolved gasses in the aeration tanks, as well as delivery of this data directly to the SCADA control system of the facility. These measurements will in the future provide opportunities for a more effective wastewater treatment process, requiring less energy, minimizing release of waste products and greenhouse gasses.

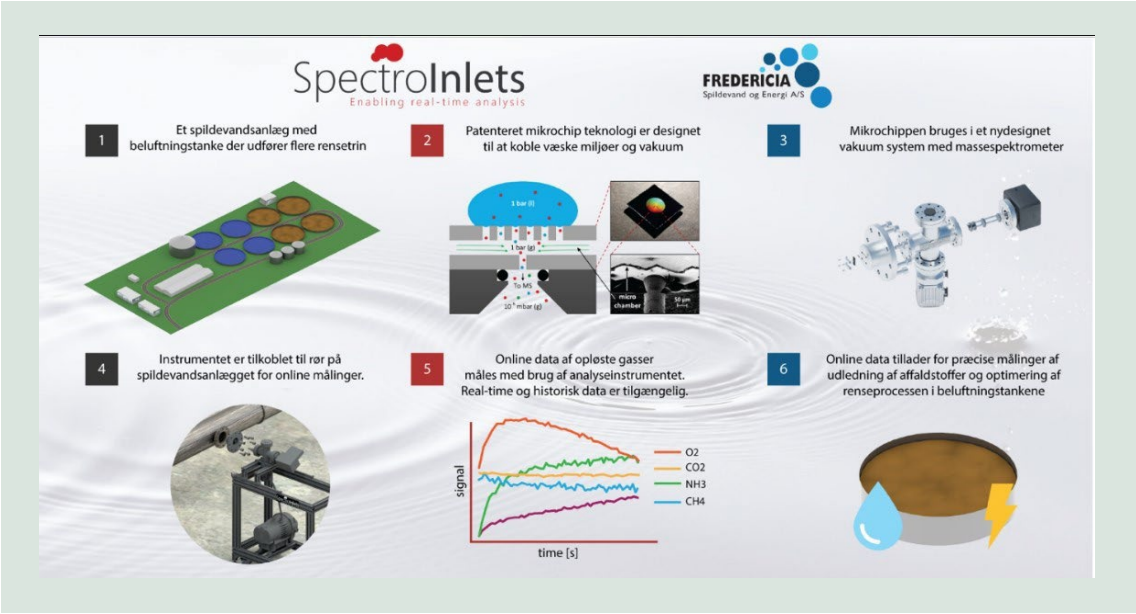
2. Indledning

Projektet havde til formål at udvikle og teste et system til online målinger af spildevand med et massespektrometer. Projektet udnytter en mikrochip der tillader direkte kobling af et massespektrometer til væsken i en proces tank. Dette tillod robuste, langvarige målinger af alle opløste gasser.

2.1 Udfordring og løsning

Udfordring
Et centralt element i rensning af spildevand er de biologiske procestanke, hvor alternerende perioder med beluftning nedbryder og omdanner spildevandets indhold af kvælstof og en række organiske stoffer. Beluftningen i procestankene er den mest energiforbrugende proces på et renseanlæg, og det er derfor vigtigt at væsentlige procesparametre måles løbende, således at processerne kan optimeres. Indkøb, løbende kalibrering og vedligehold af separate on-line målere er en dyr og tidskrævende proces for det enkelte renseanlæg.

Løsning
Spectro Inlets har udviklet en måleteknologi med en mikrochip løsning, der muliggør tilkobling af et massespektrometer for on-line målinger af væsken i beluftningstankene. Teknologien er baseret på 10 års forskning ved DTU Nanotech og DTU Fysik og benytter sig af mikrofabrikationsteknikker for at realisere interfacet. Mikrochippen bruger en mikroperforeret membran og en mikrokapillar. Membranen ekstraherer volatile stoffer fra væsken samtidig med den holder vandet ude. Mikrokapillaren laver derefter en direkte kobling mellem atmosfærisk tryk, og det vakuum der kræves for at massespektrometeren fungerer (Trimarco, Electrochimica Acta 2018). Med mikrochippen og med et massespektrometer har vi udviklet et komplet analysesystem, der kan kobles direkte til et væskerør på spildevandsanlægget og udføre real-time målinger af beluftningstankene. Massespektrometeret kan måle fra meget lave til høje koncentrationer af alle opløste gasser (f.eks. ammonium, kvælstof, ilt, brint, svolvbrinte, og lattergas) samt volatile stoffer (f.eks. VOCs) samtidig og kræver ikke konstant kalibrering. Derudover er systemet selvrensende, hvilket er nødvendigt i væsker der indeholder organiske stoffer og tørstof.



FIGUR 1. Overblik over projektets grund ide. Mikrochip og MS bliver anvendt på et spildevandsanlæg for at forbedre online data og forbedre renseproceserne i beluftningstankene.

2.2 Mål og succeskriterier

Med dette projekt vil vi udvikle og validere vores nye måleteknologi til beluftningstanke.
Formålet er at demonstrere at teknologien kan:

- Måle mere præcist indenfor et større dynamisk område (lave til høje koncentrationer)
- Samle flere målinger i én måler og dermed forenkle monitoreringsprocessen
- Øge fleksibiliteten ved at kunne tilføje nye måleparametre efter behov
- Reducere omkostningerne til indkøb, kalibrering og vedligehold
- Give et større helhedsbillede af beluftningsprocessen, herunder give mulighed for at kortlægge samvariation mellem de generelle spildevandsparametre.

2.3 Forventede resultater

Miljømæssige resultater

Ved optimeret drift med brug af måledata sikres et miljømæssigt resultat, der både påvirker den overordnede rensningsgrad af spildevandet, samt energiforbruget og dermed CO_2-belastningen.

Der anvendes i dag allerede forskellige typer af on-line udstyr til måling af bl.a. nitrat, ammonium, fosfor mv., og efterfølgende optimering af drift. Afhængig af kvaliteten af de eksisterende målinger vil det primært være en ressourcemæssig gevinst ved at implementere det foreslåede system på renseanlæg. Der vil dog være mulighed for øget optimering af renseprocessen da det foreslåede system arbejder med direkte måling af opløste (organiske) forbindelser i real-tid. Udover dette, måler instrumentet på flere opløste gasser end dem der måles i dag med eksisterende sensorer. Endvidere giver systemet mulighed for at måle på flere organiske forbindelser, eksempelvis lattergas. Lattergas er en potent drivhusgas med en klimaeffekt på lidt under 300 x klimaeffekten fra CO_2. Der er i disse år stor fokus fra branchen på at undersøge mængden af lattergas, der produceres fra renseanlæg.

Når systemet implementeres i en beluftningstank, forventes det at rensegraden vil kunne øges som konsekvens af forbedret indsigt i den kemiske sammensætning i tanken og dermed mu-

lighed for at drifte tankene tilsvarende. Udover den forbedrede rensning vil systemet indirekte kunne bidrage til en energibesparelse, da beluftningen vil kunne optimeres afhængigt af data fra systemet. Energibesparelsen vil kunne omregnes direkte til både økonomisk besparelse og til CO_2-besparelse. Dette projekt vil kunne bidrage til at belyse de potentielle miljømæssige og ressourcemæssige gevinster.

Det nuværende ressourcetræk til måling af (organiske) forbindelse består af indkøb af on-line målere, vedligeholdelse og kalibrering. Hos Fredericia Spildevand og Energi anvendes der adskillige individuelle målere i hver af de 4 beluftningstanke, og dermed er der løbende udgifter til indkøb, vedligehold og kalibrering, inkl. brug af reagenser.

Det foreslåede målesystem består af et massespektrometer og et mikrochip membran system som er koblet på alle 4 beluftningstanke og programmeret til at udføre alternerende måleserier. Dermed kan systemet potentielt reducere den samlede investering og de løbende driftsudgifter for målere. De estimerede udgifter til vedligeholdelse og kalibrering af det nye målesystem forventes at blive på ca. 15.000 kr. årligt.

Det forventes at systemet vil kunne installeres på eksisterende beluftningstanke uden ændringer i eksisterende miljøgodkendelser mv.

Kundefordel og eksisterende løsninger
Et system, der vil være i stand til at udføre onlinemålinger af de opløste gasser og volatile stoffer i beluftningstankene vil dække behovet for onlinedata for at opnå en konstant optimeret renseproces samt måle niveauet af relevante stoffer såsom lattergas, svolvbrinte, ozon, ammonium, der ikke kan måles med andre metoder. Disse målinger kan også bruges til at dokumentere udløbsstoffer og være med til at sikre højere standarder i miljøregulering i fremtiden. Der findes allerede en række sensorer der kan måle på f.eks. ilt, kuldioxid, og nitrogen. Disse sensorer bruger fotospektrometri (f.eks. IR) eller elektroder for at udføre målinger. Det betyder at de ikke fungerer optimalt i væsker, der indeholder tørstof (som i beluftningstanke), skal kalibreres ofte, og hver type sensor kan kun måle på ét stof. Ydermere er de sårbare over for formation af biofilm og kræver dermed speciel rensning for at fungere.

Markedspotentiale, vækst og beskæftigelse i Danmark
Med validering og kommercialisering af massespektrometer-analyseinstrumentet og mikrochip-systemet, forventes forretningen at kunne bidrage til den danske eksport af vand-måleinstrumenter på 2 mia. kr. (Miljøministeriet, 2015). Spectro Inlets forventer at kunne sælge instrumentet til 750.000 kr. (med en kostpris på ~350.000 kr. ved masseproduktion). I Danmark er der 104 renseanlæg med kapacitet >50.000 PE (person ækvivalente) (Naturstyrelsen, 2007). De fleste større anlæg har det fulde MBNKD renseniveau. I Europa er der cirka 2600 anlæg med kapacitet >50.000 PE (ecoProg GmbH). Europa udgør cirka 30% af det globale marked indenfor spildevand (Statista), og der forventes dermed at der globalt er ~8000 spildevandsanlæg med >50.000 PE. I udlandet er renseniveauet ofte lavere end i Danmark, men tendensen er at kravene bliver højere, f.eks. ved nye spildevandsanlæg i Kina. Det direkte adressérbare marked er dermed: DK: ~80mio kr., EU: ~2 mia. kr., Globalt: ~6 mia. kr. Mikrochipløsningen vil med tiden muliggøre brugen af billigere massespektrometre, og med en lavere kostpris vil produktet kunne sælges til de resterende mindre spildevandsanlæg (1.300 anlæg i Danmark, 20.000 anlæg i Europa og 60.000 anlæg globalt).

Produktionen af analysesystemerne vil resultere i jobs i Danmark indenfor import af service, komponenter, design af systemer, produktanvendelse design, samling af systemer, software, kundekontakt og administration. Spectro Inlets estimerer at det kræver cirka 30-40 fuldtidsansatte hvis der bliver produceret og solgt cirka ét system om ugen. Med voksende salg, vil der være mulighed for yderlige jobs indenfor service, specialiseret produktion, systemdesign og administration. Dermed forventes der ikke at arbejdet bliver udført andre steder end i Dan-

mark. Tværtimod, så vil eksport af disse analyseinstrumenter fremme Danmarks position som verdensleder indenfor vandteknologi (Miljøministeriet 2015), og vil promovere fremtidige efterspørgsel fra andre lande når det kommer til tekniske udfordringer indenfor vandteknologi.

Konkurrencesituation

Teknologien bruger en unik innovation i brugen af mikroteknologi og massespektroskopi og er 'patent pending' i USA og Europa (patent application no. WO2016075208). De konkurrerende teknologier for at tilkoble massespektrometer er dyrere, mindre robuste og er derfor ikke blevet kommercialiseret. Virksomheder som MKS Instruments, Hiden Analytical og større analyseinstrumentselskaber som Agilent samarbejder i stedet med Spectro Inlets som leverandører og rådgivere.

Risici og usikkerhed knyttet til at realisere erhvervspotentialet

De væsentlige usikkerheder knyttet til erhvervspotentialet er at analyseinstrumentet ikke bliver valideret som en robust måde at producere præcise og brugbare måledata. Det vil medføre at driftsledere på anlæg ikke vil føle at teknologien skaber værdi for forståelsen og styringen af deres processer. Ydermere er der risiko for at installation af systemet er for kompleks og dermed vil møde modstand under købsprocessen. Disse risici vil kunne imødekommes ved udførlig dokumentation af udviklingen, driften og påvirkning af brugen af analyseinstrumentet på Fredericia Spildevands og Energis anlæg som et eksempel til andre anlæg. Sidst er der risiko for at udviklingsomkostningerne vil være for høje for at komme til et punkt hvor teknologien kan sælges på stor skala som et produkt. Denne risiko kan minimeres ved at outsource dele af produktionen fra de større firmaer (f.eks. MKS Instruments), udføre testsalg der genererer tidlige omsætning, og efterfølgende at søge tilskudsordninger, der henvender sig til videreudvikling og kommercialisering.

3. Arbejdspakker

Projektet gennemføres i fire arbejdspakker, hvor arbejdspakke 1 dækker projektledelse og formidling. De øvrige tre arbejdspakker indeholder det tekniske udviklingsarbejde. Arbejdspakke 2 består af udvikling af et system til et spildevandsanlæg, arbejdspakke 3 indeholder tests af systemet på anlægget og arbejdspakke 4 består af databehandling og udvikling af brugerflade til driftspersonalet. Alle arbejdspakker er kategoriseret som teknologiudvikling.

3.1 Arbejdspakke 1: Projektledelse og formidling

Umiddelbart efter projekttilsagn udformes samarbejdsaftale og aftale om IPR der sikrer Spectro Inlets mulighed for at bringe teknologien tættere på markedet ved succesfuld gennemførsel af projektet.

Der etableres en møderække (Skype og fysiske møder) med faste datoer som sikrer kommunikation mellem partnere omkring løbende projektfremdrift (primært Skype-møder) og korrekt afrapportering til MUDP (primært fysiske møder).

Der laves en formidlingsplan som sikrer størst mulig vidensdeling med relevante fagmiljøer, brancheorganisationer og offentligheden generelt.

Leverancer i denne arbejdspakke:
D1.1 Udkast til samarbejdsaftale og aftale om IPR
D1.2 Underskrevet samarbejdsaftale og aftale om IPR
D1.3 Formidlingsplan

Aktiviteter og milepæle i denne leverance:
Aktivitet 1.1 Projektledelse
Gennemførelsen af projektet sikres indenfor fastsat tid og økonomi, herunder administrativ og økonomisk sund forvaltning, økonomisk og teknisk koordinering, projektplanlægning, evaluering af projektfremdrift, samt koordinering af kvalitetskontrol og risikostyring.

Aktivitet 1.2 Formidling
Projektets fremdrift og resultater formidles gennem kommunikation i fagblade, konferencer/temadage og sociale medier, jf. afsnit 3.8.

M1.1 Opstartsmøde for projektet
M1.2 Samarbejdsaftale og IPR-aftale
M1.3 Midtvejsrapport
M1.4 Afslutningsrapport
M1.5. Formidling af projektresultater

3.2 Arbejdspakke 2: Udvikling og laboratoriemålinger af målesystem

På baggrund af design af stålholderen til mikrochippen vil placeringen af målestationen i de eksisterende rørsystemer på Fredericia spildevandsanlæg afgøres, så der kan foretages onlinemålinger af beluftningstankene.

Der udføres en række målinger af det nyudviklede system i kontrolleret laboratoriemiljø for at dokumentere at prøvetagningssystemet fungerer korrekt, inden der foretages testmålinger i industrielt miljø på FRSE.

Eksisterende rørsystem til indsamling af vandprøver fra biologiske tanke på Fredericia renseanlæg konfigureres til montering af stålmodul til sammenkobling af rørsystem og massespektrometer-system.

Leverancer i denne arbejdspakke:
D2.1 CAD-tegninger af tilpasset stålmodul og analyseinstrument
D2.2 Plan for måling af analytter i laboratoriemiljø
D2.3 Plan for placering og implementering af system på renseanlægget

Aktiviteter og milepæle i denne leverance:
Aktivitet 2.1 Design og fremstilling
Med afsæt i erfaring med måling på biogasreaktorer designes og fremstilles et tilkoblingssystem for massespektrometeret som er tilpasset til spildevandsanlæg.

Aktivitet 2.2 Laboratorietest
Der foretages prøvetagning af spildevand og efterfølgende test i laboratoriemiljø. På baggrund af resultaterne i laboratorieskala udføres eventuelle optimeringer af systemet inden test i anlæg.

Aktivitet 2.3 Placering af målesystem
Det eksisterende rørsystem ved Fredericia Spildevandsanlæg kortlægges og den bedst egnede placering af måleren besluttes. Rørsystemet klargøres til installation.

M2.1 Stålholderen af mikrochippen tilpasset til tilkobling af spildevandsrør
M2.2 Rapport over indledende målinger af relevante analytter
M2.3 Målesystem klar til implementering

3.3 Arbejdspakke 3: Forsøg i industrielt miljø

Når systemet er implementeret i det eksisterende rørsystem, vil det indledningsvis blive kalibreret og testet for robusthed. Derefter vil der blive foretaget test og analyser af målesystemets egnethed til at analysere for specifikke organiske komponenter (myresyre mm.) i industrielt miljø. Prøvetagning og analyse vil foregå simultant med eksisterende processer og det vil dermed være muligt at kvantificere målesystemets resultater under realistiske procesforhold.

Leverancer i denne arbejdspakke:
D3.1 Rapport/notat omkring resultater af kalibrering
D3.2 Rapport/notat omkring resultater af robusthedsanalyse
D3.3 Rapport/notat omkring resultater af tests

Aktiviteter og milepæle i denne leverance:
Aktivitet 3.1 Installation af målesystem

Systemet installeres i eksisterende rørsystem fra de biologiske tanke på Fredericia renseanlæg. Nødvendige ændringer ved rørsystem er færdige.

Aktivitet 3.2 Kalibrering og robusthedstest
Målesystemet kalibreres og der foretages robusthedsmålinger (signalstabilitet, levetid af chip i industrielt miljø osv. over en periode af flere uger).

Aktivitet 3.2 Målekampagner
Der gennemføres et antal målekampagner hvor målesystemet testes og sammenholdes med renseanlæggets eksisterende online-måleudstyr i længere perioder.

M3.1 Afsluttet installation af målesystem på renseanlæg
M3.2 Afsluttet kalibrering af signal fra massespektrometer
M3.3 Afsluttet robusthedstest
M3.4 Opstart af målekampagner
M3.5 Afsluttede målekampagner

3.4 Arbejdspakke 4: Databehandling og brugerflade

Når systemets design er klar, vil udvikling af et datahåndteringssystem med cloudlagring og datafremvisning startes, således at data kan indgå i den daglige drift af anlægget. Det undersøges om software til dataprocessering og fremvisning kan integreres med de eksisterende systemer (SRO). Data og resultater sammenlignes med de eksisterende målinger for vurdering af fordele og ulemper ved det nyudviklede system.

Leverancer i denne arbejdspakke:
D4.1 Softwareløsning til datahåndtering og fremvisning
D4.2 Plan for integration af software i eksisterende SRO-system, alternativt Plan for brug af måledata i driftsorganisationen.
D4.3 Rapport/notat omkring sammenligning af eksisterende målere og det nye system.

Aktiviteter og milepæle i denne leverance:
Aktivitet 4.1 Udvikling af datahåndteringssystemer
Der udvikles datahåndteringssystemer med cloudlagring og datafremvisning, inkl. undersøgelse af muligheder for anvendelse af data til daglig styring via renseanlæggets nuværende SRO system.

Aktivitet 4.2 Datasammenligning med SRO systemet
Data sammenholdes med data fra eksisterende online målere og afvigelser (positive eller negative) dokumenteres for anvendelse til videre udvikling af analysesystemet.

M4.1 Udviklet datahåndteringsystem med cloudlagring og datafremvisning
M4.2 Evt. softwareintegration med eksisterende systemer på spildevandsanlæg
M4.3 Data til sammenligning med eksisterende systemer indsamlet
M4.4 Dataanalyser mhp. impact rapport afsluttet.

4. Laboratorieforsøg

Der udføres en række målinger af det nyudviklede system i kontrolleret laboratoriemiljø for at dokumentere at prøvetagningssystemet fungerer korrekt, inden der foretages testmålinger i industrielt miljø på FRSE.
[Dette afsnit er skrevet på engelsk]

4.1 Measurement plan

The idea of the measurement was to place a droplet from the sample we received on the chip and record both MID data and mass spectra through a long period of time. Before placing the droplet on the chip, we shook the bottle containing the sample, to homogenise it and make sure that the droplet contains dry material as well. The droplet is shown on the chip in FIGUR 2.



FIGUR 2. Droplet of wastewater sample from the process tank of FRSE on the chip inlet.

During the MID measurements the following signals were recorded continuously:

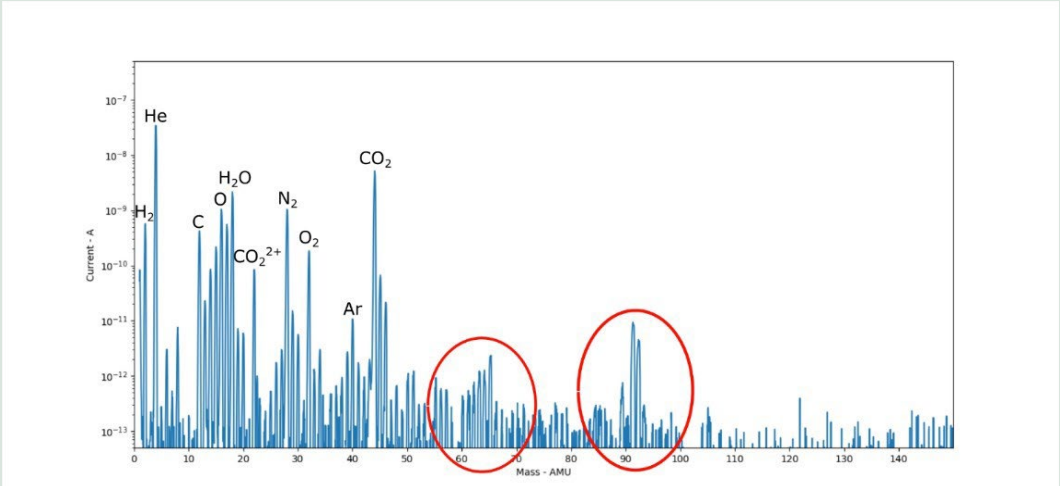
TABEL 1. Overview of elements and compounds to be measured, indicating mass charge ratio and dwell time.

m/z	Compound[1]	Dwell Time (ms)
2	Hydrogen	32
4	Helium	32
15	Methane	32
18	Water	32
28	Nitrogen	32
31	Ethanol	32
32	Oxygen	32
34	Hydrogen sulphide	32
40	Argon	32
44	Carbon dioxide	32

Apart from these signals a complete mass spectrum was taken every 3 minutes between 1-150 amu, with 5 points/amu and 32 ms dwell time.

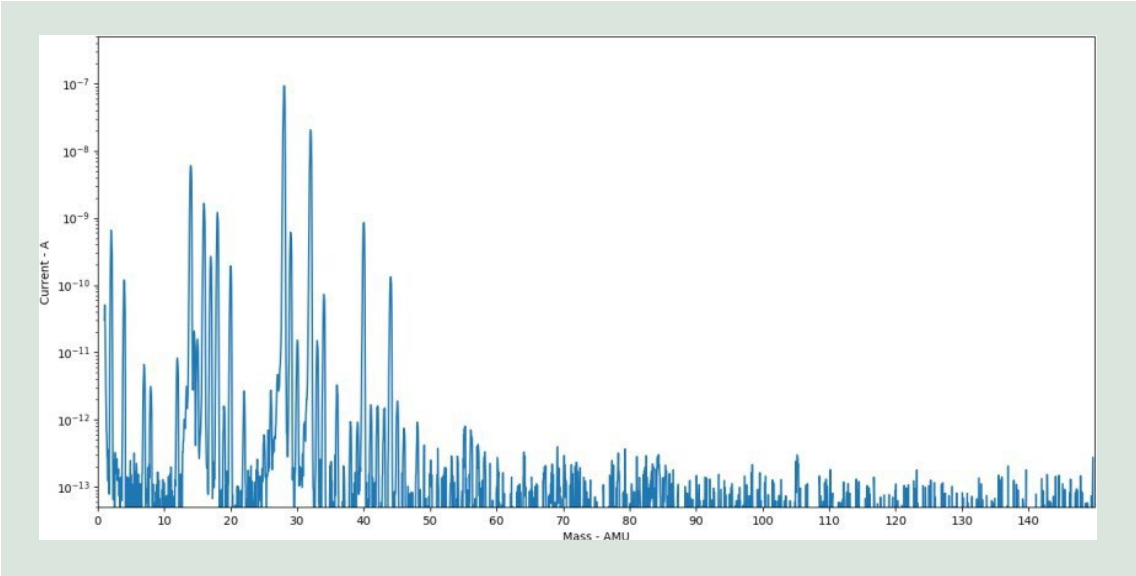
4.2 Start of the measurement, first mass spectrum

The first mass spectrum after placing the droplet can be seen in FIGUR 3. The main peaks can be identified, however “unusual” high mass peaks also appear. To show that these peaks are from the sample, an air spectrum recorded directly before placing the droplet is also included in FIGUR 4.These peaks are most probably from toluene (or methylbenzene). The cracking pattern of toluene can be found in NIST chemistry webbook and it is shown in FIGUR 5.

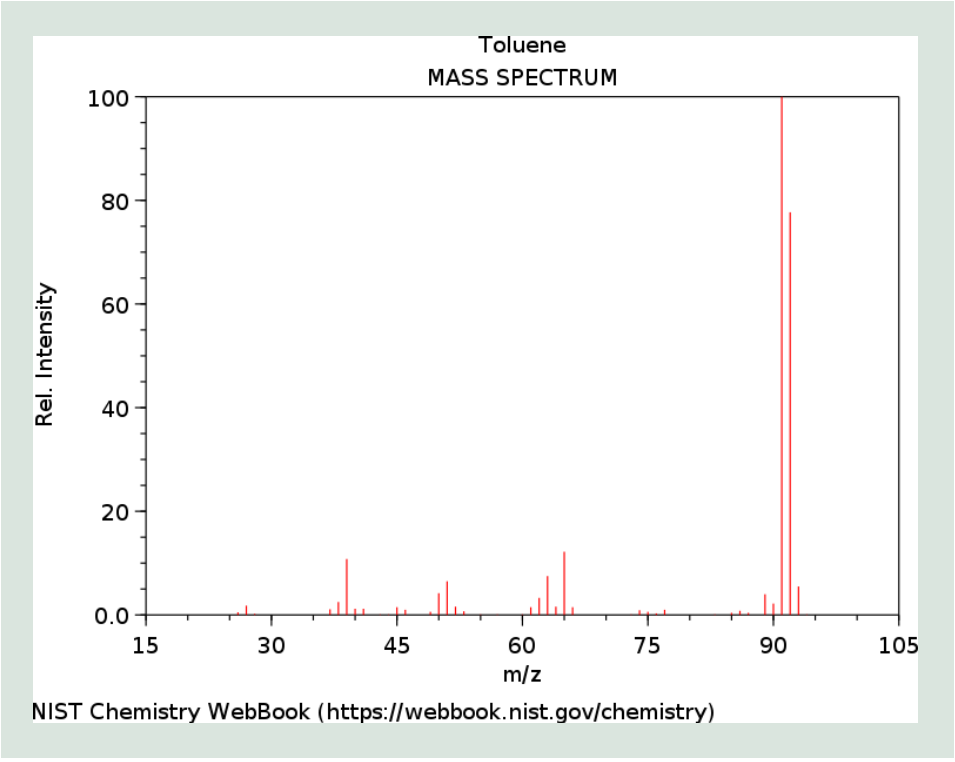


FIGUR 3. First mass spectrum recorded under the droplet from FRSE. The main peaks are labelled. The red circles are showing high mass peaks, which are new to this type of measurements and which were later identified as toluene.

[1] Possible overlaps in the cracking patterns have to be investigated further.



FIGUR 4. Air spectrum measured directly before placing the droplet. The high mass peaks in Figure 2 are not contaminants of the vacuum system.



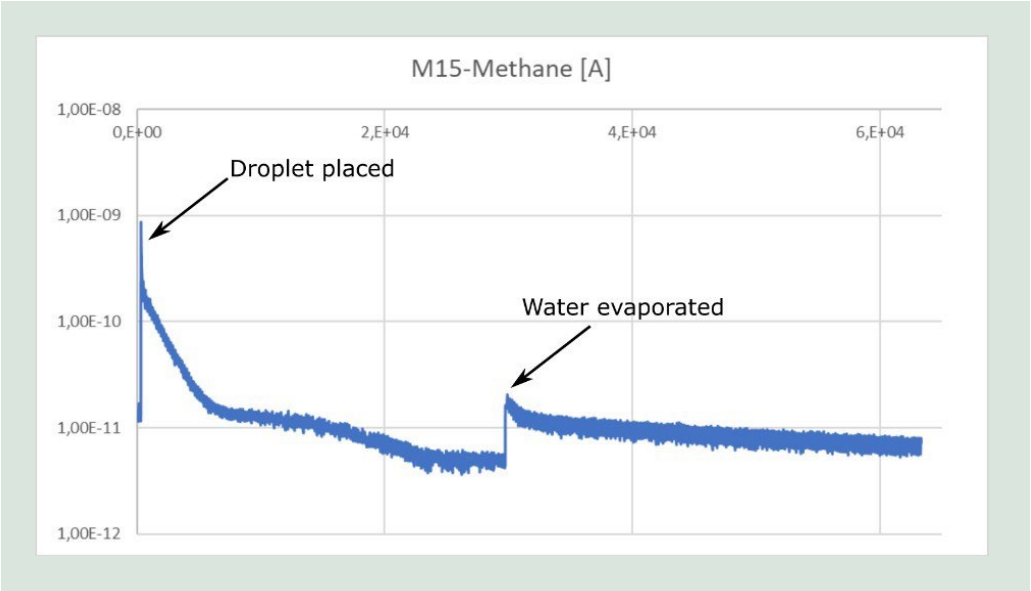
FIGUR 5. Cracking pattern of toluene (methylbenzene) during electron impact ionisation.

The smaller peaks in the mass spectra must be investigated further.
This test showed that the chip survives the biochemistry of the airing tanks and capable of measuring under the relevant conditions.

4.3 Long-term data analysis

In order to test the long-term functioning of a microchip in the chemical environment of the airing tanks the droplet placed on the chip was left on it overnight. A total of 17 hours of measurement was made. During this time, the time evolution of volatile species could be detected, the liquid evaporated from the sample and the chip remained with the dry material of the sample.

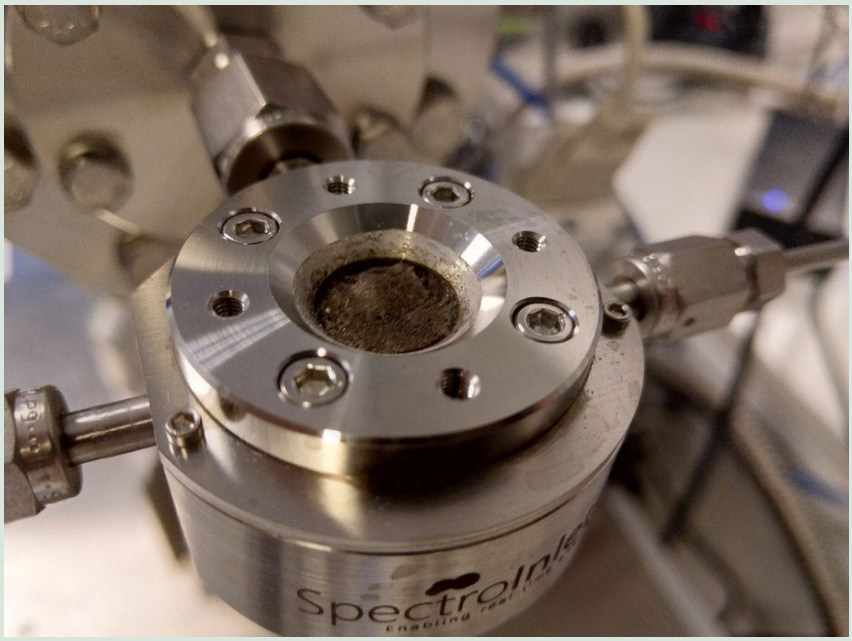
As an example, the time evolution of the methane signal is shown in FIGUR 6. After placing the droplet, the methane signal increased significantly. During the first approx. 8 hours the methane signal is decreasing as it is leaving the sample on the chip. After around 8.5 hours there is a sudden jump in the signal. This is the point, when the liquid evaporated from the chip and it got open to air. The methane peak is adjacent to the oxygen peak in air (16 amu), thus this increase might be an effect of overlap between the peaks or the methane content of the atmosphere.



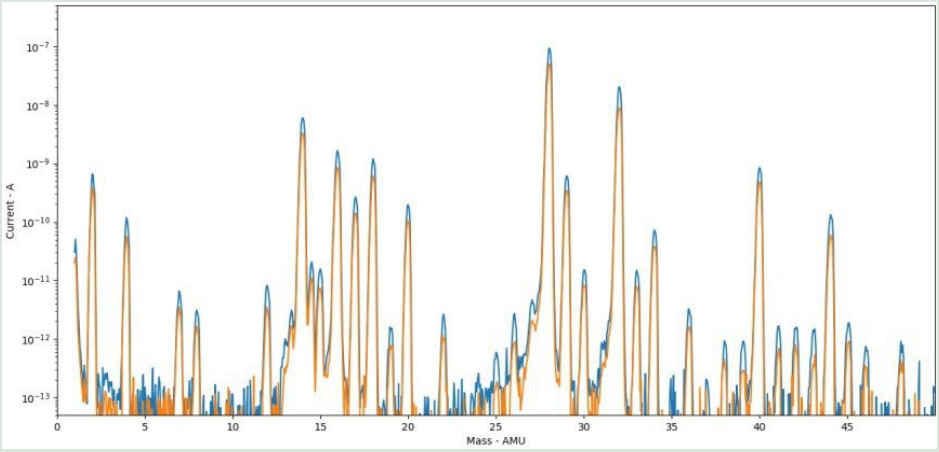
FIGUR 6. 15 m/z methane) signal over the entire experiment. In the first approx. 8 hours the continuous decrease of the methane signal can be seen, which is due to its volatility. When the water evaporated the signal jumped upwards. This is either due to overlap between the water and methane signal, or because the methane concentration increased.

4.4 State after the long-term measurement

After the long-term measurement the chip had all the dry material remaining on its surface as shown in FIGUR 7. This can be considered the absolute worst case scenario in terms of the chip getting stuck or blocked by dry material as there was no flow and all the dry material from the sample remained on the chip. In order to show that the chip still functions, although with limited efficiency two air mass spectra are co-plotted in FIGUR 8 taken directly before and after the measurements. After the measurement the chip still seems to function as expected. The slight decrease in sensitivity might either be due to dry material stuck to the surface or changes in the sensitivity of the mass spectrometer, which has to be investigated further.



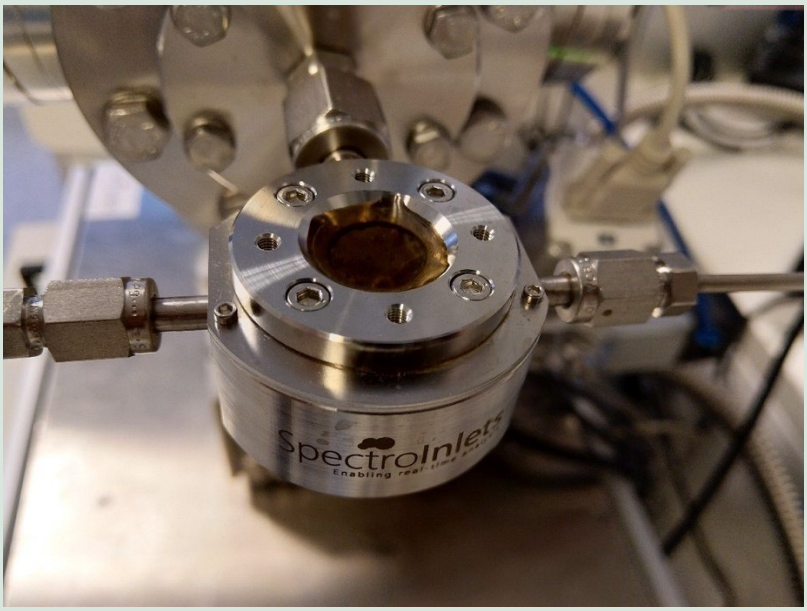
FIGUR 7. Dried material remaining on the chip after the evaporation of the wastewater sample. As described in the text, this can be considered the absolute worst case scenario in terms of the chip getting stuck with dry material.



FIGUR 8. Mass spectra taken of air directly before the measurement of the wastewater sample and after with the dry material on the chip. The chip still functions as intended. The slight decrease in signal height can be caused by either dry material stuck on the chip, or because of better chamber conditions, due to longer pumping.

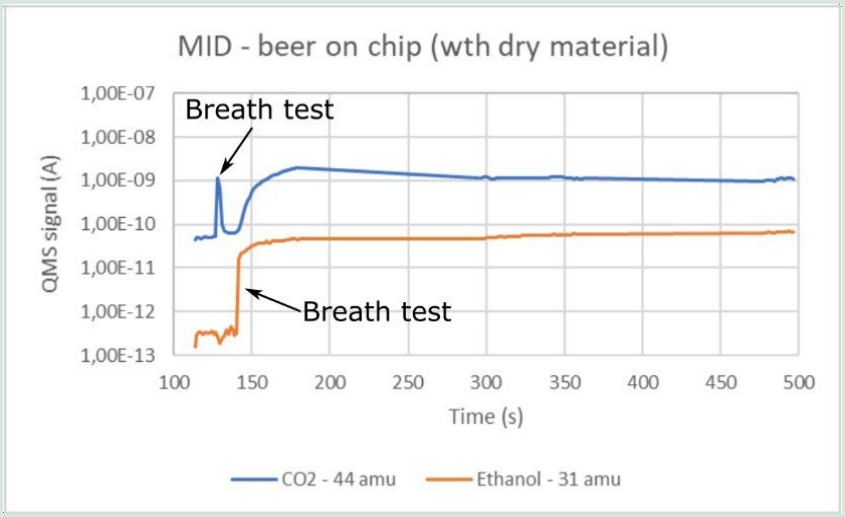
4.5 Cleaning the chip by pressurizing it from the back side

In order to further test the performance of the chip with the dry material on it, a droplet of beer was placed on the chip. Beer is a good test sample as it contains both CO_2 and ethanol, which can be detected with the chip. FIGUR 9 shows the droplet of beer with the dry material on the chip.



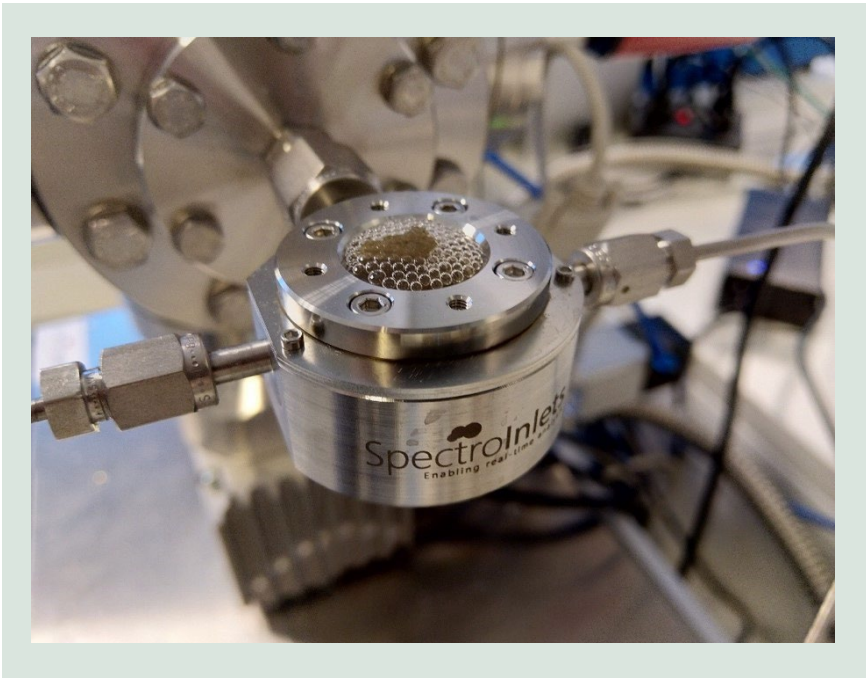
FIGUR 9. Droplet of beer with the dried material from the wastewater sample.

The chip functioned correctly, showing CO_2 and ethanol in the beer droplet as shown in FIGUR 10 on the MID measurement data.



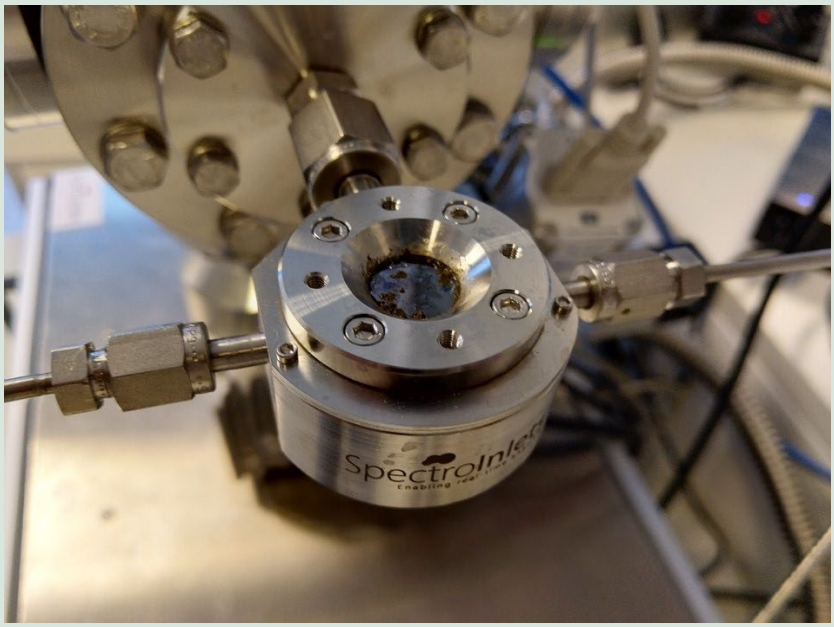
FIGUR 10. MID data from drop test with beer on the uncleaned chip. Despite the dry mate- rial on the surface, the chip seems to function normally.

After this experiment the chip was cleaned by bubbling He from the back side (FIGUR 11). In order to create bubbling, the pressure in the carrier gas channel had to be raised 0.7bar above ambient pressure. The chip was already tested to withstand at least 5 bars of pressure from the back side, thus this is not a problem even under a column of liquid.



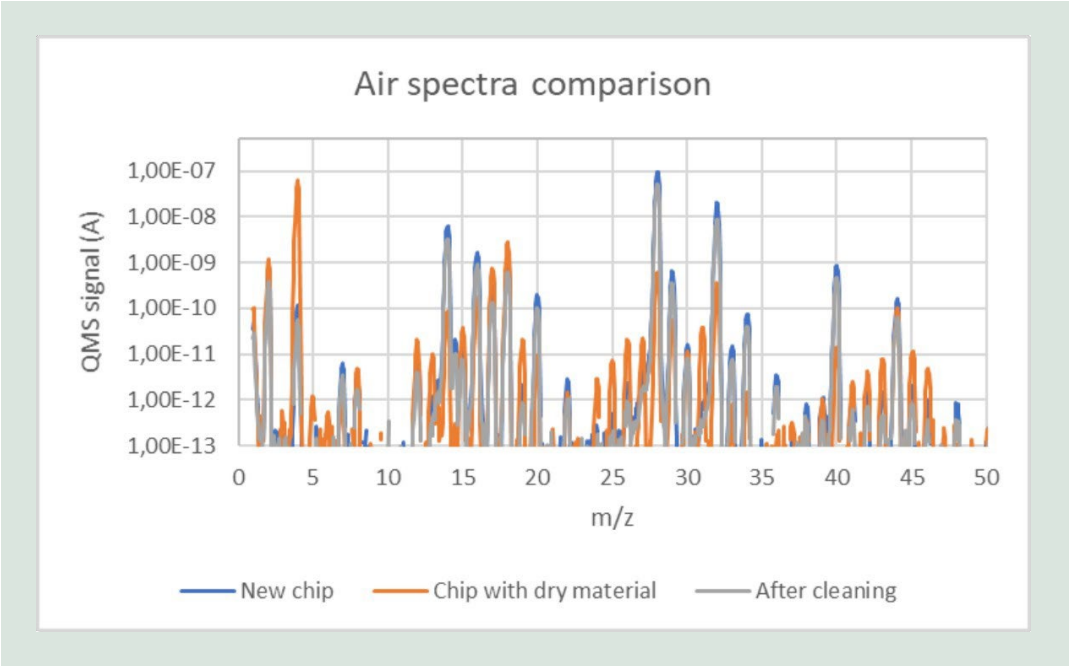
FIGUR 11. Bubbling He from the backside of the chip to clean of dry material.

After the He pressure was lowered the beer and dry material mixture was soaked up with a piece of paper towel without touching the surface of the chip. The paper towel also soaked up most of the dry material. This is a good indication that if there is a flow over the chip, the layer of solid material can be simply removed by bubbling He from the backside and let the flow sweep it away. After this treatment, the chip looked almost completely clean (FIGUR 12) and functioned normally by performing a breath test.



FIGUR 12. The chip after bubbling He and soaking up the beer and dry material mixture with a paper towel without touching the surface of the chip. Comparing this image to FIGUR 7 it is visible, that the surface of the chip can be easily cleaned by bubbling He from the backside.

One of the ways to assess the effectiveness of the cleaning procedure is to compare air mass spectra recorded with the new chip, with the chip covered by the dry material and the cleaned chip (FIGUR 13).
As the figure shows, when the chip was covered by the dry material, the sensitivity towards the components of air was significantly lower than with using a clean chip. However, after bubbling helium from the back side and removing the droplet with a paper towel without touching the chip the sensitivity is almost completely restored. As this situation represents a worst case scenario, it is expected that the chip can be cleaned in situ just by increasing the He pressure.



FIGUR 13. Comparison of air mass spectra recorded through a clean chip, the chip covered by dry material (FIGUR 7) and the chip cleaned by bubbling He and soaking up the remaining beer droplet with a paper towel without touching the chip (FIGUR 12). The initial sensitivity is almost completely restored by the He bubbling.

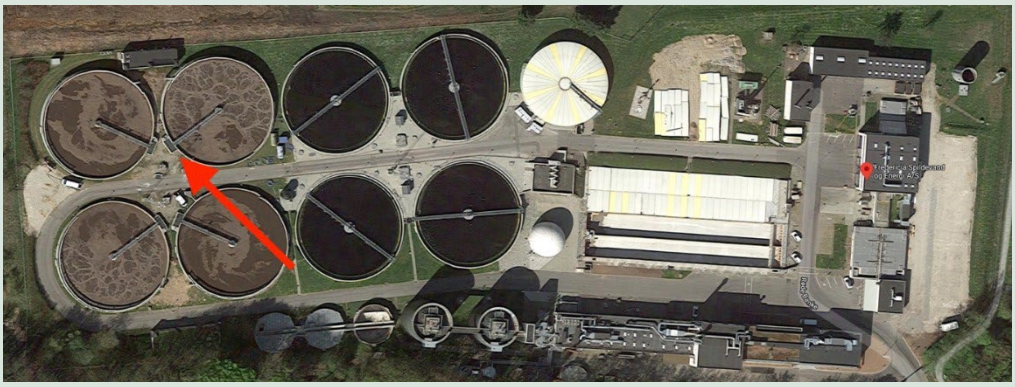
4.6 Conclusions

- The chips survive the chemical environment of the sample from the airing tank for an extended period of time.
- Multiple new peaks can be seen, which need to be investigated further. However, at least toluene (methylbenzene) can be detected from the organic molecules.
- In an absolute worst case scenario (dry material directly on the chip without flow) the chip still functions
- Bubbling He from the backside of the chips seems to function to clean off the surface of a chip covered by dried on material.

5. Design og klargørelse til fuldskalaforsøg

På baggrund af design af stålholderen til mikrochippen vil placeringen af målestationen i de eksisterende rørsystemer på Fredericia spildevandsanlæg afgøres, så der kan foretages onlinemålinger af beluftningstankene.

Massespektrometer analyseinstrumentet fra Spectro Inlets installeres på afløbet af proces tank C som angivet på satellitbilledet.

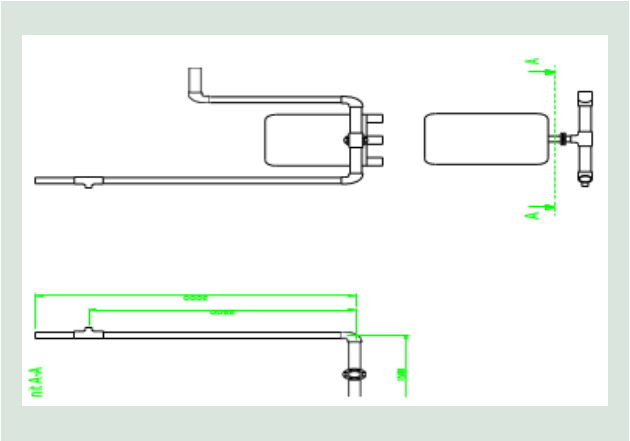


FIGUR 14. Et luftfoto af Fredericia Spildevand. Pilen viser hvor massespektrometeret er installeret.

Da analyseinstrumentet bruger en DN100 flange, bruges et rørsystem der hiver væsken fra procestanken og tilbage ud til afløbet. På dette rør stykke vil der være et plastik flange der passer til en DN100 forbindelse.

Hele analyseinstrumentet monteres inde i en palletank for at beskytte mod vind og vejr. Flangen og rør systemet er udenfor palletanken og der skal derfor skæres et hul i palletanken så analyseinstrument kan tilkobles.

Rørsystemet og palletank kan laves således:



FIGUR 15. Et skematisk billede af hvordan masse-spektrometer opkobles til beluftningstanken. Et rør bringer vandet forbi en palletank som indeholder MS sensoren.

Ved palletanken placeres gastanke (for trykluft og helium bæregas), men også strøm, internet og adgang til PLC-netværket.

6. Installation og robusthedsanalyse

6.1 Installation

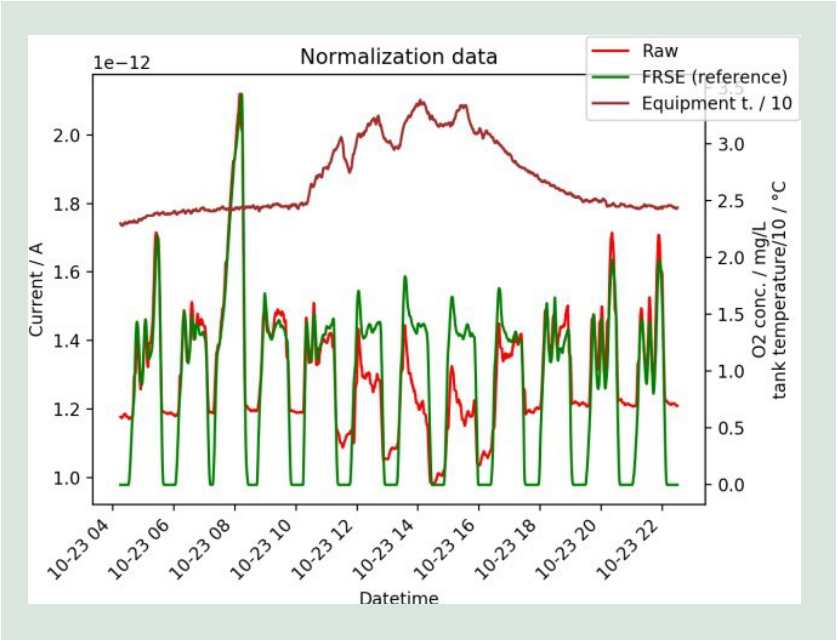
Analyseinstrumentet har været installeret på procestank C i 9 måneder. For at beskytte analyseinstrumentet mod vind og vejr, har den været placeret i en palletank og dækket af en presenning (se FIGUR 16 forneden).



FIGUR 16. Et billede af palletanken samt røret der beskytter instrumentet mod vejr samt røret der bringer spildevand forbi.

Med brug af en temperatur og fugtsensor, har vi moniteret tilstanden inde i palletanken. Vi har observeret i sommermånederne at temperaturen stiger til 28 °C. I vintermånederne har vi observeret temperaturer af 5 °C.

Vi har oplevet at luftfugtigheden ikke burde påvirke elektronikken i perioden vi har målt, men forhøjet temperatur har resulteret i at det målte signal reduceres signifikant (se FIGUR 17 forneden).



FIGUR 17. Måling af ilt (rød linje) sammenholdt med målinger fra en ilt sensor på FRSE. Når temperaturen i palletanken stiger (mørk rød), falder ilt signalet.

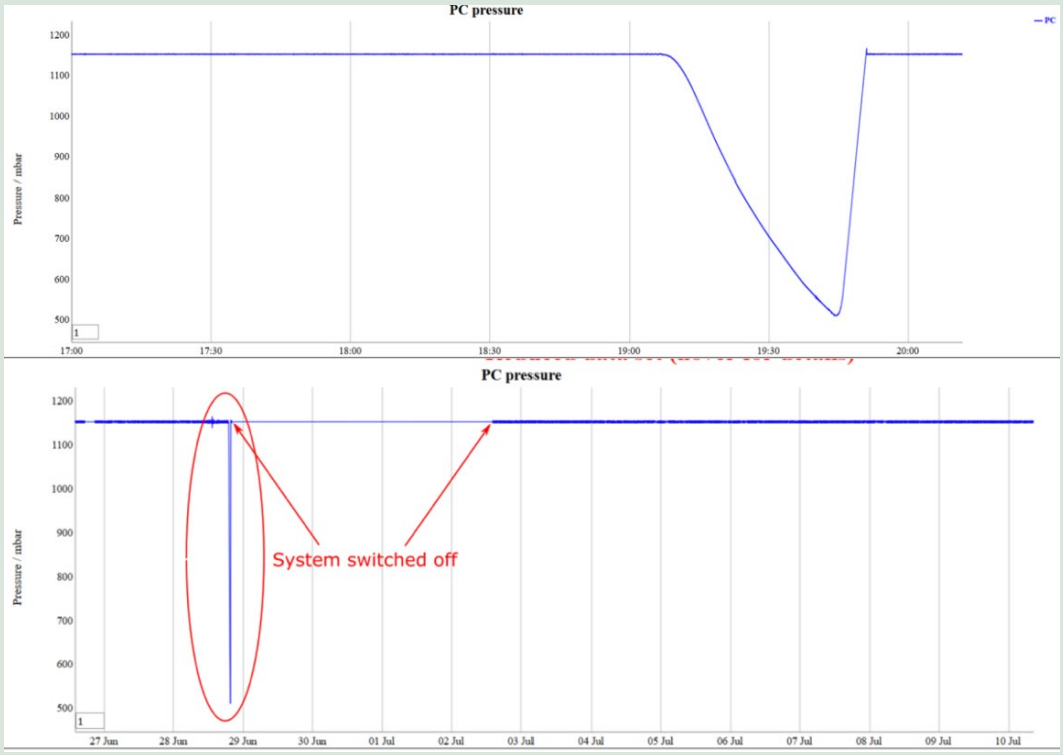
Vi mistænker at massespektrometer detektoren er påvirket af temperaturen, og at det sænker signalets styrke. Dette viser at der skal være bedre køling i et fremtidigt system hvis instrumentet skal måle retvisende i varme sommermåneder.

6.2 General oppetid

Udstyret har oplevet en oppetid på 80%. En analyse over hvad har forhindret instrument i at måle korrekt samt foreslåede løsninger følger:

- Røret og pumpen bliver tilstoppet med slam (cirka 2-3x om ugen)
  Midlertidig løsning: Rens røret fra slam.
  Langvarig løsning: Installere instrument så den direkte prober procestanken i stedet for at bruge et rørsystem.
- Datakommunikation med systemet stopper (1x om ugen)
  Midlertidig løsning: Genstart software
  Langvarig løsning: Udvikle software der bruger en mere robust kommunikationsprotokol.
- Kontrol software til instrumentet crasher (1x hver 3. uge)
  Midlertidig løsning: Genstart software
  Langvarig løsning: Udvikle software der bruger en 'watchdog' protokol der sikrer system stabilitet.

Udover de ovenstående løbende effekter der har resulteret i at instrumentet ikke måler korrekt, har der været et enkelt tilfælde hvor instrument har nedbrudt. Tryk controller (pressure controller) bag mikrochip inlet systemet der sikrer at trykket passer med trykket af procestanken fejlet så at trykket faldt inden for en kort periode og procesvand trængte ind i systemet:



FIGUR 18. Målinger af trykket. I vakuum kammeret. I det ene tilfælde tilstoppes chippen og dermed falder trykket konstant indtil chippen er renset frit af sig selv. I det andet tilfælde stopper inlettet til, og dermed falder trykket. Systemet slukkes og startes igen med en ren chip.

Dette resulterede i at mikrochippen skulle skiftes og inlettet skulle renses:



FIGUR 19. Et billede af inlet holdere under ren rensningsprocedure.
Chippen og skiverne tages af, renses og samles igen.

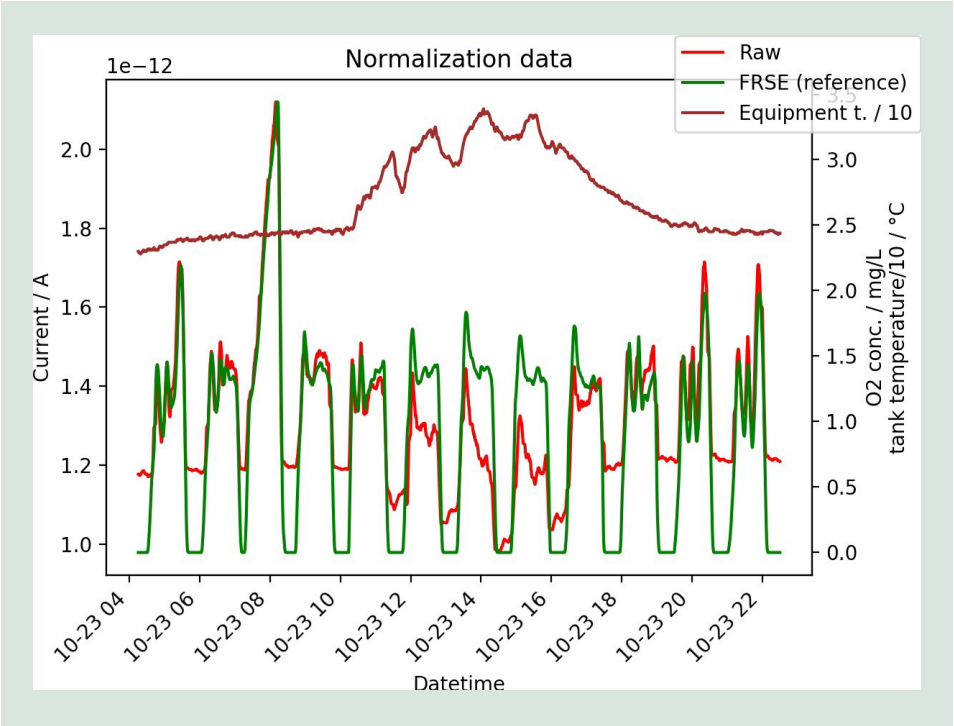
Løsningen på dette er at bruge en anden type tryk controller som ikke har en systemfejl.

7. Kalibrering af data

Følgende afsnit beskriver analyse af data fra massespektrometret og målinger udført på proces tank C på FRSE.
[Dette afsnit er skrevet på engelsk]

7.1 Calibration of O_2 signal

For oxygen there is a dedicated oxygen sensor at FRSE. This section is an exploration of whether SI can produce a quantity (calculated from measurements) which can be calibrated against that reference.
The data used for calibration is shown in FIGUR 20 below.



FIGUR 20. Measurements of oxygen measurements between the traditional sensor and our mass spectrometer showing a strong correlation. The graph also shows how the temperature influences measurements.

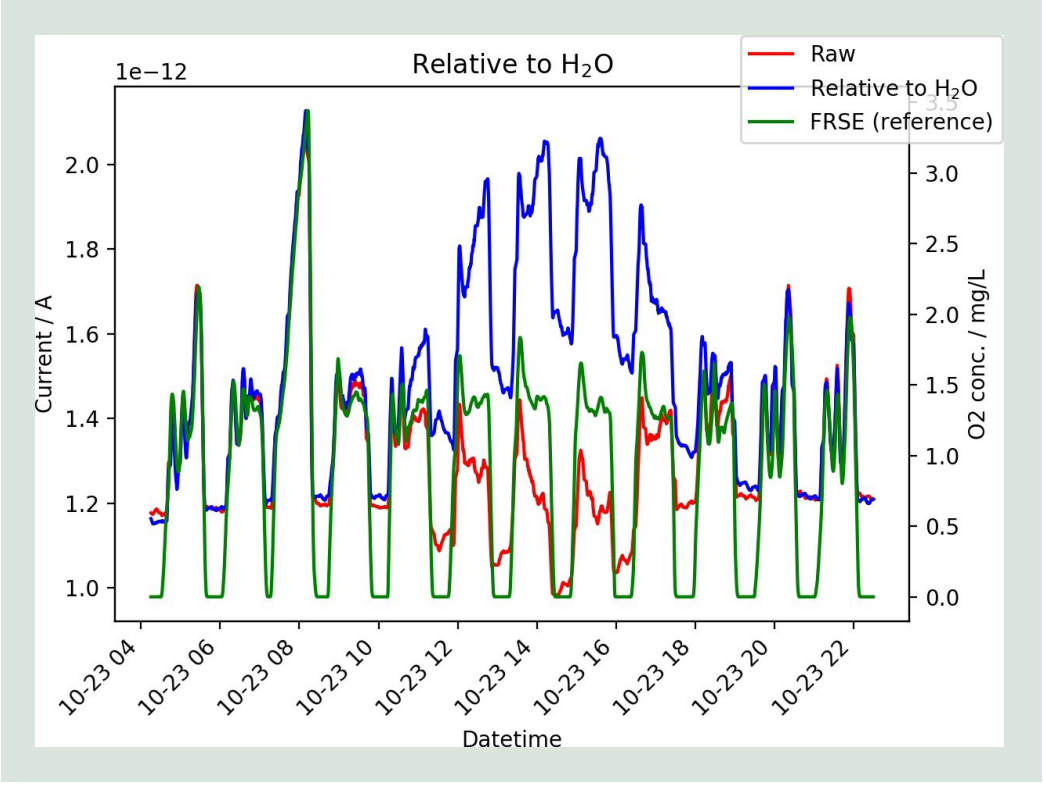
The green line is the reference measurement of oxygen content from FRSE. The red curve is SI oxygen MID signal and brown is the temperature in the equipment tank. The regions where all signals are high are the regions of aeration.

The reason this data was chosen is that there are two regions where there is good correlation (at each side), and one in the middle where there is not. At least one quantity that was observed to change at the same time was the temperature in the equipment pallet tank and therefore also the temperature of the mass spec. It is known that the sensitivity of the mass spectrometer changes with temperature (given as <1% per °C), which means that probably all the mass spec signals go down in the high temperature region. Looking at the intensities for

oxygen and helium the signals are observed to decrease to 83 and 41% respectively, where the total temperature increase is 8°C. This is observed to be more than can be explained by mass spec sensitivity and it is mass dependent. Eventually this will need to be sorted out properly, but for now work proceeds under the assumption that temperatures will not go up into the range where it is insufficient to simply normalize the MID signals, to work around total intensity changes.
Another thing to note from the calibration data is that the reference signal goes to 0 absolute in the rest areas between aeration, whereas the SI oxygen signal only drops to about 80% of the signal at aeration time. This is significant since the MID low signal is still much above the noise floor, which means that it is a real measurement and there is no real reason to believe that the oxygen concentration should just drop to 0 in the rest periods. The reference signal however drops to 0 flat and no features are observed between 0.0 and 0.8 mg/L, which may indicate that this is below the sensitivity of that sensor but still within range of ours.

7.2 Which quantity

There are a few different base assumptions to explore with regards to with which quantity to try and calibrate. First assumption is that whatever is measured, by a large margin, is just water. This means that merely calculating oxygen relative to water, is a good approximation to which fraction oxygen is in the sample. In the plot below, as in all future plots of this kind, is the reference data and the SI calculated SI quantity scaled to the same magnitude in the leftmost point.

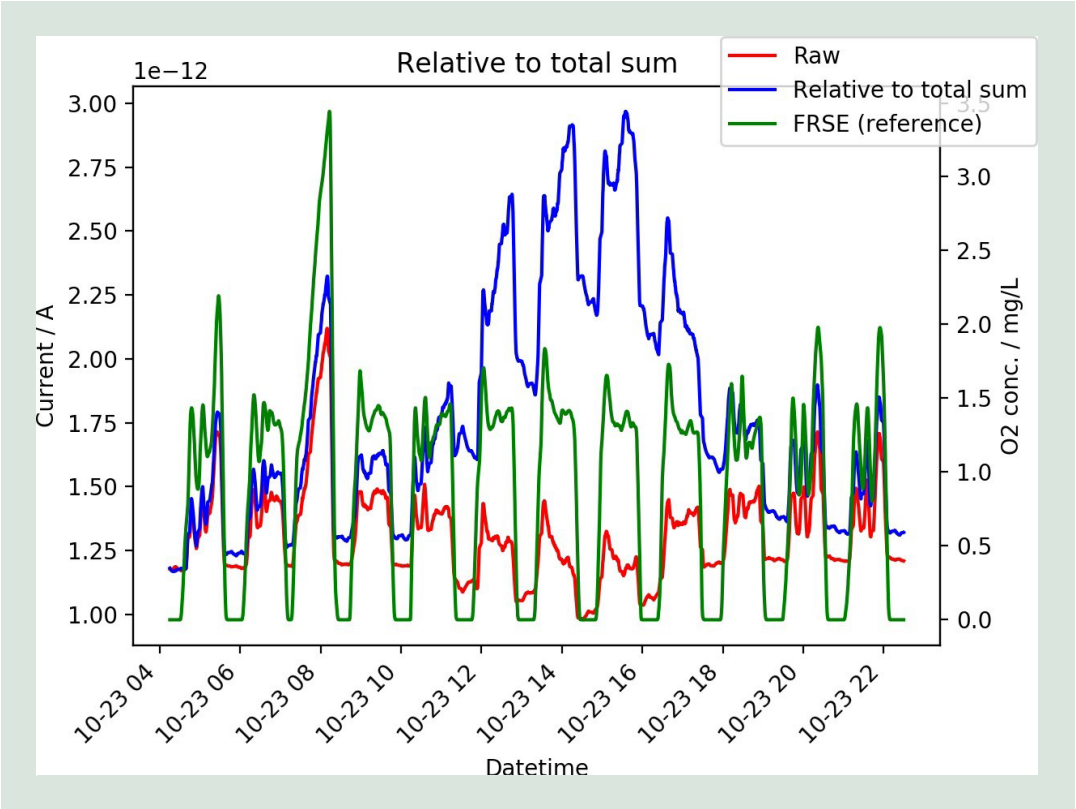


FIGUR 21. A graph of the oxygen concentration measurements in relation to the traditional sensor. Measurements relative to H_2O are used to explain the discrepancy in the two sensor methods.

The O_2/H_2O quantity does not give a good correlation to the reference. Compared to the raw signals which underestimates in the high temperature region, this quantity over-compensates and gives too high a signal in this region.

7.3 Normalizing to the sum

In the realization that the “mostly water” assumption is not appropriate for the analyzed gas, the next step is to do a proper normalization i.e. calculating the oxygen signal relative to all gas signals. Next question then is, whether the makeup gas helium should be included in the normalization, since it is not a part of the sample, but it is part of the gas being measured on. The figure below shows the result of normalizing to the total sum (including He).

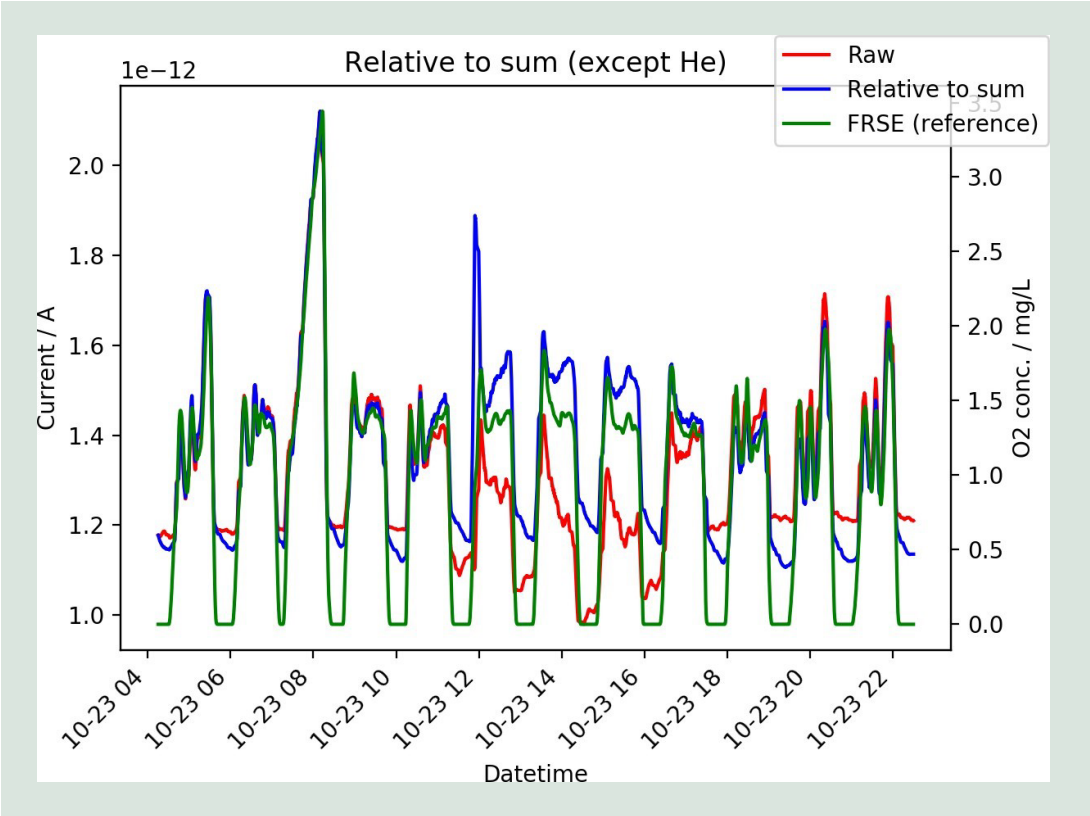


FIGUR 22. A repeat of the above measurements, now also showing the relative to the total sum of measurements, also explaining the discrepancy.

This quantity also over compensates, but what is worse is that it also ruins the correlation on the left and the right.

7.4 Normalizing to the sum (except He)

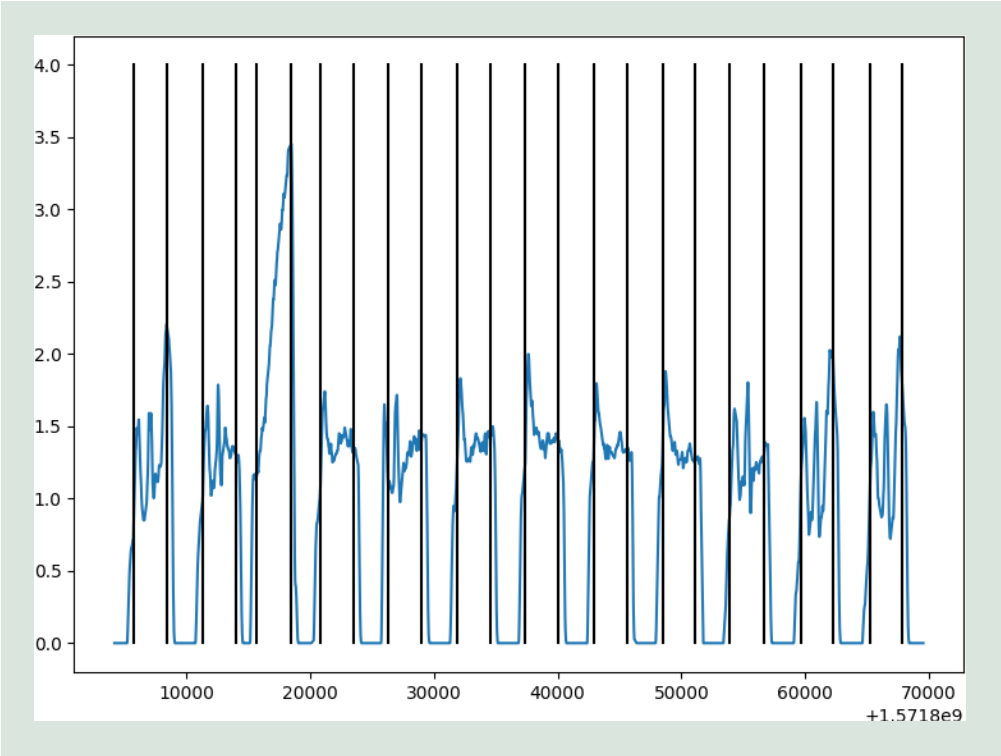
Next quantity to explore is to normalize to the sum of the signals that arise from the sample, that is the total sum except the He.



FIGUR 23. A repeat of the above graph, this time showing O_2 measurements relative to the sum of measurements, except for Helium.

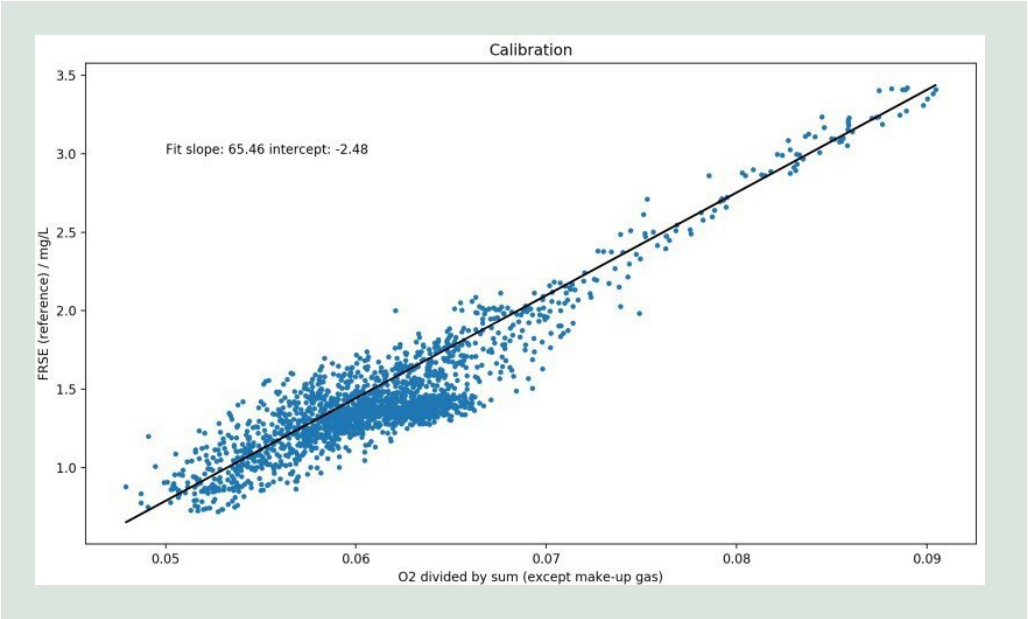
This quantity gives a much better correlation although not perfect. An excellent correlation is maintained at the outer peaks and the correlation at the center peaks is good in the beginning of the plateaus (except the first one) and then worsens during the aeration.

Continuing with this data and seeing as the correlation between the two datasets seems to be fairly linear, it is worth looking at how good the correlation looks if the normalized quantity is plotted as a function of the reference for points taken at the same time. The data used for the calibration is in the aeration periods and avoiding the switch regions and the regions where the reference signal is so. The reason for this are two-fold. We suspect the reference data is incorrect in the rest regions, so that should not be included. Furthermore, there is a small time difference between the two signals. This yields confusing artifacts in the calibration plot that comes from the large differences in signal due to the delay right at the switches. The data selection is shown in the plot below:



FIGUR 24. Measurements of the O_2 signal in relation to the aeration data from the wastewater treatment plant (black lines), showing strong correlation. This dataset was used for calibration.

Using this selection the following calibration plot is formed:



FIGUR 25. A plot of the fit slope of the measurements in relation to the actual measurements – used to determine calibration.

In the calibration, the data density is in-homogenous with a much higher data density at the lower data points, which is obviously bad for a linear least squares fit. For this reason the fit

was weighed inversely with the data density. As was expected from the plots of the raw data the correlation is not perfect, but also not bad. It does seem like a linear relationship, but there also is a region with a large amount of data that deviates. An additional concern with this fit is that the intercept is at -2.48 mg/L, since there is no reason it should not be 0. See the next steps in the section below.

7.5 Next steps

There are still a few different ideas for how to make the calibration better and/or better understood:

- Include relative sensitivity factors, which may help to solve the calibration line offset. Keep in mind that the calibration signal is the oxygen signal divided by the sum of all signals (except helium). This means that if the oxygen signal gets smaller as the rest of the signals get larger, that will pull the calibration line in the right direction.
- To investigate whether there truly is a mass dependent temperature effect, it might be attempted over a larger date range to fit only data that corresponds series if small temperature ranges and plot the fitting constants as a function of temperature.
- Include pumping profile to counteract exaggerated hydrogen signal?
- Background subtraction
- Check the calibration linear fit thing at different time points as well (few days before and a few days after). How does it look? How do the straight line parameters change?

7.6 Discussion

The indication from the calibration work is that there is reason to believe that we can achieve a good calibration curve for problems like this. However, we are still lagging in the understanding of data. The calibration curve model is at this point some part correlation and some parts causality, so there is still work to be done before we can move forward and e.g. extend the calibration of one gas to also cover the other.

8. Softwareløsning til datahåndtering og fremvisning

Følgende afsnit forklarer softwaren udviklet af Spectro Inlets der lagrer data gennem et såkaldt 'SRO module'.

8.1 SRO module structure

[Dette afsnit er skrevet på engelsk]

The SRO module for the Spectro Inlets system at Fredericia spildevand consists of two plugin modules for our central software solution olefn. The interface with the Profibus network is carried out with a Hilscher NT 100-DP-RS modbus to Profibus-DP slave converter.

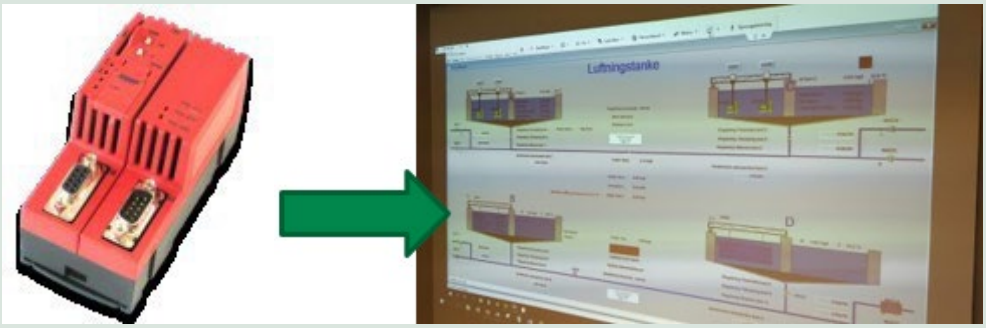
One software module, the ProfibusConsumer class, is setup as a measurement consumer, meaning that it will recieve any measurements produced by the system. These measurements are both the mass spectrometer measurements, produced by the mass spectrometer module, and the on site measurements, such as temperature and different gas levels for comparison, produced by the ProfibusProducer. Upon receiving the mass spectrometer measurements this module will convert the raw measurements to concentrations via a conversion function MID_to_concentrations_model.

The other software module is the ProfibusProducer class. This module is responsible for the communication with the Profibus network, both sending out the measured concentrations and reading the on site measurements.

8.2 Integration af software i eksisterende SRO-system

Følgende afsnit beskriver hvordan Spectro Inlets leverer data til FRSE-styresystem gennem deres profibus netværk.

Hertil bruger vi et MODBUS til Profibus-konverter for at tag signalet fra massespektrometret og sende det ud til PLC-netværket på FRSE.



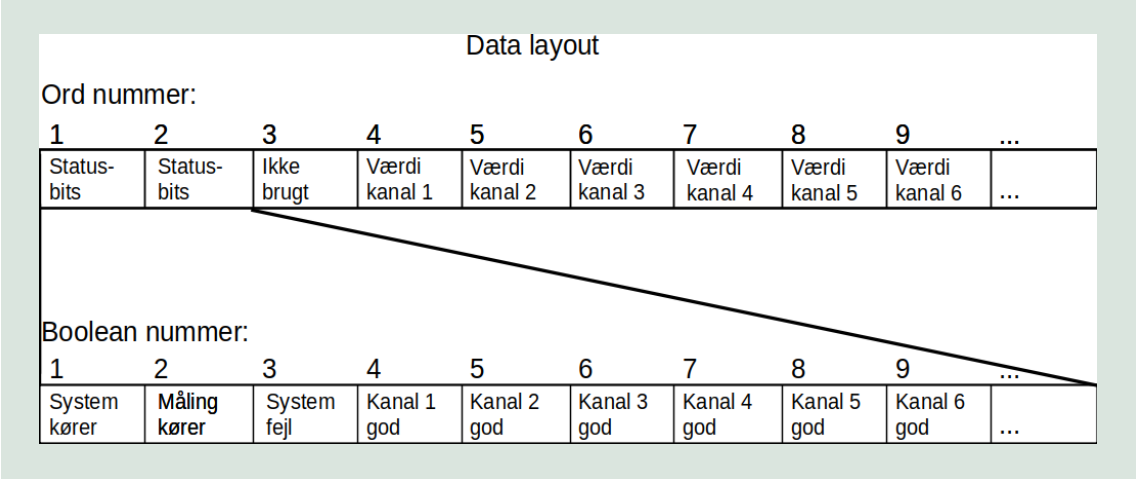
FIGUR 26. Billede af profibus konverteren og et screenshot af SCADA på FRSE.

Til dette blev der lavet en følgeseddel til datakanalerne der blev lagt ud på PLC-netværket via Profibus fra Spectro Inlets måleinstrumentet.

8.3 Layout af data kommunikeret til PLC

PLC-kommunikationen er sat sådan op, at den data som gøres tilgængelig er i form af flad liste af bytes. Disse bytes grupperes 2 og 2 i såkaldte ord[2].

Det aftalte layout af data (som illustreret i FIGUR 27 nedenunder) er at de første 2 ord bruges til diverse status bits for systemet og kanalerne. Ord nummer 3 bliver ikke brugt og fra ord nummer 4 og opefter lægges data op med en kanal per ord, som et 16-bit heltal uden fortegn, med et i forvejen aftalt antal af decimaler.



FIGUR 27. Et overslag af de forskellige profinet kanaler og hvordan de mappes over til profinet.

I detalje er betydningen følgende:

TABEL 2. Overblik over sensor 'states'.

Bit#	Betydning
1	System kører
2	Måling kører
3	System fejl

Efterfølgende bits bruges til at indikere om der er en god måling (med tilstrækkelig signal til støj-forhold) på datakanalerne, som specificeret i næste afsnit.

[2] Et ord er altså 16 bits total som kan fortolkes som 1 16-bit heltal eller 16 sandt/falsk værdier.

8.4 Datakanaler

TABEL 3. Overblik over de forskellige Profinet kanaler og målte koncentrationer.

Molekyle	*Ord#*	Decimaler#	Status-*bit#*	Styrke*	Isoleret**	m/z	Primær
O_2	4	3	4	God	Ja	32	Ja
H_2	5	4	5	God	Ja	2	Ja
N_2	6	3	6	God	Nej	28	Ja
Ar	7	4	7	Ok-god	Ja	40	Ja
CO_2	8	1	8	God	Ja	44	Ja
CH_4	9	6	9	Lav-ok	Nej	15	Nej
N_2O	10	4	10	Lav-ok	Nej	30	Nej

***Styrke** er et udtryk for signal til støjforhold af det reducerede signal. Med reduceret signal forstås det resterende signal efter eventuelle overlappende komponenter er fratrukket:

- >100 er godt
- 10-100 er ok
- 3-10 er lavt
- <3 problematisk

****Isoleret** indikerer om toppen er isoleret eller har et overlap fra en eller flere af de andre molekyler, som er fratrukket. Det at fratrække komponenter fra andre molekyler sænker nøjagtigheden, idet præcisionen af denne fratrækkelse vil afhænge af præcisionen hvormed det mønster af toppe der stammer fra et bestemt molekyle er kendt. Konsekvensen af dette er beskrevet i mere detalje i de molekyle specifikke afsnit som findes for de relevante molekyler nedenunder.

8.5 Detaljer om signalerne

Signalerne som for nuværende lægges ud på PLC er resultatet af første iteration og en model som konverterer de rå målinger til koncentrationer (i mg/l), men uden kalibrering mod et kendt signal. Denne første version af konverteringsmodellen er beskrevet kort i afsnittet “Signalkonverteringsmodel” nedenfor. Der mangler stadig flere betydelige korrektioner, hvorfor de faktiske tal med al sandsynlighed ikke er korrekte endnu, men tendenserne indenfor et bestemt signal er med stor sandsynlighed korrekt. Vi har derfor valgt at gøre dem tilgængelig sådan som de er, for at I hurtigst muligt kan få noget data i hænderne og observere på tendenser.

Vi vil fremover, når vi kommer længere med vores model, skrive til jer når vi er klar til at rulle den ud og fortælle hvornår. På det givne tidspunkt kan i så forvente at alle signalerne ændrer sig diskontinuert.

H_2, Ar og CO_2

Alle disse signaler er isolerede og stærke og er derfor gode signaler.

O_2

For ilt, som er det eneste signal hvor vi har en reference at sammenligne med, kan vi se flere forskelle når vi sammenligner med referencen. For det første er værdierne en faktor 5-8 for små, men de viser de samme tendenser. Der synes også i vores målinger at være et ret højt konstant niveau som vores måling ikke falder under. At de absolutte værdier er forskellige er forventeligt for det nuværende niveau af datakonverteringsmodellen og kan forbedres med mere arbejde med modellen. At der er et højt baggrundsniveau kræver noget mere undersøgelse at finde forklaringen på. Det skyldes ikke følsomheden af instrumentet, som kan måle markant lavere niveauer. Af andre muligheder er, at det har noget at gøre med den måde vi

tager prøver på, f.eks. at vandet bliver iltet til et bestemt niveau et sted på vejen til instrumentet eller at vi har en læk i vores instrument som giver et iltsignal fra omgivelserne.

N_2
Det primære nitrogen-signal overlapper med en af brøkdel af CO_2-signalet, som skal fratrækkes. Dette er dog kun en enkelt komponent der skal fratrækkes og den udgør for typiske værdier ikke mere en ~8% af signalet. Idet den fremmede komponent er så lille, gør det usikkerheden ved fratrækning mindre og vi vurderer derfor alligevel Nitrogen-signalet som værende godt.
CH_4
Grunden til at vi for metan bruger den sekundære m/z=15 top i stedet for den primære m/z=16 top er det fordi den har et betydeligt overlap med ilt og vand, som det er bedre at undgå. m/z=15 metan-signalet derimod overlapper kun med en brøkdel af nitrogen-signalet. Den fratrukne værdi udgør omtrent ⅓ af det rå signal. Nitrogen-signalet er jo i sig selv resultatet af en udregning, men en god en af slagsen, og idet nitrogen-delen kun udgør ⅓, vurderes dette signal som værende ok.

N_2O
Lattergas-signalet overlapper med komponenter fra både nitrogen og kuldioxid. Summen af disse to komponenter udgør dog ved typiske værdier ikke mere end 20% af toppen. Signalets størrelse er lavt til ok. Sammenlagt gør disse to faktorer at lattergas er et af de mere usikre signaler, men som dog stadig er ok.

8.6 Signalkonverteringsmodel

Modellen har til hensigt at konvertere de rå massespektrometersignaler [A] til koncentrationer [mg/l] i prøven. Konverteringen består af følgende elementer; isolering af massespektrometersignal og korrigering for sensitivitet, udregning af partialtryk ved hjælp af sammenligning med vands damptryk og endelig konvertering af partialtryk til koncentration ved hjælp af Henrys lov.

Isolering af massespektrometersignal
Intensiteten for et bestemt molekyle måles på den masse som giver det bedste kompromis mellem høj intensitet og isolering af toppen. I tilfældet hvor der et overlap med toppe fra andre molekyler skal disse bidrag først fratrækkes. Denne process dækkes ikke her. Det isolerede rå signal $I_{rå}$ korrigeres herefter for følsomhed og sekundær topintensitet for formen:

$$I_{korrigeret} = I_{rå} / f_{sekundær} / RSF$$

hvor $f_{sekundær}$ er den relative intensitet af den målte top sammenlignet med hovedtoppen (hvorved denne faktor blot bliver 1 hvis det er den primære top og et tal mellem 0 og 1 hvis det er en sekundær top) og RSF er massespektrometerets relative følsomhedsfaktor for det givne molekyle.

Udregning af partialtryk
Udregningen af partialtrykket for et bestemt molekyle udføres ved sammenligning med vand. Det bygger på en antagelse om at den primære del af den væske der er eksponeret til gasdelen af chippen er vand og at dette areal er stort nok til at sørge for en fuld udligning med gasdelen af chippen, hvilket leder til at partialtrykket af vand er damptrykket ved den givne prøve (væske) temperatur. Der findes en række forskellig formler for approksimering af det temperatur-afhængige damptryk af vand. Til dette formål bruges Bucks ligning[3], som giver en god tilnærmelse ved det relevante temperatur regime mellem 0°C og 40°C:

[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Vapour_pressure_of_water#Approximation_formulas

$$p_{H_2O}(T) = 0.61121 \cdot \exp\left(\left(18.678 - \frac{T}{234.5}\right)\left(\frac{T}{257.14 + T}\right)\right)$$

hvor p_{H_2O} er i kPa og *T* er i °C og er temperaturen af prøven/væsken sådan som vi modtager den fra Fredericia Spildevand. Partialtrykket af et bestemt molekyle $p_{molekyle}$ udregnes herefter ved at dividere molekylets korrigerede massepektrometersignal med vands og skalere det med vands damptryk:

$$p_{molekyle}(T) = \frac{I_{korrigeret_{molekyle}}}{I_{korrigeret_{H_2O}}} \cdot p_{H_2O}(T)$$

Konvertering til koncentration

Konverteringen fra partialtryk til koncentration foregår ved hjælp af Henrys lov:

$$H^{CP}(T) = c_a/p$$

Hvor $H^{CP}(T)$ er den temperaturafhængige Henrys konstant for det givne molekyle hvor temperaturen som ovenfor er temperaturen af prøven/væsken, c_a er koncentrationen af molekylet i væsken og p er partialtrykket. Ved hjælp af denne formel, og under behørig hensyntagen til forskellig enheder i Bucks ligning og databasen med Henrys konstanter, kan koncentrationen udregnes som:

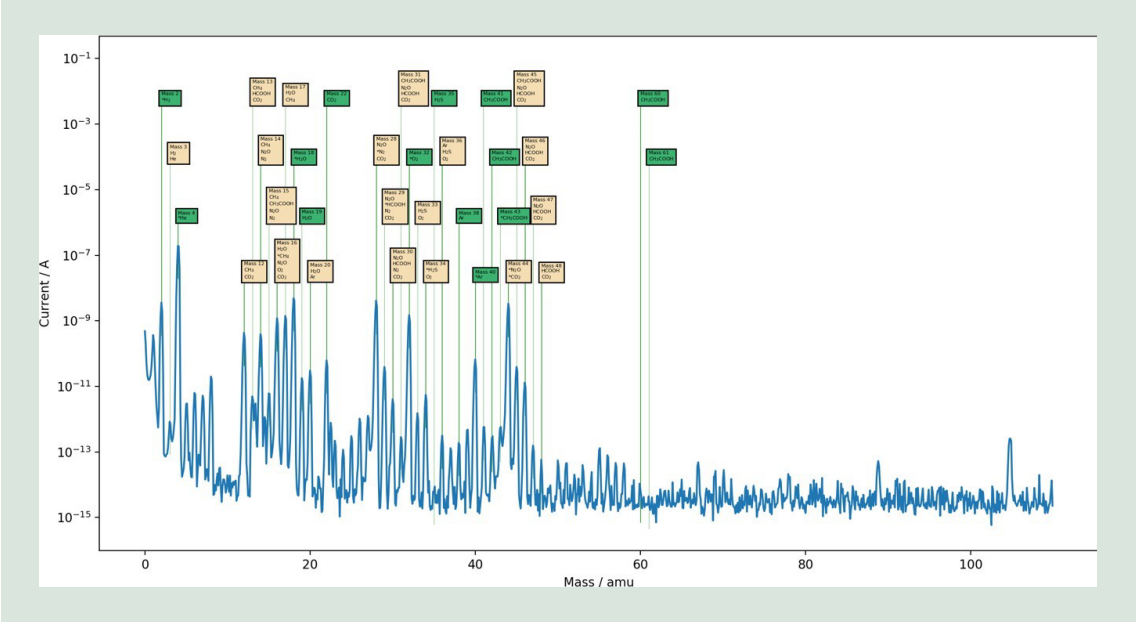
$$c_{a_molekyle} = H^{CP}_{molekyle}(T) \cdot p_{molekyle}(T)$$

9. Testmålinger med massespektrometer på beluftningstanken

Følgende afsnit præsenterer resultatet af alle testmålinger der er udført på anlægget.
[Afsnittet er skrevet på engelsk]

9.1 Full mass scans

A full mass scan of masses between 0 and 120 amu was carried out in order to see which compounds that could be detected. There are observed plenty of peaks, and a cross-reference was made between the NIST Chemistry WebBook.



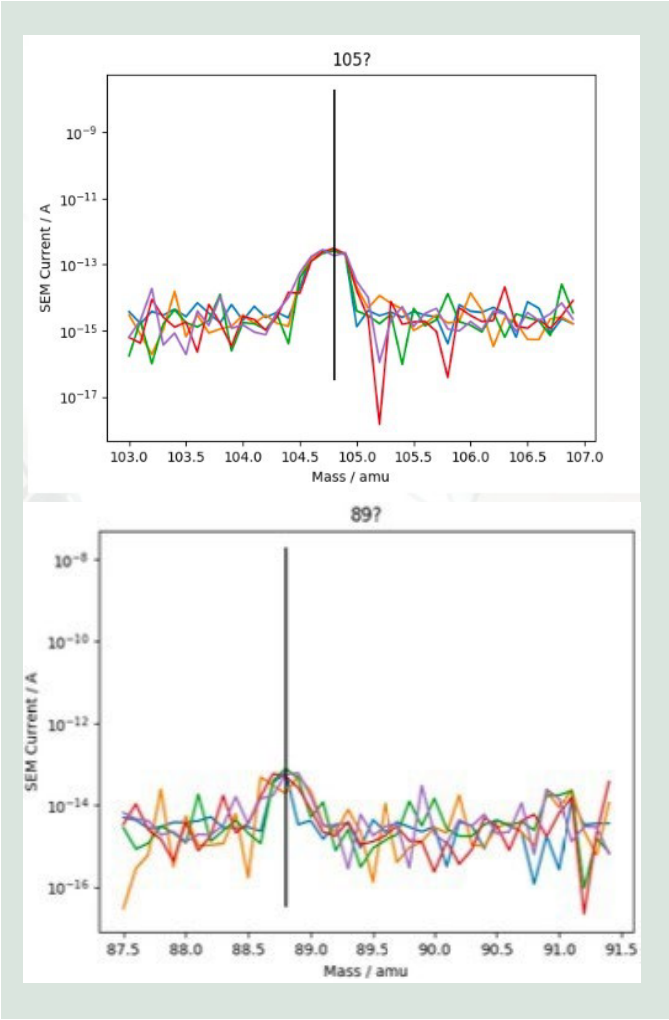
FIGUR 28. Plot of full mass scans, showcasing mass positions of different compound.

The following compounds and signal strengths were evaluated:

TABEL 4. Assessment of different compounds in terms of signal strength.

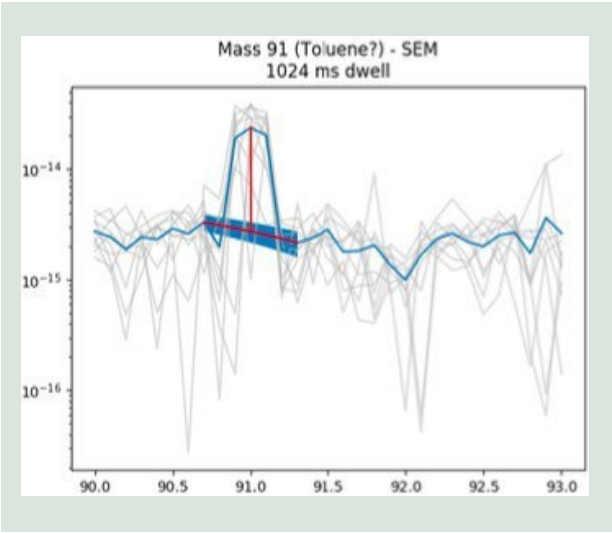
Compound	Signal strength
Hydrogen	Excellent
Helium	Excellent
Methane	Medium to good
Water	Excellent
Nitrogen	Excellent
Argon	Good
Carbon dioxide	Good
Nitrous oxide	Medium or low
Formic acid	Problematic or not possible
Acetic acid	Low

Some peaks had unknown associated compounds:



FIGUR 29. Zoomed in mass scans around Mass 105 and Mass 89, showcasing certain unidentified peaks.

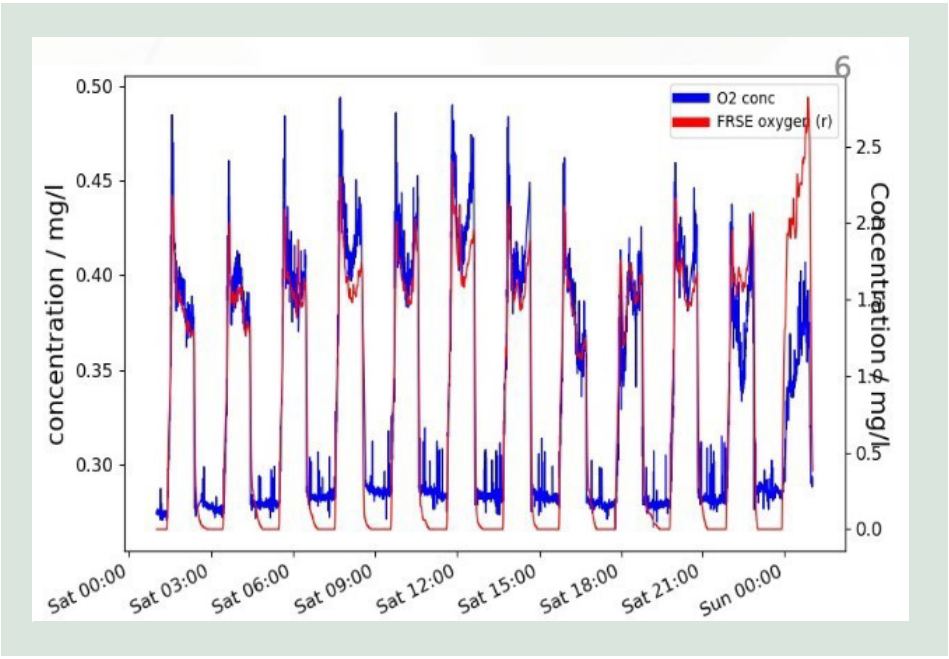
Mass 91 is possibly Toluene (related to discharge from bacteria in fecal matter):



FIGUR 30. Fit of mass scan signal by mass 91.

Once signals of different compounds were isolated, they could be tracked and cycles could be corresponded versus the aeration cycles of the process tank (marked in red in the following graphs).

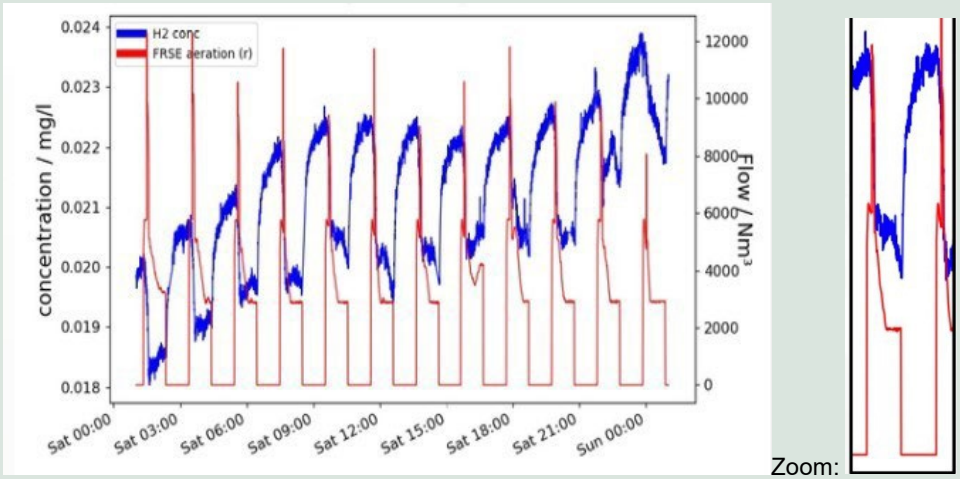
9.2 Oxygen



FIGUR 31. Measurements of oxygen concentration in relation to the traditional sensor by FRSE.

Has a high correspondence with the temperature sensor at FRSE. It increases during aeration and decreases to stable lower level between aeration cycles.

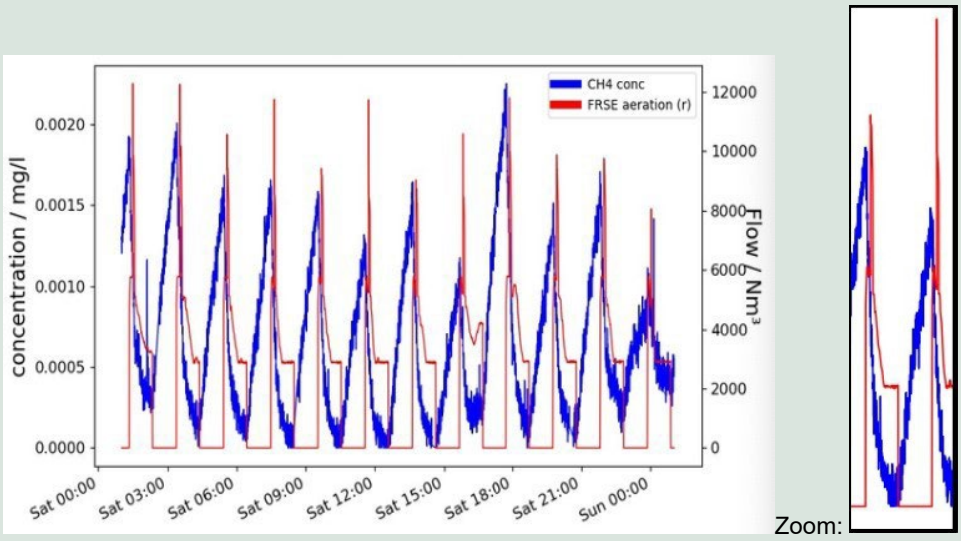
9.3 Hydrogen



FIGUR 32. Measurements of the hydrogen concentration in relation to the aeration process by FRSE.

Reduces quickly at the beginning of an aeration cycle and rises in a predictable manner in the breaks.

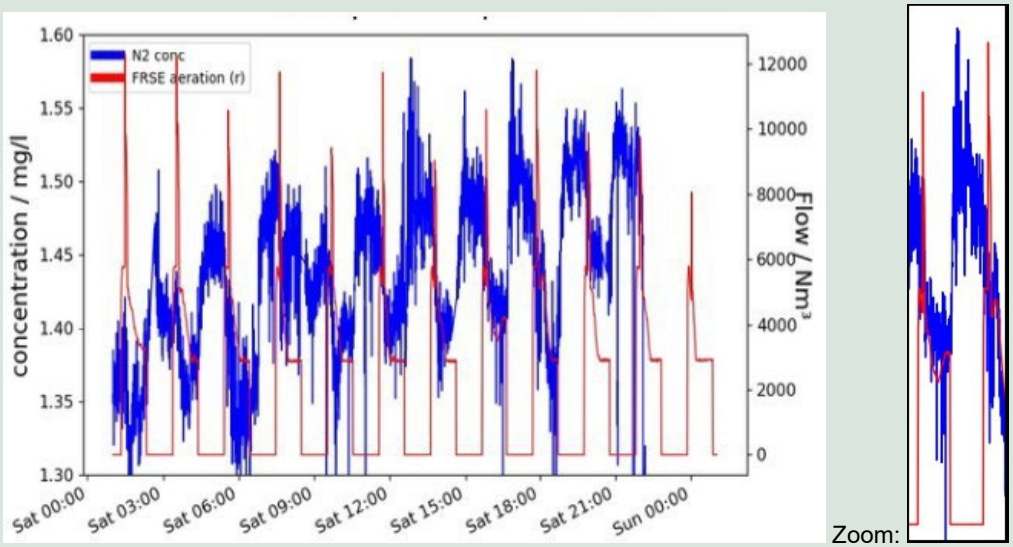
9.4 Methane



FIGUR 33. Measurements of the methane concentrations in relation to the aeration cycle at FRSE.

Decreases rapidly at the beginning of an aeration cycles and increase steadily in the breaks.

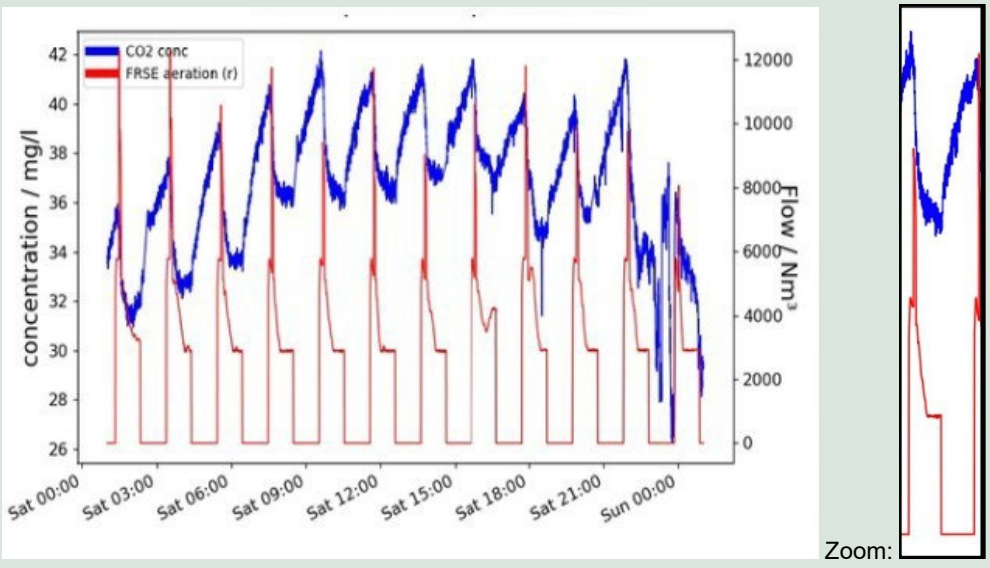
9.5 Nitrogen



FIGUR 34. Measurements of the nitrogen concentration in relation to the aeration cycles at FRSE.

Decreases steadily during aeration and increases rapidly at the beginning of aeration.

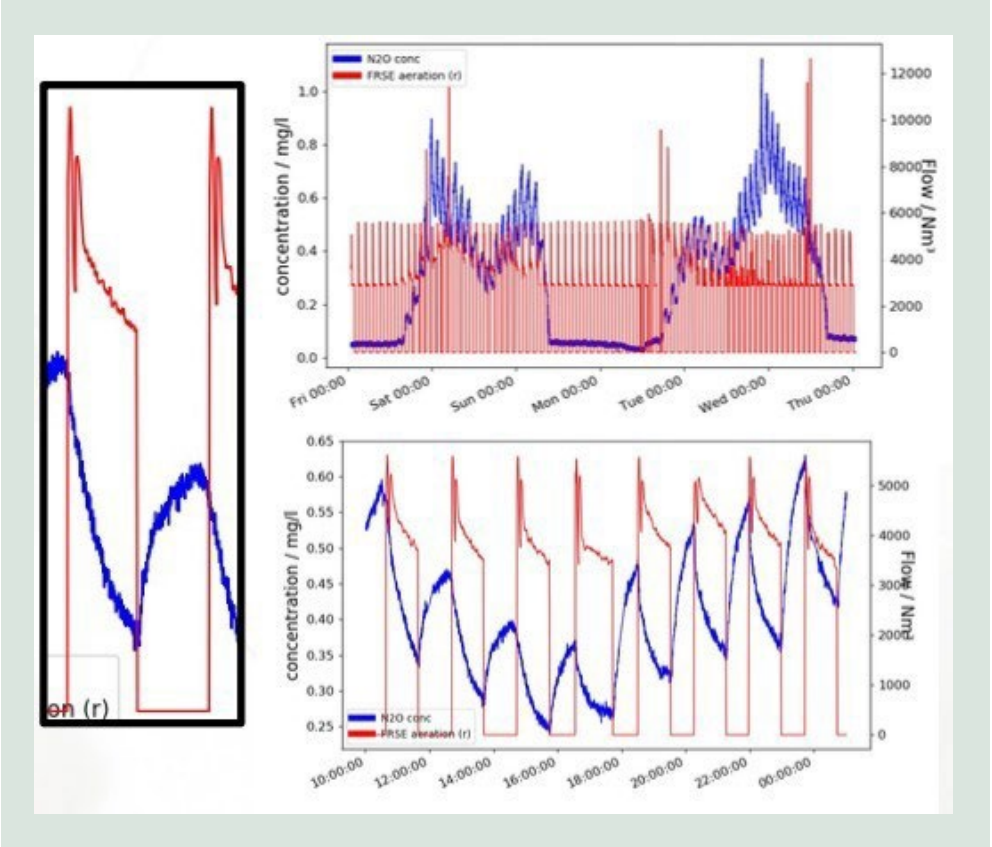
9.6 Carbon dioxide



FIGUR 35. Measurements of the carbon dioxide concentrations in relation to the aeration cycles at FRSE.

Decreases rapidly during aeration. Increases steadily during the breaks.

9.7 Nitrous oxide



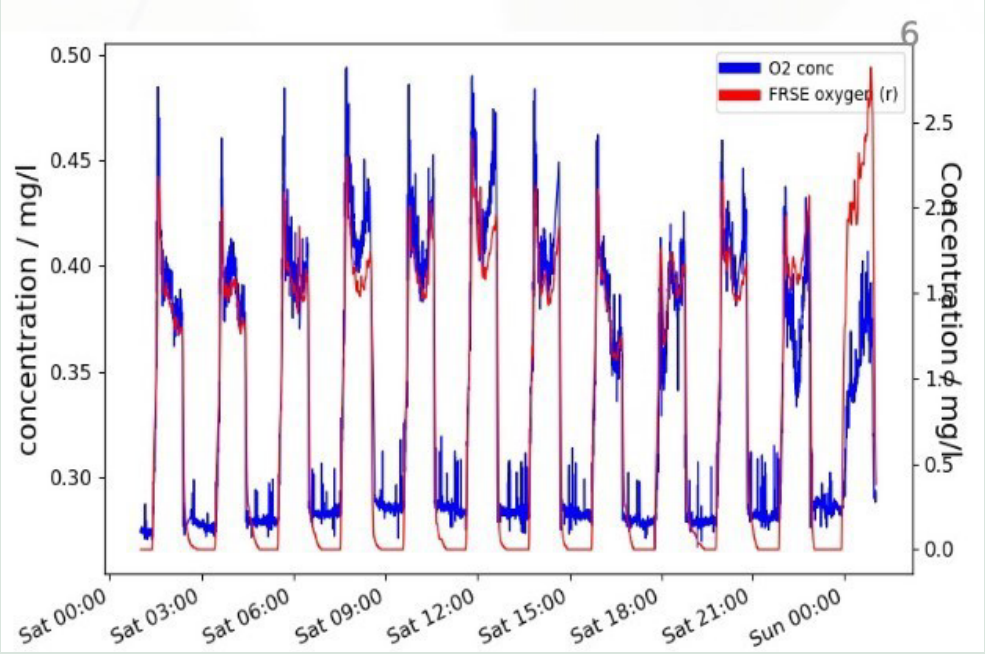
FIGUR 36. Measurements of the nitrous oxide concentration in relation to the aeration process at FRSE.

Shows long periods of time in which there is no detected nitrous oxide. However, there are periods in which nitrous oxide is detected. In these periods, there is a steady decrease during aeration and a rapid increase during the breaks. Also, the level of nitrous oxide can change significantly over multiple cycles.

10. Sammenligning med eksisterende sensorer

Følgende afsnit er en beskrivelse af sammenligning af vores måleinstrument mod de andre måleinstrumenter på FRSE – en ilt sensor og en lattergas måler.

10.1 Ilt



FIGUR 37. Measurements of the oxygen concentration after calibration in relation to the traditional oxygen sensor at FRSE.

Spectro Inlets analysesensoren har meget fin overensstemmelse i formen af målingerne. Der er to punkter hvor vores analyseinstrument afviger:

1. Det kalibrerede signal viser en koncentration der er cirka 5x højere end temperatursensoren. Dette kan være grundet en forkert antagelse i udregning af det fysiske signal (se kalibreringsrapporten), eller en fejl i kalibrering af sensoren på FRSE.
2. Der måles et signal på Spectro Inlets udstyret mellem beluftning perioderne mens ilt sensoren på FRSE måler nul. Dette kan enten være fordi at vi oplever et baggrundsignal, eller fordi at deres sensor er indstillet sådan at den måler nul under et vis niveau.

10.2 Lattergas

Følgende grafer er taget fra SRO systemet på FRSE. Den røde linje er fra Spectro Inlets og den blå linje er fra sensoren på FRSE.



FIGUR 38. Comparison of nitrous oxide measurements to the sensor already installed at FRSE, showing strong correlation.

Observationen er at der er fin overensstemmelse i formen af kurven mellem vores sensor og lattergas sensoren på FRSE. Det virker som om der er noget ’drift’ og at enten Spectro Inlets sensoren, eller lattergassensoren på FRSE driver.

11. Konklusion

Projektet har opnået følgende resultater:

- Design, test og fabrikation af et massespektrometer system til realtid målinger af opløste gasser på beluftningstank på et spildevandsanlæg
- Demonstration af opkobling af massespektrometer til beluftningstank på FRSE
- Validering af robusthed af målinger, udstyr og software under langvarige målinger
- Kalibrering af massespektrometri data
- Opkobling af datastrømmen til SRO hos FRSE
- Testmålinger og undersøgelser af data fra måleperioden
- Sammenligning med eksisterende sensor
- Formidling af projektresultater

Formål - Projektets mål og konkrete bidrag	Succeskriterier –	Resultater og leverancer	Arbejdspakker, Aktiviteter, milepæle
Udvikling af målesystem med microchip interface og massespektrometer til renseanlæg	Realisering af målesystem, der kan installeres på rørsystem til renseanlæg	-CAD-tegninger af designet af systemet -Laboratorietests der viser at systemet er anvendeligt -Plan for installation og implementering er godkendt af alle partnere	Arbejdspakke 2
Udvikling af datahåndteringssystem	Softwareløsning, der er tilgængelig for driftpersonalet	Softwareløsning, inkl. dataprocessering og fremvisning	Aktivitet 4.1
Validering af målesystem	Alle målekampagner er gennemført, analyseret og afrapporteret	Udført kalibrering og målekampagner. Datagrundlag for sammenligning af nuværende system og nyudviklet system	Arbejdspakke 3 Aktivitet 4.2

FIGUR 39. Overblik af projektets bidrag og succeskriterier.

Alle ovenstående mål og konkrete resultater var opnået.

I starten af projektet har der været fokus på AP1 (projektledelse og formidling) og AP2 (Udvikling og laboratoriemålinger af målesystem). Der er blevet bl.a. holdt kick-off møde, detaljeret tidsplan og tekniske milestones, IP strategi og krav og specifikationer mellem FRSE og SI. Der er blevet lavt CAD tegninger, design og fremstilling af måleinstrumentet. Udover dette er der blevet lavet laboratorie test samt en kortlægning for placering af målesystemet. Resultaterne fra målingerne er blevet præsenteret til DANVA konferencen i 2019.

Efter kortlægning for placering af målesystemet er rørtilpasning blevet udført samt FRSE og MS analyseinstrumentet blev installeret på en procestank på FRSE. Dermed var projektet på dette punkt nået til og med milestone M3.1 – Afsluttet installation af målesystem på renseanlæg.

Der har været en udfordring at sikre at maskinen kunne opretholde vakuum og at softwaren var stabil. Ydermere har der været udfordringer i at sikre at maskinen kunne være beskyttet mod regn og blæst da den skulle stå udenfor – det blev løst med en modificeret palletank. Udover dette er rørtilpasning blevet lavet sådan at der er stabilt flow af væske fra procestanken samt et konstant tryk så mikrochippen inlet systemet er stabil.

Hertil var der opnået et massespektrometer analyseinstrument som er direkte koblet til væsken af procestanken på FRSE. Via en hjemmeside var vi i stand til at måle på flere opløste gasser (f.eks. N_2, O_2, CO_2) i realtid. Driftslederen på anlægget havde direkte adgang til data.

I den næste periode af projektet (Arbejdspakke 3.2 t.om. 4.2) var der væsentlige udfordringer, hvilket også resulterede i, at der blev brugt en del flere timer end oprindeligt planlagt i projektet. Vi var i stand til at opnå en kalibreringsprotokol samt en udførlige kalibreringstest (arbejdspakke 3.2), men det viste sig at afvise sig signifikant fra iltsensoren som var ude på anlægget i absolutte tal. Maskinen viste sig at være yderst robust, bortset fra strømafbrydelse og software crashes. Dog observerede vi at høje temperaturer om sommeren påvirkede massespektrometer signalet.

Datahåndteringssystemerne virkede ubeklageligt. Dog synes vi at hjemmesiden og online SQL-databasen vi brugte, var meget langsom med de store datamængder. Dette blev løst ved at sende data over SQL-netværket til anlæggets SRO. I sammenligningen mod de andre sensorer, vise det sig at vores nye sensor målte overordnet korrekt (dog med en forskydning), og dermed var det et meget lovende resultat ift fremtidige anvendelser og potentiel kommerciel udvikling.

Vores teknologi har gået fra at det var uvist om hvorvidt den kunne tåle udendørs eksponering, samt eksponering til spildevand, til at vise at målinger kan foretages i mange måneder i udendørs miljø. Derudover har vi vist at vi kan detektere faglige relevante stoffer og at målingerne kan kalibreres (dog kræver mere arbejde). Vi er nu i position til at kunne bygge en mere sammenhængende version af systemet der kan gå direkte på rør på industrielle anlæg.

Der har nu været diskussioner fra Vandcenter Syd samt Aarhus Vand om hvorvidt der kunne være tale om køb af en kommerciel prototype for analyser. I firmaet har vi startet vores egen R&D track på at udvikle sådan en kommerciel prototype baseret på de erfaringer vi har gjort os i løbet af projektet. Vi forventer at kunne sælge den første kommercielprototype potentielt inden udgangen af 2020.

Resumé
Dette projekt er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrations-program (MUDP) under Miljøministeriet og har været udført som et samarbejde mellem Spectro Inlets ApS, Fredericia Spildevand og Energi A/S. Projektets formål var udvikling og demonstration af en massespektrometerbaseret sensor der kan udføre realtid målinger på spildevandet i beluftningstankene på anlægget.

Målinger med massespektrometret, samt den innovative mikrochip inlet-løsning fra Spectro Inlets, tillod robuste og langvarige målinger af alle opløste gasser (inklusiv O2, CO2, CH4, N2, NH4, NO2). Målingerne var kalibreret således at værdier var rapporteret i koncentrationer. Ydermere, blev robustheden af måleinstrumentet vurderet. Det viste sig at massespektrometret måler robust, med undtagelse af software crashes der kræver genstart af computeren. Ydermere, var installationen udført på et rør der krævede en ekstra pumpe som blev tilstoppet. Disse udfordringer kan løses ved at kode en mere robust kontrol software, samt lave en installation hvor analyseinstrumentet har 'snuden' direkte i væsken i beluftningstanken.

Ydermere, forårsagede høje temperaturer om sommeren misvisende målinger. Dette kan løses ved at installere en mini-aircondition inde i instrumentet.

Vi demonstrerede kalibrerede målinger udført henover en 9 måneders periode af opløste gasser i beluftningstanken, samt leverede data direkte til anlæggets SRO. På sigt kan målingerne bruges til kontrol af en mere effektiv beluftningsproces der kræver mindre energi og udleder mindre affaldsstoffer samt minimerer udledning af drivhusgasser.

Projektet har ført til endnu et R&D projekt hos Spectro Inlets, hvor en kommerciel prototype af instrumentet udvikles med plan om at udføre de første test-salg inden udgangen af 2020.

Miljøstyrelsen
Lerchesgade 35
5000 Odense C

www.mst.dk