



**Miljø- og
Ligestillingsministeriet**
Miljøstyrelsen

MethanOX Biofilter MUDP-projekt

MUDP Rapport

April 2025

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Søren Bastholm Olesen, DMR

Sara Elsborg Starcke, NIRAS

Lone Tang, VIA University College, Horsens

Rasmus Pedersen, Frederikshavn Vand

Fotos:

Fotos i denne rapport er taget af medlemmerne af projektgruppen

ISBN: 978-87-7038-736-1

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
[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.	Forord	6
2.	Sammenfatning	8
2.1	Opsummering laboratorieforsøg	8
2.2	Opsummering pilotkolonne på Tolne Vandværk	8
2.3	Opsummering test af nye produkter	8
3.	Summary	10
3.1	Summary of Laboratory Experiments	10
3.2	Summary of Pilot Column at Tolne Waterworks	10
3.3	Summary of Testing New Products	11
4.	Indledning	12
4.1	Baggrund	12
5.	Tolne Vandværk	14
5.1	Baggrund	14
5.2	Elforbrug Frederikshavn Vand A/S	16
5.2.1	Stripning er sjældent fuldstændig	16
5.3	Fakta om Tolne Vandværk	16
6.	Laboratorieforsøg	18
6.1	Laboratorieopstilling	18
6.2	Opbygning af methanoxiderende biofilm	19
6.3	Vedhæftning på filtermaterialer	21
6.4	Artssammensætning	24
7.	Sensorudvikling	25
7.1	Filter Health Tracker	25
7.1.1	Tolne vandværk fuldskalaforsøg	25
7.1.2	Vurdering af FHT	27
7.2	Bed Ekspansion Tracker	27
7.2.1	Valg af sensor	27
7.2.2	Fuldskalaforsøg Tolne Vandværk	28
7.3	Vurdering af BET	31
7.4	Online Methan Tracker	32
8.	MethanOX Biofilter Pilotkolonne opbygning	35
8.1	Beskrivelse af MethanOx Biofilteret	35
8.2	Opstilling på Tolne Vandværk	35
9.	Drift af MethanOX Biofilter	38
9.1	Indledning	38
9.2	Analyser	38
9.2.1	Methan målinger	38
9.2.2	NVOC	38

9.2.3	Kim	39
9.2.4	Jern, ammonium og mangan	39
9.2.5	Ilt	39
9.3	MethanOx Biofilteret	39
9.3.1	Opsamling	45
9.4	Returskyl	45
9.5	Methanoxidation i MethanOx biofilteret	47
9.5.1	Den potentielle methan oxidationsrate	48
9.5.2	Aktivitet og tilstedeværelsen af methan oxiderende bakterier	49
9.5.3	Det mikrobielle struktursamfund i MethanOx Biofilteret	49
10.	Retro-fit af Tolne Vandværk	52

1. Forord

Dette projekt og rapport er udført i perioden februar 2022 til februar 2024. Projektet er finansieret af projektdeltagernes egenfinansiering samt den offentlige støtteordning Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP), som administreres af Miljøstyrelsen.

Projektet er udført af de fire projektpartnere Frederikshavn Vand A/S, VIA University College, NIRAS A/S og DMR A/S (Projektleder). Projektets følgegruppe og styregruppe har bestået af følgende personer:

Følgegruppe

Bolette Dorrit Jensen, Miljøministeriet (formand for følgegruppen)
Søren Bastholm, DMR (sekretær for følgegruppen)
Rasmus Pedersen, Frederikshavn Forsyning
Sara Elsborg Starcke, NIRAS
Loren Ramsay, VIA University Horsens
Helle Lundholm Nielsen, Hjørring Kommune
Hans Topholm, først som repræsentant fra Hjørring Vand, derefter konsulent ved Artelia
Lone Overby, Frederikshavn Kommune
Julie Maysfelt, Frederikshavn Kommune
Helle Strandbæk, Brønderslev Forsyning
Sarah C.B Christensen, HOFOR

Styregruppe

Rasmus Pedersen, Frederikshavn Forsyning
Sara Elsborg Starcke, NIRAS
Loren Ramsay, VIA University Horsens
Søren Bastholm, DMR

Følgegruppen har bidraget aktivt til projektet med anskaffelse af relevante data samt løbende feedback og diskussioner gennem hele projektets forløb.

Frederikshavn Forsyning

Frederikshavn Vands fornemmeste opgave er at producere og levere drikkevand til vandforbrugere i et geografisk område, der dækker fra Skagen i nord til Voerså i syd. Frederikshavn Vand A/S udgør den primære vandforsyning til Frederikshavn Kommunes borgere og virksomheder. Forsyningen af drikkevand er udelukkende baseret på grundvand, som indvindes på i alt 10 kildepladser. Det er Frederikshavn Vands målsætning at levere vand af høj kvalitet ved en minimal miljøbelastning og til en konkurrencedygtig pris. Vi arbejder løbende på at optimere processerne, så vi kan mindske vandspild og energiforbruget, herunder også at undersøge nye metoder for behandling af drikkevandet.

VIA University Horsens er Danmarks største professionshøjskole. Forskningscenteret for Byggeri, energi, vand og klima samarbejder med forsyninger, producenter og rådgivere og udvikler, producerer og formidler ny viden, der bidrager til nye teknologiske løsninger i og omkring fremtidens drikkevandsforsyning, digitale virksomhedssystemer og klima. Udvikling af et biologisk filter til fjernelse af methan passer således ind i målsætningen om at bidrage til anvendt forskning og udvikling af nye teknologiske løsninger indenfor drikkevandsforsyning- og klimaområdet.

NIRAS A/S er rådgiver for hovedparten af de større danske forsyningsvirksomheder og en betydelig del af de mindre og mellemstore private vandværker. NIRAS' omfattende portefølje af rådgivningsydelser bygger på etablering af ny viden og bæredygtig udvikling, så vi sikrer, at vi kan imødekomme kundernes behov på en helhedsorienteret måde. Et filter til biologisk omsætning af methan samt den viden der udvikles om vandværksdrift i projektet, passer godt ind i NIRAS' rådgivningsydelser ud mod forsyningsvirksomhederne.

DMR A/S har siden 2014 haft et særligt fokus på at udvikle og opbygge automatiserede overvågningssystemer med hensyn til kortlægning og risikovurdering af jord, grundvand, indeklime og recipienter. Dette har bl.a. ført til udviklingen af automatiseret udstyr til overvågning af methan på lossepladser, automatiserede porevandprøveudtagning fra jordens umættede zone og intelligent prøvetagning af forskellige gasser. DMR sælger og udlejer i dag udstyr til 25 lande fordelt på 5 kontinenter. De produkter der udvikles tilføjes DMR's produktportefølje.

2. Sammenfatning

Projektets formål er at udvikle et biologisk filter, hvor naturlige bakterier fra grundvandet kan oxidere methan direkte i vandbanen til CO₂, så methan ikke udledes til atmosfæren og energikrævende stripping undgås. Der er både udført forsøg med biologisk methanoxidation i en laboratorieopsætning samt i pilotskala opstillet på Tolne Vandværk hos Frederikshavn forsyning. Resultaterne fra pilotskala forsøgene viste at methan kunne omsættes biologisk og at væksten af methanoxidernde bakterier kunne kontrolleres.

2.1 Opsummering laboratorieforsøg

I laboratorieforsøgene blev tre filtermaterialer anvendt: kvarts (2,0-3,0mm), antracit (2-4 mm) og glaskugler (3,8-4,4 mm). I kolonnerne med de tre materiale typer kunne der hurtigt opbygges en kraftig biofilm. Efter 10 dages drift steg modtrykket i kolonnerne med ca. 1 bar som følge af biofilm- og EPS-dannelse på filtermaterialet. Sekventeringer af biofilmen på filtermaterialet viste 17 slægter associeret med kendte methanoxiderende mikroorganismer. De hyppigst forekommende var *Methylotherma*, *Crenotrix*, *Methyloversatilis*, *Methylophilus* og MM1 (*Methylovorus* sp.). I filtermaterialet fra laboratoriekolonnerne udgjorde sekvenser af kendte methanoxiderende mikroorganismer mellem 34 og 73% af det samlede antal sekvenser fundet i de enkelte forsøg. Biofilmen blev undersøgt ved visuel og taktil inspektion, der viste, at kvarts, og især antracit, var godt kittet sammen af biomasse. Glaskuglerne var også dækket af biofilm, men sad ikke sammenklistret på samme måde. For at undersøge vedhæftningsevnen blev de tre filtermaterialer med biofilm udsat for en slidtest. Slidtesten viste, som ved den taktile inspektion, at biofilmen sad bedst fast på antracit og kvarts, mens den sad relativt løst fast på glaskuglerne.

2.2 Opsummering pilotkolonne på Tolne Vandværk

Til pilotforsøg på Tolne Vandværk, blev et setup etableret, hvor en delstrøm af råvandet ind til vandværket, blev iltet og behandlet i MethanOx Biofilteret. Efter en kort indkøringsperiode blev både methan, jern, ammonium og mangan stort set fjernet i biofilteret til trods for et ønske om, at MethanOx Biofilteret kun reducerede indholdet af jern og omsætter methan. Biofilteret kunne driftes med lange gangtider og ved returkyl af biofilteret faldt modtrykket tilbage til udgangspunktet, hvilket indikerede, at den opbyggede biofilm kunne fjernes ved et almindeligt returskyl. Det var forventet, at koncentrationen af methan var relativt konstant i råvandet, da indvindingsmatricen er styret efter en stabil methankoncentration af hensyn til vandværkets INKA afblæsning. De konkrete målinger af methan på råvandet viste dog en meget stor variation i methankoncentrationen og MethanOx Biofilteret er derfor blevet meget forskelligt belastet med methan afhængigt af boringssammensætningen. Til trods for store variationer af methan i indløbet, kunne biofilteret fjerne methan i råvandet til under 0,1 mg/l. Ved udtagning af filtermateriale efter en gangtid blev den potentielle methanoxidation bestemt i forskellige dybder af filteret og biofilm fra forskellige dybder blev sekvenseret. MethanOx Biofilteret viste sig i stand til at omsætte methan i vandbanen med lovende resultater.

2.3 Opsummering test af nye produkter

I projektet er tre produkter blevet testet i fuldskala. En **Filter Health Tracker** (FHT) er en sensor, der har til formål at opdage ændringer i filterets hydrauliske tilstand. En saltopløsning doseres i indløbet til filteret og ledningsevnen måles i afgang filter. Med FHT forventes det, at kældannelse og døde zoner pga. sammenkittet filtermateriale eller luftlommer kan detekteres,

da disse forhold forventeligt vil ændre kurven for saltopløsningens passage gennem filteret. Det blev opgivet at udvikle FHT til et automatisk salgsklart produkt. Mængden af salt der er nødvendig i fuldskala, ville betyde en stor beholder eller hyppige opfyldninger, hvis udstyret automatisk skulle foretage en dosering med jævne mellemrum. Dertil kommer, at der stort set ikke er to vandværker, som er opbygget ens, hvilket ville kræve en skræddersyet installation samt beregninger hver gang. Metoden egner sig derimod rigtigt godt til manuelle undersøgelser. Hvis der er mistanke om, at et filter er kittet til, ikke bliver ordentligt/jævnt returskyllet pga. tilstoppede dyser eller mistanke om kanaldannelser, vil et saltspike på det mistænkte filter kunne sammenlignes med et referencefilter.

En **Bed Ekspansion Tracker (BED)** gør det muligt at overvåge om filtermediet fluidiserer, om filtermediet lagdeles som ønsket (ved fler-mediefiltre), om returskyllepumpens effektivitet er faldende eller om der er andre forhold, som gør, at fluidiseringen ikke længere er tilstrækkelig. Hvis filter-mediet er voksende på grund af jern og manganudfældninger på kornene, vil dette sandsynligvis kunne påvirke fluidiseringen, eftersom det vil påvirke både kornstørrelse og densitet. Et voksende filtermedie vil også kunne følges med BET, da den ikke kun måler ekspansion under et returskyl, men også laver en tidsserie af filtermediets niveau. En ultralydssensor blev udviklet, og ved fuldskalaforsøg viste sensoren, at filtermediet på Tolne vandværk fluidiserer ca. 10% under returskyl. BET skal testes på andre vandværker, hvor der er anvendt andre typer af filtermedie og skylleprogrammer. Arbejdet med at lave BET klar til et salgsklart godkendt produkt, fortsætter efter projektafslutningen.

Slutteligt blev der udviklet et produkt til at måle methankoncentrationen i vand online (**Online Methan Tracker**). Prototypen viste proff of concept. Der arbejdes videre med at afprøve løsninger, så der kan laves en mere driftsstabil version. De indledende forsøg viste udfordringer med for høj fugtighed til methansensoren, besværlig rengøring og for stort prøvolumen (nødvendiggjort pga. den lave følsomhed på methansensoren). Der arbejdes videre med en ny type sensor, som er mere følsom, samt en metode til at fjerne fugt inden headspace pumpes til den nye sensor. Målet er en fuldautomatisk sensor i kuffertstørrelse.

3. Summary

The purpose of the project is to develop a biological filter where natural bacteria from the groundwater can oxidize methane directly in the filter to CO₂, preventing methane from being released into the atmosphere and avoiding energy-intensive stripping. Experiments with biological methane oxidation have been conducted both in a laboratory setup and in a pilot setup installed at Tolne Waterworks. The results from the pilot scale experiments showed that methane could be biologically converted and that the growth of methane-oxidizing bacteria could be controlled.

3.1 Summary of Laboratory Experiments

In the laboratory experiments, three filter materials were tested. A strong biofilm quickly developed in the columns with the three materials. After 10 days of operation, the back pressure in the columns increased by approximately 1 bar due to the intense biofilm and EPS formation on the filter material. Sequencing of the biofilm on the filter material identified 17 genera associated with known methane-oxidizing microorganisms. The most frequently occurring were *Methylothermobacter*, *Crenothrix*, *Methyloversatilis*, *Methylophilus*, and MM1 (*Methylovorus* sp.). In the filter material from the laboratory columns, sequences of known methane-oxidizing microorganisms comprised between 34% and 73% of the total sequences found in the individual experiments. The biofilm was examined through visual and tactile inspection, which showed that quartz and especially anthracite were well-bound together by biomass. The glass beads were also covered with biofilm but were not clumped together in the same way. To investigate adhesion, the three filter materials with biofilm underwent an abrasion test. The abrasion test, like the tactile inspection, showed that the biofilm adhered best to anthracite and quartz, while it adhered relatively loosely to the glass beads.

3.2 Summary of Pilot Column at Tolne Waterworks

For pilot trials at Tolne Waterworks, a setup was established where a partial stream of raw water to the waterworks was aerated and treated in the MethanOx Biofilter. After a short startup period, methane, iron, ammonium, and manganese were almost completely removed in the biofilter, despite the intention for the MethanOx Biofilter to only reduce iron content and oxidize all methane. The column could be operated with long run times, and backflushing the column reduced the back pressure to the initial level, indicating that the accumulated biofilm could be removed by a standard backwash, where the filter medium is fluidized. It was expected that the methane concentration in the raw water would be relatively constant, as the extraction is controlled for a stable methane concentration, which is preferable since the INKA degasser operates at a constant level. However, specific measurements of the raw water showed a large variation in methane concentration, and therefore, the MethanOx Biofilter was subjected to varying methane loads depending on the composition of the raw water. Despite significant variations in the inlet methane levels, the Biofilter could reduce the methane in the raw water to below 0.1 mg/L. After a run time, the potential methane oxidation was determined at different depths of the filter by extracting anthracite and biofilm from different depths was sequenced. The biofilter was able to successfully metabolize methane in the raw water with promising results.

3.3 Summary of Testing New Products

In the project, three products have been tested at full scale. A Filter Health Tracker (FHT) is a sensor designed to detect changes in the hydraulic condition of the filter. A salt solution is dosed into the filter inlet, and the conductivity is measured at the filter outlet. It is expected that the FHT can detect channel formation and dead zones due to clumped filter material or air pockets, as these conditions would likely alter the curve for the salt solution's passage through the filter. The development of the FHT into an automatic, market-ready product was abandoned. The amount of salt required at full scale would necessitate a large container or frequent refills if the equipment were to dose automatically at regular intervals. Additionally, there are virtually no two waterworks built alike, which would require a customized installation and calculations each time. However, the method is well-suited for manual investigations. If there is suspicion that a filter is clumped, not being properly/evenly backwashed due to clogged nozzles, or if channel formation is suspected, a salt spike test on the suspected filter can be compared with a reference filter.

A Bed Expansion Tracker (BET) makes it possible to monitor whether the filter medium is fluidizing, whether the filter medium is stratified as desired (in multi-media filters), whether the efficiency of the backwash pump is declining, or if there are other factors causing insufficient fluidization. If the filter medium is growing due to iron and manganese precipitations on the grains, this would likely affect fluidization, as it would influence both grain size and density. A growing filter medium can also be tracked with BET, as it not only measures expansion during a backwash but also creates a time series of the filter medium's level. An ultrasonic sensor was developed, and full-scale tests showed that the filter medium at Tolne Waterworks fluidizes by approximately 10% during backwash. BET needs to be tested at other waterworks that use different types of filter media and backwash programs. The work to make BET a market-ready approved product will continue after the project ends.

Finally, a product was developed to measure the methane concentration in water online (Online Methane Tracker). The prototype demonstrated proof of concept. Work is ongoing to test solutions for an improved version. Initial tests showed challenges with high humidity for the methane sensor, difficult cleaning, and large sample volume (necessary due to the low sensitivity of the methane sensor). Work continues on a new type of sensor that is more sensitive, as well as a method to remove humidity before the headspace is pumped to the new sensor. The goal is a fully automatic sensor the size of a suitcase.

4. Indledning

Projektets formål er at udvikle et biologisk filter, hvor naturlige bakterier fra grundvandet kan oxidere methan direkte i vandbanen til CO₂, så methan ikke udledes til atmosfæren efter stripping på vandværket. MethanOx Biofiltret skal indgå som et naturligt trin i produktionen af drikkevand. Målet er et kompakt anlæg, som erstatter afstripningsanlægget på vandværket. Løsningen er at udvikle en filteropbygning med de rette filtermaterialer, samt en præcis og kontrolleret styring.

4.1 Baggrund

Danmark har, som del af Parisaftalen, forpligtet sig til at reducere udledningen af drivhusgasser frem mod 2030, hvorfor der i dag er stort politisk fokus på udledningsreduktioner. For vandsektoren er målet, at sektoren er energi- og klimaneutral i 2030. For at nå dette ambitiøse mål, er det nødvendigt både at reducere udledningen af drivhusgasser, samt at indføre energieffektive tiltag i produktionen. Methan er en langt mere potent drivhusgas end f.eks. CO₂, fordi gassen absorberer relativt mere varmestråling fra Jorden. På tyve år er den opvarmende effekt af methan 84 gange så høj som CO₂, ifølge FN's klimapanel IPCC. Flere studier estimerer, at der årligt udledes ca. 300 ton methan fra danske vandværker¹.

I vandværksbranchen er det alment kendt, at methanholdigt råvand hæmmer driften af sandfiltrene. Årsagen er både en øget mikrobiologisk vækst af methanoxiderende bakterier, der konkurrerer med ammonium- og manganoxiderende bakterier om ilt i filtrene, samt en fysisk tilstopning af filtrene forårsaget af ekstracellulært materiale produceret af bakterierne. Den gængse praksis i vandbranchen er derfor at lave en afstripping af methan inden råvandet kommer i kontakt med filtermediet. Afstripping foregår ved at belufte råvandet med luft, hvorved der sker en overførsel af methan fra vandbanen til luftfasen. Som hovedregel afledes den methanholdige luft til atmosfæren efterfølgende. Ved at udnytte en biologisk omsætning af methan i vandfasen, kan udslip af klimagasser til atmosfæren udgås og hele installationen til afblæsning undværes. Det sparer både anlægsomkostninger, ressourcer til drift, samt plads på vandværket. Desuden nedbringes det samlede energiforbrug, da det ikke længere er nødvendigt med kraftig beluftning, hvor der typisk bruges 50-300 liter luft per 1 liter oppumpet vand.

For at mindske behov for drift af Biofilteret og for kunne kontrollere omsætning af methan i råvandet, forventes det at være essentielt, at dannelsen af ekstracellulært materiale (EPS) fra de methanoxiderende bakterier mindskes i størst muligt omfang. De vigtigste driftsparametre for at mindske dannelsen af EPS forventes at være ilt- og methan koncentrationen samt optimering af filterets opbygning. Effektive returskyl skal regenerere sandfilterets gennemstrømnings- evne og filterhastigheden skal optimeres, så ammoniumfjernelsen skubbes til efterfiltre. Det skal sikres, at filteret kan returskylles på den rette måde, så både biomassen kontrolleres og udfældet jern effektivt fjernes. Den kontrollerede styring sikres ved at udvikle en sensorbaseret overvågning, der overvåger filterets ydeevne. Disse hensyn er indtænkt i procesdesignet af pilotfilteret, der testes på Tolne Vandværk (se afsnit 8 om opbygning af pilotkolonnen). Ved at bruge de naturligt forekommende grundvandsbakterier til at omsætte methan i et kompakt filter, i stedet for at blæse methan ud af vandet, opnås følgende positive effekter:

- Ingen methanudledning til atmosfæren

¹ Maksimavičius & Roslev (2020). Methane emission and methanotrophic activity in groundwater-fed drinking water treatment plants. Water Supply 20(3), pp. 819-827 <https://www.teknologisk.dk/projekter/biobox-bioteknologi-til-klimavenlig-drikkevandsproduktion/41422>

- Intet stort elforbrug til afblæsningsanlæg og udsugning
- Mere kompakt/mindre ressourcekrævende anlæg

5. Tolne Vandværk

Tolne Vandværk er et kapacitetsmæssigt stort vandværk med en meget varierende råvandskvalitet. Råvandskvaliteten udgøres af en sammensætning af over 40 boringer, der varierer i methanindhold fra den ene yderlighed til den anden. I afsnittet beskrives vandbehandlingen på Tolne Vandværk samt Frederikshavn Vands motivation for at finde et alternativ til den energikrævende INKA beluftning

5.1 Baggrund

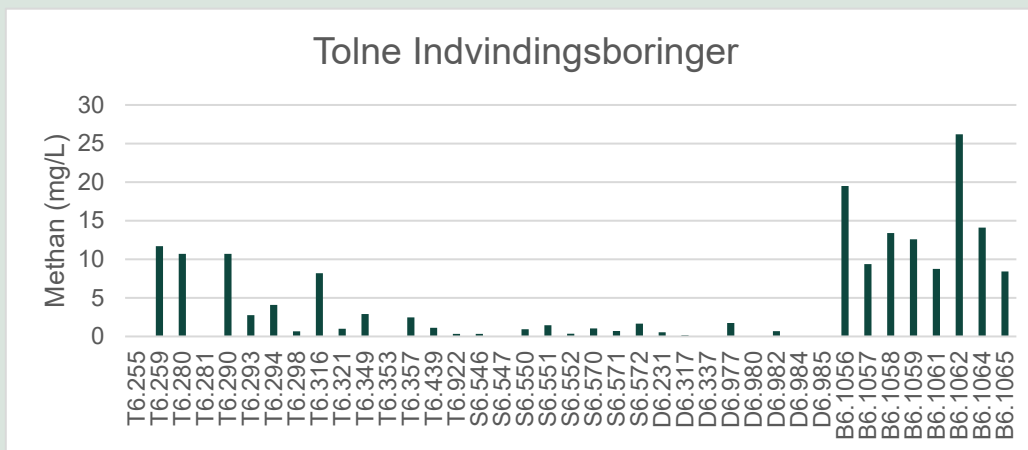
Frederikshavn Vand A/S udgør den primære vandforsyning til Frederikshavn Kommunes borgere og virksomheder. Forsyningen af drikkevand er udelukkende baseret på grundvand, som indvindes på i alt 9 kildepladser, og er fordelt på to forsyningsområder:

- Forsyningsområde Nord forsynes fra Skagen, Tolne og Åsted vandværker.
- Forsyningsområde Syd forsynes fra Sæbygård Vandværk og Ørnedalsværket.

Forsyningsområde Nord og Syd er ikke forbundne, og der er derfor ikke mulighed for at udveksle vand imellem de to forsyningsområder.

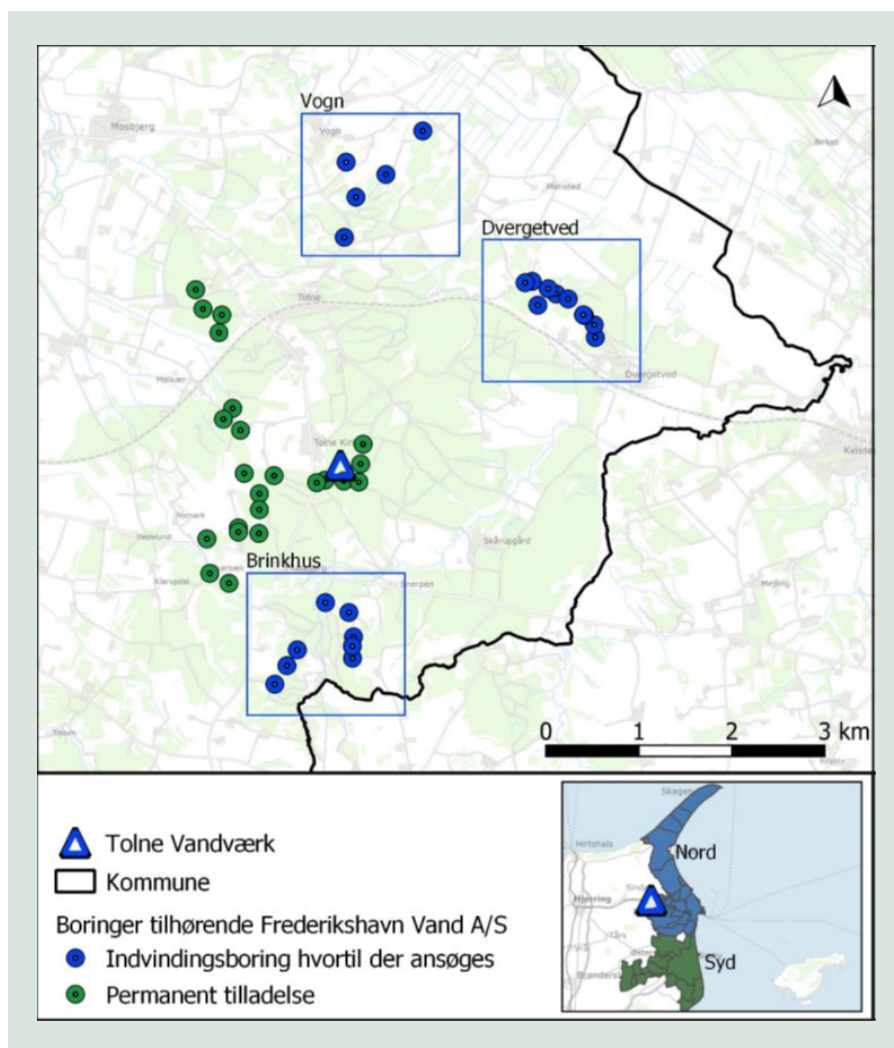
Tolne vandværk blev etableret på Kirkevej 100 i år 1974 med det formål at yde en produktion på 3,5 mio. m³/år, som en del af vandforsyningen til Frederikshavn By

Tolne Vandværk har tilknyttet 5 kildepladser: Tolne-nærboringer, Skørbækshede, Dvergetved, Brinkhus og Vogn kildeplader, som alle er beliggende i Hjørring Kommune i og omkring Tolne Skov. Vandkvaliteten fra de 5 kildepladser er forskellig og råvandskvaliteten svinger over døgnet afhængigt af boringssammensætningen. Methanindholdet i råvandet, som behandles på Tolne vandværk, er ligeledes afhængig af boringssammensætningen, der forsøges sammensat for at holde methanindholdet forholdsmæssigt stabilt. FIGUR 1 viser methanindholdet i boringerne til Tolne Vandværk, hvor det ses, at indholdet af methan kan svinge fra ikke-detekterbart til over 25 mg/L i mellem boringerne.



FIGUR 1. Methanindhold i indvindingsboringerne fra kildepladserne Tolne, Skørbækshede, Dvergetved og Brinkhus.

Kildepladser og boringer, som tilhører Frederikshavn Vand, er vist på nedenstående FIGUR 2.



På Tolne Vandværk blandes vand fra boringerne så råvandet indeholder en moderat koncentration af methan, der som udgangspunkt ikke kommer over 4 mg CH₄/l. Vandværket er bygget med 4 INKA beluftere, der er dimensioneret efter vandværkets oprindelige kapacitet. I disse beluftsanlæg strippes methan fra råvandet inden det ledes ind på sandfiltrene.

5.2 Elforbrug Frederikshavn Vand A/S

Det totale elforbrug for Frederikshavn Vand var på godt 3 millioner kWh år 2021, hvilket var en omkostning til el på 2,2 millioner kr. I 2022 steg elprisen markant og udgiften til el blev mange-doblet, hvilket betød, at Frederikshavn Vand i 2022 havde el udgifter på knap 10 millioner kr. for samme elforbrug.

En af de processer, som er krævende i forhold til elforbrug, er afblæsning af methan. På Tolne vandværk afblæses methanen med et INKA anlæg, som har fire blæsere. Luft/vand-forholdet er 150 (når alle 4 blæsere er i drift), hvilket kræver kraftige kompressorer og et stort elforbrug. Afblæsningen er målt på Tolne Vandværk til et gennemsnits elforbrug på 13,31 kWh/h, hvilket svarer til ca. 90.000 kWh pr år – et strømforbrug svarende til strømforbruget for ca. 20 parcel-huse. Det er af både økonomiske hensyn og af hensyn til miljøet, at Frederikshavn Vand øns-ker at mindske afblæsningen af methan på Tolne Vandværk.

5.2.1 Stripning er sjældent fuldstændig

Et eksempel på en analyse foretaget af Miljøcenter Vestjylland af råvandet i tilløb til INKA be-lufteren samt afgang herfra viser, at der ved et methanindhold på 2,6 mg/l slipper 0,12 mg/l igennem anlægget. Dette er vist i TABEL 1.

TABEL 1. Vandanalyse af til- og afløb INKA anlæg på Tolne Vandværk.

Analyse	Tilløb IKA	Afløb til henstandstank
Methan [mg CH ₄ /l]	2,6	0,12
Svovlbrinte [mg H ₂ S/l]	>0,05	>0,05
Redox [mV]	-25	40

5.3 Fakta om Tolne Vandværk

Tolne vandværk anvender enkeltfiltrering i 12 gravitationsfiltre med et areal hver på 11,76 m² (4,20m x 2,80m). Gangtiden er sat til 3.900 m³ eller 336 timer alt efter hvad der kommer først. Råvandet fordeles ud til 12 filtre og hvor meget vand, der kommer igennem de enkelte filtre vi-des ikke præcist, da flowet styres af en bundventil. Den reguleres, så der holdes et konstant vandniveau på 20 cm over filtrene. Det betyder, at filterhastigheden kan være forskellig på de 12 filtre pga. eventuelle niveauforskelle i tilløbet, men for det enkelte filter, er det rimeligt at an-tage en konstant filterhastighed før og efter et returskyl, alt andet lige, da bundventilen vil sikre, at der ikke kommer mere vand igennem filteret efter et returskyl. Bundventilen lukkes til-svarende den modstand, der er fjernet ved returskyllet.

Grundet de mange boringer og de store forskelle i råvandskvalitet, styres råvandssammen-sætningen af en større råvandsmatrice, der skal sikre at der ikke er for store udsving i de be-handlingskrævende parametre i råvandet. TABEL 2 viser det teoretiske indhold af jern, ammo-nium, mangan og methan med den boringssammensætning, der anvendes på Tolne Vand-værk.

TABEL 2. Teoretiske koncentrationer i råvandet ind til Tolne vandværk.

Råvand, Indhold	Teoretiske værdier [mg/L]
Jern	0,3 - 0,7
Ammonium	0,6 - 1,0

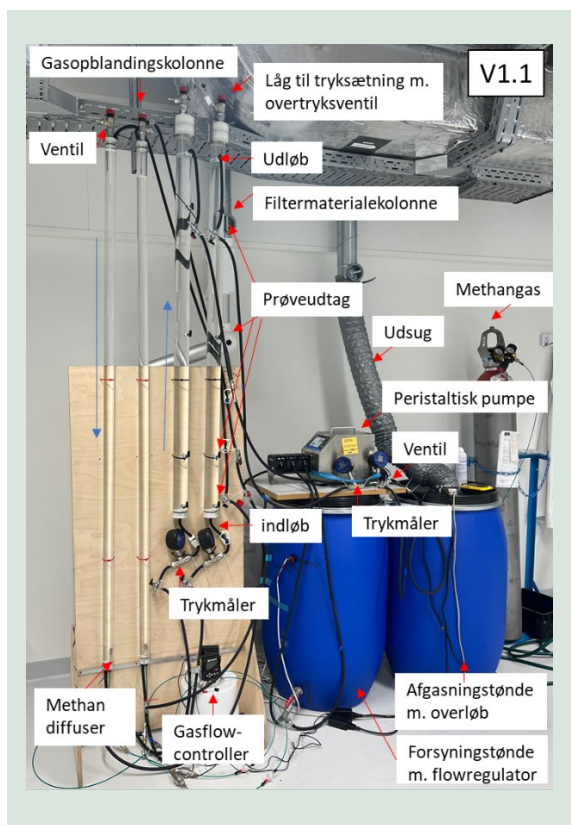
Råvand, Indhold	Teoretiske værdier [mg/L]
Mangan	0,3 - 1,2
Methan	3,0 – 6,0

6. Laboratorieforsøg

Kontrol af mikrobiologisk omsætning af methan på et biofilter stiller krav drift, samt fysiske og kemiske forhold. Indledningsvist er en laboratorieopstilling udviklet, hvor methan oxidation i udvalgte filtermaterialer og driftsforhold undersøges under kontrollerede forhold. Laboratorieforsøgene synliggjorde behovet for kontrolleret styring og fastlæggelse af driftsforhold og filtermediet til pilot-skalaforsøgene.

6.1 Laboratorieopstilling

I forsøget på at bestemme de ideelle filtermaterialer og driftsparametre til MethanOx Biofilteret, er der opstillet en laboratorieopstilling designet efter at teste bl.a. forskellige filtermaterialer, flow, ilt- og methankoncentrationer. FIGUR 3 viser laboratorieopstillingen, som består af to identiske parallelle opstillinger. Methan doseres til hanevand i en gasopblandingskolonne, hvorefter det methanholdige hanevand ledes til bunden af filtermaterialekolonnen og op gennem filtermaterialet (vandflow illustreres med blå pile). Vandet tilførtes til bunden af filtermediekolonnen, således risikoen for at gas mistes til omgivelserne minimeres. Et finmasket filter i bunden bruges til at holde på filtermaterialet. Kolonnerne er tryksatte og filtermaterialekolonnen har prøveudtagshaner 2,5 cm, 22,5 cm, 70 cm og 118 cm over bunden. Afløbet i toppen af kolonnen er 138 cm over filterbunden. Opstillingen er udstyret med ventiler og slanger, så forsyningsslanger og gasblandekolonnen løbende kan rengøres med natriumhydroxid (NaOH) og desinficeres med kloropløsning ved behov. Filtermaterialekolonnerne har en indvendig diameter på 50mm og filterhastigheden holdes på ca. 10 m/t.



FIGUR 3. Billede af den tryksatte laboratorieopstilling uden filtermedie.

Der har været en del begrænsninger i forbindelse med laboratorieopstillingen. Med den anvendte gasflowcontroller og den valgte laboratorieopstilling, har det ikke været muligt at komme ned under en methankoncentration i indløbet til kolonnen på ca. 4 mg methan pr. liter. Dette, kombineret med at det af sikkerhedsmæssige årsager ikke har været muligt at dosere rent ilt til forsøget, har resulteret i, at iltkoncentrationen altid har været begrænset i forsøgene, hvilket ikke er ønskeligt. Til forsøgene er anvendt hanevand uden ekstra tilførsel af ilt, så iltkoncentrationen har været ca. 8 mg O₂/l. Da der skal bruges omkring 16 mg ilt til biologisk at oxidere 4 mg methan, vil kun under halvdelen af det tilsatte methan teoretisk kunne fjernes i laboratorieopstillingen.

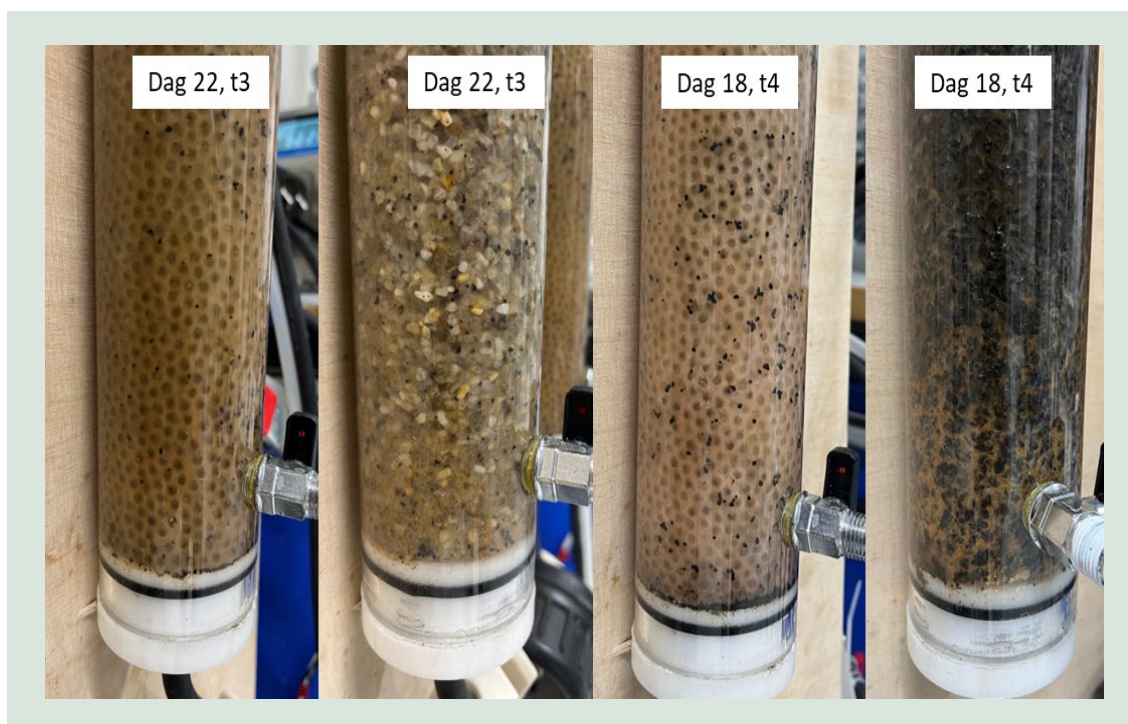
Til laboratorieforsøgene blev der anvendt tre meget forskellige filtermaterialer. Der blev anvendt kvarts (2,0-3,0mm), antracit (2-4 mm) og glaskugler (3,8-4,4 mm). Til opstart af filtermaterialekolonnerne blev inokulum opformeret i 24 timer ved at blande 250 ml renskyllt filtermateriale med 3 g skrab fra INKA belufteren på Tolne Vandværk, sandfiltermateriale (100 g) samt returskyllevand (200 mL) fra Tolne vandværk. Materialet blev opblandet i steril 1L flaske og tilsat 30 ml methan. Flasken blev stillet i under omrystning et døgn inden inokulum blev opblandet med den resterende mængde filtermateriale og herefter fyldt på filtermaterialekolonnerne.

6.2 Opbygning af methanoxiderende biofilm

Der er udført i alt fire testforsøg med laboriekolonnerne. De første to test blev brugt til at optimere opstillingen og få erfaringer med, hvordan den skulle driftes for at kunne fungere bedst muligt. De to sidste forsøg (test 3 og 4) er vist her i rapporten. Undervejs i forsøgene blev tryk og flow monitoreret. Vandprøver til bestemmelse af pH, totalgas, ilt, methan, kimtal og coliforme mikroorganismer blev udtaget med jævne mellemrum. Ved forsøgenes afslutning blev der udtaget filtermateriale til bestemmelse af totalt organisk kulstof (TOC) på filtermateri-

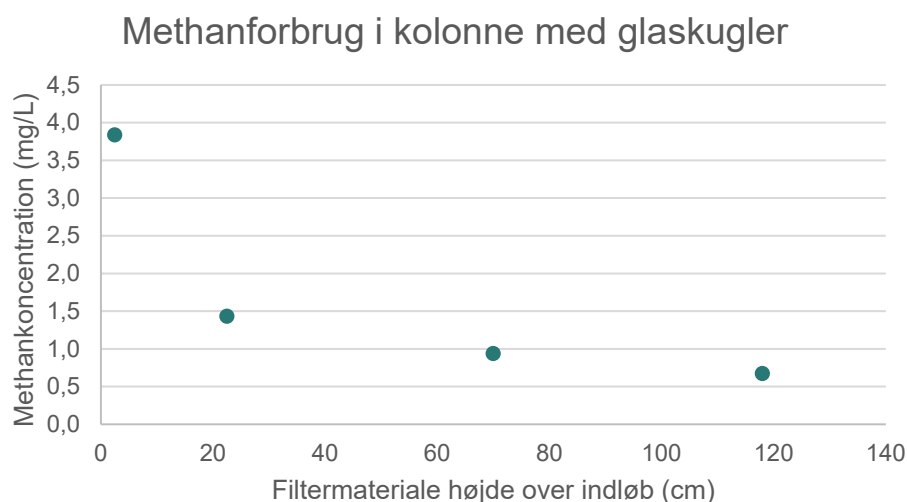
ale før og efter omrystning, tørstof på skyllevandsprøver (både organisk- samt uorganiskfraktion), samt bestemmelse af totale antal bakterier (qPCR) og sammensætningen af mikroorganismer (sekvensanalyse).

Visuelt skete der hurtigt en udvikling af biomasse i filtermaterialekolonnerne. Trykket i opstillingen steg typisk allerede efter 10 dage med 1 bar som følge af den voldsomme biofilm- og EPS-dannelse på filtermaterialet. Gangtiden efter 10 dage var over 2000 m³ vand pr m² filtermateriale, hvilket er 2-10 gange højere end de gangtider, der typisk anvendes på vandværker jævnfør MERKUR databasen. Efter cirka 20 dage, svarende til over 4000 m³ vand pr m² filtermateriale, var det ikke længere muligt at drifte kolonnerne mere pga. tilstopning med biofilm. FIGUR 4 viser bunden af kolonnerne efter endt forsøg. Bunden er vist, da der her er mest methan og ilt tilgængeligt for bakterierne. I test 3 med en gangtid på 22 dage var der glaskugler i kolonne 1 og kvarts i kolonne 2. I test 4 med en gangtid på 18 dage, var der glaskugler i kolonne 1 og antracit i kolonne 2.



FIGUR 4. Bunden af filtermaterialekolonner i test 3 og 4 efter hhv. 22 og 18 dages biofilmudvikling.

Målinger af methankoncentrationen forskellige steder i kolonnen viste en høj omsætning i bunden af kolonnen, hvor der visuelt også var mest biofilm. Allerede 20 cm over indløbet var der omsat methan svarende til, hvad der kan forventes med til den tilgængelige iltkoncentration. Dette er der vist et eksempel på i FIGUR 5.



FIGUR 5. Eksempel på hvordan methan forbruges op gennem kolonnen.

FIGUR 5 viser, at methan også fjernes i kolonnens øvre del, hvor der ikke forventes at være ilt til rådighed til den mikrobiologiske oxidation. Methanforbruget i de iltbegrænsede filtermaterialelag kan muligvis forårsages af bakterien *Crenothrix*, som steg i antal op igennem filtermaterialelagene, og som kendetegnes ved at de kan omsætte methan både med og uden ilt.

Det skal bemærkes, at der ikke blev foretaget returskylninger af laboratoriekolonnerne. Hvor lang en gangtid man kan forvente i et fuldskalaanlæg vil forventeligt afhænge mere af methankoncentrationen end af filtermediet, da der ikke i laboratorieforsøgene er vist en tydelig forskel i gangtider for de forskellige filtermaterialer. Forsøgene har vist, at opbygningen af biofilm med methanoxiderende bakterier indtræffer relativt hurtigt og at det, på trods af massiv biofilm, stadig er muligt at opnå gangtider for biofilteret, som er sammenlignelige med almindelige fuldskala filtre. I laboratorieforsøgene bliver filtrene ikke belastet med jern, da der anvendes hanevand. Jernholdigt råvand vil bidrage med tilstopning af filteret i takt med at jern afsættes på filtermaterialet, hvilket også vil have indflydelse på gangtidens længde. Ved fuldskalaimplementering er det nødvendigt at kunne returskylle filteret effektivt for at kontrollere mængden af biofilm i filteret.

6.3 Vedhæftning på filtermaterialer

Vedhæftningsstyrken af biofilmen til filtermaterialet er en vigtig parameter i forhold til at vurdere, om biologisk methanoxidation vil fungere praktisk i et fuldskalaanlæg. Hvis ikke den dannede biomasse kan fjernes ved et "traditionelt" returskyl, som er kendt på vandværkerne, bliver et biologisk methanfilter sværere at implementere og den klimamæssige gevinst bliver mindre, hvis der skal anvendes større mængder af kemikalier til at reducere biomassen. Vedhæftningsstyrken for de tre filtermaterialer er undersøgt ved at udtage filtermedie efter endt gangtid. Filtermaterialet er undersøgt både visuelt og analytisk før og efter en mekanisk påvirkning med opstillingen, som vist på FIGUR 6.



FIGUR 6. Opstilling, hvor en beholder med filtermateriale og vand roteres for at slide biofilm af.

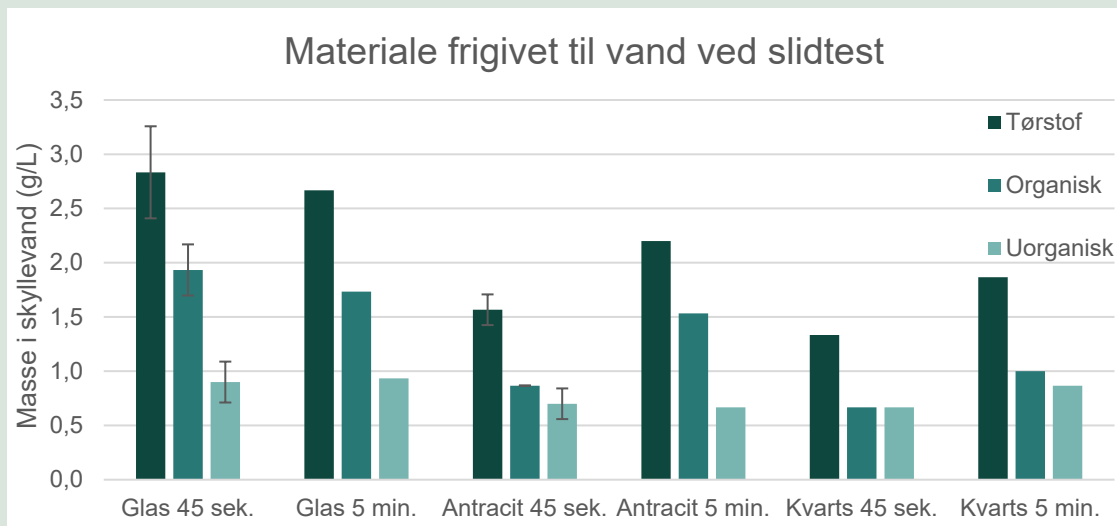
Filtermaterialet fra bund samt midt i filtermaterialekolonnerne blev udtaget til undersøgelserne. Til den mekaniske undersøgelse blev der udtaget 100 ml filtermateriale til et 500 ml bæger. Materialet blev vejat og der blev tilført 150 ml vand. Prøven blev sat på den viste opstilling. Vedhæftningskraften til filtermaterialerne blev testet ved en rotationshastighed på 1,1 omdrejninger pr. sekund. Maskinen roterede prøvebeholderne med vand og filtermateriale i 45 sekunder eller 5 minutter til simulering af hhv. kort og lang påvirkning. Straks efter kørslen blev en visuel observation lavet og væsken over filtermaterialet blev hældt over i en flaske. Filtermaterialet blev herefter skyllet ved forsigtigt at hælde 150 ml vand oven på filtermaterialet, løst materiale blev hvirvlet op og hældt over i en ren beholder. Fra filtermaterialet blev der udtaget prøver til TOC, sekvensering og qPCR analyser, mens tørstofindhold og glødetab blev bestemt på "skyllevandet".

Resultaterne af slidtestene var, at biofilmen på glaskuglerne slap relativt let og visuelt var der kun biomasse tilbage på kuglerne i et begrænset omfang. Ved kvarts og antracit var der efter både 45 sekunder og 5 minutters test stadig sammenklumpninger og dele af biofilmen forblev sammenhængende mellem kornene. Dette bekræfter erfaringerne ved prøveudtag, hvor det også blev vurderet, at sammenhængsstyrken i biofilmen dannet på kvarts og antracit, var kraftigere end biofilm dannet på glaskuglerne. På FIGUR 7 ses billeder af det sammenklistrede filtermateriale udtaget af kolonnerne.



FIGUR 7. Til venstre ses det, hvorledes hhv. sand (øverst) og antracit (nederst) var klisteret sammen af EPS. Til højre ses det, hvorledes glaskuglerne var omgivet af EPS (øverst test 3, nederst test 4).

Slidtestene kan ikke sammenlignes med et reelt returskyl, men er en ensartet hårdhændet behandling af filtermediet for at kunne sammenligne de tre filtermedietyper og give et indtryk af vedhæftningsgraden. For glaskugler, kvarts og antracit udtaget i bunden af kolonnen, hvor der er mest biofilm, er fjernelsen af materiale sammenlignet ved 45 sekunder og 5 minutters behandling. Resultaterne heraf er vist på FIGUR 8.



FIGUR 8. Figuren viser en sammenligning af hvor meget organisk og uorganisk materiale, der frigives til vandfasen ved omrystning i opstillingen vist på FIGUR 6.

Af FIGUR 8 ser det ikke ud til, at der er forskel i, hvor meget materiale, der afrives fra glaskuglerne ved 45 sekunders behandling kontra 5 minutter, hvorimod den længere behandling ser ud til at fjerne mere materiale fra kvarts og antracit.

6.4 Artssammensætning

Udtaget filtermateriale blev sendt til sekventering og analyseret for bakteriesammensætning. I alt blev 17 slægter associeret med kendte methanoxiderende mikroorganismer fundet i prøverne. De hyppigst forekommende var *Methylothera*, *Crenotrix*, *Methyloversatilis*, *Methylophilus* og *MM1 (Methylovorus sp.)*. Slægterne *Methylothera*, *Crenotrix*, *Methylophilus* og *Hyphomicrobium* blev også fundet i prøver fra Tolne Vandværk udtaget fra sandfiltrene samt INKA belufteren. I berigelseerne fra Tolne Vandværk, som blev anvendt til inokulum, udgjorde methanoxiderende slægter 29-32% af sekvenserne og slægterne *Crenotrix*, *Hyphomicrobium*, *Methylovulum* og *Methylothera* var hyppigst forekommende. I filtermaterialet fra laboratoriekolonierne udgjorde sekvenser af kendte methanoxiderende mikroorganismer mellem 34 og 73% af det samlede antal sekvenser fundet i de enkelte prøver.

7. Sensorudvikling

I dette afsnit beskrives de sensorer og metoder, som er udviklet og afprøvet i projektet. De nye sensorer er brugt som en hjælp til at vurdere og justere Biofilteret og tænkes som selvstændige produkter, der vil kunne produceres og sælges til vandbranchen.

7.1 Filter Health Tracker

En filter health tracker (FHT) er en sensor, der har til formål at opdage ændringer i filterets hydrauliske tilstand. Hydraulikken i filteret belyses ved at dosere en saltopløsning i indløbet til filteret og måle ledningsevnen afgang filter. Med FHT forventes det, at kanaldannelse og døde zoner med sammenkittet filtermateriale eller luftlommer kan detekteres, da disse forhold forventeligt vil ændre kurven for saltopløsningens passage gennem filteret. For at teste om idéen med saltspike giver det ønskede indblik i filter hydraulikken, blev sensoren testet i fuldskala på Tolne vandværk.

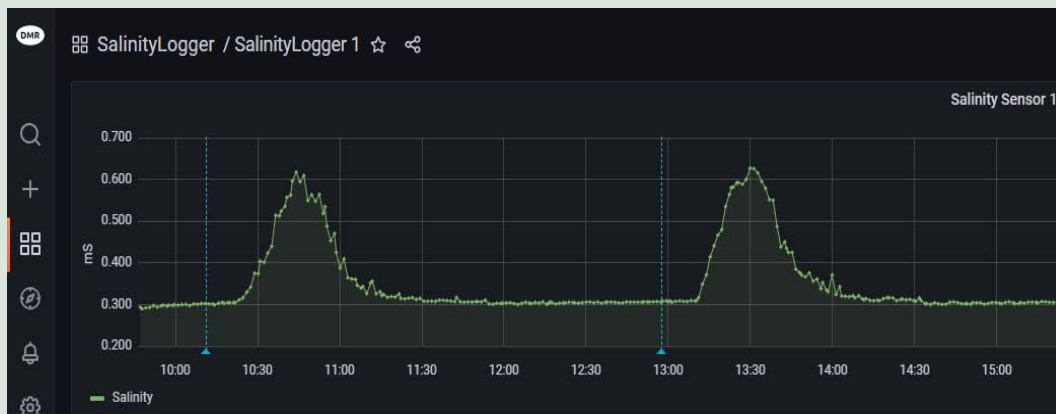
7.1.1 Tolne vandværk fuldskalaforøg

Til fuldskala test af FHT på Tolne vandværk, blev et filter, der var ca. 90% igennem gangtiden valgt. Der blev anvendt almindeligt køkkensalt (1.000 g salt i 10 liter vand) til forsøget opløst i vand fra vandværket. Denne mængde salt giver ikke risiko for, at kvalitetskravet for Na^+ og Cl^- nærmes, og påvirkningen af det tilførte salt vil ligge indenfor de naturlige udsving i saltkoncentrationen ved afgang vandværk. Til forsøget blev en FTH sensor koblet på afgang af filteret og saltvand blev doseret direkte i toppen af filteret ved at hælde blandingen ned gennem et rør, som det ses af FIGUR 9.



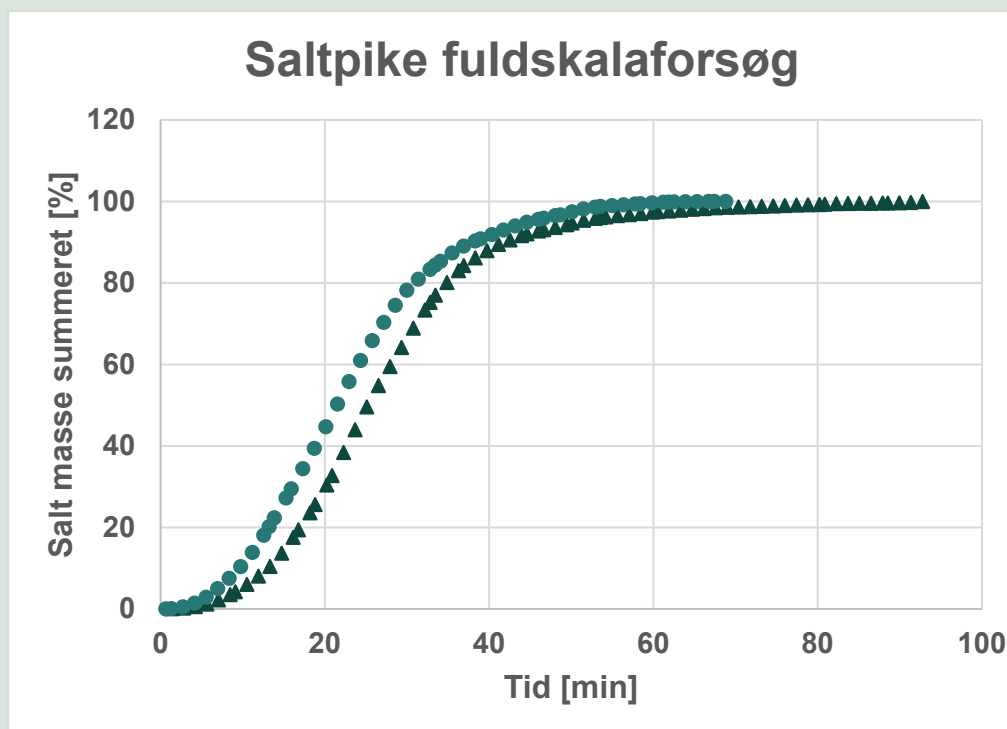
FIGUR 9. Fuldskalaforøg med FHT på Tolne Vandværk. En saltopløsning doseres i toppen af filteret og saltets passage gennem filteret måles ved filterets afgang.

Ledningsevnen blev målt ved afgang filter under forsøgsperioden, hvor indløbsflowet blev holdt konstant. På FIGUR 10 ses ledningsevne målingerne afgang filter.



FIGUR 10. Måling af ledningsevnen ved afgang filter under to saltdoseringer. Den første kurve viser kurven før returskyl og anden viser kurven efter et returskyl med få timers mellemrum.

Da første saltdosering var kommet igennem filteret, dvs ledningsevnen var faldet til udgangspunktet igen, blev filteret returskyllet. Omkring en time efter returskyllet var færdigt og filteret var i drift igen, blev forsøget gentaget. Rådata fra de to forsøg ses på FIGUR 10. Triangulær numerisk integration er efterfølgende anvendt til at estimere arealet under graferne som funktion af tiden, og omregnet til at bestemme mængden af det tilsatte salt, som er kommet gennem filteret fra 0 til 100%. Grafernes start ($t=0$) er bestemt til at være netop det tidspunkt, hvor saltet detekteres af sensoren ved afgang filteret. På FIGUR 11 er de to saltdoseringer (før og efter returskyl) sammenlignet.



FIGUR 11. Summeret salt i %, som er kommet gennem filteret over tid. Trekantede punkter er målinger fra saltspiket inden returskyl, og de runde punkter er målinger efter at filteret er returskyllet.

Grafen med de runde punkter er fra forsøget efter et returskyl og de trekantede punkter er fra forsøget inden returskyllet. Der er to tydelige forskelle. Tiden for, hvornår 50% af det tilsatte salt er kommet igennem filteret, samt tiden for, hvornår alt saltet er skyllet ud af filteret. I det nyskyllede filter er 50% af saltet kommet igennem sandfilteret tre minutter hurtigere end 50% af saltet er kommet igennem det ikke-returskyllede filter. Før returskyllet tager det 24 minutter længere før alt saltet er kommet igennem filteret sammenlignet med forsøget efter filteret blev returskyllet.

Resultatet af forsøget viser, at der ikke har været signifikante kanaldannelser i filteret inden det blev returskyllet. Havde dette været tilfældet, ville saltet være kommet hurtigere gennem filteret sammenlignet med efter returskyllet, som burde fjerne eventuelle kanaldannelser. Forskellene, der ses på FIGUR 11, kan forklares ved, at porerne mellem filterkornene i filteret inden returskyl er mere tilstoppet, hvilket giver saltvandet en længere transportvej i filteret sammenlignet med et rent filter (efter returskyl).

7.1.2 Vurdering af FHT

FHT er et godt værktøj til fejlfinding/diagnosticering af filtre i fuldskala. Det var tanken i projektet at udvikle en permanent installation, så der jævnligt og automatisk blev foretaget et saltspike og tilhørende beregninger. Udfordringerne med dette er, at en sådan installation vil kræve plads og drift. Det vurderes derfor, at en permanent installation på samtlige filtre vil blive for omkostningstungt både i installation og drift. Til gængæld forventes et stort potentiale i at bruge metoden manuelt i de situationer, hvor forsyningerne har mistanke til, at et filter er kittet til, ikke bliver ordentligt/jævnt returskyllet pga. tilstoppede dyser eller måske mistanke om kanaldannelser. Her vil et saltspike på det mistænkte filter kunne sammenlignes med et referencelfilter og give viden om hydraulikken i filteret, der ellers ikke kan opnås uden at grave noget af filtermaterialet af filteret.

7.2 Bed Ekspansion Tracker

Formålet med en Bed Ekspansion Tracker (BET) er at dokumentere og overvåge om filtermediet ved returskyl opnår fluidisering samt i hvilken grad. Fluidisering af filtermediet opnås, når den opadgående kraft er større end den nedadgående tyngdepåvirkning/gravitationskraft. Her "svæver" materialet og filterkornene adskiller sig fra hinanden, så der teoretisk set er vand mellem de enkelte korn. Herved sker en udvidelse af filtermaterialets volumen, som bevirker en hævnning af filterlejet. Denne hævnning benævnes ekspansion og angives ofte som en procentdel af filtermaterialets højde (Bed hight), hvor det er ønskeligt med en ekspansion på 20-25% af filterhøjden. Fluidisering af filtermediet er vigtigt for filterets ydeevne og mediekornernes fordeling i filteret. Med BET er det muligt at overvåge om filtermediet fluidiserer, om filtermediet lagdeles som ønsket (ved fler-mediefiltre), om returskyllepumpens effektivitet er faldende eller om der er andre forhold, som gør, at fluidiseringen ikke længere er tilstrækkelig. Hvis filtermediet er voksende på grund af jern- og manganudfældninger på kornene vil dette sandsynligvis kunne påvirke fluidiseringen, eftersom det vil påvirke både kornstørrelse og densitet. Et voksende filtermedie vil også kunne følges med BET, da den ikke kun måler ekspansion under et returskyl, men også løbende laver målinger af filtermediets niveau.

7.2.1 Valg af sensor

Der er i projektet brugt lang tid på at finde en egnet sensortechnologi, men valget er endt på en ultralydssensor. Der er lagt mere vægt på, at sensoren er præcis end at den er nøjagtig, da det er en ændring, som vi ønsker at måle. Med hensyn til måleområdet ønsker vi, at sensoren kan måle en relativ kort afstand fra sensor til filtermedie (< 20 cm), eftersom der kan være tilfælde, hvor der ikke er så meget vand over filtermediet. Opløsningen på målingerne ønskes så lav som mulig, så et filter, som kun vokser få mm om året også kan følges. Den valgte sensor har et måleområde på 2-300 cm med en opløsning på 1 mm samt en vinkel på $7,5^\circ$. Den smalle vinkel bevirker, at filtermediearealet, der måles på, ikke er ret stort, hvis sensoren placeres tæt på filtermedieoverfladen. F.eks. vil ultralydsbølgerne dække $5,4 \text{ cm}^2$ ved en afstand

på 20 cm og 34 cm² ved 50 cm. Hvis der anvendes en bredere vinkel, vil ultralydsbølgerne dække en større overflade, men målingerne vil være mindre præcise.

I projektet er der udviklet et testprint, som sensoren kan tilsluttes og data kan sendes til skyen via et narrowband (NB) modem.

7.2.2 Fuldskalaforsøg Tolne Vandværk

For at teste BET'en i et fuldskalafilter blev sensoren monteret i et filter på Tolne vandværk. Filtermediet består af kvarts, kis og sten som beskrevet i TABEL 3.

TABEL 3. Opbygning af filtermedie, filter 11 på Tolne vandværk.

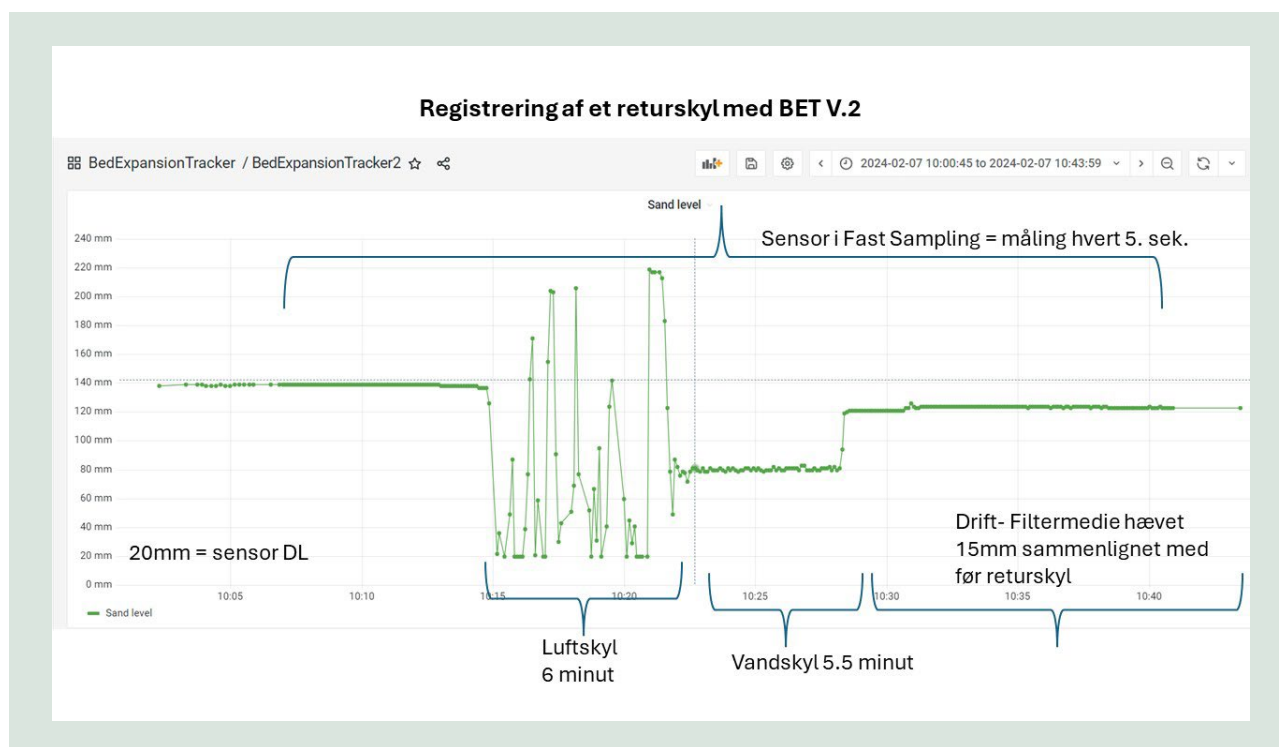
Lagtykkelse [cm]	Materiale	Størrelse [mm]
55 - 90	Kvarts	0,8 – 1,4
40 - 55	Kvarts	1,2 – 2,0
30 - 40	KIS	3 - 5
20 - 30	KIS	5 - 8
10 - 20	Sten	18-25
0 - 10	Sten	25-35

Sensoren blev monteret lige under vandoverfladen. Der er udvalgt et filter til test, der var klar til returskyl. Af FIGUR 12 ses et billede af installationen i filter 11 på Tolne Vandværk, hvor sensoren er indbygget i et HDPE rør.



FIGUR 12. Billede af BET sensoren opsat på Tolne Vandværk. BET sensoren monitorer fluidisering af filtermedie under returskyllet.

Resultatet af målingerne under returskyllet, hvor BET registrerer afstanden ned til filtermedieoverfladen, er vist på FIGUR 13. Afstanden fra sensoren til filtermedieoverfladen er vist på y-aksen i mm og tiden på x-aksen i minutter.



FIGUR 13. Målinger af afstanden til filtermedieoverfladen med BET, hvor filtermediet ses at fluidisere under returskyllet.

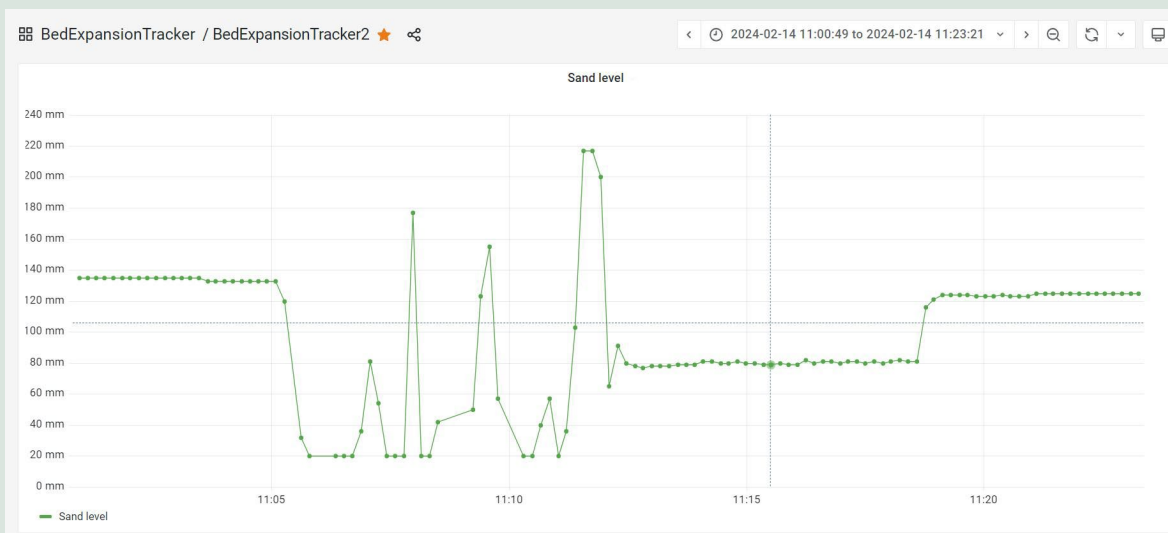
Figuren viser, at afstanden fra sensoren til filtermedieoverfladen inden returskyllet var 139 mm. Returskyllet starter med 6 minutter luftskyl, hvor der ses store udsving i sensorværdierne på grund af luftbobler og op-hvirvlet filtermedie, som forstyrrer lydbølgerne. Efter luftskyllet starter et skyl med vand i 5,5 minutter. Her ses, at afstanden til medieoverfladen falder til 80 mm. Det vil sige, at filtermediet løftes 59 mm sammenlignet med niveauet før returskyllet, hvilket svarer til 11,8 % ekspansion af kvartsmaterialet (jvf. TABEL 3). Efter at vandskyllet stopper, falder kvartsmaterialer ned igen, men ikke til samme niveau som før returskyllet. Filtermediet fylder 15 mm mere efter returskyllet. Den korteste afstand til sensoren er 20 mm, hvilket er sensorens detektionsgrænse.

Returskyllet efter cirka en uges gangtid blev monitoreret igen. Efter en uges drift havde filtermediet sat sig, så der inden returskyllet var 135 mm fra sensor til filteroverflade sammenlignet med 124 mm i starten af gangtiden. Om det reelt er filtermediet, som sætter sig i løbet af en gangtid, eller om filtermaterialet flytter sig væk fra sensorområdet, vides ikke. Monitoreringen over to gangtider, som er vist på FIGUR 14, viser tydeligt, at afstanden fra sensoren til filteroverfladen stiger i løbet af gangtiden.



FIGUR 14. Målinger af filtermediehøjden over to gangtider på Tolne Vandværk. Målingerne viser, at afstanden til overfladen stiger over gangtiden, hvilket tyder på, at filtermaterialet sætter sig i løbet af gangtiden.

Afstanden til filteroverfladen efter returskylle er ens (124 mm og 125 mm), hvorfor det måske er korrekt at beregne fluidiseringen ud fra niveauet målt lige efter et returskyl. I så fald vil filterekspansionen for begge skyl vil være 9%. Returskyl nummer to er vist på FIGUR 15 og gentagelsen viser samme resultat som det første skyl, hvilket indikerer, at en konstant monitoring af filtermediet og returskyl vil afsløre om filtermaterialet vokser/forsvinder over tid samt om fluidiseringen er konstant fra skyl til skyl. Hvis fluidiseringsgraden falder over tid, kan det f.eks. skyldes ineffektivitet med returskyllepumpen eller tilstopninger.



FIGUR 15. Gentagelse af målinger af afstanden til filtermedieoverfladen med BET, hvor filtermediet ses at fluidisere under returskyllet.

7.3 Vurdering af BET

Efter implementeringen af en egnet sensor viser de indledende fuldskalaforsøg rigtigt gode resultater med stabile målinger under fluidiseringen (vandskyl) i begge forsøg. Fluidiseringen på Tolne Vandværk er lav i forhold til de 20-25%, der anbefales som tommelfingerregel. Jo mere

filtermaterialet fluidiseres, jo mere upræcist er det at definere en egentlig overflade af filtermediet ved brug af lydbølger. Lydbølgerne skal ramme en overflade, der returnerer lyden tilbage til sensoren, for at afstanden kan beregnes. Derfor skal BET undersøges på andre vandværker, hvor der er anvendt andre typer af filtermedie og skylleprogrammer. Arbejdet med at lave BET klar til et salgsklart produkt fortsætter efter projektafslutningen.

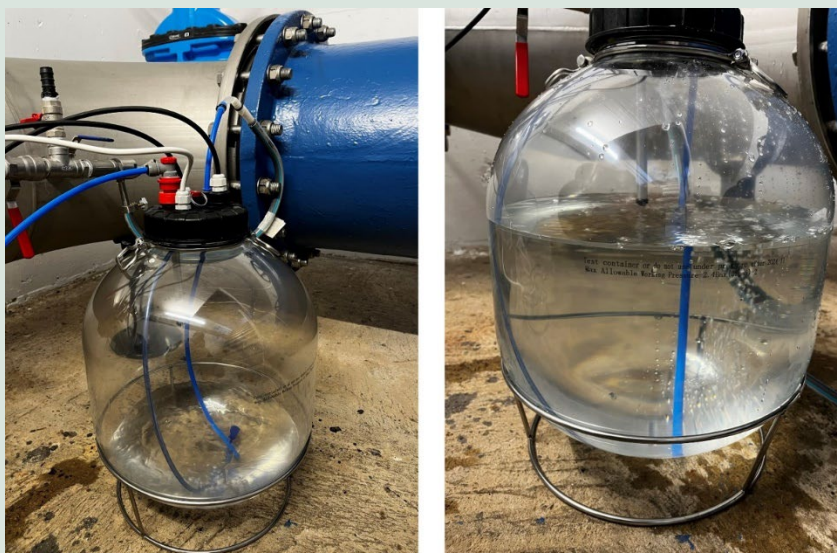
7.4 Online Methan Tracker

I indeværende projekt har det vist sig vanskeligt at få troværdige methanmålinger fra det anvendte akkrediterede analyselaboratorie. Desuden er der en relativ lang svartid på akkrediterede methananalyser. I projektet er der derfor anvendt en "HUBERG Laser One" methan sensor (<https://www.airmet.com.au/huberg-laser-one-portable-methane-leak-detector>) til at bestemme methankoncentrationen i råvandet samt i Biofilteret. Laser One kan måle methan i gasfasen, men vi ønsker at kende methankoncentrationen i vandet. Derfor udtages en vandprøve i en gastæt flaske og når ligevægten mellem methan i vandfasen og luftfasen (headspace) i flasken er indtruffet, måles methankoncentrationen i headspace med Laser One. Når koncentrationen i headspace kendes sammen med volumen af vand, volumen af headspace, tryk og temperatur, kan methankoncentrationen i vandprøven beregnes. Sideløbende med brug af akkrediterede analyser og måling med Laser One, er der i projektet arbejdet med udvikling af en online måler til methan (Online Methan Tracker).

Til Online Methan Trackeren er valgt en N.E.T. IR sensor. Denne sensor anvender NDIR (Non Dispersive Infra-red) detektionsteknik, der er baseret på, at hver gas-type har en unik og veldefineret lysabsorptionskurve i det infrarøde spektrum. Koncentrationen kan bestemmes ved hjælp af en infrarød kilde og analyse af mængden af energi, der absorberes fra gassen inde i den optiske bane. Denne type sensor er væsentlig billigere (faktor ca. 30) end Laser One, men detektionsgrænsen er også meget højere. Hvor Laser One kan detektere ned til 0,3 ppm har N.E.T. IR sensoren en detektionsgrænse på omkring 1.300 ppm målt i gasfasen. Denne detektionsgrænse er for høj til at N.E.T sensoren kan anvendes på standard prøve-mængder i drikkevand.

For at få detektionsgrænsen for vandprøven ned i et passende interval, anvendes et meget større prøvevolumen (22,9 liter vandprøve og et headspace på 8,6 liter). Med dette setup er detektionsgrænsen 0,2-0,4 mg methan/l i vandprøven. Et test setup blev lavet med en beholder, som vist på FIGUR 16. Indvendigt i låget er monteret en temperatursensor, en fugtigheds sensor, methan sensoren samt en kompressor, som cirkulerer headspace gassen ned igennem vandet via en "bubble diffuser" for at ligevægten mellem methan i vandfasen og gasfasen hurtigere skal indstille sig. Det giver desuden også en form for cirkulation i gasfasen, hvilket er nødvendigt for at methansensoren giver en repræsentativ måling.

På FIGUR 16 ses et billede af den første version af Online Methan trackeren.



FIGUR 16. Billeder af første version afprøvet på råvandet ind på Tolne vandværk.

De indledende forsøg viste, at der med den anvendte opsætning opstod ligevægt mellem vandfase og gasfase efter ca. 30 minutter. Temperatur, tryk og fugtighed i beholderen blev monitoreret. Med prototypen var det muligt at tage én prøve hver anden time. FIGUR 17 viser et eksempel på en online methan måling, hvor den stiplede lodrette blå linje er starttidspunktet for prøveudtagning.



FIGUR 17. Grafen viser en methanmåling på råvandet fra Tolne vandværk udført med Online Methan Trackeren.

Som det ses på FIGUR 17 stiger methankoncentration i gasfasen over tid og bliver konstant efter ca. 30 minutter. I gasfasen måles der 0,466 vol%, hvilket kan regnes tilbage til 1,32 mg methan/L i råvandsprøven.

Prototypen viste, at det er muligt at automatisere en methansensor til råvand. Der arbejdes videre med at afprøve løsninger, så der kan laves en mere stabil version. De indledende forsøg viste udfordringer med for høj fugtighed til methansensoren, besværlig rengøring og for stort prøvevolumen (nødvendiggjort pga. den lave følsomhed på methansensoren). Der arbejdes videre med en ny type sensor, som er mere følsom, samt en metode til at fjerne fugt inden headspace pumpes til den nye sensor, som også vil være placeret udenfor selve prøvekammeret. En mere følsom sensor vil betyde, at prøvevolumen mindskes så hele systemet vil kunne være i en kuffertstørrelse. Herved vil prøveintervallet også kunne mindskes betragteligt.

8. MethanOX Biofilter Pilotkolonne opbygning

MethanOx Biofilter er designet med udgangspunkt i skabe de bedst mulige forhold for de methanoxiderende bakterier samt mulighed for at kontrollere processerne i Biofilteret. Biofilteret er testet under så realistiske forhold som muligt ved opsætning i pilot-skala på Tolne vandværk og testet på en delstrøm af råvandet til vandværket.

8.1 Beskrivelse af MethanOx Biofilteret

Biofilteret er udført i en kolonne af sort PE plast med totalhøjde på 260 cm og en indre diameter på 35 cm. Indløbet er placeret i bunden af kolonnen, hvor vandet kommer ind i et 20 cm højt kammer. I toppen af kammeret er en supportplade, bestående af en perforeret rustfri stålplade. Direkte ovenpå supportpladen ligger et plastiknet med en huldiameter på 1,5 mm, hvilket defineres som bunden af kolonnen. I kolonnen er der prøvetagningshaner til henholdsvis væske- og sandprøveudtag for hver 10 cm op til 160 cm højde. Udover væske- og sandudtag er der fire indgange lige over bunden af kolonnen (i bærelaget), hvor luft kan tilføres ved returskylning. Dermed er der mulighed for at returskylle Biofilteret både med luft, vand og et kombineret luft/vand skyl.

Bærelaget i Biofilteret udgøres af glaskugler i to sorteringer og filtermediet udgøres af antracit. TABEL 4 viser filteropbygningen.

TABEL 4. Filteropbygning i MethanOx Biofilteret.

Lagtykkelse [cm]	Materiale	Størrelse [mm]
18-100	Antracit	1,4-2,5
10-18	Glaskugler	1,55-1,85
0-10	Glaskugler	2,0-2,4

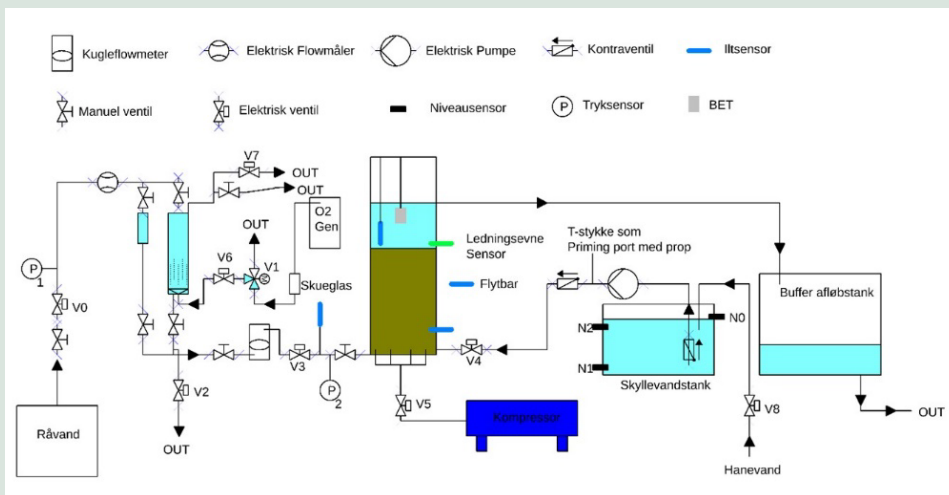
8.2 Opstilling på Tolne Vandværk

Pilotkolonnen blev opstillet i et rum på sydsiden af vandværket. En delstrøm af råvandet blev ført ind til opstillingen direkte fra vandværkets råvandsmanifold, så Biofilteret er testet på samme råvand, som der behandles på vandværket. Udløb fra Biofilteret blev ført til kloak. Ved normal drift føres råvand ind til en iltkolonne lige inden filteret, hvor råvandet iltes, og videre til pilotkolonnen via et kugleflowmeter forsynet med en nåleventil til justering af vand-flow. Ilten produceres af en O₂-generator. Under tilbageskylning af pilotkolonnen anvendes behandlet vand, som pumpes ind i bunden af pilotkolonnen fra en palletank. Et billede af opstillingen ved Tolne Vandværk ses på FIGUR 18.



FIGUR 18. Opstilling af MethanOx Biofilteret på Tolne Vandværk. På opstillingen ses filterkolonnen med prøveudtag til både vand og sand, iltgeneratoren samt rentvandstank.

Der er i projektet udarbejdet en fuldautomatisk styring til Biofilteret, således at pumpen, de elektriske ventiler samt niveauet i skyllevandstanken kan kontrolleres. Drift samt returskyl foregår derfor fuldautomatisk. På FIGUR 19 er en skematisk tegning over opbygningen vist.



FIGUR 19. Skematisk opbygning af MethanOX Biofilteret.

9. Drift af MethanOX Biofilter

MethanOx Biofilteret er designet til mikrobiologisk omsætning af methan direkte i vandbanen, hvorved energikrævende stripning og udledning af metan til atmosfæren undgås. Biofilteret er testet i pilotskala hen over knap et år på Tolne Vandværk, og målinger af methanindholdet ind- og ud af Biofilteret viser, at mikrobiologisk methanomsætning er muligt og effektivt samt at vækst af methanoxiderende bakterier og EPS produktion kan kontrolleres.

9.1 Indledning

MethanOx Biofilteret har været driftet på Tolne Vandværk i Frederikshavn i ca. 1 år. Filteret blev opbygget og bestykt med sensorer i foråret i 2023 og i juni 2023 opstartes den første gangtid med en delstrøm af råvandet.

Biofilteret er udstyret med tryksensorer ved indgang af filteret, så modtrykket monitoreres. Gangtiden på MethanOx Biofilteret defineres som en stigning i tryk over filteret på 0,3 bar.

Indgangsflowet til MethanOx Biofilteret er bl.a. styret af indvindingen på Tolne vandværk, hvorfor flowet varierer over døgnet, og i perioder er 0 m³/t. Ligeledes afhænger koncentrationen af methan i råvandet samt de behandlingskrævende parametre (jern, ammonium og mangan) af boringssammensætningen, der ligeledes ændrer sig over døgnet.

9.2 Analyser

For at kontrollere og følge udviklingen i Biofilteret, er der foretaget en række analyser af forskellige drifts- og behandlingsparametre. Resultaterne heraf er beskrevet nedenfor.

9.2.1 Methan målinger

Måling af methan i råvandet har i projektet vist sig at være en udfordrende opgave. Methan er en flygtig gas, der relativt hurtigt afgasses fra vandfasen. Dette kan føre til upræcise målinger, især hvis prøverne skal transporteres over lange afstande til laboratoriet, og ikke bliver opbevaret korrekt.

I projektperioden er der udført methanmålinger med en LaserOne Leak Detector, med Gaskromatografi (GC) samt to forskellige akkrediterede laboratorier. Metoderne viste variation både over tid og imellem de forskellige metoder, hvorfor den reelle methankoncentration i råvandet har været svær at bestemme. Dette kompliceres yderligere af, at methankoncentrationen i råvandet er skiftende afhængigt af boringssammensætningen. For analyse af methan fokuseres derfor primært på den relative forskel mellem prøver ind- og ud af Biofilteret.

9.2.2 NVOC

Grundet den store mængde energi i methan, forventes en stor vækst af methanoxiderende bakterier i biofilteret, og dermed også vækst af mængden af biologisk materiale i form af biofilm. Det kan give udfordringer med uønsket vækst andre steder i vandbehandlingen, hvis næring/organisk materiale overføres fra MethanOx Biofilteret til efterfiltrene eller ledningsnettet. Derfor er det undersøgt, om der er risiko for, at koncentrationen af organisk materiale øges efter filteret. Der er målt Non-Volatile-Organic-Carbon (NVOC) på råvandet lige før biofilteret og ved afgang af biofilteret. Resultatet viste, at der ingen forskel i NVOC koncentration var før og efter MethanOx Biofilteret, med henholdsvis 1,0 mg NVOC/L og 1,1 mg NVOC/L og en variation på ± 10% på resultatet. NVOC er den gængse måde at måle organisk materiale i vand på vandværker, hvorfor denne parameter er valgt.

9.2.3 Kim

Samme problematik, der gør sig gældende for NVOC, gør sig gældende for kim, hvor den øgede mængde næring i vandet, kan introducere risiko for opblomstring af kim. Derfor er der målt total bakterier med Bactiquant (BQ) på råvandet før biofilteret og ved afgang biofilter. BQ-værdierne er stort set ens ind og ud af biofilteret på henholdsvis 213 og 211 (middel af 2). Dette indikerer, at Biofilteret ikke giver anledning til at en øget koncentration af bakterier føres videre i vandbehandlingen.

9.2.4 Jern, ammonium og mangan

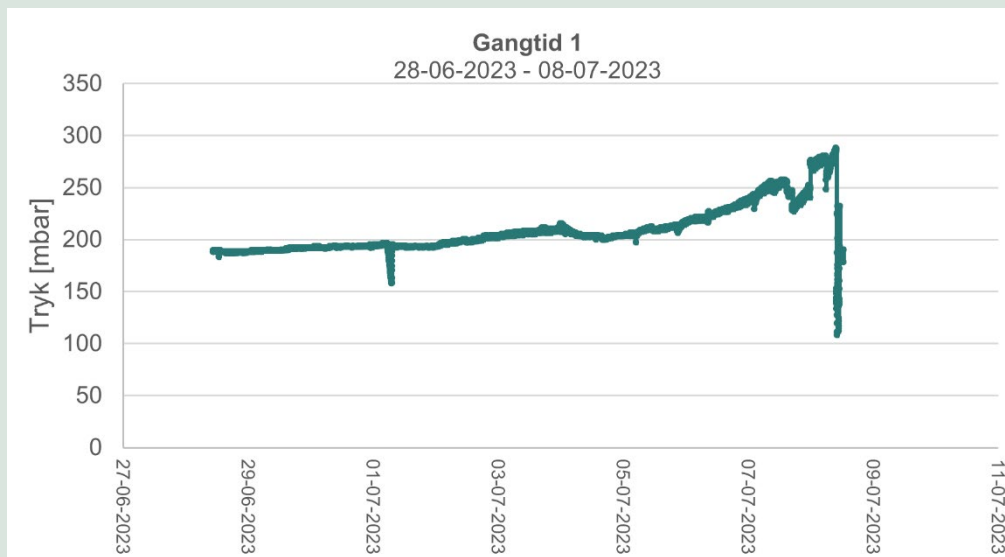
De behandlingskrævende parametre, som jern, ammonium og mangan, er målt løbende i projektperioden for at følge med i biofilterets ydeevne. I alle tilfælde reduceres koncentrationen af alle parametrene effektivt til værdier under kvalitetskravet for drikkevand. Jern, ammonium og mangan er analyseret både med spektroskopi (HACH Lange) og akkrediterende analyser.

9.2.5 Ilt

Den biologiske omsætning af methan kræver et 4:1 forhold mellem O_2 og methan. MethanOx Biofilteret er bestykket med iltensorer på ind- og udgang af filteret, hvormed iltforbruget i biofilteret kan følges. Iltsensoren, der sidder ved indløbet til kolonnen, er placeret lige efter iltningsskolonnen, hvor O_2 tilføres råvandet. Det betyder, at der på sensoren og i slangen til sensoren (delstrøm) er jernudfældninger, der kræver hyppige rensninger for at sensoren giver et retvisende resultat. Iltsensoren ved afgang filter havde ikke samme rensningsbehov, da MethanOx filteret havde rensset vandet for både jern og methan. Det blev ikke prioriteret at bruge ressourcer på at holde sensorerne rene, så længe at sensor 2 ved afgang filter viste, at der var ilt nok til stede, og dermed ikke begrænsede oxidationen. I forbindelse med methanmålingerne blev iltsensorerne rensset for at få et retvisende forhold mellem iltforbruget og methankoncentrationen. Ved alle methanmålinger, blev der i indløbet observeret mindst et 4:1 forhold mellem O_2 og methan. Derved er der ifølge støkiometrien nok ilt i indløbet til, at de methanoxiderende bakterier kan omsætte alt methanen. Det har ikke været muligt i alle målinger fuldstændigt at korrelere et iltforbrug på 4 mg/ O_2 pr. mg/ CH_4 , men det har været acceptabelt med de usikkerheder, der er.

9.3 MethanOx Biofilteret

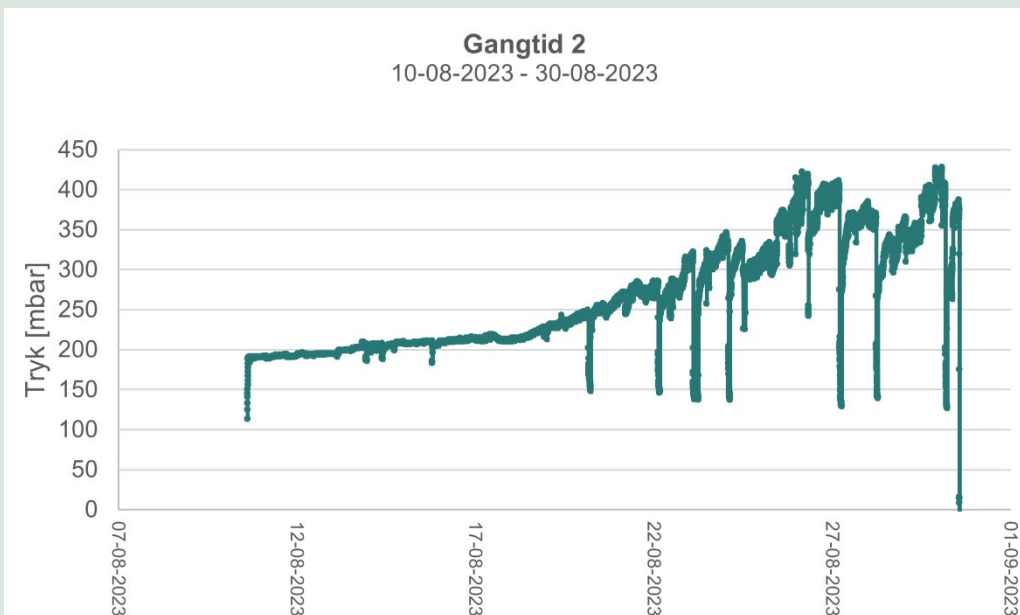
Den første gangtid blev igangsat d. 28-06-2023, hvorefter biofilteret var i drift i 10 dage. Udviklingen i trykmodstand ses på FIGUR 20.



FIGUR 20. Udviklingen i trykmodstand over gangtid 1 (10 dage).

På FIGUR 20 ses trykket målt ved indgang af MethanOx Biofilteret. Filtermodstanden stiger stødt i løbet af gangtiden i takt med at jern afsættes i filteret og der opbygges biofilm med methanoxiderende bakterier. MethanOx Biofilteret reducerede jernindholdet i råvandet til et niveau under kvalitetskravet for drikkevand ved afgang filter.

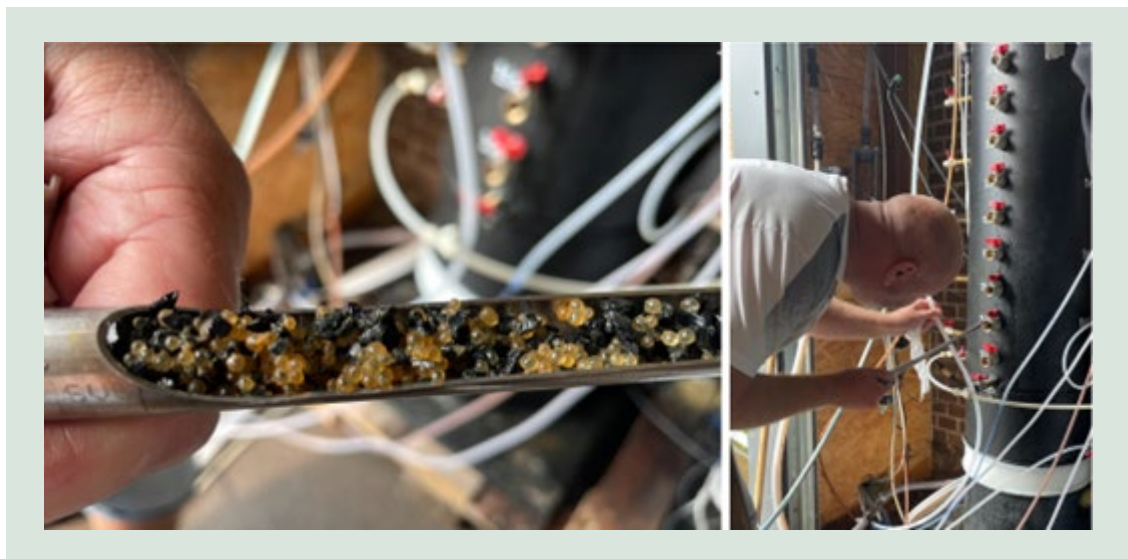
Gangtiden ville sandsynligvis kunne forlænges uden kritisk stigning i trykmodstanden, hvilket ses for 2. gangtid på FIGUR 21, hvor længden af gangtiden er fordoblet.



FIGUR 21. Udvikling i trykmodstand i over gangtid 2 (20 dage).

I løbet af gangtid 2 har der været flere episoder, hvor indvindingen til Tolne Vandværk periodisk er helt stoppet, hvilket giver en mere ujævn opbygning af trykmodstand. Gangtiden for gangtid 2 har været 20 dage inden modtrykket er steget ca. 0,25 bar. Efter endt gangtid er der

fjernet ca. 500 g jern pr. m² filter (beregnet med gennemsnitlig jernkoncentration) og alt methan er blevet omsat. Efter gangtid 2 er prøver af filtermaterialet udtaget. Det er ikke massiv synlig biofilm i filtermaterialet, der heller ikke synes særlig coated af jern eller mangan.



FIGUR 22. Billede af filtermaterialet udtaget i overgangen mellem bærelaget (glaskugler) og filtermaterialet (antracit) efter gangtid 2.

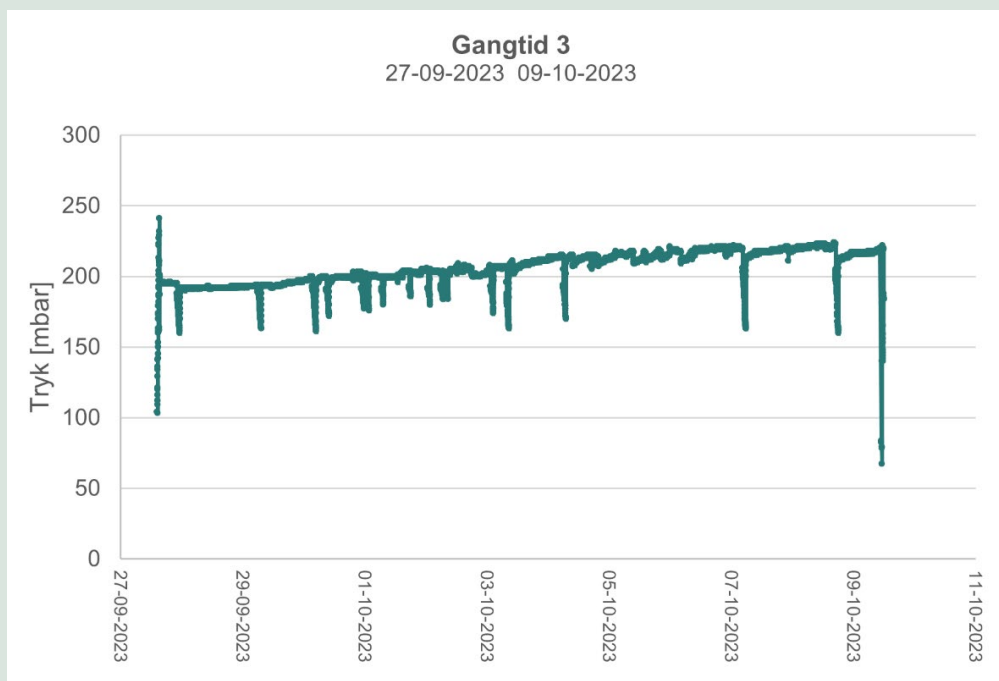
Efter gangtid 2, er MethanOx Biofilteret evalueret, og der er udtaget analyser for jern, ammonium og mangan målt ved indgang og udgang til biofilteret. Målingerne er vist i TABEL 5

TABEL 5. Behandlingskrævende parametre før og efter biofilteret.

Parameter	Enhed	Råvand/indløb Biofilter	Afgang Biofilter
Jern	mg/L	0,33	0,01
Ammonium	mg/L	0,45	0,03
Mangan	mg/L	0,37	0,05

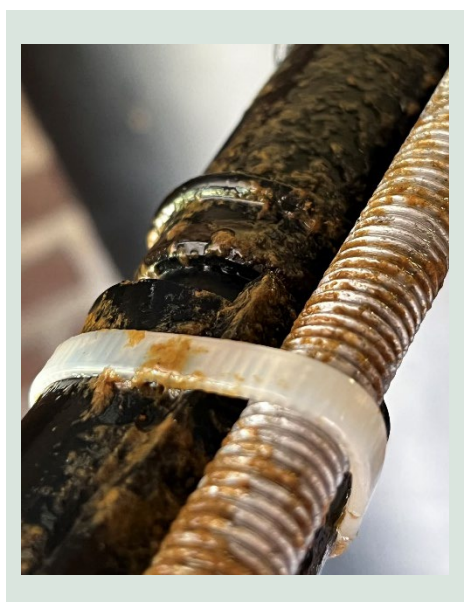
Jern, ammonium og mangan fjernes stort set i biofilteret til trods for et ønske om, at MethanOx Biofilteret kun reducerer indholdet af jern og omsætter methan. Særligt ammonium ønskes ikke omsat i MethanOx Biofilteret, da hensyn til de ammoniumoxiderende bakterier kan risikere at sætte begrænsninger for driften af Biofilteret. Hvis en del af ammonium omsættes i MethanOx filteret bliver det sværere at opretholde en robust biofilm med ammoniumoxiderende biofilm på efterfilteret.

I et forsøg på at rykke ammoniumomsætningen fra MethanOx Biofilteret til efterfiltrene, blev en stor del af filtermaterialet fjernet, så der kun var ca. 40 cm aktivt filtermateriale tilbage i biofilteret. MethanOx biofilteret med det reducerede filterlag opstartes igen og driftes i 12 dage, som vist på FIGUR 23.



FIGUR 23. Udvikling af modtryk i løbet af gangtid 3 (12 dage), hvor det aktive filtermateriale er reduceret til 40 cm.

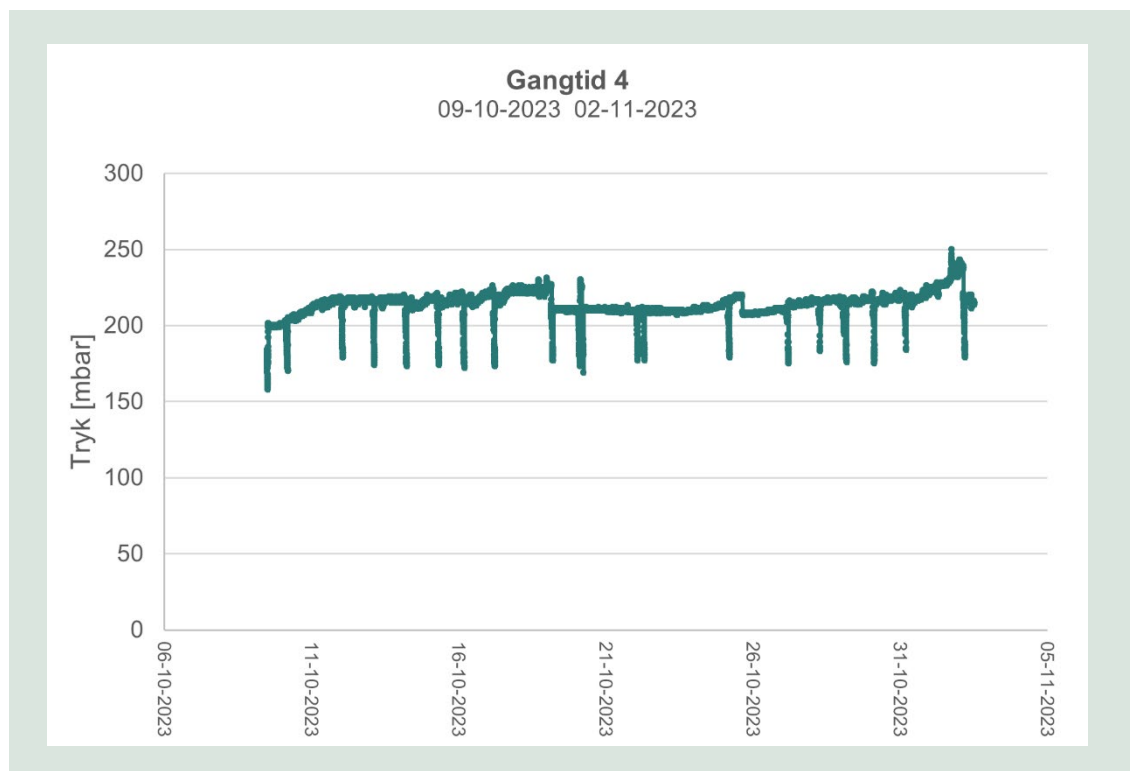
Til trods for begrænset opbygning af filtermodstand, afsluttes gangtid 3, da flere sensorer meldte om fejl. Årsagen var, at alle sensorer og udløbsventiler var tilstoppet af organisk materiale, hvilket må antages at være EPS produceret af de methanoxiderende bakterier. Det reducerede filterlag har været for tyndt til at kunne omsætte alt metanen, hvilket tydeligt kan ses i toppen af kolonnen, hvor der nu var tydelig slimdannelse, som ikke var observeret tidligere. Et billede af organisk materiale på sensorerne i toppen af Biofilteret er vist på FIGUR 24.



FIGUR 24. Billede af sensorer fra Biofilterets top efter at metan ikke kunne omsættes i Biofilteret.

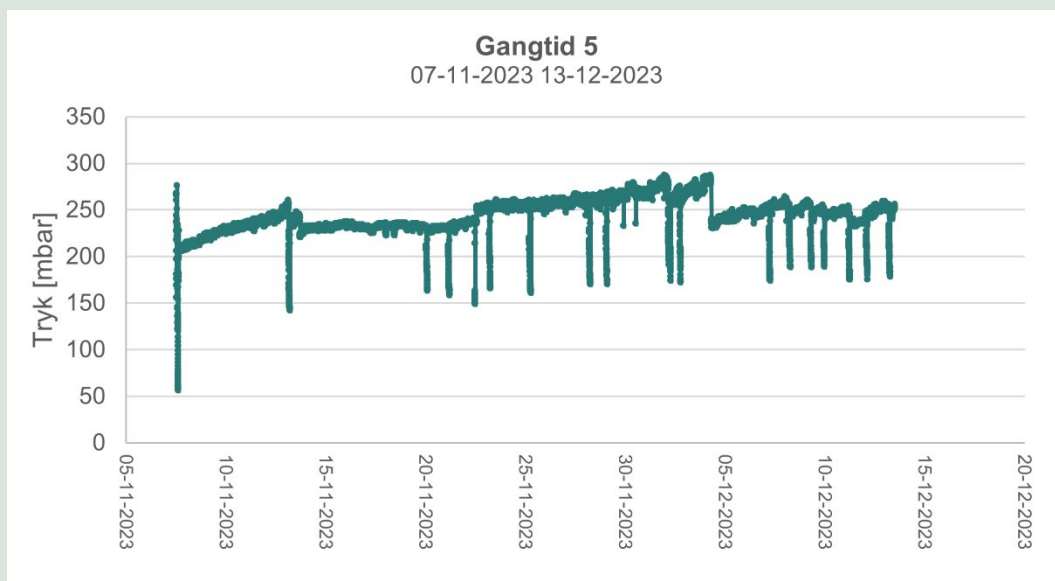
MethanOx Biofilteret blev efterfølgende returskyllet kraftigt af flere omgange, sensorerne blev rensed og nyt filtermedie blev ilagt, så filtertykkelsen igen var de oprindelige ca. 80 cm antracit. Inden opstart blev MethanOx Biofilteret igen returskyllet for at blande det ikke-indkørte filtermateriale med det allerede indkørte materiale. Analyser af både jern, ammonium, mangan samt methan viste, at MethanOx Biofilteret meget hurtigt var indkørt igen.

Efterfølgende blev den 4. gangtid opstartet. I endnu et forsøg på at flytte oxidationen af ammonium til efterfiltrene, blev flowet øget i den 4. gangtid til ca. det dobbelte i forhold til de foregående gangtider (øget filterhastighed fra 2,6 til 5,6 m/t). Filtermodstanden over gangtiden ses på FIGUR 25.



FIGUR 25. Udvikling i trykmodstand over gangtid 4 (24 dage), hvor flowet er øget.

Gangtid 4 fortsatte over en periode på 24 dage, hvor der kun blev målt en lille stigning i modtrykket. Biofilteret blev returskyllet og iltsensorerne blev rensed inden biofilteret igen blev sat i drift. Trykmodstanden i gangtid 5 er vist på FIGUR 26, hvor flowet fortsat er forhøjet (ca. 5,6 m/t) i forhold til det indledende flow (ca. 2,6 m/t).



FIGUR 26. Udvikling i trykmodstand over gangtid 5 (36 dage).

Den 5. gangtid på MethanOx Biofilteret fortsatte 36 dage, hvorefter gangtiden blev afbrudt grundet projektafslutning. I løbet af gangtiden måles kun en lille opbygning af modtryk, hvilket er overraskende, når gangtidens længe og mængden af jern afsat i filteret sammenlignes med gangtid 1 og gangtid 2. I gangtid 5, er indholdet er jern i råvandet og ved afgang af biofiltret målt 5 gange, hvor der i alle tilfælde er forekommet en betydende reduktion af jernindholdet i Biofilteret (>70%).

Resultaterne af jernmålingerne er vist i TABEL 6.

TABEL 6. Resultater af jernanalyser udtaget hen over gangtid 5 ved råvand ind i Biofilteret og ved afgang Biofilteret.

	Råvand/indløb Biofilter	Afgang Biofilter	Reduktion
Dato	Jern [mg/L]	Jern [mg/L]	[%]
9. november 2023	0,15	0,03	81%
13. november 2023 (morgen)	0,21	0,01	93%
13. november 2023 (eftermiddag)	0,28	0,02	94%
16. november 2023	0,21	0,01	96%
22. november 2023	0,26	0,07	72%

En mulighed forklaring på, at der ikke ses en udvikling i modtrykket, kan selvfølgelig være en sensorfejl. Tryksensoren sidder ved indløbet til kolonnen og kan derfor være påvirket af jern-udfældninger. Dette er ikke blevet kontrolleret og sensoren er ikke blevet rensset. Måske er modtrykket reelt højere end hvad der er målt og dette, kombineret med flowretning nedefra og op, samt det øgede flow, har måske forårsaget et periodisk gennembrud af filteret/kanaldannelse, hvorved en del af det tilbageholdte jern, er blevet frigivet fra filteret og skyllet ud. Der har dog ikke været synlige tegn på at dette skulle være forekommet.

9.3.1 Opsamling

I projektperioden er der gennemført 5 gangtider på MethanOx Biofilteret. En gangtid defineres som perioden imellem returskyl. Målet for gangtiden har været en stigning i trykmodstand i filtret på maksimalt 0,3 bar, hvilket dog ikke er lykkedes for nogle af de 5 gangtider grundet forskellige årsager, der er nærmere beskrevet under hver gangtid i det ovenstående.

I TABEL 7 er de målte driftsparametre for hver gangtid listet. Jernfjernelsen er beregnet på en gennemsnitlig koncentration af jern i råvandet, til trods for at jernkoncentrationen vil ændre sig afhængigt af boringssammensætningen til råvandet til Tolne Vandværk. Der er ikke målt store forskelle i jernkoncentrationen i råvandet i projektperioden, hvorfor det vurderes, at en gennemsnitlig jernkoncentration er acceptabel til at beskrive de relative forskelle på gangtiderne af Biofilteret.

TABEL 7. Estimerede driftsparametre for de 5 gangtider i projektperioden.

	Enhed	Gangtid 1	Gangtid 2	Gangtid 3	Gangtid 4	Gangtid 5
Gangtid	dage	10	20	12	24	36
Aktivt filter-lagshøjde	cm	82	82	40	40	40
Filterhastighed	m/t	2,6	2,6	2,6	5,6	5,6
Jernfjernelse over gangtid	g jern/m ² filter	251	497	297	600	1.940
Behandlet vand over gangtid	m ³ /m ²	629	1.245	742	1.499	4.851

Overordnet set har MethanOx Biofilteret vist sig at være meget effektivt, og har med en filterhøjde på 80 cm, vist sig at fjerne både jern, ammonium, mangan og methan. MethanOx har yderligere effektivt omsat methan fra råvandet. Resultaterne for methanfjernelsen er beskrevet i afsnit 9.5.

9.4 Returskyl

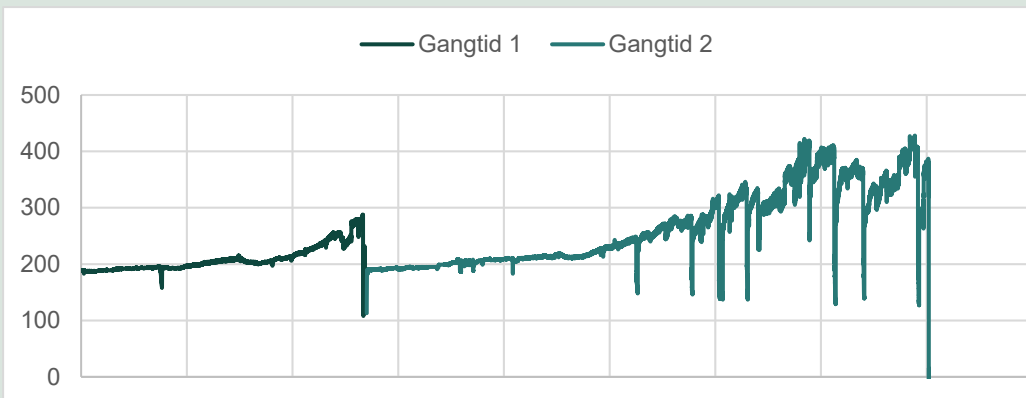
MethanOx Biofilteret kan returskylles med luft, kombineret luft/vand samt med vand alene. Returskyllet er designet til at være et kraftigt skyl, hvor det sikres, at filtermediet fluidiseres mindst 20%. Bærelaget i filteret udgøres af glaskugler. Dette er valgt ud fra en formodning om at glaskuglerne dels bliver liggende i bunden ved returskyl samt giver en lille modstand og en god fordeling af indløbsvandet ved drift. Desuden forventes, at biofilm nemt skylles af glasoverfladerne.

Returskyllet er tilpasset i sammensætning og længde baseret på en visuel vurdering af, hvornår filteret var renskyllet. Det ses tydeligt på returskyllet, at der dannes store mængder af organisk materiale i biofilteret. F.eks. ses et billede af returskyllevandet på FIGUR 27, hvor store flager af organiske materiale fjernes fra MethanOx Biofilteret med returskyllevandet.



FIGUR 27. Billede af organisk materiale ved returskyl af MethanOx Biofilteret.

Lignende flager af organiske materiale ses ikke i returskyllevandet fra Tolne Vandværk, hvorfor flagerne formodes at være biofilm og ekstracellulært materiale fra de methanoxiderende bakterier. Til trods for en tydelig vækst af organiske materiale i biofilteret, er det ikke noget, som tilsyneladende klogger filteret hurtigt til. Det er også muligt at renskylle filteret i tilstrækkelig grad ved brug af et almindeligt returskyl, hvor der kun bruges luft og vand (ingen kemikalier). Dermed kan MethanOx filteret driftes på tilsvarende måde, som et hvilket som helst andet filter. På FIGUR 28, er modtrykket for de 2 første gangtider plottet efter hinanden. Her ses, at modtrykket reduceres til samme udgangspunkt på ca. 200 mbar efter returskyllet, hvorved filtermodstanden er fjernet og filteret er klar til en ny gangtid.

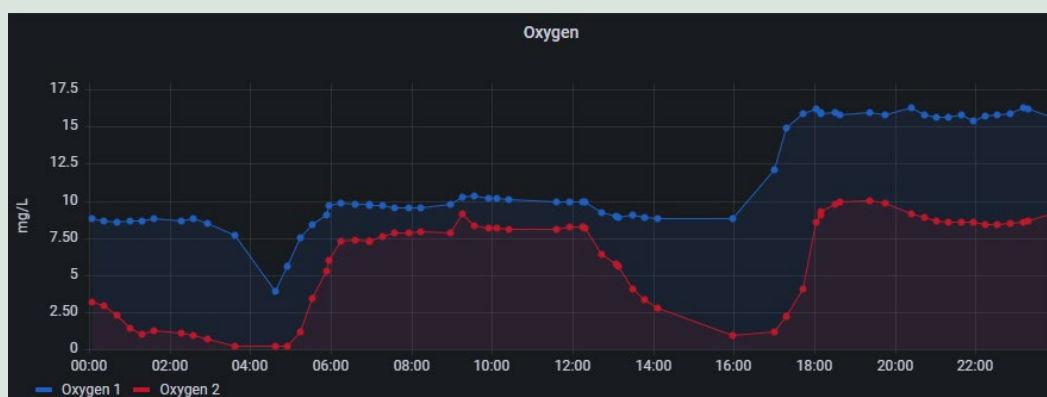


FIGUR 28. Opbygning af filtermodstand over de to første gangtider. Modtrykket falder til samme udgangsniveau efter returskyl.

9.5 Methanoxidation i MethanOx biofilteret

I projektperioden er methan målt ind og ud af biofilteret for at monitere og dokumentere methanomsætningen i filteret. Methanmålingerne i starten af projektperioden har været udfordret af både fejl på udstyr, fejl i akkrediterede analyser samt udvikling i målemetode. Overordnet set er der målt en fjernelse af alt methan, ned til en udløbskoncentration på 0,01 mg methan/L i Biofilteret, til trods for måletekniske udfordringer.

I dette afsnit er der primært fokuseret på methanomsætningen i den 5. gangtid, hvor MethanOx Biofilteret har haft stabil drift. Målinger af metankoncentrationen ved ind- og udløb af MethanOx Biofilteret er foretaget med LaserOne. Det var forventet, at koncentrationen af methan var relativt konstant i indløbet, da boresammensætningen til råvandet på Tølle Vandværk er styret efter en stabil methankoncentration, hvilket vil være at foretrække, da INKA be-lufterne kører på et konstant niveau. De konkrete målinger på råvandet viste en meget stor variation i methankoncentrationen og MethanOx Biofilteret er derfor blevet meget forskelligt be-lastet med methan alt efter boringssammensætningen. Et eksempel herpå ses af FIGUR 29, som viser målinger af iltkoncentrationen i Biofilteret. Grafen viser en stor forskel i iltforbruget i Biofilteret, hvilket kunne synes at være en måleteknisk fejl. Derfor blev methan, jern og ammonium målt ind og ud af kolonnen både klokken 10 og klokken 16 d. 13. november 2023.



FIGUR 29. Måling af iltkoncentration ved indløb og udløb af Biofilteret. Graferne viser, at iltforbruget i filteret ændrer sig markant hen over døgnet.

Målingerne på driftsparametrene foretaget den 13. november 2023 på MethanOX Biofilteret er vis i nedenstående TABEL 8.

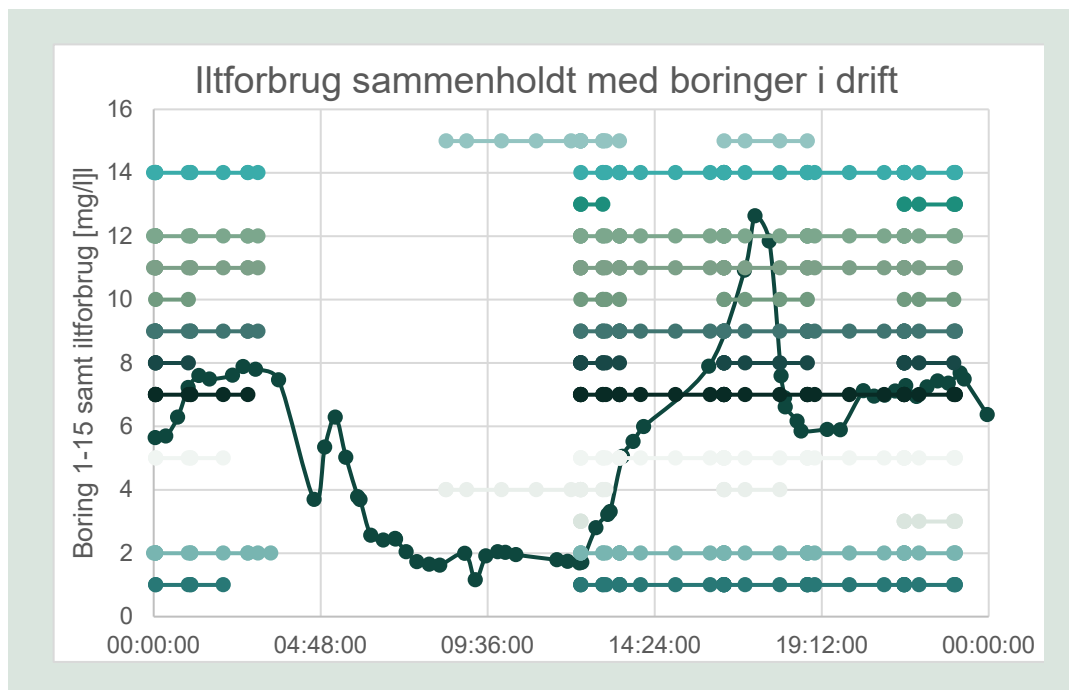
TABEL 8. Driftsparametre målt ind- og ud af biofilteret kl. 10 og kl. 16 d. 13. november 2023.

Parameter	Enhed	2023-11-13 kl. 10	2023-11-13 kl. 16
Methan ind	CH ₄ mg/l	0,51	3,38
Methan ud	CH ₄ mg/l	0,01	0,08
Jern ind	Fe mg/l	0,16	0,22
Jern ud	Fe mg/l	0,01	0,02
Ammonium ind	NH ₄ mg/l	0,15	3,40
Ammonium ud	NH ₄ mg/l	0,02	0,1
Ilt ind	O ₂ mg/l	10,2	8,9
Ilt ud	O ₂ mg/l	8,18	0,99

Som det ses af tabellen, er der et stort skift i råvandssammensætningen mellem kl. 10 og kl. 16. Methan ind på kolonnen stiger cirka en faktor 7, mens ammonium stiger over en faktor 20. Dette påvirker selvfølgelig iltforbruget, hvor der kl. 10 blev forbrugt omkring 2 mg O₂/l stiger

forbruget til 8 mg O₂/L klokken 16. Som det ses af tabellen, er iltkoncentrationen helt nede på under 1 mg/l og derfor sikkert blevet begrænset for omsætningen.

Ved at sammenligne boringssammensætningen til Tolne Vandværk med iltforbruget målt ved Biofilteret, ses det tydeligt, at der er en stor variation over døgnet. Klokken 10, hvor der kun er indvundet fra boring 4 og 15, er iltforbruget omkring 2 mg O₂/l, mens iltforbruget når op på næsten 13 mg O₂/l, når der indvindes fra mange borer kl. 16. Dette er vist på FIGUR 30.

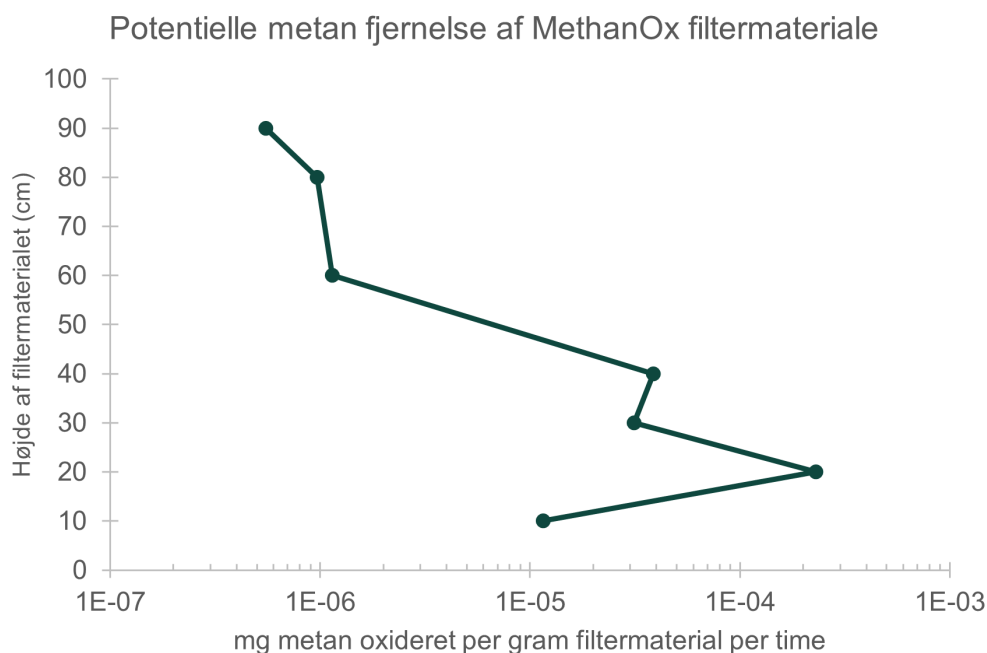


FIGUR 30. Iltforbrug målt i Biofilteret sammenholdt med boresammensætningen d. 13. november 2023.

Observationen giver grund til at tro, at det svingende iltforbrug over projektperiode sandsynligvis i højere grad er udtryk for meget varierende råvandskvalitet fremfor måletekniske uoverensstemmelser. På trods af variationen i indløbskoncentrationer, blev der observeret en effektiv fjernelse af methan ved både ved lave og høje indløbskoncentrationer. MethanOx biofilteret demonstrerede derved en betydelig robusthed. Ved en fuldskala installation vil det være nødvendigt at kende disse udsving for at kunne dimensionere Methan Biofilteret korrekt.

9.5.1 Den potentielle methan oxidationsrate

For at dokumentere at reduktionen i methankoncentrationen forårsages af mikrobiologisk oxidation i Biofilteret, er den potentielle oxidationsrate for methan undersøgt. Indkørt filtermateriale fra MethanOx Biofilteret blev udtaget fra forskellige højder i biofilteret og analyseret på Aarhus Universitet. 20 g filtermateriale blev overført til en 120 ml gastæt serumflaske med 40 ml minimalmedie (MM9). Ved at tilføje flaskerne en kendt mængde methan og måle faldet over tid kunne den potentielle oxidationsrate bestemmes. På FIGUR 31 ses oxidationsraterne for forskellige højder i biofilteret.



FIGUR 31. Oxidationsrater for biologisk omsætning af metan i forskellige højder af biofilteret.

Den højeste biologiske omsætning af methan blev fundet i bunden af MethanOx biofilteret, hvilket stemmer overens med en forventning om, at denne del af filteret er mest aktivt, da flow-retningen i biofilteret er nedefra og op. Den nederste del af filteret vil derfor få den højeste koncentration af både methan og ilt. Den højeste omsætningsrate blev observeret 20 cm over indløbet, hvor 1 gram filtermaterialet potentielt kunne omsætte 0,0002 mg CH₄/time. Bærelaget i biofilteret udgøres af glaskugler og er ca. 18 cm højt, hvorefter filtermaterialet udgøres af antracit (1,4 - 2,5 mm). Raten fundet i bærelaget 10 cm over indløbet kan ikke sammenlignes direkte med de øvrige rater, da raten er beregnet per gram og massefylden for glas ca. er dobbelt så stor, som for antracit. I filtermateriale fra 60 til 90 cm højde blev der observeret den laveste rate, med værdier der var op til 400 gange lavere, end målt på filtermaterialet fra 20 cm over indløbet.

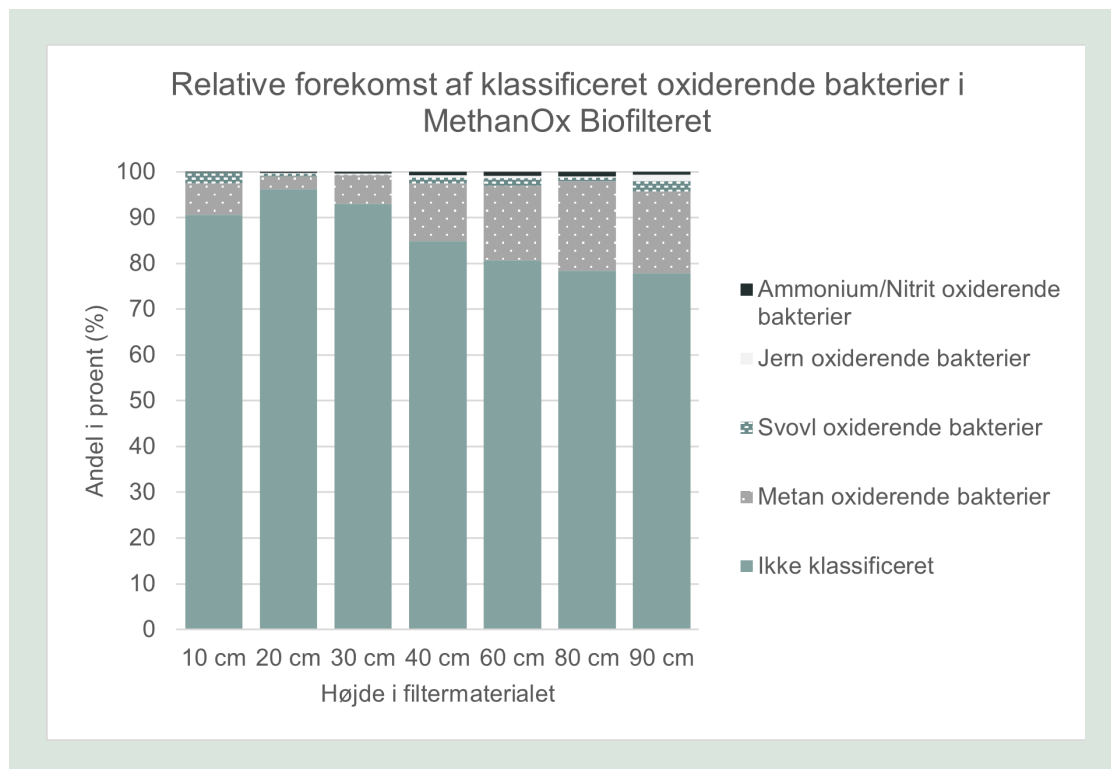
9.5.2 Aktivitet og tilstedeværelsen af methan oxiderende bakterier

De potentielle methan oxidationsrater af filtermateriale fra MethanOx Biofilteret viste, at der sker en biologisk omsætning af methan. Derfor er der yderligere udført molekylær biologisk sekventering for at artsbestemme de methanoxiderende bakterier (MOB'er) i MethanOx Biofilteret, samt udregne den totale og relative forekomst af MOB'er. Til dette blev der brugt molekylære PCR og qPCR analyser for at bestemme og kvantificere den relative og totale forekomst af methanoxiderende bakterier i filtermaterialet fra MethanOx Biofilteret, vha. det universelle prokaryote 16S rRNA gen.

9.5.3 Det mikrobielle struktursamfund i MethanOx Biofilteret

Det taksonomiske klassificerede sekventeringsdata blev undersøgt for oxiderende bakterier, der ofte observeres i sandfiltre på drikkevandsanlæg. Dette var en manuel filtrering af kendte slægter inden for nitrifikanter, jernoxiderende, svovloxiderende og methanoxiderende bakterier. De resterende sekvenser, som ikke blev klassificeret inden for en af disse grupper, kom under grupperingen "Ikke klassificeret". Resultaterne af den relative forekomst af oxiderende bakterier er vist på FIGUR 32.

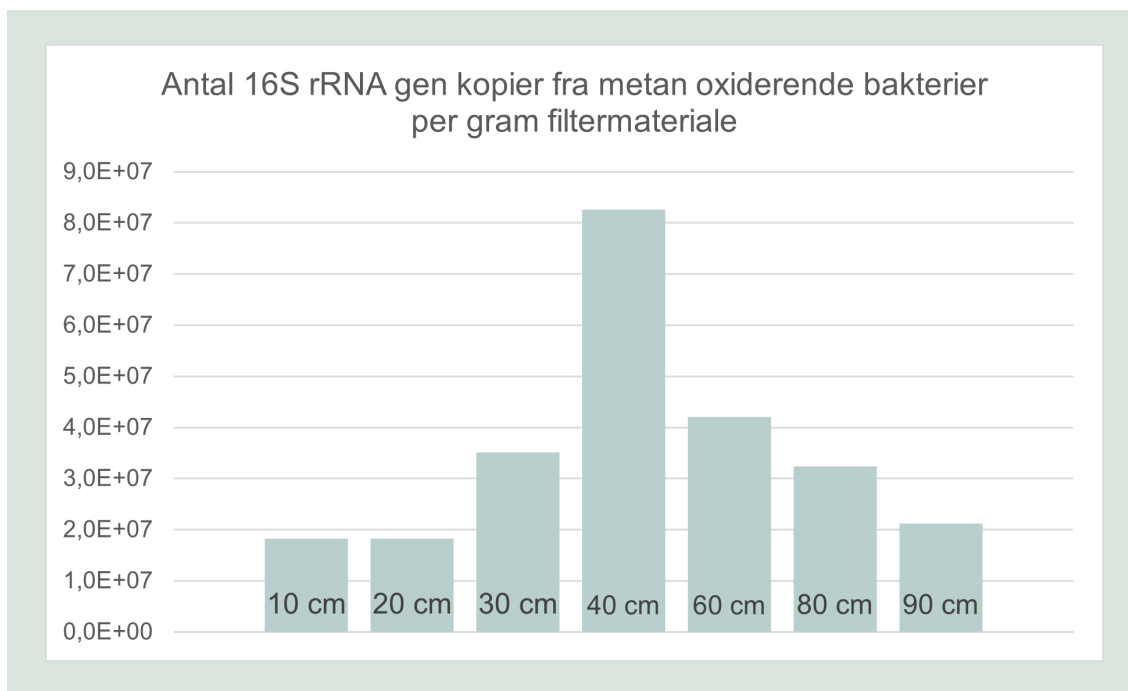
Det ses, at MethanOx Biofilteret har en relative høj forekomst af MOB'er i hele filteret i forhold til de andre oxiderende bakterielle grupper. Den højeste relative forekomst af MOB'er blev observeret i filtermateriale fra 40 til 90 cm højde, hvor 22-25% af det totale mikrobielle samfund bestod af MOB'er. Den laveste relative forekomst blev observeret i filtermateriale fra de første 10 til 30 cm højde med værdier på 5-13%.



FIGUR 32. Den relative forekomst af oxiderende bakterier i biofilteret.

Den højeste totale forekomst af methanoxiderende bakterier blev observeret i filtermateriale fra 40 cm højde og oppefter. Denne observation er i overensstemmelse med filterets opbygning, hvor de første 20 cm udgøres af glaskugler, efterfulgt af antracit. Dette tyder på, at MOB'-erne i MethanOx Biofilteret har en præference at vokse på antracit, hvilket stemmer fint overens med at antracit har et større overfladeareal.

På FIGUR 33 er antallet af genkopier fra de methanoxiderende bakterier plottet pr. gram filtermateriale, hvor det ses antallet af genkopier er højest ca. 40 cm oppe i filteret (20 cm over bærelaget). Den kvantificerede totale forekomst af bakterielt 16S rRNA gen kopier er et indirekte udtryk for antal bakterielle celler velvidende at forskellige grupper af bakterier ikke har samme antal 16S rRNA gen kopier i deres genom.



FIGUR 33. Antallet af gen kopier fra de methanoxiderende bakterier pr. gram filtermateriale.

Sekventeringsdataene bekræftede en markant tilstedeværelse af MOB'er på alle målte højder i MethanOx Biofilteret. Imidlertid tillod disse sekventeringsdata ikke en vurdering af, om disse MOB'er var levende eller døde, eller hvad deres metaboliske funktion var, da en mikroorganismes taksonomiske identitet ikke nødvendigvis korrelerer med dens metaboliske funktion.

10. Retro-fit af Tolne Vandværk

Potentialet af et fuldskala MethanOx Biofilter på Tolne Vandværk er vurderet. Tolne Vandværk er et stort vandværk, der har 12 sandfiltre med en betydeligt større hydraulisk- og behandlingsmæssigt kapacitet end den mængde vand, der produceres på vandværket i dag.

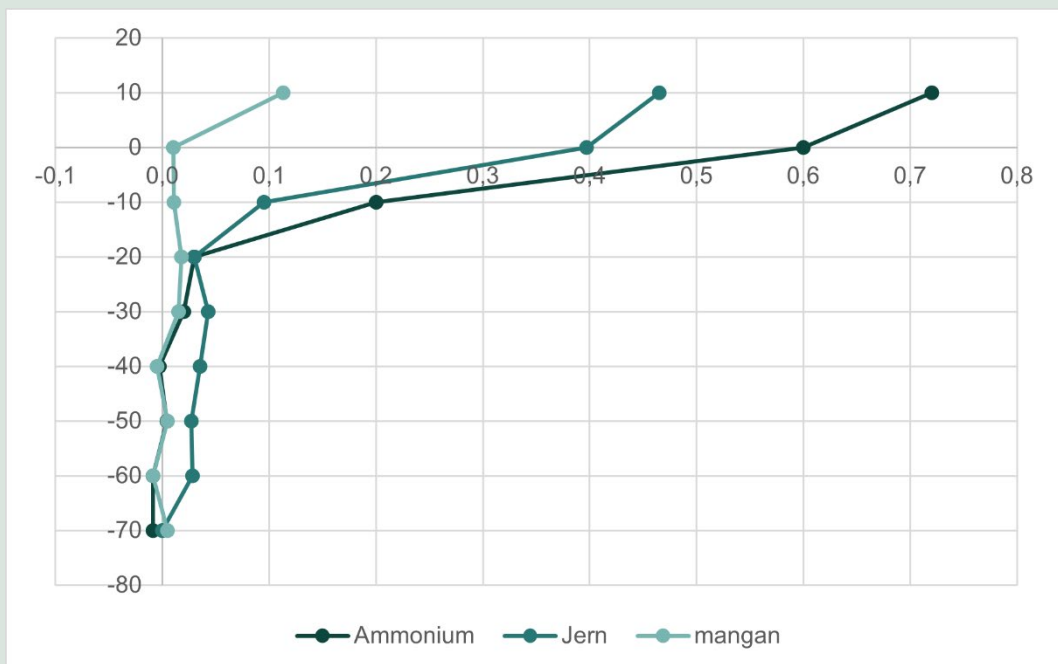
For at vurdere behandlingskapaciteten af filtrene på Tolne Vandværk, er det undersøgt hvor i filtrene omsætningen af jern, ammonium og mangan foregår, samt hvilke omsætningsrater de tre behandlingskrævende parametre har.

Filterundersøgelserne er foretaget med et "juletræ", der er en forgrenet prøvetagningsenhed, der kan nedsættes i filtrene. Juletræet har "grene", der er påsat med 10 cm's afstand. Dette muliggør en vandprøve med 10 cm interval i hele filterdybden. På FIGUR 34 er juletræet i et af filtrene på Tolne Vandværk vist.



FIGUR 34. "Juletræet" placeret i et filter på Tolne Vandværk, så der kan udtages vandanalyser i filterets dybde.

Resultaterne af vandprøver udtaget i filterets dybde er vist på FIGUR 35.



FIGUR 35. Koncentrationer (mg/L) af jern, ammonium og mangan målt 70 cm ned gennem et sandfilter på Tolne Vandværk med "juletræet".

Som det ses på FIGUR 35 udnyttes kun de øverste ca. 20 cm af filteret til at afsætte/omsætte jern, ammonium og mangan. Dette ses ofte i sandfiltre, hvor filterhastigheden er for lav som følge af, at vandværkets dimensionerende kapacitet er større end den kapacitet, som vandværket driftes med.

Overkapaciteten på filtrene på Tolne giver mulighed for at tage nogle af de eksisterende filtre ud af drift, og udnytte pladsen til etablering af et MethanOx Biofilter, som kan fjerne både methan og jern fra råvandet, hvilket vil have flere fordele. Jernindholdet fjernes i biofilteret, hvilket resulterer i at efterfiltrene skal returskylles betydeligt mindre hyppigt, som det er vist i VUDP projektet "Smart Filter-Fe" og i MUDP projektet "Smart redesign of drinking water Production". Dette vil resultere i bedre og mere robust omsætning af ammonium og mangan i efterfiltrene, samt reducere mængden af vandspild/returskyllevand betydeligt. Derudover vil et MethanOx Biofilter overflødiggøre de meget energikrævende INKA beluftere på Tolne vandværk samt undgå at methan fra råvandet udledes i atmosfæren. Fjernelse af INKA beluftningen vil reducere strømforbruget markant på Tolne Vandværk (afsnit 5.2) samt eliminere det driftstunge vedligehold med INKA beluftningen.

En ikke uvæsentlig udfordring med fuldskala implementering af i MethanOx Biofilter er et behov for online måling af methan ved afgang af Biofilteret, således at produktionen kan stoppes, hvis methanen ikke omsættes i filteret. Som erfaret i Biofilteret i projektperioden, er det essentielt, at methan omsættes fuldstændigt i Biofilteret, da gennembrud af methan kan resultere i ukontrolleret vækst af methanoxiderende bakterier og produktion af EPS på uønskede steder i vandbehandlingen. Methankoncentrationen kan muligvis indirekte måles ved monitoring af iltindholdet i filteret. I det tilfælde skal designet gennemtænkes grundigt i forhold til drift og aflejringer på sensorerne.

MethanOx Biofilteret har vist høj robusthed overfor svingende koncentrationer af methan. Det formodes dog, at Biofilteret har størst styrke ved moderate koncentrationer af methan i råvandet, da iltindholdet hurtigt kan blive begrænsende for en biologisk omsætning. Alternativt skal procesdesignet på vandværket designes efter, at Biofilteret reducerer methan indholdet i råvandet, således at det overskydende methanindhold, der ikke kan omsættes, efterfølgende

strippes – men i et mere kompakt anlæg med efterfølgende mindre udledning af metan til atmosfæren.

Samlet set vurderes MethanOx Biofilteret at have vist meget lovende perspektiver ved stabilt at kunne omsætte svingende methankoncentrationer direkte i vandbanen og kunne kontrolleres ved "almindeligt" returskyl. Gevinsterne ved ikke at skulle installere energikrævende stripping samt helt at fjerne udledningen af den potente drivhusgas, gør MethanOx Biofilteret til en meget interessant teknologi.

MethanOX Biofilter

Projektets formål er at udvikle et biologisk filter, hvor naturlige bakterier fra grundvandet kan oxidere methan direkte i vandbanen til CO₂, så methan ikke udledes til atmosfæren og energikrævende stripping undgås. Der er både udført forsøg med biologisk methanoxidation i en laboratorieopsætning samt i pilotskala kolonne opstillet på Tolne Vandværk hos Frederikshavn Forsyning.

Resultaterne fra pilotskala forsøgene viste, at methan kunne omsættes biologisk og at væksten af methanoxiderende bakterier kunne kontrolleres.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk