

# Månegris projektaktivitet AP2.1

## DELRAPPORT

Udvælgelse, udvikling og test af kosteffektive prototyper med sensorer til monitorering af  $\text{NH}_3$  og  $\text{CO}_2$  i ventilationsluft fra svinestalde.

Udvikling og test af en vådkemisk målemetode til bestemmelse af ammoniak ved hjælp af langtidsprøvetagning.

### Indhold

1.	Indledning.....	2
2.	Forventede måleområder i ventilationsafkast fra svinestalde.....	3
3.	Krav til sensorer til måling af $\text{NH}_3$ og $\text{CO}_2$ .....	4
	Krav til prøvetagningsystemer til ekstraktiv måling af $\text{NH}_3$ og $\text{CO}_2$ .....	5
4.	Oversigt over potentielle, kommercielt tilgængelige sensorer .....	7
	<u>    </u> Sensorer til måling af ammoniak.....	8
	Elektrokemiske sensorer.....	8
	Fourier-transform infrarød spektrometri (FTIR).....	9
	Tunable diode laser (TDLAS) .....	9
	Foto-akustisk infrarød detektion (PAIR).....	10
	<u>    </u> Kemiluminescens detektion (CLD).....	11
	<u>    </u> Differential Optical Absorption System (DOAS) .....	11
	<u>    </u> Fourier-transform ultraviolet spektrometri (FTUV).....	12
	<u>    </u> Vådkemisk opsamling og analyse.....	12
	<u>    </u> Sensorer til måling af $\text{CO}_2$ . .....	14
	<u>    </u> Infrarød spektroskopi.....	14
	Foto-akustisk infrarød detektion (PAIR).....	14
	Fourier-transform infrarød spektrometri (FTIR).....	14

5.	Valg af sensorer til laboratorietest .....	16
6.	Vådkemisk måling af ammoniak ved hjælp af langtidsprøvetagning .....	17
	Metodebeskrivelse .....	17
7.	Laboratorietest .....	18
	Eksperimentel opsætning .....	18
	NH <sub>3</sub> sensorer (Axetris og Dräger Polytron) .....	18
	Responstid .....	18
	Linearitet .....	19
	Krydsinterferens .....	20
	Dräger sensor – ny EC .....	20
	CO <sub>2</sub> sensorer (CO <sub>2</sub> Meter og E+E) .....	21
	Responstid .....	22
	Linearitet .....	23
	Krydsinterferens .....	24
	Test af vådkemisk metode til NH <sub>3</sub> .....	24
8.	Vurdering af måleusikkerheder .....	25
9.	Felttest, Skanderborg .....	26
	Instrumentering, metode .....	26
	Måling af NH <sub>3</sub> og CO <sub>2</sub> med de udviklede prototyper .....	26
	Måling af NH <sub>3</sub> ved hjælp af vådkemisk sampler .....	30
	Måleprogram .....	31
	Resultater .....	34
	Resultater af måling med prototype sensorer .....	34
	Resultater af måling med vådkemisk sampler .....	40
10.	Korrosionsforhold i svinestalds atmosfære .....	41
11.	Diskussion og konklusion .....	42

## 1. Indledning

Denne rapport beskriver de monitorings teknikker, der p.t. er kommercielt tilgængelige og vurderes at være potentielt brugbare til overvågning af udslippet af ammoniak via ventilationsafkast fra svinestalde. Af måleteknikker er en række teknikker udvalgt til nærmere test. Dette er gjort ud fra en vurdering i forhold til de særlige krav, der gælder til måleområder, detektionsgrænser, robusthed og økonomi for denne særlige applikation.

De udvalgte sensorer er testet i FORCE Technology's laboratorium i henhold til arbejdsplan 2.1 "Identifikation og kvalificering af kosteffektive kommercielle sensorer" under projektet "Månegris: Udvikling af måle- og dokumentationsteknologier til dokumentation af emissioner fra en slagtesvineproduktion". De valgte sensorer vil blive testet i en laboratorieopstilling, og ud fra laboratorietesten vil den eller de mest egnede sensorer blive udvalgt til den test i en svinestald, som skal udføres i 2015 som en del af arbejdsplan 2.

Projektet udføres af Agrotech, FORCE Technology, Teknologisk Institut, DHI og DELTA og er finansieret af Forsknings- og Innovationsstyrelsen. Denne delrapport er udført af FORCE Technology.

## 2. Forventede måleområder i ventilationsafkast fra svinestalde

Tabel 1 viser estimerede værdier for en række almindeligt forekommende gasser i svinestalde.

**Tabel 1. Forventede koncentrationer i ventilationsafkast fra svinestalde.**

Stof	Norm. konc.	Krav til målenøjagtighed	Reference
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	1 – 20 ppm	±0,1 ppm eller 5%	/1/
	1 – 13 ppm	-	/2/
Kuldioxid (CO <sub>2</sub> )	500 – 3000 ppm	±5%	/1/
	1600 – 3000 ppm	-	/2/
Methan (CH <sub>4</sub> )	15 – 100 ppm	±10%	/1/
Lattergas (N <sub>2</sub> O)	0,1 – 1 ppm	±10%	/1/
Svovlbrinte (H <sub>2</sub> S)	0,2 – 1,5 ppm	-	/3/, /4/
	0,1 – 5,7 ppm	-	/2/
VOC (Volatile Organic Compounds)	0,15 – 1,8	-	/2/
Luftmængde per afkast	0-20.000 m <sup>3</sup> /t	± 5%	/1/
Temp.	18-35 °C	± 0,1 °	/1/
RH %	50-100%	± 5%	/1/
Støv (PM)	1 - 4 mg/m <sup>3</sup>	-	/5/

<sup>1</sup> Agrotech, personlig kommunikation maj 2014.

<sup>2</sup> Kafle, G.K. and Chen, L. (2014). Emissions of Odor, Ammonia, Hydrogen Sulfide, and Volatile Organic Compounds from Shallow-Pit Pig Nursery Rooms. J. of Biosystems Eng. 39(2), pp.76-86.

<sup>3</sup> Kim, K.Y. et al. (2008). Quantification of ammonia and hydrogen sulfide emitted from pig buildings in Korea. Journal of Environmental Management 88, 195–202

<sup>4</sup> Ni, J. et al. (1998). Hydrogen sulfide emissions from a mechanically ventilated swine building during warm weather. ASAE Meeting Presentation no. 984050.

<sup>5</sup> Informationsblad "Støv", Videncenter for Svineproduktion, 3. dec. 2010.

Støv fra svinestalde vil typisk stamme fra svinehår, -hud, gødning samt fra foder og evt. strøelse. Da de målesystemer, som er på markedet i dag til NH<sub>3</sub> og CO<sub>2</sub> monitoring i vid udstrækning er baseret på ekstraktive systemer (dvs. hvor en delstrøm af ventilationsluften trækkes ud til en analysator, der typisk vil være placeret uden for ventilationskanalen), er det vigtigt, at støvet dels kan filtreres løbende fra gassen i et filter, der ikke tilstoppes, og dels at de frafilterede partikler og filtermaterialet ikke interagerer med den gasformige ammoniak under målingen.

### 3. Krav til sensorer til måling af NH<sub>3</sub> og CO<sub>2</sub>

Formålet med AP2 er "at udvikle et system, der online og kontinuert kan måle, dokumentere og rapportere luftbårne emissioner i ventilationsafkastet fra den kommende månegristald, der forventes færdigbygget ved udgangen af 2016. Målesystemet integreres i et system, der samtidigt kan måle koncentrationsniveauer og flow. Systemet opbygges af kommercielt tilgængelige enkeltdele."

I forbindelse med teknologivalg er fokus sat på pålidelighed, lave omkostninger i køb og drift, robusthed og driftsstabilitet, størst mulig anvendelsesfleksibilitet samt muligheden for at understøtte beslutningsstøtte.

Arbejdspakkens mål er ambitiøst, idet de stillede krav til pris, nøjagtighed og stabilitet for især ammoniak er vanskelige at imødekomme med prisbillige, kommercielle sensorer. Derfor er der i AP2 indbygget aktiviteter, der retter fokus mod anvendelse af en vådkemisk analysemetode, frem for en direkte visende, sensorbaseret metode til måling af ammoniak.

**Tabel 2. Forslag til kravspecifikationer for sensor til måling af NH<sub>3</sub> i ventilationsluft fra svinestalde (ekskl. krav til fysiske dimensioner).**

Specifikation for: NH <sub>3</sub> sensor	Enhed	Nedre grænse	Øvre grænse
Temperaturområde	°C	18	35
Antaget vandindhold			
Relativ fugtighed	% RH	80-95	60-75
~Vanddugpunkt	°C	17-18	24-32
Måleområde	ppm	1	30 (100)
Nøjagtighed	ppm	± 2 (anslået)	
Responstid	min.	< 2 (anslået)	
Linearitet	-	Kalibreringskurve beskrives og korrektion anvendes evt. i algoritme til beregning af ingeniørværdi	
Signaldrift over tid	-	Typisk krav: Max. 4% signaldrift på spanværdi pr. uge. Mindre kritisk hvis automatisk zero/spankontrol kan foretages løbende.	
Krydsfølsomhed		Interferens fra f.eks. CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O og H <sub>2</sub> S (som kan forventes ved brug af elektrokemiske sensorer) må ikke øge måleværdien i en grad, hvor resultatet påvirkes sådan, at der opstår risiko for fejlagtige beslutninger (afhænger af de kommende emissionskrav på området). Følsomhed over for højt vandindhold (RH > 85%), højt CO <sub>2</sub> indhold (omkring 3000 ppm) og højt H <sub>2</sub> S indhold (omkring 2 ppm) vil blive søgt undersøgt ved lab.test.	

**Tabel 3. Forslag til kravspecifikationer for sensor til måling af CO<sub>2</sub> i ventilationsluft fra svinestalde (ekskl. krav til fysiske dimensioner).**

Specifikation for: CO <sub>2</sub> sensor	Enhed	Nedre grænse	Øvre grænse
Temperaturområde	°C	18	35
Antaget vandindhold			
Relativ fugtighed	% RH	80-95	60-75
~Vanddugpunkt	°C	17-18	24-32
Måleområde	ppm	400	5000
Nøjagtighed	ppm	± 20 (anslået)	
Responstid	min.	< 2 (anslået)	
Linearitet	-	Kalibreringskurve beskrives og korrektion anvendes evt. i algoritme til beregning af ingeniørværdi.	
Signaldrift over tid		Typisk krav: Max. 4% signaldrift på spanværdi pr. uge. Mindre kritisk hvis automatisk zero/spankontrol kan foretages løbende.	
Krydsfølsomhed		Følsomhed over for højt vandindhold (RH > 85%) undersøges. Der forventes ikke umiddelbart interferens fra andre gasser, så længe der anvendes IR baserede CO <sub>2</sub> sensorer.	

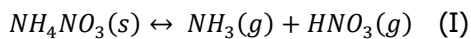
#### Krav til prøvetagningsystemer til ekstraktiv måling af NH<sub>3</sub> og CO<sub>2</sub>

De mest kosteffektive monitoringsystemer til ammoniak og kuldioxid er, som det vil fremgå af de følgende afsnit, ekstraktive systemer <sup>(6)</sup>. Dvs. systemer, der indebærer en transport af gassen fra målestedet og til en sensor eller en absorbent. Et sådant prøvetagningsystem vil typisk indebære en indledningsvis fjernelse af partikler fra gassen på målestedet - dette vil typisk ske i form af et filter placeret i eller lige uden for ventilationskanalen – og en prøvetagningslange/rørsystem, der kan føre gassen fra målestedet til sensoren eller prøvetageren/absorbenten.

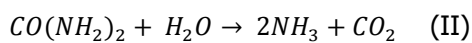
Til måling af kuldioxid, som ikke absorberer i væsentlig grad til overflader, og ikke interagerer med partikler opsamlet på filteret, vil prøvetagningsystemet kunne designes uden særlig hensyntagen til materialevalg, idet CO<sub>2</sub> ikke adsorberes i nævneværdig grad på "standard" materialer såsom stål, messing, og heller ikke på normale, ikke-permeable plastmaterialer såsom PVC, PE, teflon e.l. Et prøvetagningsystem til måling af CO<sub>2</sub> vil derfor i væsentlighed kunne designes ud fra hensyn til, at temperaturen i systemet altid bør være over vanddugpunktet, således at ophobning af vand/tilstopning undgås og ud fra hensyn til systemets samlede dødvolumen, som - afhængig af prøvetagningsflowet - vil medføre en tidsforskydning ved en realtidsmåling (tidsforskydningen har ingen reel betydning ved en miljømåling, og der kan om nødvendigt korrigeres for en tidsforskydning). Desuden skal der ved design af partikelfilteret tages hensyn til filterets kapacitet i relation til støvkonzentrationen og prøvetagningsflowet, sådan at filteret ikke skal skiftes uforholdsmæssigt ofte.

For ammoniak er situationen ganske anderledes, idet ammoniak - afhængig af materialetypen (og afhængig af gassens temperatur og vandindhold) - kan adsorbere på overflader og dermed give anledning til ikke bare en tidsforskydning men en reel ændring i det målte respons. Når NH<sub>3</sub> i atmosfærisk luft opsamles efter filtrering af partikler i udeluft, påvirkes den målte koncentration af NH<sub>3</sub> af ligevægten (I)

<sup>6</sup> Ekstraktive systemer defineres som målesystemer, der indebærer en transport af gassen fra målestedet til sensoren, som kan være placeret i kortere eller længere afstand fra målestedet – dvs. et system, der typisk består af sonde, filtre, prøvetagningsslanger og et pumpeystem. Pumpeystemet er ofte integreret i sensoren.



På grund af, at ligevægten (I) kan forskydes til højre/venstre ved stigende/faldende temperaturer eller ved ændring af den relative fugtighed, vil ammoniak kunne afgives eller optages på filteret under prøvetagningen. Dette kan resultere i fejlagtige målinger af koncentrationen af gasformig  $NH_3$  efter filteret. Hvis ammoniak opsamles som ammonium på filteret for senere (ved f.eks. faldende  $NH_3$  koncentration) igen at blive afgivet i form af gasformig ammoniak, taler man om, at filteret har en "memory effekt". Memory effekten kan skyldes frigivelse af adsorberet ammoniak, der er ophobet på overflader i filteret, og/eller den kemiske ligevægt mellem  $NH_3(g)$  og partikulært ammonium. I ventilationsluft fra svinestalde vil urea, der i større eller mindre omfang er bundet til partikler i luften, kunne hydrolyseres under indvirkning af enzymet urease, som forekommer i biologisk materiale, herunder i bakterier og svampe. Dette vil jf. (II) føre til dannelse af ammoniak:



Der er ikke fundet litteratur, der beskriver, om reaktionen (II) vil give anledning til dannelse af signifikante mængder af ammoniak i forbindelse med filtrering af ventilationsluft i landbruget.

I litteraturen er adsorptionen af  $NH_3$  i f.eks. prøvetagningsslanger beskrevet af f.eks. Mukhtar et al. <sup>7/</sup>, som finder, at  $NH_3$  adsorberes i langt mindre grad i slanger af Teflon i forhold til slanger af LDPE (Low Density Poly Ethylene). Derfor anbefales slanger af Teflon til prøvetagning af  $NH_3$ . Imidlertid er der stadig en vis adsorption af  $NH_3$  på teflonoverfladen. Mukhtar fandt ikke noget øget, permanent tab af  $NH_3$ , når længden af teflonslangerne øgedes fra 15 m til 46 meter. Samtidig blev der ikke fundet nogen væsentlig forskel i tabet af  $NH_3$  ved 25 °C ift. 37 °C. Det permanente tab af  $NH_3$  (dvs. forskellen mellem den målte indgangs- og udgangskoncentration i teflonslangerne) var uafhængig af temperatur og slangelængde. Det skal dog bemærkes, at Mukhtar undersøgte tabet af  $NH_3$  opblandet i tør, syntetisk luft, og at det permanente tab er målt efter en stabiliseringsperiode på 10 minutter, hvilket var den periode, der krævedes for at opnå en stabil udgangskoncentration. Når der afsluttedes med  $NH_3$  fri luft, krævedes en periode på ca. 20 minutter for at opnå  $NH_3$  fri gas i udgangen fra slangen. Dette illustrerer ammoniaks evne til at adsorberes og desorberes på slangens overflader.

Ud over risikoen for et permanent tab i prøvetagningssystemet, vil der også være risiko for, at målesystemets samlede responstid påvirkes som følge af adsorption/desorption af  $NH_3$  på partikelfilteret og på prøvetagningsslangernes overflader. Dette har betydning, hvis der måles på hurtigt varierende koncentrationer af  $NH_3$ , som f.eks. hvis man ønsker at måle  $NH_3$  via en såkaldt multiplexer. En multiplexer er et ventilsystem, der sørger for, at man kan måle sekventielt på flere målepunkter med samme monitor. Et sådant system skal kunne skifte hurtigt imellem skiftende koncentrationer i de givne målepunkter.

Rom og Zhang (2010) <sup>8/</sup> har undersøgt den målte koncentration af  $NH_3$  i et system bestående af en multiplexer (multi point sampler) koblet til en fotoakustisk infrarød detektor (mrk. Innova 1312). Der blev til testen benyttet teflonslanger og et relativt højt flow (6-8 L/min) for at mindske opholdstiden i slangerne. Når responstiden for det samlede målesystem blev fundet at blive signifikant forlænget pga. adsorption/desorption i sampling systemet. Rom og Zhang anbefaler ud fra deres forsøg, at man venter mellem 12,5 min. og

<sup>7</sup> Mukhtar, S. et al. (2003). Assessment of ammonia adsorption onto Teflon and LDPE tubing used in pollutant stream conveyance. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development*. Manuscript BC 03 012. Vol. V.

<sup>8</sup> Rom, H.B. and Zhang, G.Q. (2010). Time Delay for Aerial Ammonia Concentration Measurements in Livestock Buildings. *Sensors*, 10, pp. 4634-4642.

25 min. efter skift mellem to målepositioner, for at kunne opnå et måleresultat, der er tæt på den doserede koncentration af ammoniak.

Inden for industrielle applikationer – specielt i forbindelse med måling af  $\text{NH}_3$  i røggas fra DeNOx/SCR processer – er der erfaring for, at ekstraktiv måling af  $\text{NH}_3$  i ppm-området skal udføres med opvarmede sampling systemer. Dette skyldes delvist, at røggassens vanddugpunkt ofte er relativt højt (fra 30 °C og helt op til 60 °C), men også, at adsorptionen af  $\text{NH}_3$  nedsættes væsentligt ved højere temperaturer. Den danske virksomhed CKE udvikler p.t. et opvarmet multiplexer system til brug for måling af  $\text{NH}_3$  i røggas. Alle ventiler og overflader, der er i berøring med gassen, opvarmes under målingen til 180 °C, og alle komponenter er enten udført i teflon eller rustfrit stål (opvarmning til temperaturer over 300 °C på rustfrit stål må ikke forekomme, da dette vil kunne medføre katalytisk oxidation af  $\text{NH}_3$  til NO). Ammoniak måles i denne applikation med en FTIR analysator, der ligeledes er opvarmet til 180 °C. Erfaringen inden for røggas applikationer har vist, at opvarmning er nødvendigt for at nedsætte responstiden for det samlede målesystem. Ulempen ved den opvarmede multiplexer er dens relativt høje pris. En opvarmet multiplexer vil overslagsmæssigt koste omkring 200.000 kr.

I hvilken grad, man har brug for at opvarme prøvetagningssystemet, vil afhænge af koncentrationen af  $\text{NH}_3$ , samt hvilken matrix,  $\text{NH}_3$  befinder sig i - herunder hvilken koncentrationen af vand, der findes i gassen (udtrykt f.eks. ved vanddugpunktet). Systemer, der skal benyttes til måling af ventilationsluft fra svinestalde, vil have et betydeligt lavere vanddugpunkt end røggas. Hvis den relative fugtighed er omkring 80%- 95% RH, vil vanddugpunktet være nogle grader under temperaturen i svinestalden, dvs. normalt omkring 18-22 °C. I en sådan situation skal prøvetagningsslangerne holdes på en temperatur, der er over 22 °C, for at man er sikker på, at kondensation af vand aldrig forekommer i prøvetagningsslangerne. Da  $\text{NH}_3$  er let opløseligt i vand, vil der hurtigt opstå tab af  $\text{NH}_3$  på vanddråber, der opstår i "kolde spots" i prøvetagningssystemet, og dette vil medføre en fejlagtig måling.

Ud fra ovenstående anbefales det, at det i forbindelse med projektet undersøges, hvilke implikationer det vil have – dels på anskaffelsesomkostningerne for målesystemet, og dels på adsorptions- og desorptionseffekter af  $\text{NH}_3$ , at prøvetagningssystemet (inklusive partikelfilter) kan holdes opvarmet til 40-60 °C. Dette vil sikre mod "kolde spots" i prøvetagningssystemet såvel under sommer- som vinterhalvåret, jf. de estimerede intervaller for ventilationsluftens vandindhold i Tabel 2 og Tabel 3.

#### **4. Oversigt over potentielle, kommercielt tilgængelige sensorer**

En gennemgang af potentielle sensorer til måling af  $\text{NH}_3$  i relation til måling af effektiviteten af rensningsteknologier i landbruget er udført af Wageningen University i samarbejde med bl.a. Syddansk Universitet og

VERA <sup>9</sup>). En tilsvarende gennemgang af monitoreringsteknikker for emissioner fra svinestalde er udført af Agrotech <sup>10</sup>, <sup>11</sup>).

I det følgende gives en kort opsummering af de udvalgte, potentielle teknikker, dels til NH<sub>3</sub> monitorering og dels til CO<sub>2</sub> monitorering i ventilationsluft fra svinestalde. De viste måleteknikker er valgt som potentielle ud fra de kriterier, der er beskrevet i afsnit 3.

## Sensorer til måling af ammoniak

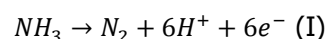
De følgende afsnit gennemgår de relevante, potentielle teknikker til måling af NH<sub>3</sub> koncentrationer i strømmende gasser. En oversigt over tekniske fordele og ulemper samt de vurderede anskaffelsesomkostninger er samlet i Tabel 4.

### Elektrokemiske sensorer

En gasformig forbindelse, der reagerer specifikt med en given elektrolyt, kan benyttes til at danne en strøm, der er proportional med koncentrationen af denne gas, i henhold til Nernsts lov for elektrokemiske reaktioner <sup>12</sup>). Den elektrokemiske sensor udgør derved et "batteri", der danner en stigende mængde strøm, når gassen er til stede i stigende koncentrationer. Elektrokemiske sensorer benyttes typisk til overvågning i processer og til alarmgivning i ventilationsanlæg (til f.eks. overvågning af CO eller SO<sub>2</sub>). Da den elektrokemiske sensor forbruger elektrolytten løbende, vil signalet fra sensoren – afhængig af koncentrationen af den given gas – blive svagere med tiden, og sensoren kræver derfor relativ hyppig kalibrering, såfremt der ønskes en kvantitativ måling. Desuden er mange sensorer påvirket af krydsinterferens fra andre gasser, og dette sætter ofte begrænsninger på de applikationer, disse sensorer kan anvendes til.

Den store fordel ved de elektrokemiske sensorer er deres lave anskaffelsespris. Ulempen er, at sensorerne ofte har en høj detektionsgrænse og i en vis udstrækning signaldrift. Desuden skal man være sikker på, at der ikke forekommer krydsinterferens fra andre, tilstedeværende gasser.

Der er udviklet elektrokemiske sensorer til ammoniak. På den elektrokemisk sensors overflade oxideres den gasformige ammoniak efter reaktionen



Typisk anvendes disse sensorer til f.eks. alarmgivning på f.eks. køleanlæg, hvor ammoniak anvendes som kølemiddel. Producenter af elektrokemiske sensorer til ammoniak er f.eks. Dräger, Alphasense, Synkera, og MSA. Videncenter for Svineproduktion har til orienterende undersøgelser – hvor man kun skal kende ni-

---

<sup>9</sup> Mosquera, J. et al. (2014). Decision document on the revision of the VERA protocol on air cleaning technologies - Measuring techniques for the determination of the removal efficiency for ammonia. Report 767, Wageningen UR Livestock Research.

<sup>10</sup> Kai, P. et al. (2013). Overblik over international nyeste viden og udvikling af teknologier med relevans for mÅnegrisen. Rapport fra Agrotech.

<sup>11</sup> Kai, P. et al. (2014). MÅling og dokumentation af emissioner fra svinestalde. Rapport fra Agrotech fremlagt pÅ workshop om mÅling og dokumentation af gasser og nÅringsstoffer fra svinestalde i relation til MÅnegrisen – partnerskab om fremtidens bÅreedygtige og effektive svinestald.

<sup>12</sup> Alexandre, M. and Gerboles, M. (2012). Review of Small Commercial Sensors for Indicative Monitoring of Ambient Gas. Chem. Engineering Transactions, 30, pp. 169-174.



veauet og variationen af ammoniak – anvendt en Dräger Polytron sensor til måling af ammoniak fra svine-stalde <sup>/13/</sup>. Et monitoringssystem baseret på en tilsvarende elektrokemisk sensor sælges af det danske firma VengSystem til overvågning af emissioner af ammoniak fra landbruget <sup>/14/</sup>.

Hale et al. (2010) <sup>/15/</sup> har testet elektrokemiske celler (af typen Dräger PacIIH samt Environmental Sensors ZDL-800) over for TDL (Tunable diode Laser) teknikken til måling af NH<sub>3</sub> i ventilation fra hønsefarme. Hale fandt, at de elektrokemiske celler ikke er pålidelige til måling i udeluften (nedstrøms hønsestaldene, koncentrationer < 5 ppm), og anbefaler TDL til kvantitative målinger i området < 5 ppm. Omvendt finder Hale, at de elektrokemiske celler kan benyttes til måling direkte i ventilationsluften, ved koncentrationer i området 5 - 50 ppm.

Den tidligere nævnte undersøgelse af monitoringsteknikker til kontrol af effektiviteten af rensningsteknikker til ammoniakreduktion i ventilationsluft fra landbruget, udført af Wageningen Universitet <sup>/9/</sup>, anbefaler i overensstemmelse med Hale, at elektrokemiske celler ikke anvendes til målinger efter f.eks. et biofilter. I udgangsluften fra et biofilter vil koncentrationen af ammoniak typisk være < 5 ppm, og elektrokemiske celler vurderes således at være for upræcise til en effektiv overvågning af effektiviteten over filteret.

Det skal bemærkes, at der løbende kommer nyudviklede elektrokemiske måleceller på markedet, og at den ovenstående konklusion er baseret på test af specifikke modeller, der var tilgængelige på det givne tidspunkt.

#### **Fourier-transform infrarød spektrometri (FTIR)**

Fourier-transformation infrarød spektroskopi (FTIR) er betegnelse for en avanceret teknik til håndtering af målinger baseret på f.eks. gassers absorption i det infrarøde område. Et FTIR- spektrometer indsamler spektrale data i et bredt spektralområde og kan typisk anvendes til multikomponent analyse (dvs. til kvantificering af koncentrationen af flere gasser i samme matrix og på samme tid). Dette giver en betydelig fordel i forhold til et traditionelt IR spektrometer, som typisk måler intensiteten i et snævert interval af bølgelængder ad gangen. Fourier transformation er en matematisk proces, der bruges for at konvertere de rå data i selve spektret. For at kunne højopløse IR spektret, anvender FTIR analysatoren et såkaldt interferometer til opsplitning af det bredspektrede IR lys. Interferometeret består kort fortalt af en konfiguration af spejle, hvoraf den ene bevæges ved en motor.

FTIR teknikken indebærer som nævnt den store fordel, at flere gasser kan måles kvantitativt på samme tid – herunder er det muligt med en FTIR gasanalysator samtidigt at måle NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> og N<sub>2</sub>O. Ulempen er, at et FTIR instrument er relativt dyrt i anskaffelse og drift.

#### **Tunable diode laser (TDLAS)**

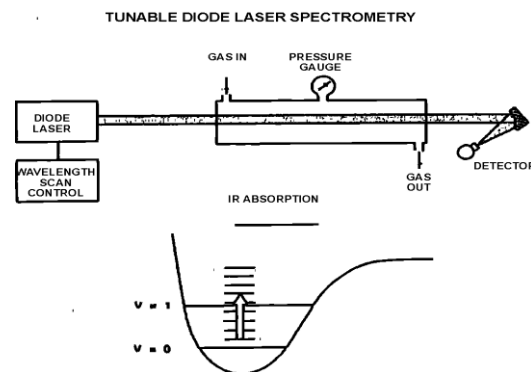
Laser absorptionsspektrometri (LAS) er en samlet betegnelse for teknikker, der bruger lasere til at kvantificere koncentrationen en gasformig under anvendelse af absorptionsspektrometri. Afhængig af hvilken kilde, der anvendes til laserlyset, vil lasere kunne frembringe et meget smalspektret lys. Herved kan risikoen for krydsinterferens minimeres.

---

<sup>13</sup> Personlig kommunikation med Chefforsker Kristoffer Jonassen, Videncenter for Svineproduktion, juni 2014.

<sup>14</sup> <http://vengsystem.dk/pages/produkter/ventilation/emmissionskontrol.htm>

<sup>15</sup> Hale, B.D. et al. (2010). Comparison of ammonia measurement methods inside and outside tunnel-ventilated broiler houses. J. Appl. Poultry Res. 19, pp. 245-262.



**Figur 1. Princippet i TDLAS (Tunable Diode Laser Absorptionsspektrometri).**

Med Tunable Diode Laser Absorptionsspektrometri (TDLAS) kan laserlysets bølgelængde justeres (enten ved at ændre strømstyrken gennem laserkilden eller ved at ændre laserkildens temperatur), og derved kan et mindre bølgelængdeområde scannes. Herved muliggøres dels måling af et større antal gasser, og dels kan man reducere krydsinterferens yderligere.

Der er i de senere udviklet TDLAS specifikt til måling af gasformig  $\text{NH}_3$ . Eksempler herpå er det schweiziske virksomhed Axetris, som sælger en OEM udgave af en TDLAS til ammoniakmåling (dvs. en sensor, der leveres til indbygning i et egentligt målesystem af en producent af gasanalytatorer). En tilsvarende TDLAS sensor tilbydes af det irske firma Eblana. Ud fra OEM priserne vurderes det, at et fremtidigt, kommercielt TDLAS målesystem (inkl. signalbehandling og pumpesystem) vil koste omkring 100.000 DKK.

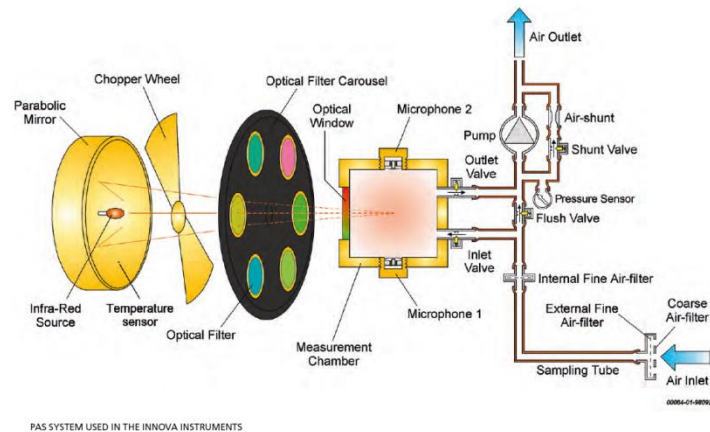
### Foto-akustisk infrarød detektion (PAIR)

Foto-akustisk infrarød detektion (PAIR) har været anvendt til kampagnemålinger til bestemmelse af emissioner af  $\text{NH}_3$  fra stalde i landbruget (<sup>16</sup>, <sup>17</sup>, <sup>18</sup>). Prøvegassen ledes ind i et kammer, som lukkes under målingen. Dette betyder, at målingen udføres punktvis, typisk med intervaller fra 1 minut og opefter. Figur 2 viser måleprincippet.

<sup>16</sup> Dong, H. et al. (2009). Ammonia, Methane, and Carbon Dioxide Concentrations and Emissions of a Hoop Grower-Finisher Swine Barn. Transactions of the ASABE, 52 (5), pp. 1741-1747.

<sup>17</sup> Rom, B.H. and Zhang, G.Q. (2010). Time Delay for Aerial Ammonia Concentration Measurements in Livestock Buildings. Sensors 10(5), 4634-4642

<sup>18</sup> Hansen, M.N. et al. (2012). Ammoniakemission fra naturligt ventilerede kvægstalde – miljøeffekt ved skrabning af spaltegulve og kanalbund. Rapport fra Agrotech.



PAS SYSTEM USED IN THE INNOVA INSTRUMENTS

**Figur 2. Opbygningen af Lumasense fotoakustisk monitor til måling af specifikke gasser (herunder  $\text{NH}_3$  og  $\text{CO}_2$ ) i luft. Ref.: /19/.**

Det lukkede kammer belyses med bredspektret infrarødt lys, som filtreres i en af 6 IR filtre, hvorved kammeret belyses med IR lys i et smalt område, som udvælges alt efter hvilken gas, man ønsker at måle. For ammoniak vælges et filter med en bølglængde på f.eks.  $10,6 \mu\text{m}$ . Via en chopper sendes lyset i en kendt modulationsfrekvens ind i den lukkede målecelle, og dette medfører, at der dannes en trykbølge i målecellen. Trykbølgen måles med en mikrofon, og trykbølgens størrelse afhænger af gassens koncentration. Ud fra kalibreringsværdier beregnes gassens koncentration. Som udgangspunkt korrigerer instrumentet altid for interferens fra  $\text{H}_2\text{O}$ , idet koncentrationen af vanddamp altid måles via et af de 6 IR filtre. Man skal være opmærksom på, der afhængig af den matrix, man måler i, kan forekomme krydsfølsomhed fra andre gasser. Krydsfølsomheden vil i sagens natur have stor betydning, når  $\text{NH}_3$  måles i lave koncentrationer.

PAIR instrumenter produceres af Lumasense (type Innova 1402), som er et dansk produceret instrument, oprindeligt udviklet af Brüel & Kjær. Denne PAIR har været anvendt til måling på ventilationsluft i landbruget. Ud over Lumasense findes der en amerikansk produceret PAIR fra fa. MSA (type Chemguard infrared gas monitor).

### Kemiluminescens detektion (CLD)

Flere studier har anvendt kemiluminescens detektion (CLD) til at bestemme koncentrationer af  $\text{NH}_3$  i emissioner fra svinestalde, herunder projektmålinger (/20/).

### Differential Optical Absorption System (DOAS)

DOAS måler absorptionen af en given bølglængde i en åben vejlængde. Valget af bølglængde afhænger af, hvilken gas der ønskes kvantificeret. Den optiske vejlængde kan være fra få og op til flere hundrede meter men kræver, at der ikke kommer noget i vejen imellem laser og detektor. Målinger er hurtige (f.eks. 1

<sup>19</sup> Lumasense website, downloaded sept. 2014 fra <http://www.lumasenseinc.com/EN/products/gas-monitoring-instruments/photoacoustic-gas-monitor-innova-1412i/>

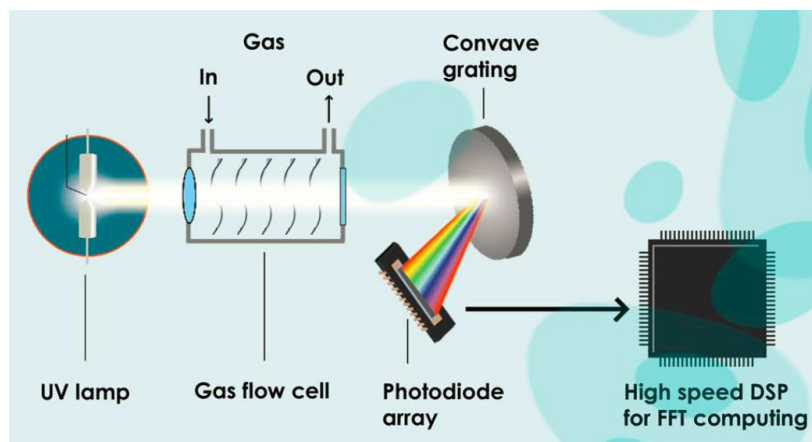
<sup>20</sup> Demmers et al. (1999). Ammonia emissions from two mechanically ventilated UK livestock buildings. Atmosph. Environm. 33, pp. 217-227.

Hz), men man tager typisk gennemsnittet over længere tid (minutter). DOAS systemer til måling af ammoniak har typisk en følsomhed på 1 ppb og kan kalibreres automatisk i løbet af målinger <sup>/21/</sup>.

En væsentlig fordel ved DOAS er, at der ikke tages prøver i slanger, hvilket gør, at man ikke mister ammoniak i prøvetagningen.

### Fourier-transform ultraviolet spektrometri (FTUV)

Absorptionen af ultraviolet lys (180-320 nm) i en målecelle måles som funktion af lysets bølgelængde. Det fremkomne absorptionsspektrum sammenholdes med målt reference spektrum. Derefter laves Fourier Transformering af absorptionsbåndene skabt af ammoniakmolekylets rotationsenergi, og ammoniakkoncentrationen kan beregnes ud fra Lambert-Beers lov om absorptionslinearitet. Ultraviolet lys bruges, da ammoniak har stærke absorptionslinjer i regionen 190 til 210 nm samt for at undgå interferens fra CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O. Dette gør, at FTUV typisk kan måle i området 0 til 500 ppm med en detektionsgrænse på under 0.5 ppm.



**Figur 3. Opbygningen af et FTUV instrument. UV lys bliver absorberet og derefter bliver spektrum målt og beregnet / data blad FTUV-multigas, Tethys Instruments/**

### Vådkemisk opsamling og analyse

Vådkemisk opsamling af ammoniak i en absorptionsvæske og efterfølgende analyse i laboratoriet er en såkaldt SRM metode (Standard Reference Method) såvel inden for målinger i arbejdsmiljøet /NIOSH/ og til bestemmelse af NH<sub>3</sub> i emissioner til luften /MEL26/. Vådkemisk opsamling af ammoniak har også været anvendt til bestemmelse af koncentrationer af NH<sub>3</sub> i emissioner fra svinestalde (f.eks. <sup>/22/</sup>).

Metoden består i, at man opsamler ammoniak i en sur væske (oftest anbefales 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /MEL/, /NIOSH/) men også opløsninger af HCl og H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kan anvendt. Den efterfølgende analyse i laboratoriet foretages f.eks. ved indophenol metoden eller ved ion kromatografi.

<sup>21</sup> Mount, G. H., Rumburg, B., Havig, J., Lamb, B., Westberg, H., Yonge, D., Johnson, K., Kincaid, R. (2002). Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet, *36*, 1799–1810

<sup>22</sup> Kim, K.Y. et al. (2008). Quantification of ammonia and hydrogen sulfide emitted from pig buildings in Korea. *J. Environ. Management* 88, pp. 195-202.

## Oversigt over metoder til måling af ammoniak i ventilationsluft fra svinestalde

**Tabel 4. Oversigt over potentielle teknikker til måling af ammoniak i ventilationsluft fra svinestalde.**

Målemetode (NH <sub>3</sub> )	Kontinuert måling og registrering							Integreret sampling og efterfølgende laboratorieanalyse			
	Elektrokemisk sensor	FTIR (Fourier-transform infrarød sensor)	TDLAS (Tunable diode laser)	PAIR (Fotoakustisk infrarød detektion)	Kemi-luminescens med oxidationskatalysator	DOAS (Differential Optical Absorption System)	FTUV	Denuder opsamling	Passiv sampling	Vådkemisk opsamling	Indikator-rør
<b>Typisk anvendelsesområde</b>	Arbejds miljø, industrielle miljøer	Røggas /DeNOx	Industrielle miljøer, røggas/DeNOx	Arbejds miljø/industrielle miljøer	Røggas /DeNOx	Røggas /DeNOx, in-situ måling		Udeluft	Udeluft, arbejds miljø	Udeluft, industrielle emissioner og røggas	Arbejds miljø, industrielle miljøer (punktmåling)
<b>Princip</b>	NH <sub>3</sub> opsamles af en elektrolyt, og strømstyrken dannet af elektrolytten er en funktion af NH <sub>3</sub> koncentrationen.	Ekstraktiv, kontinuert måling. Optisk spektrometri/infrarød absorption med højopløsning vha. interferometer/Fourier analyse.	In situ, laserbaseret optisk spektrometri	Ekstraktiv måling, fotoakustisk spektrometri	Ekstraktiv måling. NH <sub>3</sub> måles i en CLD NOx monitor efter oxidation til NO i en katalysator.	In situ, optisk spektrometri (UV)		NH <sub>3</sub> opsamles på absorberent. Partikler (herunder ammoniumforb.) opsamles efterfølgende og interfererer herved ikke.	NH <sub>3</sub> opsamles på en absorberent ved passiv diffusion (uden aktivt prøvetagningsflow).	NH <sub>3</sub> opsamles i en væskeformig absorberent efter filtrering af partikler.	NH <sub>3</sub> føres gennem en absorberent der med farveskift indikerer koncentrationen efter et givent antal pumpeslag.
<b>Eks. producent</b>	Dräger, Alphasense, Signalpoint, MSA, Honeywell, Cairpol.	TEMET, ABB	Siemens, Neo Monitors, Axetris, OPSIS, Eblana	Lumasense/Innova	Horiba	OP SIS AB, Environment SA		URG Corp.	Radiello, IVL	VengSystem <sup>(23)</sup>	Dräger, Kitigawa
<b>Laveste måleområde (ppm)</b>	0-50 / 0-100	0-100	0-100	0,2-100	0-1 eller 0-10	0-50		0,001 – 30 (afhængig af eksponering)	0,001 – 30 (afhængig af eksponeringstid)	0,05 – 100 (afhængig af eksponering)	0,25 – 30
<b>Nøjagtighed (ppm)</b>	± 2	± 0,5-1	± 2	±0,2	±0,02	±0,2 <sup>(24)</sup>		± 0,002	± 0,002	±0,1	0,03 – 0,5
<b>Responstid (min)</b>	2-5	1-2	0,03	1-2	Ikke oplyst	1 <sup>(24)</sup>		-	-	-	-
<b>Risiko for krydsinterferens?</b>	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , mercaptaner, aminer	Ikke oplyst. Krydsinterferenskorrektion kan foretages.	Ikke oplyst	Visse aminer og mercaptaner?	Ikke oplyst.	Ikke oplyst.		Ingen forventet	Ingen forventet	Ingen forventet	Ingen forventet
<b>Bemærkn.</b>	Da elektrolytten forbruges som i et batteri, skal signalet typisk korrigeres for drift over tid.	Anskaffelsespris inkl. mulighed for multikomponent-herunder måling af CO <sub>2</sub>				Kræver måling over 50-100 m strækning i staldluften		Normal eksponeringstid er < 24 timer	Normal eksponeringstid er 8 timer – 2 uger	Eksponeringstid på langtidsprøvetagning vil være fra 2 uger og op til 6 mdr.	Spotmåling, der typisk foretages over 1-2 minutter
<b>Anskaffelsespris, ca. (DKK)</b>	Ca. 15.000 inkl. transmitter	> 500.000	100.000 - 200.000	250.000	200.000	> 500.000		2500 (pr. prøve)	500 (pr. prøve)	30.000 – 50.000 (?)	30-50 (pr. prøve)

<sup>23</sup> Vådkemisk opsamling foretages normalt af akkrediterede laboratorier i form af præstationsprøvning, men Vengsystem udvikler p.t. et prøvetagningssystem specielt til brug i staldventilationer (med langtidsprøvetagning). Der findes derudover et amerikansk firma (TESS-COM), som producerer en vådkemisk sampler med indbygget analysator til kontinuert emissionsmåling af NH<sub>3</sub>, men da TESS-COM's analysator har en ganske høj pris (> 200.000 DKK), er denne ikke inddraget yderligere i denne vurdering.

<sup>24</sup> Afventer information fra leverandøren.

## Sensorer til måling af CO<sub>2</sub>.

De følgende afsnit gennemgår de relevante, potentielle teknikker til måling af NH<sub>3</sub> koncentrationer i strømmende gasser. En oversigt over tekniske fordele og ulemper samt de vurderede anskaffelsesomkostninger er samlet i Tabel 5.

### Infrarød spektroskopi

Infrarød (IR) spektroskopi er baseret på, at et gasmolekyle kan absorbere IR lys (bølgelængde fra 700 nm til 30 µm). Molekylerne optager energien fra IR lyset og begynder at vibrere. Et molekyles evne til at vibrere er bestemt af, hvilke atomer og kemiske bindinger, der er i molekylet, og hvert slags molekyle absorberer derfor IR lys med den energi (bølgelængde), der passer til molekylets vibrationsenergi. Ved at udsætte en luftprøve for IR lys og måle transmissionen af lys ved en eller flere bølgelængder, kan man beregne koncentrationen af en eller flere forskellige komponenter i luften.

De seneste år er der udviklet små effektive og prisbillige IR sensorer til kontinuert måling af CO<sub>2</sub>. Disse sensorer kan måle imellem nul og 10.000 ppm CO<sub>2</sub> med en reaktionstid ned til et par sekunder og en nøjagtighed på få ppm for de let dyrere med høj pression og reaktionstid på halve til hele minutter med en nøjagtighed på 30 til 150 ppm for de mest prisbillige.

### Foto-akustisk infrarød detektion (PAIR)

Foto-akustisk infrarød detektion (PAIR) har været anvendt i flere studier til bestemmelse af koncentrationer af blandt andet CO<sub>2</sub> i emissioner fra svinestalde (<sup>25</sup>, <sup>26</sup>, <sup>27</sup>).

### Fourier-transform infrarød spektrometri (FTIR)

Teorien er den samme som for brug af FTIR til monitorering af NH<sub>3</sub>, som beskrevet i afsnittet „Monitorering af NH<sub>3</sub>“ tidligere i denne rapport.

---

<sup>25</sup> Ni, J.-Q. et al. (2008). Methane and Carbon Dioxide Emission from Two Pig Finishing Barns. *J. Environ. Qual.* **37**, pp. 2001-2011.

<sup>26</sup> Dubeňová, M., Šima, T., Gálik, R., Mihina, Š., Vagač, G., & Boďo, Š. (2014). Reduction of nitrous oxide and carbon dioxide in the pig barn piggery by different ventilation system intensities, *12*(1), 207–214.

<sup>27</sup> Philippe, F.-X., Laitat, M., Canart, B., Vandenheede, M., & Nicks, B. (2007). Gaseous emissions during the fattening of pigs kept either on fully slatted floors or on straw flow. *Animal: An International Journal of Animal Bioscience*, *1*(10), 1515–23.

**Tabel 5. Oversigt over potentielle teknikker til måling af kuldioxid i ventilationsluft fra svinestalde.**

Målemetode (CO <sub>2</sub> )	Kontinuert måling og registrering <sup>(28)</sup>				
	NDIR/IR (non-dispersiv infrarød sensor / infrarød sensor)	FTIR (Fourier-transform infrarød sensor)	TDL (Tunable diode laser)	PAIR (Foto-akustisk infrarød detektion)	Elektrokemisk sensor
<b>Typisk anvendelsesområde</b>	Ventilationsluft, arbejdsmiljø, røggas, industrielle processer (kontrol i fødevarerindustrien).	Røggas, industrielle processer	Industrielle miljøer, røggas	Arbejdsmiljø, industrielle miljøer	Arbejdsmiljø, ventilation
<b>Princip</b>	Ekstraktiv, kontinuert måling. Optisk spektrometri/infrarød absorption.	Ekstraktiv, kontinuert måling. Optisk spektrometri/infrarød absorption med højopløsning vha. interferometer/Fourier analyse.	In situ, laserbaseret optisk spektrometri	Ekstraktiv måling, fotoakustisk spektrometri	CO <sub>2</sub> opsamles af en elektrolyt (via opsamling på metal oxid), og strømstyrken dannet af elektrolytten er en funktion af CO <sub>2</sub> koncentrationen.
<b>Eks. producent</b>	Siemens, ABB, Cambridge-Sensotech (højpræcisions analysatorer)  Senseair, E+E, COZIR (mikrosensorer)	TEMET, ABB	Siemens, Neo Monitors, Axetris, OPSIS, Eblana	Lumasense/  Innova	Produktet er i dag overhalet af små, billige og mere stabile IR sensorer, og forhandles ikke længere kommercielt.
<b>Laveste måleområde (ppm)</b>	0-2000; 0-5000; 0-10.000	0-25.000	0-5000	5-5000	-
<b>Nøjagtighed (ppm)</b>	± 2 (højpræcisions instrumenter)  ± 30 - 150 (kosteffektive, små måleceller)	± 0,5-1	± 2	± 1	-
<b>Responstid (min.)</b>	0,1 (højpræcisions instrumenter)  0,5 - 2 (mikrosensorer)	1-2	0,03	1-2	-
<b>Risiko for krydsinterferens?</b>	Ingen relevante.	Ingen relevante.	Ikke oplyst. Der forventes ingen relevante.	Ingen relevante	-
<b>Bemærkn.</b>	Prisangivelse inkluderer samlet målesystem (ekskl. data logger)	FTIR anvendes som multikomponent analysator, og prisen inkluderer måling af NH <sub>3</sub>	Normalt vil TDL ikke anvendes til CO <sub>2</sub> specifikt.	PAIR anvendes typisk som multikomponent analysator, og prisen inkluderer måling af NH <sub>3</sub>	-
<b>Anskaffelsespris, ca. (DKK)</b>	40.000 (højpræcisions instrumenter)  5-10.000 (små måleceller)	> 500.000	200.000  (Axetris NH <sub>3</sub> sensor: 50.000?)	250.000	-

<sup>28</sup> Der er her set bort fra mere omkostningskrævende teknikker som GC og GCMS.

## 5. Valg af sensorer til laboratorietest

Ud fra de givne specifikationer og krav er det besluttet at følgende sensorer testes i laboratoriet:

- NH<sub>3</sub>: Axetris, Dräger, Cairpol, Alphasense.
- CO<sub>2</sub>: Senseair, E+E Elektronik

### NH<sub>3</sub> – sensorer

Måleprincip	Produktkode	Producent	Oplyst af producenten		
			Lineært område	Usikkerhed	Responstid (t <sub>90</sub> )
TDLAS	LGD F200	Axetris	0-100 ppm	±2% af fuld skala	< 2 s (ved 3 l min <sup>-1</sup> )
Elektrokemisk celle	Polytron 7000	Dräger	0-100 ppm	Ej rapporteret	(2 ppm) < 30 s
Elektrokemisk celle	NH3-B1	Alpha-sense	0-100 ppm	± 5 ppm	(50 ppm) < 60 s
Elektrokemisk celle	GV-CC-UART-NH3-25	Cairpol	0-25 ppm	<30%	< 240 s

### CO<sub>2</sub> - sensorer

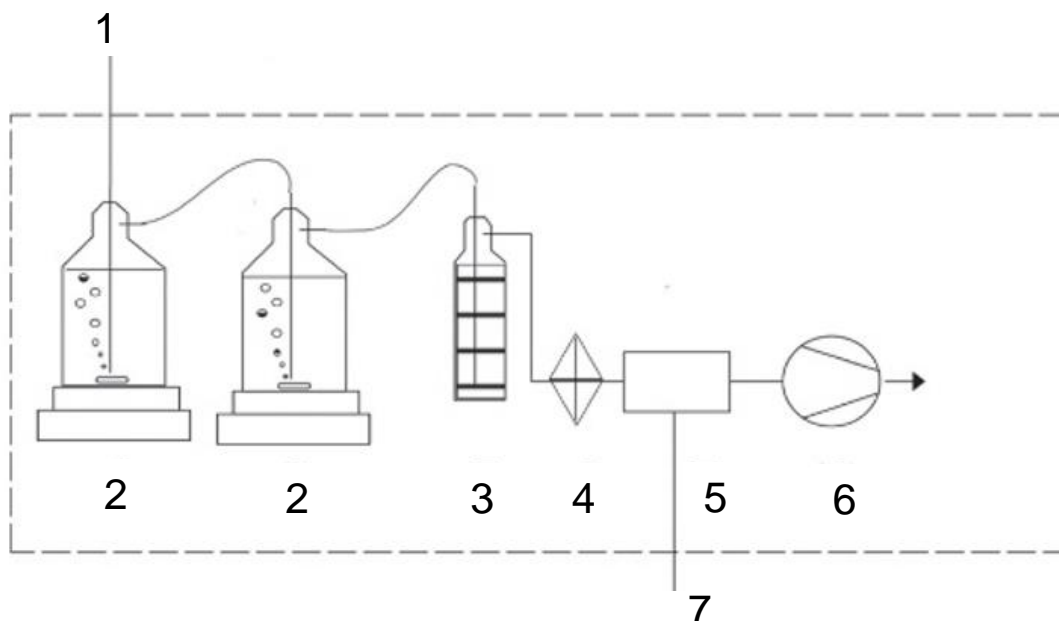
Måleprincip	Produktkode	Producent	Oplyst af producenten		
			Lineært område	Usikkerhed	Responstid (t <sub>90</sub> )
NDIR	K30 iSense	CO2Meter/Senseair	0-5000 ppm	± 30 ppm	< 30 s
NDIR	EE820	E+E Elektronik	0-5000 ppm	± 50 ppm	Typ. 300 s



## 6. Vådkemisk måling af ammoniak ved hjælp af langtidsprøvetagning

### Metodebeskrivelse

Den anvendte metode er baseret på Miljøstyrelsens anbefalede metode til måling af emissioner af ammoniak til luften. Denne er beskrevet i metodebladet MEL-24 <sup>/29/</sup>. Metodebladet MEL-24 er baseret på, at ammoniak opsamles i 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Prøvetagningen følger den amerikanske standard CTM-027 <sup>/30/</sup>. Partikler filtreres indledningsvis fra i et pakket glasuldsfilter, og prøvegassen føres fra målestedet til vaskeflaskerne via en teflonslange. Såvel filter som teflonslanger er opvarmede til min. 50 °C for at minimere adsorption af NH<sub>3</sub> i prøvetagningssystemet. Den normale opsamlings- og opbevaringstid for opsamling af ammoniak fra stationære kilder er typisk 1 time. For at kunne opsamle over længere tid, er der i dette projekt opbygget en særlig langtidsprøvetager, der dels muliggør et meget lavt prøvetagningsflow, og som dels udfører prøvetagningen flowproportionalt. Ved samtidigt at måle lufthastigheden og flowet i kanalen på målestedet sikres det, at gennemsnitskoncentrationen over måleperioden kan anvendes til at beregne den samlede emission af ammoniak over måleperioden. Prøvetagningsudstyrets opbygning fremgår af Figur 4.



Figur 4. Prøvetagningsudstyr til langtidsprøvetagning af ammoniak med vådkemisk metode.

1. Indsugning af partikelfri gas fra målestedet via teflonslange.
2. Vaskeflaske (500 mL) indeholdende: 450 mL 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
3. Tørretårn indeholdende silicagel.
4. Partikelfilter.
5. Masseflowcontroller (MFC).
6. Pumpe.
7. Udgangssignal fra lufthastighedsmåler styrer masseflowcontrolleren (5).

<sup>29</sup> Metodeblad MEL-24 "Måling af emissioner af ammoniak i strømmende gasser", Miljøstyrelsens Reference-laboratorium, 2007. Kan downloades via [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk).

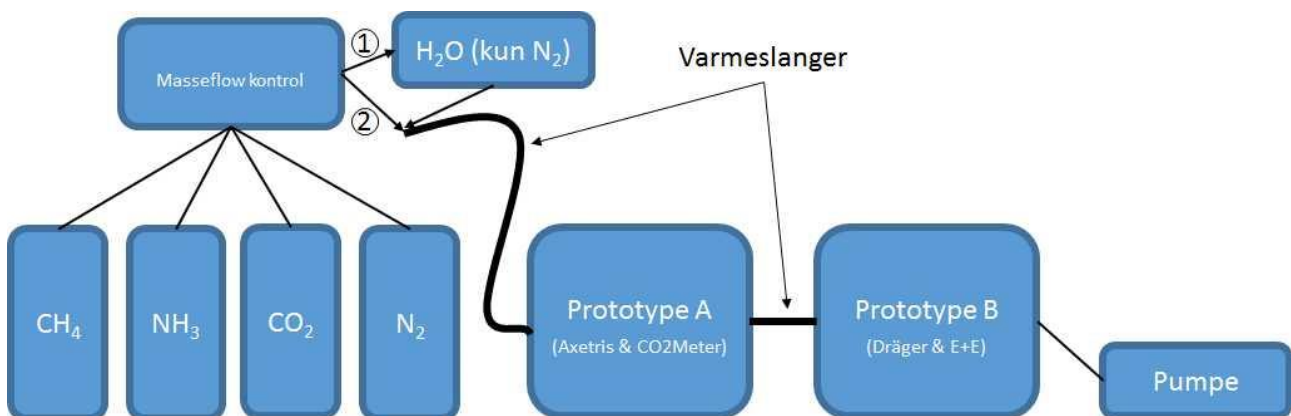
<sup>30</sup> Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources. USEPA Method CTM-027 (1997).

## 7. Laboratorietest

### Eksperimentel opsætning

Figur 5 giver et skematisk overblik over opstillingen i laboratoriet ved testen af de to prototyper sensor. De to prototyper var indbygget i kabinetter med hver én NH<sub>3</sub> sensor og én CO<sub>2</sub> sensor. Relevante gasser for test af responstid, linearitetstest og test for krydsinterferens blev tilført sensorboksene via en masseflow kontrol. N<sub>2</sub> blev brugt til at fortynde gasserne med højere koncentrationer, og N<sub>2</sub> blev også brugt til at boble igennem vand for at kunne variere indholdet af vand i den gas der skulle måles på. Fra masseflow kontrollen og til den første sensor boks samt imellem de to sensorbokse, går gassen igennem en varmeslange, som holder en temperatur på ca. 45 °C. Test med normale teflonslanger viste en signifikant længere opholdstid for NH<sub>3</sub> i slangerne.

Bagerst i systemet sidder en pumpe, som trækker prøven igennem de sensorer, som ikke har deres egen pumpe indbygget.



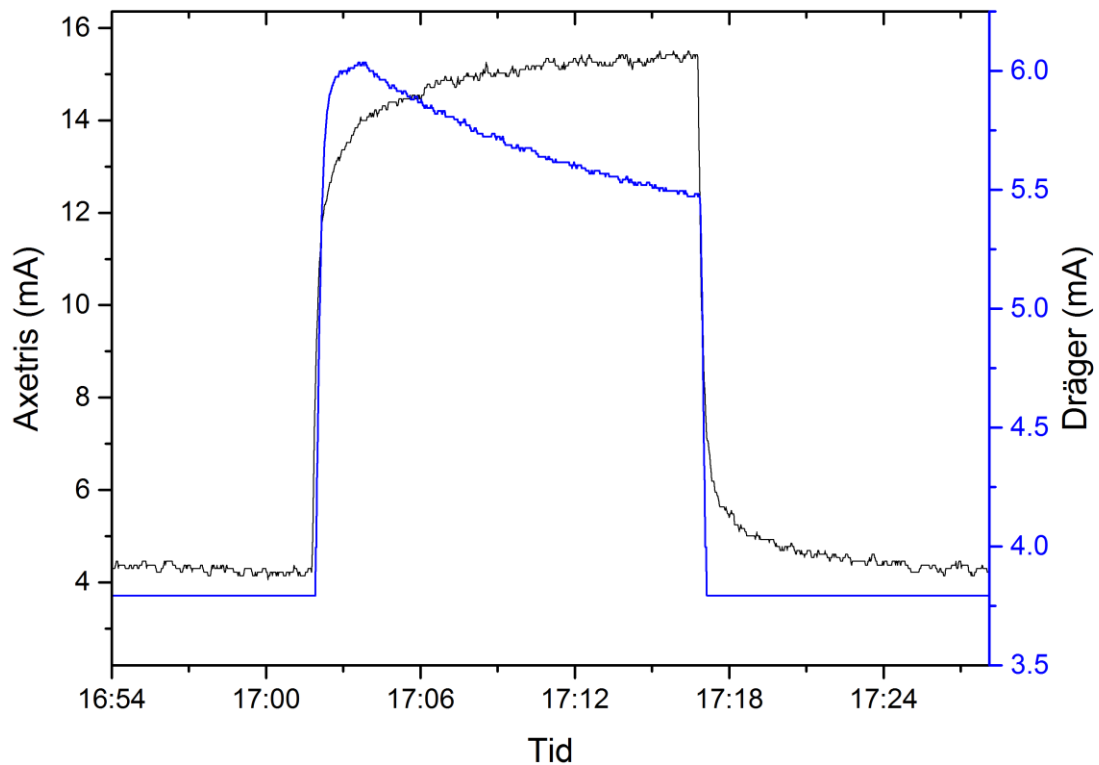
Figur 5. Skematisk oversigt over laboratorieforsøgene på de to sensorbokse prototyper

### NH<sub>3</sub> sensorer (Axetris og Dräger Polytron)

De valgte NH<sub>3</sub> sensorer til de to prototype sensorer blev den optiske sensor fra Axetris og den elektrokemiske sensor fra Dräger. De to sensorer er testet for responstid (fra 10 til 90% af signalet ved eksponering), linearitet samt eventuel krydsinterferens med CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O.

#### Responstid

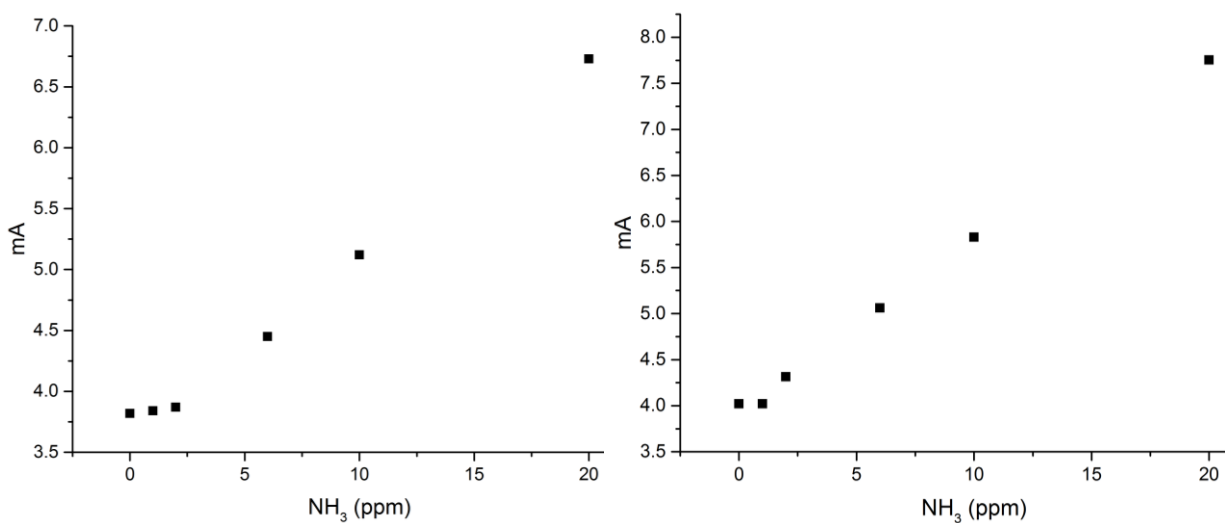
Figur 6 viser signalet fra de to NH<sub>3</sub> sensorer ved ti minutters eksponering af 20 ppm NH<sub>3</sub>. Den elektrokemiske Dräger sensor reagerer umiddelbart ligeså hurtigt som den optiske Axertis sensor. Dog "overreagerer" Dräger sensoren for derefter langsomt at falde til et stabilt niveau. Da Dräger sensoren overestimerer koncentrationen umiddelbart efter eksponeringen, er det ikke muligt at beregne responstiden for denne sensor. Axetris sensoren har en responstid (fra 10 til 90% af signalet) på 02:42 (mm:ss). Dette er en samlet responstid for sensorsystemet inklusivt slanger.



**Figur 6. Signalet fra NH<sub>3</sub> sensorer ved ti minutters eksponering af 20 ppm NH<sub>3</sub>.**

#### Linearitet

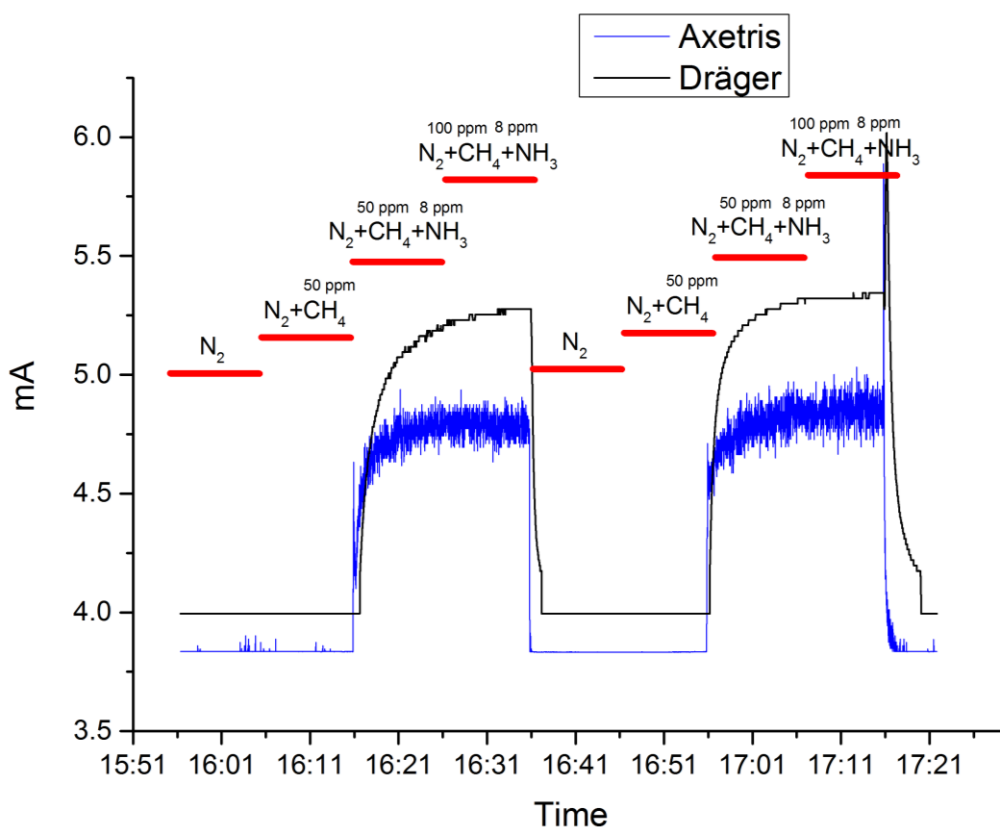
Figur 7 viser linearitetstesten af de to NH<sub>3</sub> sensorer. Testen viser, at begge sensorer har svært ved at måle meget få ppm, men at de begge har pænt lineært signal ved koncentrationer over 2 ppm.



**Figur 7. Linearitetstest af den optiske NH<sub>3</sub> sensor fra Axetris (tv) og den elektrokemiske sensor fra Dräger (th).**

### Krydsinterferens

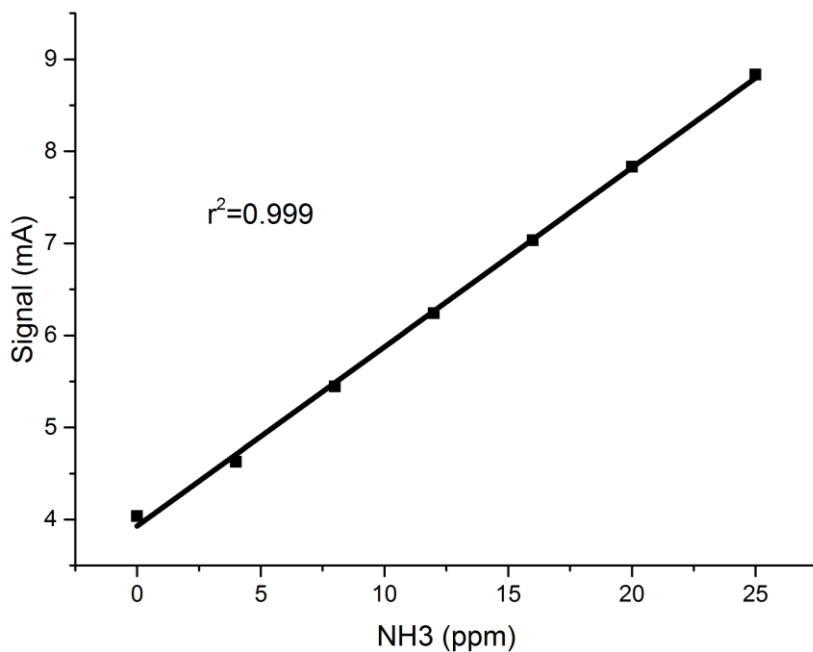
En af de gasser, der kunne tænkes at give krydsinterferens er  $\text{CH}_4$ . Figur 8 viser signalet fra de to  $\text{NH}_3$  sensorer ved eksponering af forskellige koncentrationer af  $\text{CH}_4$  med og uden  $\text{NH}_3$  tilstede. Grafen viser, at der ingen ændring er i signalet, selv ved eksponering med relative høje  $\text{CH}_4$  koncentrationer. Sensorerne blev også testet for høje  $\text{CO}_2$  koncentrationer samt varierende  $\text{H}_2\text{O}$  indhold, og ingen signifikant krydsinterferens blev observeret.



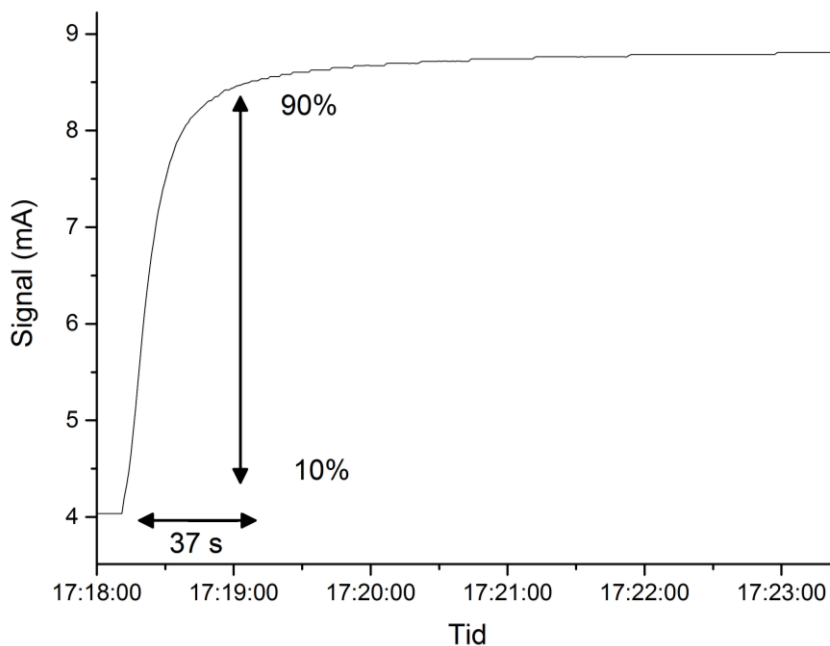
Figur 8. Krydsinterferens test af  $\text{CH}_4$  på de to  $\text{NH}_3$  sensorer.

### Dräger sensor - ny elektrokemisk sensor

Ved slutningen af de indledende laborietests kom der henvendelse fra Dräger, som fortalte om en nyudviklet elektrokemisk ammoniaksensor. Den nye sensor (DrägerSensor  $\text{NH}_3$ -FL) har fire elektroder i modsætning til den tidligere, som har tre elektroder. Fordelen ved den nye sensor er, at den fjerde elektrode muliggør en regenerering af målelektroden, hvilket forhindrer denne i at blive forbrugt, når ammoniak bliver målt. Den nye sensor har længere levetid end første med tre elektroder. Sensoren var endnu kun en prototype, men Dräger var villige til at låne en sensor til brug i projektet. Den nye sensor blev testet i laboriet og viste ingen krydsinterferens med  $\text{CH}_4$  og  $\text{CO}_2$ . Figur 9 viser linearitetstest imellem 0 og 25 ppm  $\text{NH}_3$ , og Figur 10 viser beregningen af reaktionstiden for sensoren, givet, som tiden sensoren er om at gå fra 10% til 90% af fuldt signal ved eksponering. Reaktionstiden blev beregnet til 37 s.



Figur 9. Linearitetstest af den nye Dräger sensor.



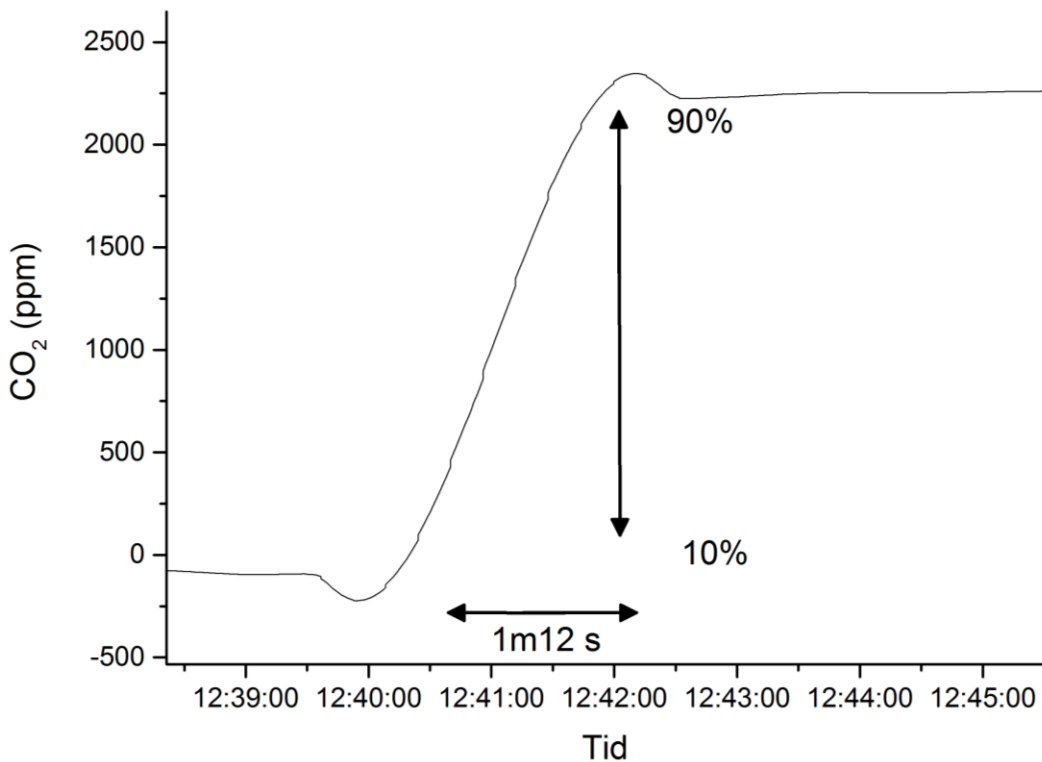
Figur 10. Reaktionsiden for den nye Dräger sensor med fire elektroder og elektrode regenerering.

### CO<sub>2</sub> sensorer (CO<sub>2</sub>Meter og E+E)

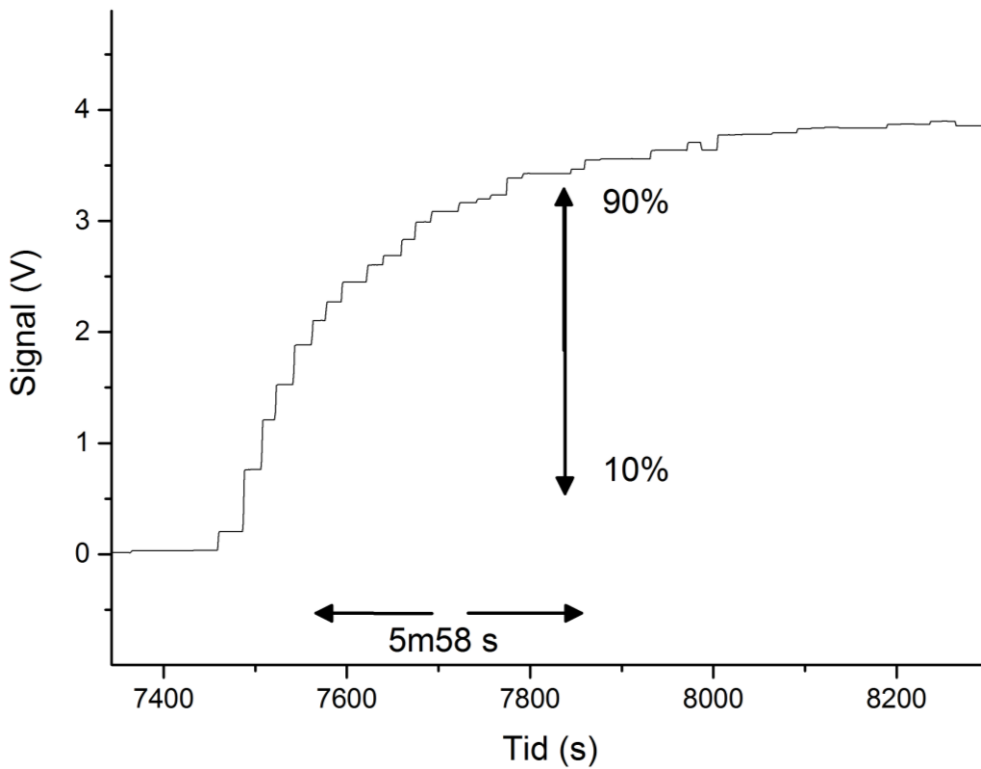
Begge CO<sub>2</sub> sensorer har samme optiske måleprincip og sammenlignelige specifikationer. Den primære forskel er, at AirSense sensoren fra CO<sub>2</sub>Meter har sin egen pumpe, imens E+E sensoren har passiv tilførsel af målegassen. Det er dog oplyst fra Hans Buch A/S (sælger af E+E sensoren), at en pumpe kan tilkøbes for at få aktiv tilførsel af målegassen.

### Responstid

På grund af forskellen imellem den passive og aktive tilførsel af målegassen er der også forskel på reaktionstiden i de to prototypers sensorer. Dette kan ses ved sammenligning af Figur 11, der viser udregningen af reaktionstiden for CO<sub>2</sub>Meter sensoren og Figur 12, som viser udregningen reaktionstiden for E+E sensoren. De to tests er foretaget samtidig, og CO<sub>2</sub> sensoren med aktiv tilførsel af målegassen har ca. 5 gange så hurtig en reaktionstid (1m12s mod 5m58s).



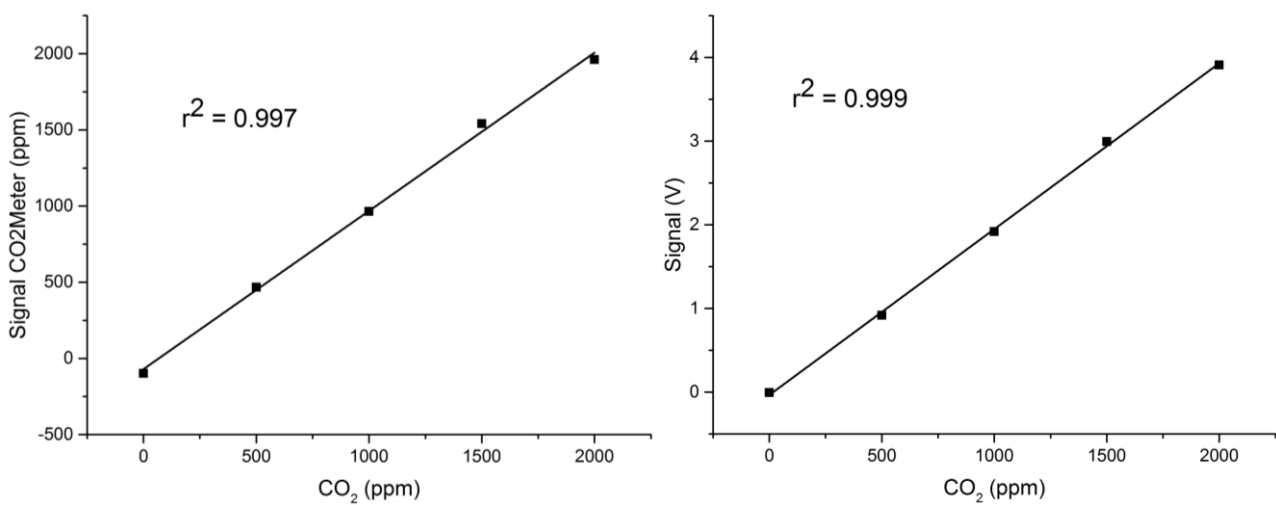
**Figur 11. Reaktionstiden for CO<sub>2</sub>Meter sensoren med aktiv prøvetilførsel.**



Figur 12. Reaktionsiden for E+E sensoren med passiv prøvetilførsel.

### Linearitet

Figur 13 viser linearitetstest for begge CO<sub>2</sub> sensorer. Testen viser et meget lineært response fra begge sensorer.



Figur 13. Linearitetstest for CO<sub>2</sub> sensoren fra CO2Meter (tv) og E+E (th).

### Krydsinterferens

Der blev ikke observeret nogen relevant krydsinterferens imellem de to CO<sub>2</sub> sensorer og CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O og NH<sub>3</sub> som er de gasser der potentielt kunne påvirke målingerne.

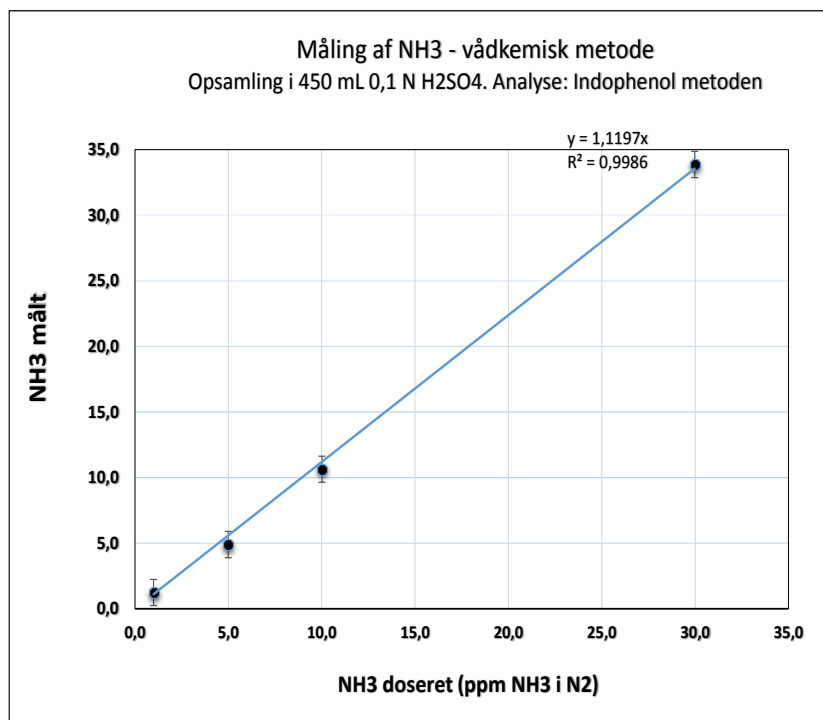
### Test af vådkemisk metode til NH<sub>3</sub>

Den vådkemiske opsamling blev testet i laboratoriet, under dosering af gasformig ammoniak i kendte koncentrationer i laboratoriet. De kendte koncentrationer blev dannet ud fra akkrediterede gasser, som blev fortyndet i FORCE Technology's blandestand. Testen blev udført som vist i Tabel 6. Den opsamlede mængde ammoniak blev analyseret på FORCE Technology's laboratorium ved hjælp af indophenol metoden. Resultatet af testen fremgår af Figur 14.

**Tabel 6. Prøvetagningsdata og resultater for test af vådkemisk metode i laboratoriet.**

Parameter	Enhed	A5	A2	A3	A4
Doseret konc. af NH <sub>3</sub> (i tør N <sub>2</sub> )	ppm NH <sub>3</sub> doseret	1,0	5,0	10,0	30,0
Prøvetagningsperiode (eksponeringstid)	hh:min	00:59	00:59	00:59	01:00
Sample flow målt efter pumpe, H <sub>2</sub> O fjernet [X % H <sub>2</sub> O]	mL(drift)/min	1001,1	1000,4	999,2	1000,9
Sample flow normaltstand	mL(n)/min	932,8	932,1	931,0	932,6
Konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	0,1	0,1	0,1
Absorptionsvæske vol. Inden eksponering	mL væske	450	450	450	450
Kapacitet (mol NH <sub>3</sub> )	mol NH <sub>3</sub> pr. vaskeflask	0,045	0,045	0,045	0,045
Konc. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> når alt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> lige akkurat er forbrugt:	g pr. 100 mL	0,660700	0,660700	0,660700	0,660700
Analyseret mgd. NH <sub>3</sub> i væsken efter eksponering (ref.: LAB analyserapport)	mg NH <sub>3</sub> /L	0,053	0,208	0,451	1,440
	= mol NH <sub>3</sub> /L	0,000003	0,000012	0,000026	0,000085
	= mol NH <sub>3</sub> i vaskeflasken	0,000001	0,000005	0,000012	0,000038
Volumen abs. væske efter eksponering (målt af LAB)	mL abs.væske totalt	450	450	450	450
Sampling period	min	59,97	59,97	59,97	60,00
Eksponeringsvolumen totalt	m <sup>3</sup> (n)	0,0559	0,0559	0,0558	0,0560
Målt koncentration af NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup> (n)	0,9	3,7	8,1	25,7
	ppm NH <sub>3</sub> målt	1,2	4,9	10,6	33,9

**Figur 14. Resultater af test af vådkemisk metode.**

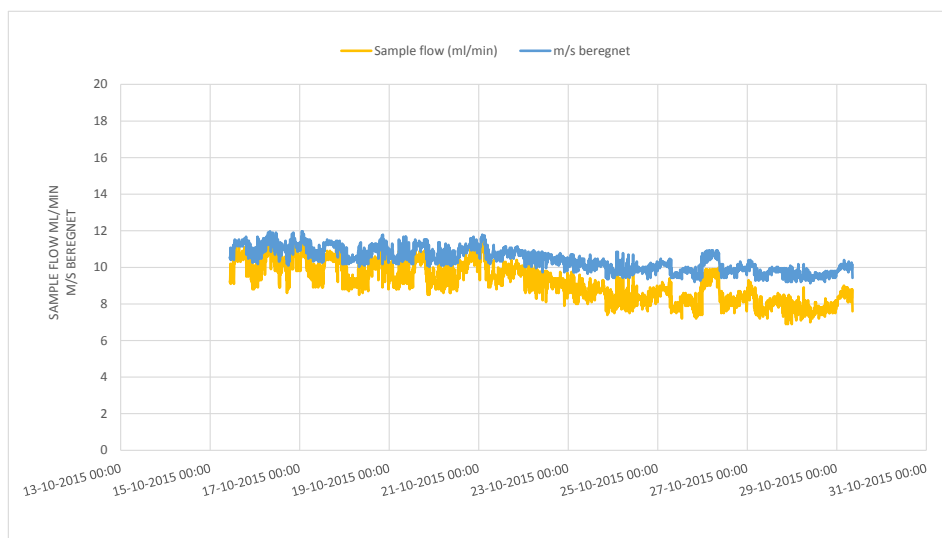




Som det fremgår, er der særdeles god overensstemmelse imellem den doserede koncentration og den målte koncentration med den vådkemiske metode.

Den vådkemiske samplers evne til at foretage flowproportional sampling, illustreres af Figur 15. Det konkluderes, at den flowproportionale sampling virker tilfredsstillende.

**Figur 15. Illustration af flowproportional sampling. Prøvetagning i Skanderborg, periode: 15-31 okt. 2015.**



## 8. Vurdering af måleusikkerheder

I det følgende vurderes måleusikkerheden ud fra et usikkerhedsbudget baseret på de usikkerheder, der er observeret under laboratorietesten i forbindelse med gentagne målinger på blandinger af gasserne NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> og H<sub>2</sub>O. Den tilfældige fejl ved måling af NH<sub>3</sub> med Axetris og den nye Dräger EC sensor er i forbindelse med gentagne laboratorietests på identiske gassammensætninger (test af repeterbarhed på NH<sub>3</sub> i N<sub>2</sub>) fundet at være ≤ 4 % relativt (2s). Dette gælder for NH<sub>3</sub> koncentrationer > 5 ppm. I koncentrationsområdet 2-5 ppm vurderes usikkerheden at være 10-30% relativt (stigende usikkerhed med faldende koncentration). For koncentrationer < 2 ppm vurderes måleusikkerheden at være > 50 % for NH<sub>3</sub> måling med både Axetris og Dräger sensorerne en væsentligt højere usikkerhed. Usikkerheden er i det nedenstående usikkerhedsbudget konservativt sat noget højere for at inkludere evt. uforudsete påvirkninger under feltmåling (for NH<sub>3</sub> sensorerne især adsorption i prøvetagningssystemet). Der er ikke fundet væsentlige krydsinterferenser fra de øvrige gasser under laboratorietesten, og derfor vurderes krydsinterferens under normale omstændigheder ikke at påvirke måleusikkerheden væsentligt.

Tabel 7 viser en oversigt over vurderede måleusikkerheder for de enkelte sensorer, udtrykt ved den relative standardafvigelse (RSD) og ved de absolutte usikkerheder for henholdsvis 66% og 95% konfidensniveau.

**Tabel 7. Oversigt over måleusikkerhed ved henholdsvis 66% og 95% konfidensinterval.**

Sensor type	Måleparameter	Vurderet detektionsgrænse jf. afsnit 7	Måling på koncentrationer i området	Vurderet måleusikkerhed	Målt koncentration (ppm)	s (absolut) (ppm)	2s (absolut) (ppm)

				<b>RSD (%), 66% kon- fidensinterval</b>		<b>svarende til 66% kon- fidensinterval</b>	<b>svarende til 95% kon- fidensinterval</b>
Axetris	NH <sub>3</sub>	1 ppm	> 5 ppm	2%	5	± 0,1	± 0,2
Dräger Po-lytron 8000*	NH <sub>3</sub>	2 ppm	> 5 ppm	5%	5	± 0,25	± 0,5
CO2Meter	CO <sub>2</sub>	< 100	> 500 ppm	5%	2000	± 100	± 196
E+E	CO <sub>2</sub>	< 100	> 500 ppm	5%	2000	± 100	± 196

Den tilfældige fejl ved måling af CO<sub>2</sub> med de infrarøde sensorer fra E+E og CO2Meter vurderes at være ≤ 10 % relativt (2s) i måleområdet 400-5000 ppm CO<sub>2</sub>.

Det skal understreges, at de her angivne usikkerheder angiver usikkerheden som følge af de tilfældige fejl, de enkelte sensorer udviser ved gentagne test på samme matrix i laboratoriet. Ved felttest vil der kunne opstå systematiske fejl, der påvirker signalet i positiv eller negativ retning. Her tænkes blandt andet på tab af ammoniak i filtre og slanger. Fejl som følge af prøvetagningssystemet skal imidlertid ikke tillægges de enkelte sensorer og er derfor ikke medtaget i Tabel 7.

## 9. Felttest, Skanderborg

Det følgende afsnit beskriver felttesten under AP2.1. Formålet med felttesten var at validere de udviklede prototyper til NH<sub>3</sub> og CO<sub>2</sub>. Felttesten blev udført med Agrotech som projektleder, og måleprogrammet blev defineret i tæt samarbejde med Agrotech og Teknologisk Institut.

De følgende afsnit beskriver hvilken instrumentering, der blev anvendt ved felttesten, måleprogrammet samt de opnåede resultater.

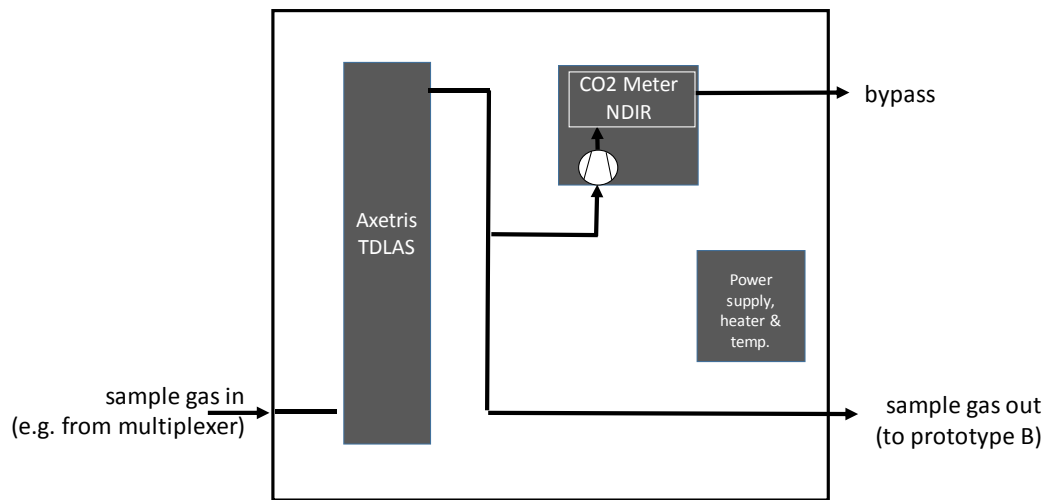
### Instrumentering, metode

#### Måling af NH<sub>3</sub> og CO<sub>2</sub> med de udviklede prototyper

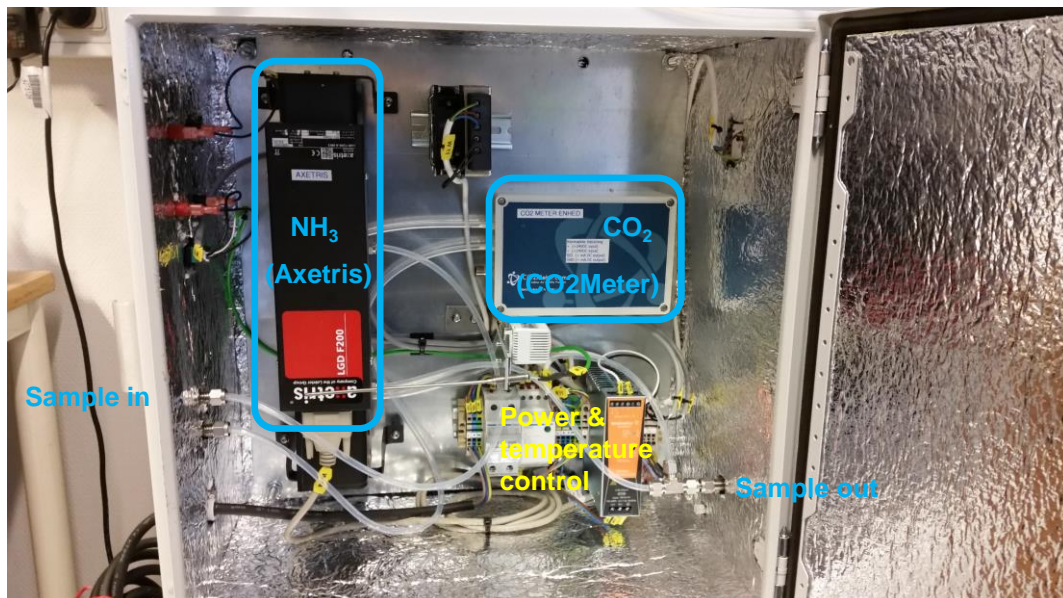
De to udviklede prototyper er i de følgende betegnet A og B:

<b>Prototype</b>	<b>Sensor til NH<sub>3</sub></b>	<b>Sensor til CO<sub>2</sub></b>	<b>Kabinet opvarmet til</b>
<b>A</b>	Axetris TDLAS	CO2Meter NDIR	40 °C ± 3 °C
<b>B</b>	Dräger Polytron 8000 EC	E+E NDIR	40 °C ± 3 °C

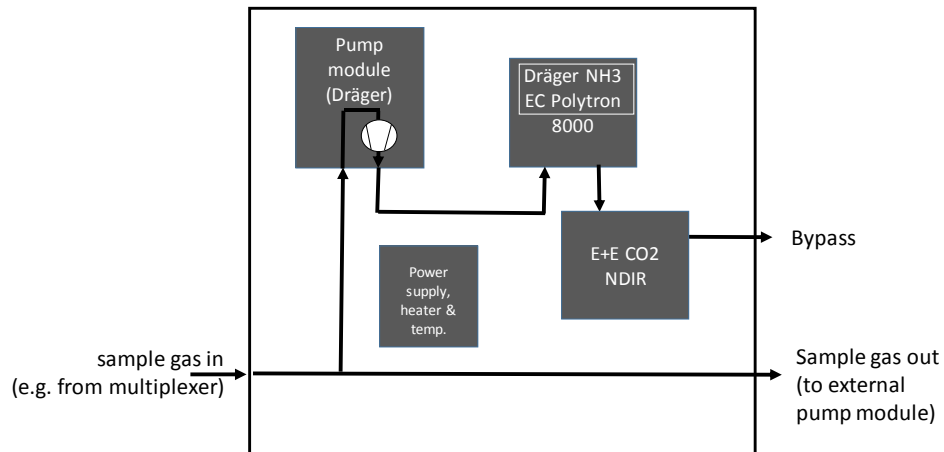
Opbygningen af prototype A fremgår af Figur 16 og Figur 17, og opbygningen af prototype B er vist på I forbindelse med felttesten er der opbygget et pumpemodul, der



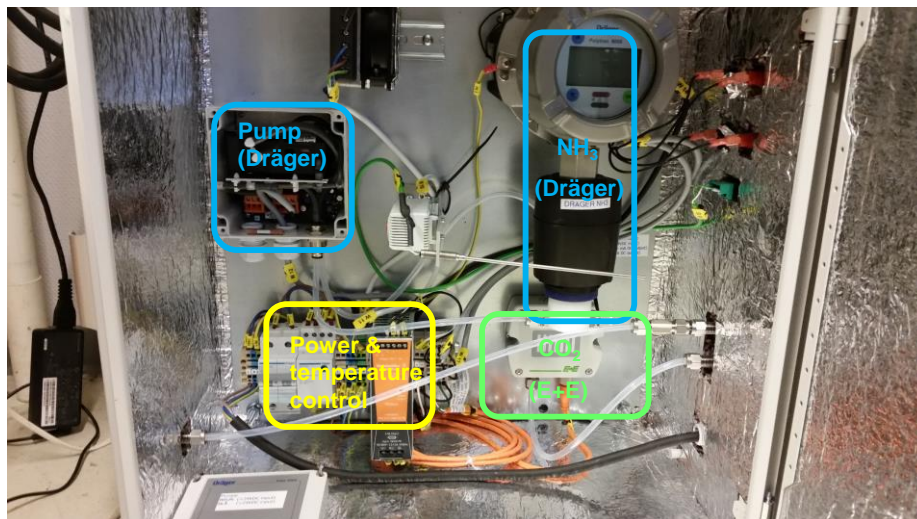
Figur 16. Opbygning af prototype A, indeholdende Axetris TDLAS NH<sub>3</sub> sensor samt CO2Meter NDIR sensor.



Figur 17. Foto af prototype A.

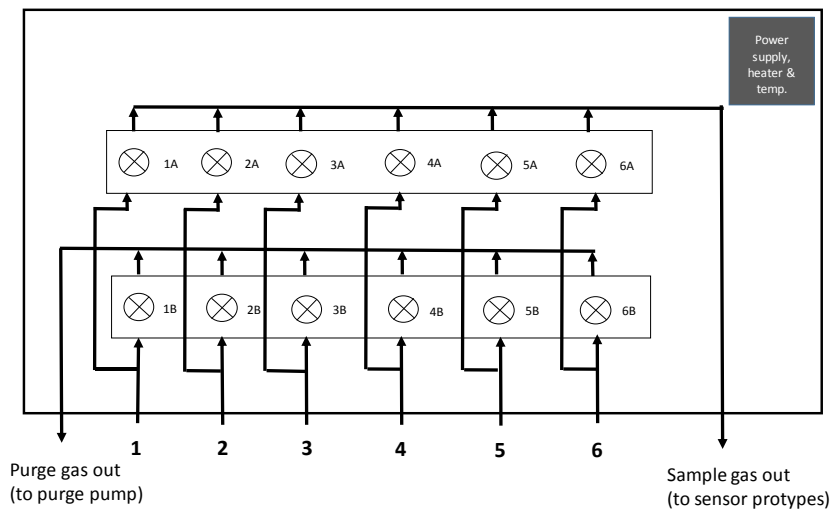


**Figur 18. Opbygning af prototype B, indeholdende Dräger's nye elektrokemiske sensor til NH<sub>3</sub> måling indbygget i Polytron 8000, samt CO<sub>2</sub> NDIR sensor mrk. E+E 820.**



**Figur 19. Foto af prototype B.**

Multiplexeren udviklet af FORCE Technology er vist i Figur 20.



**Figur 20. Opbygning af FORCE multiplexer. Ventilrække 1A-6A åbner for sampling fra målepunkt til monitor (prototype A og B). Ventilrække 1B-6B sørger vha. en skyllepumpe for, at der hele tiden skylles sample gas igennem den næste A-ventil i rækken. En brugerstyret PLC enhed sørger for at de rette ventiler åbnes som ønsket.**

Multiplexeren vil trække gas fra hvert af de 6 målepunkter via ventilrække A. Den ventil, der er åben, vil sørge for at luften trækkes fra det givne målepunkt. For at sikre, at der kan måles på det næste målepunkt uden forsinkelse og memory-effekter (dvs. adsorption af NH<sub>3</sub> til de relativt lange sample slanger), er det sikret, at det næste målepunkt i sekvensen gennemskylles med prøveluft. Dette sker via en ekstern pumpe (f.eks. en minunit), som suger luften fra ventil/manifold række B. Ventilrække B er hele tiden et ventil nr. foran i sekvensen ift. ventilrække A. Multiplexeren er forsynet med opvarmning, således at alle dele i kabinettet holdes opvarmet til 40 °C ± 3 °C. Herved mindskes risikoen for adsorption af ammoniak til overflader i sampling systemet. Multiplexeren og de to prototyper er vist på Figur 21.



**Figur 21. Foto fra målestationen i Skanderborg: FORCE's multiplexer inkl. PLC styreenhed (nederst, på gulv), prototype A og B (grå kabinetter på bord midt i billedet). Øverst dataloggeren og bagest (mod væg) skimtes pumpe modulet til prototyperne.**

Alle slanger fra målestederne til målevognen blev installeret af Agrotech. Slangerne var af teflon, og de blev alle holdt opvarmet til 100-160 °C. Slangerne sugede via et partikelfilter af glasuld, som opvarmet og placeret umiddelbart uden for hvert af de pågældende afkast fra staldsektionerne. I målevognen havde Agrotech placeret teflonpumper, der forsynede alle måleinstrumenter med luft fra målepunkterne. Der blev suget med et overskud af luft. Luftflowet fra teflonpumperne var 4-5 l/min, og det maksimale, samlede flow til de enkelte monitorer var 3,0-3,5 l/min, inklusive de nævnte prototyper og Agrotech's Innova monitor.

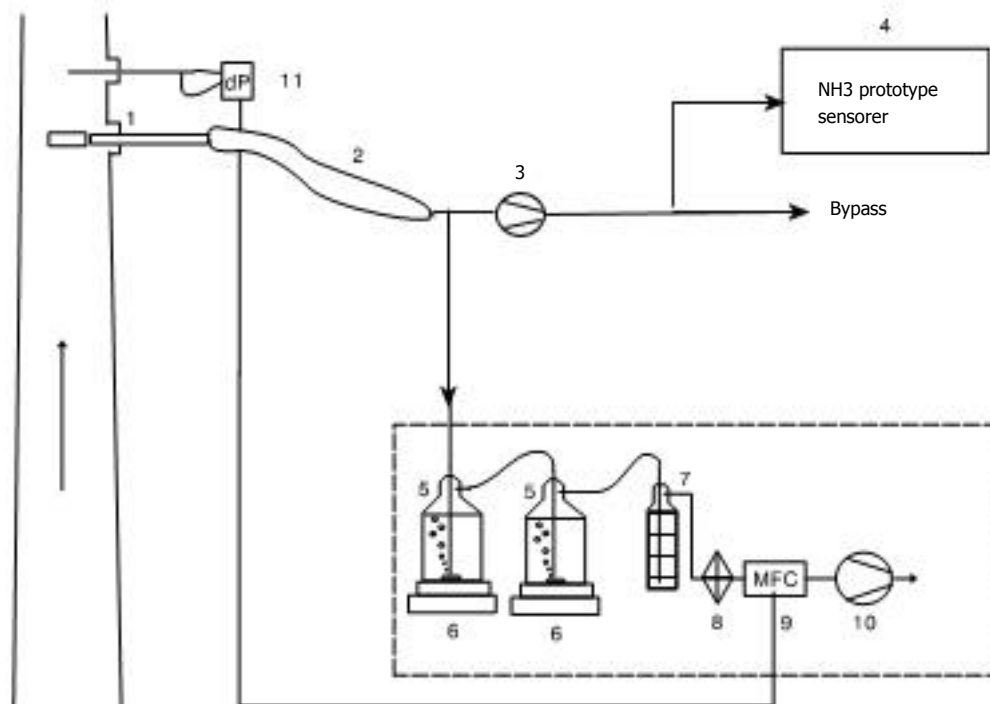
### Måling af NH<sub>3</sub> ved hjælp af vådkemisk sampler

Den vådkemiske sampler er nærmere beskrevet i rapportens afsnit 6.

Den vådkemiske sampler blev sat op således, at der blev målt flowproportionalt før eller efter luftrensere. De aktuelle måleperioder og målesteder fremgår af afsnittet "Måleprogram".

Der blev anvendt S-pitotrør og differenstryksmanometer til registrering af lufthastigheden i afkast efter luftrensere. Signalet (4-20 mA) fra differenstryksmanometeret blev anvendt til styring af sample flowet igennem vaskeflaskerne A og B, som hver indeholdt 450 mL 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> som opsamlingsmedie. Sample flowet blev indstillet til et setpunkt på 15-18 mL/min. Figur 22 viser opstillingen af udstyret, og Figur 23 viser fotos af målestedet for lufthastighedsmålingen, og den vådkemiske sampler i målestationen.

**Figur 22. Prøvetagningsudstyr til langtidsprøvetagning af ammoniak med vådkemisk metode.**

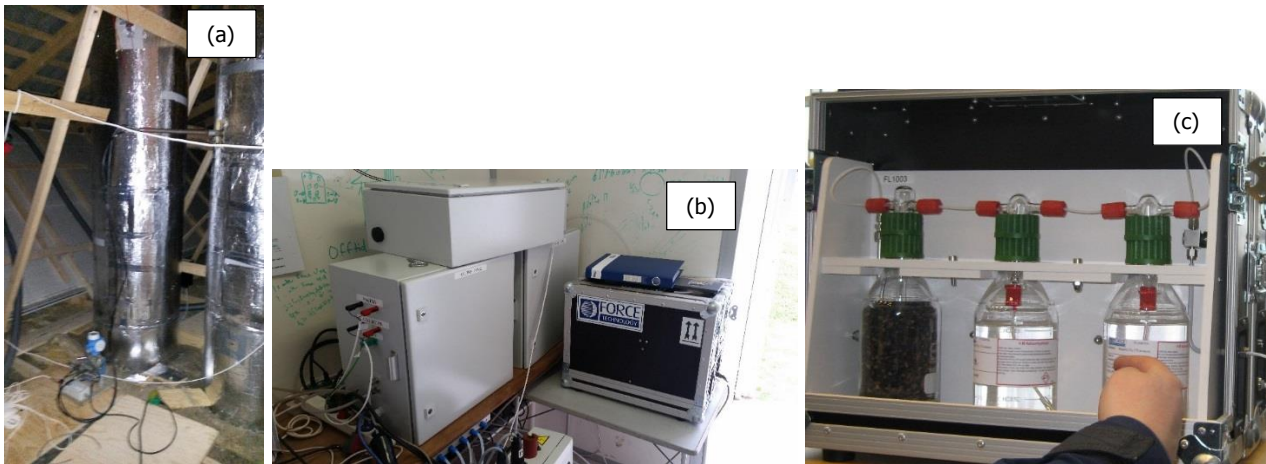


1. Opvarmet sonde med partikelfilter indeholdende pakket glasuld <sup>31</sup>
2. Opvarmet varmeslange <sup>29</sup>
3. Teflonpumpe <sup>29</sup>
4. NH<sub>3</sub> sensorer, jf. afsnit 4

<sup>31</sup> Valg af filter og installation forestået af Agrotech



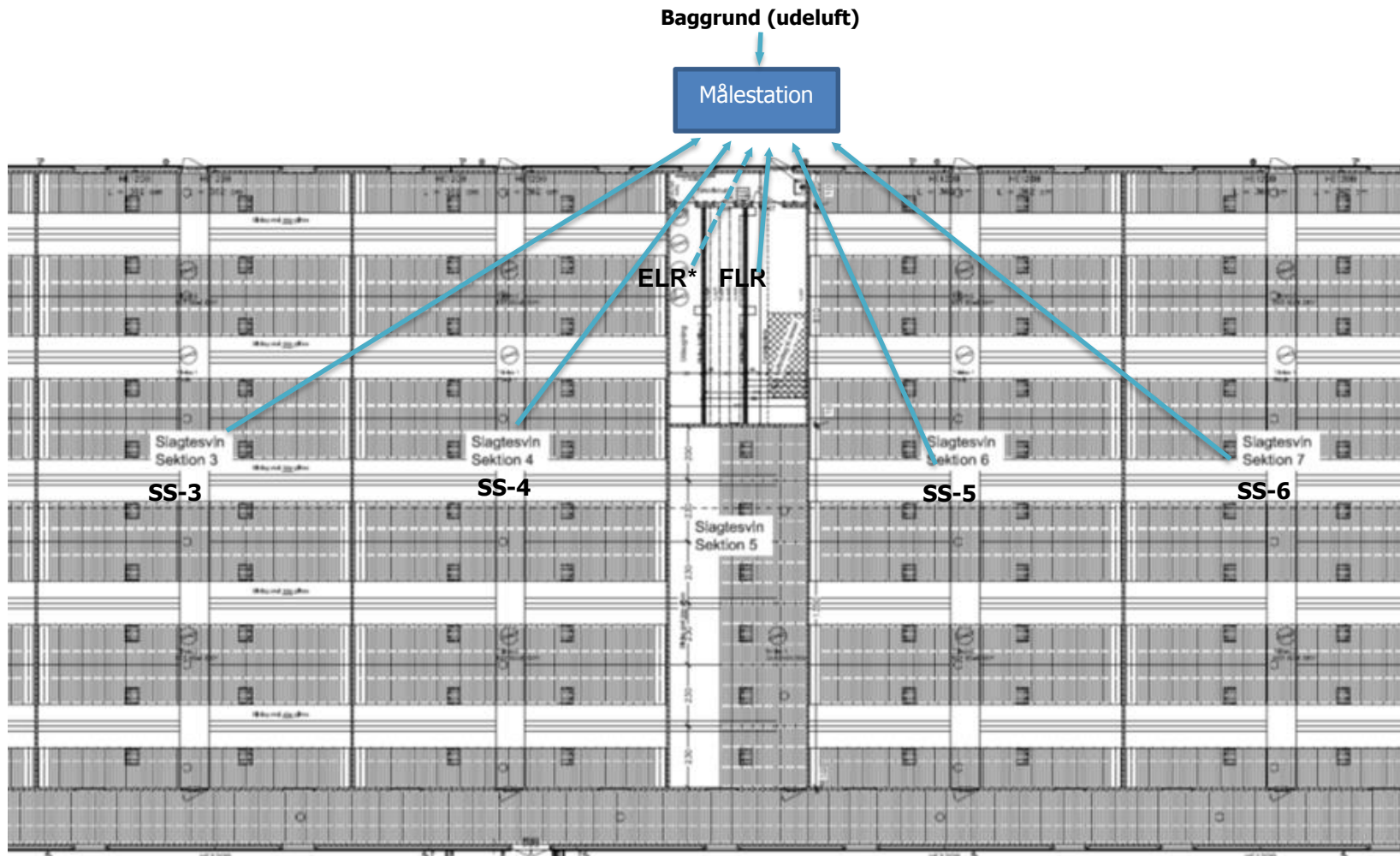
5. Teflonslange.
6. Vaskeflaske (500 mL) indeholdende: 450 mL 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
7. Tørretårn indeholdende silicagel.
8. Partikelfilter.
9. Masseflowcontroller (MFC).
10. Pumpe.
11. Flowmåling vha. S-pitotrør og differenstryksmanometer. Udgangssignalet fra differenstryksmanometeret styrer masseflowcontrolleren (9).



**Figur 23. (a) S-pitotrør installeret efter luftrenseren; (b) Den vådkemiske sampler placeret i målestationen (kabinet yderst th); (c) vaskeflasker til opsamling af ammoniak i den vådkemiske sampler.**

## Måleprogram

De målepunkter er, der er omfattet af måleprogrammet, er vist i Figur 24.



Figur 24. Målesteder omfattet af prototyperne til NH<sub>3</sub> og CO<sub>2</sub> måling i perioden 20 august – 08 december 2015. Der er målt skiftevis i 6 målepunkter ved hjælp af en multiplexer, dvs. der er målt i sekvenser á 10 minutter i hvert af 6 målepunkter. SS-3 – SS-6 betegner staldsektion 3 – staldsektion 6. ELR = efter luftrensere, FLR = før luftrensere. (\*) og stiplede linje til ELR markerer, at der kun er målt efter luftrensere i perioden 20 august – 15 oktober. Herefter er der målt konstant (uden multiplexer) før luftrensere i perioden 15 oktober – 11 november, og fra den 11 november – 08 december er der igen målt med multiplexer i 6 punkter, herunder før luftrensere.



Målingerne er udført i tre perioder, inden for hvilke der er målt på forskellige målepunkter. Dette fremgår af Tabel 8.

**Tabel 8. Målepunkter og måleperioder, omfattet af måleprogrammet for de enkelte målemetoder.**

Periode	Start	Slut	Målepunkter omfattet	
			Prototype A og B	Vådkemisk sampling
1	20-08-2015 13:00	15-10-2015 11:00	3	Efter rensning
			4	
			5	
			6	
			Efter rensning	
			Baggrund (udeluft)	
2	15-10-2015 12:00	11-11-2015 13:00	Før rensning	Før rensning
3	11-11-2015 14:00	08-12-2015	3	Før rensning
			4	
			5	
			6	
			Før rensning	
			Baggrund (udeluft)	

Den vådkemiske måling er udført ved udtagning af i alt 6 prøver. Disse prøver er udtaget ved flowproportional sampling over 2-4 uger pr. prøve. De enkelte prøvetagningsperioder fremgår af tabel 9.

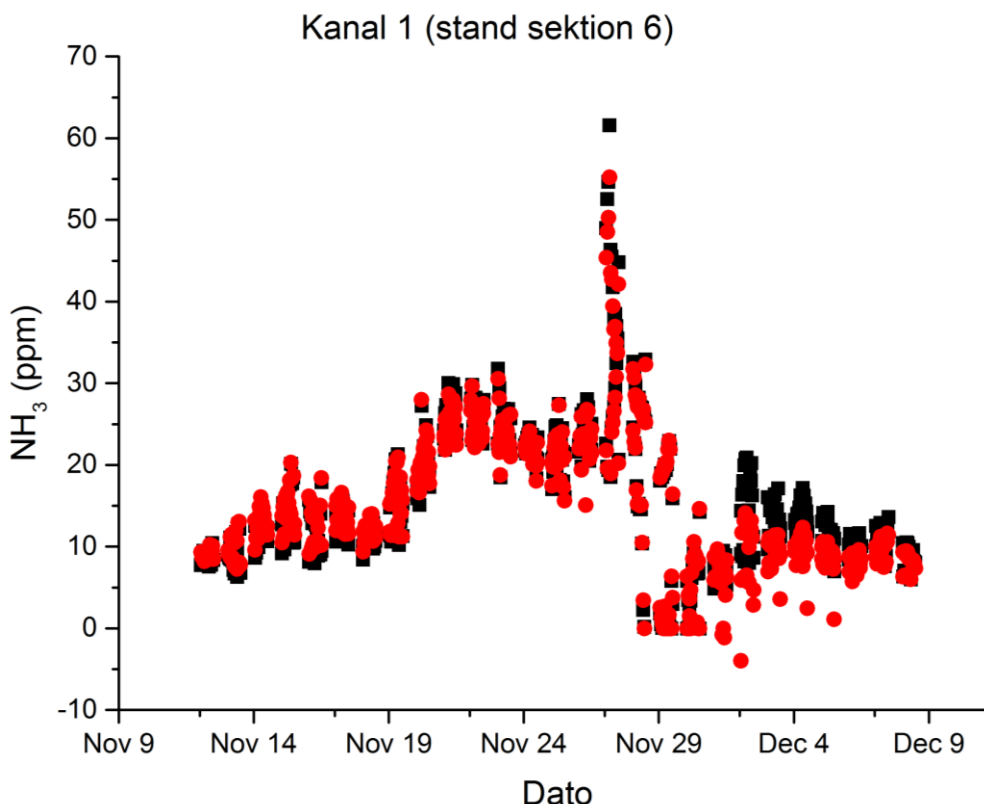


## Resultater

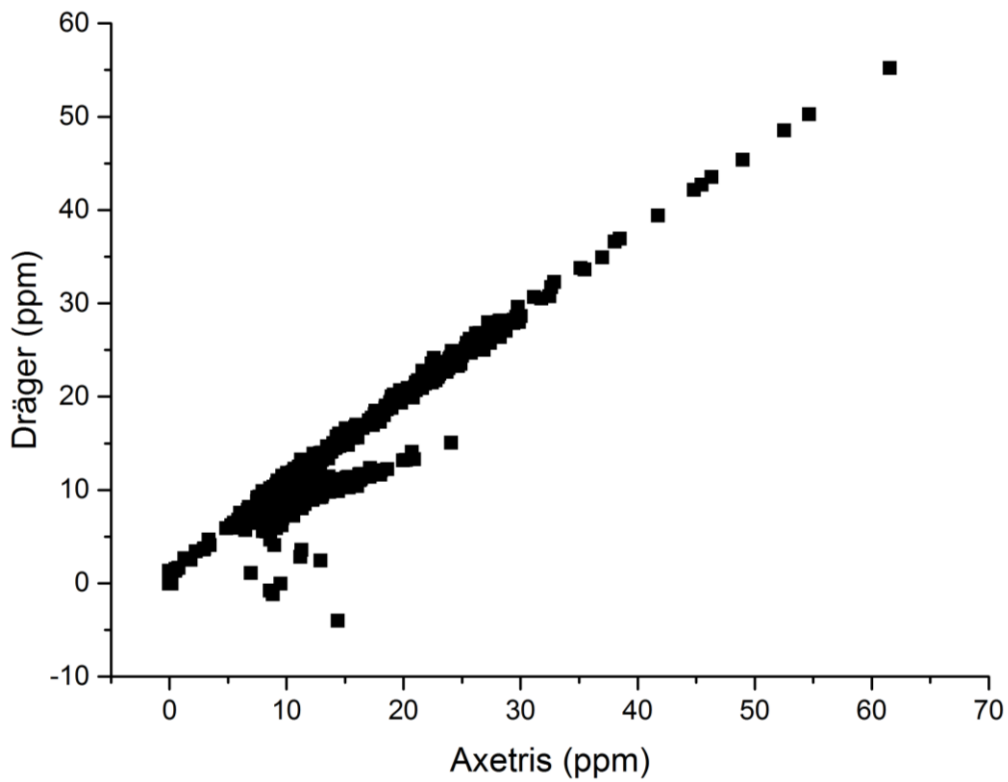
### Resultater af måling med prototype sensorer

Der blev målt i en times cyklus med 10 minutter på hver af de 6 målekanaler. For at få den mest repræsentative værdi blev det besluttet at benytte gennemsnitsværdien imellem 8.5 og 9.5 minutter i de 10 minutter der blev målt på hver kanal. I dette tidsrum vil alle sensorerne være i ligevægt med koncentrationen i prøveluft og udeladelsen af det sidste halve minut sikrer, at der ikke medtages værdier fra den næste målekanal. Målingerne blev startet d. 10. august 2015. De første måneder var der problemer med en controller i dataloggeren, hvilket gav tilfældigt støj i data, hvilket det automatiske datafilter ikke kunne håndtere. Der er derfor først en solid datastrøm fra d. 12. november og indtil nedtagelsen af måleudstyr d. 8. december. Til sammenligning med den vådkemiske målemetode er gennemsnitskoncentrationerne i de enkelte kanaler beregnet for de perioder, hvor der blev udtaget vådkemiske prøver.

Figur 25, Figur 27 og Figur 28 viser koncentrationsmålingerne for  $\text{NH}_3$  målt med de to forskellige prototyper. De tre figurer viser koncentrationen målt i tre forskellige kanaler med forskellige koncentrationsniveauer. Figur 25 viser målte data fra en enkelt staldsektion med de to  $\text{NH}_3$  sensorer (Dräger og Aextris). Gennemsnitskoncentrationen er omkring 15 ppm for begge sensorer, og der ses i perioden en enkelt episode med koncentrationer over 50 ppm. Ved disse koncentrationer følges de to sensorer, på nær den sidste uge hvor Dräger sensoren måler lidt lavere end Axetris sensoren. Figur 26 viser et scatterplot af de målte koncentrationer fra kanal 1, og det ses at der er et fint lineært forhold imellem de målte koncentrationer fra hhv. Axetris sensoren og Dräger sensoren.

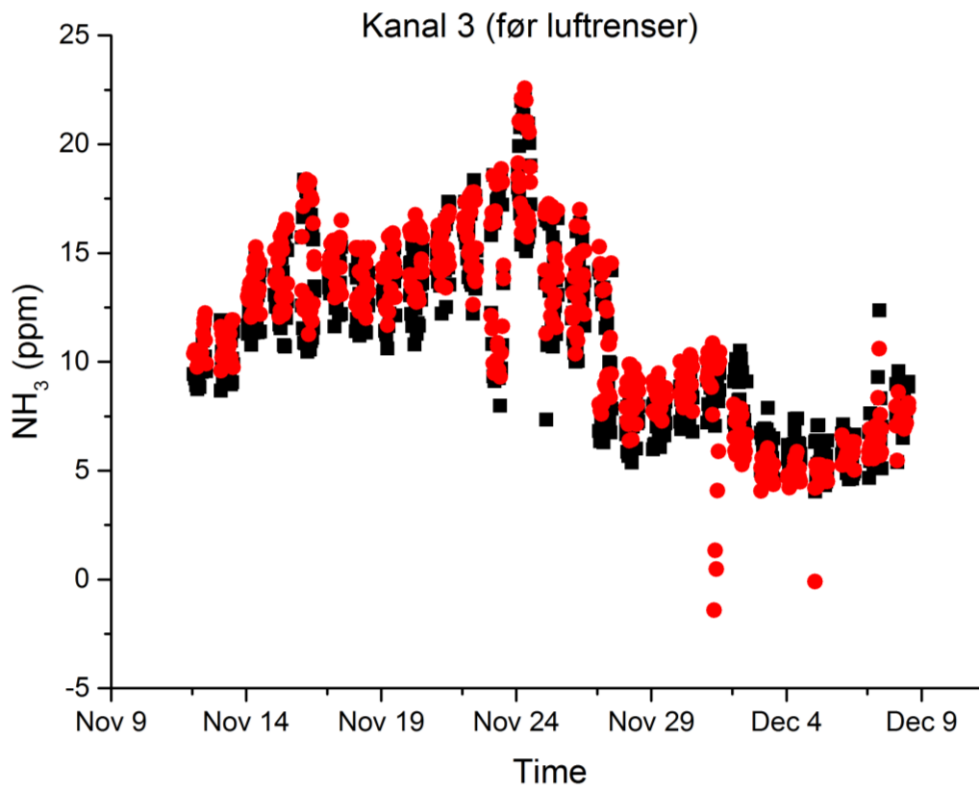


**Figur 25.  $\text{NH}_3$  koncentrationen målt fra en enkelt stand sektion. Røde cirkler er målinger med Dräger sensor og sorte firkanter er målinger med Axetris sensor.**



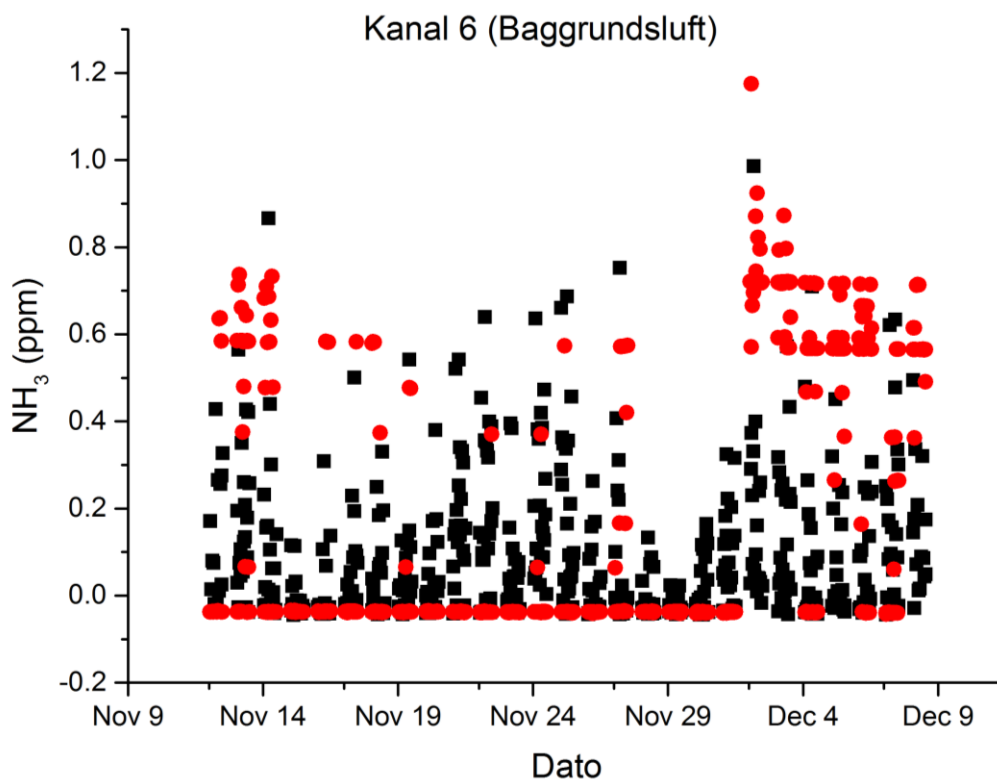
**Figur 26. Scatterplot af koncentrationmålingerne i Figur 25.**

Koncentrationerne vist i Figur 27 er fra et udtag lige før luftrenseren, hvilket vil sige, at det er en blanding af luft fra forskellige staldsektioner. Koncentrationen her er lidt lavere end i eksemplet i Figur 25, men her følger de to sensorer også pænt hinanden, på nær nogle enkelte outliers.



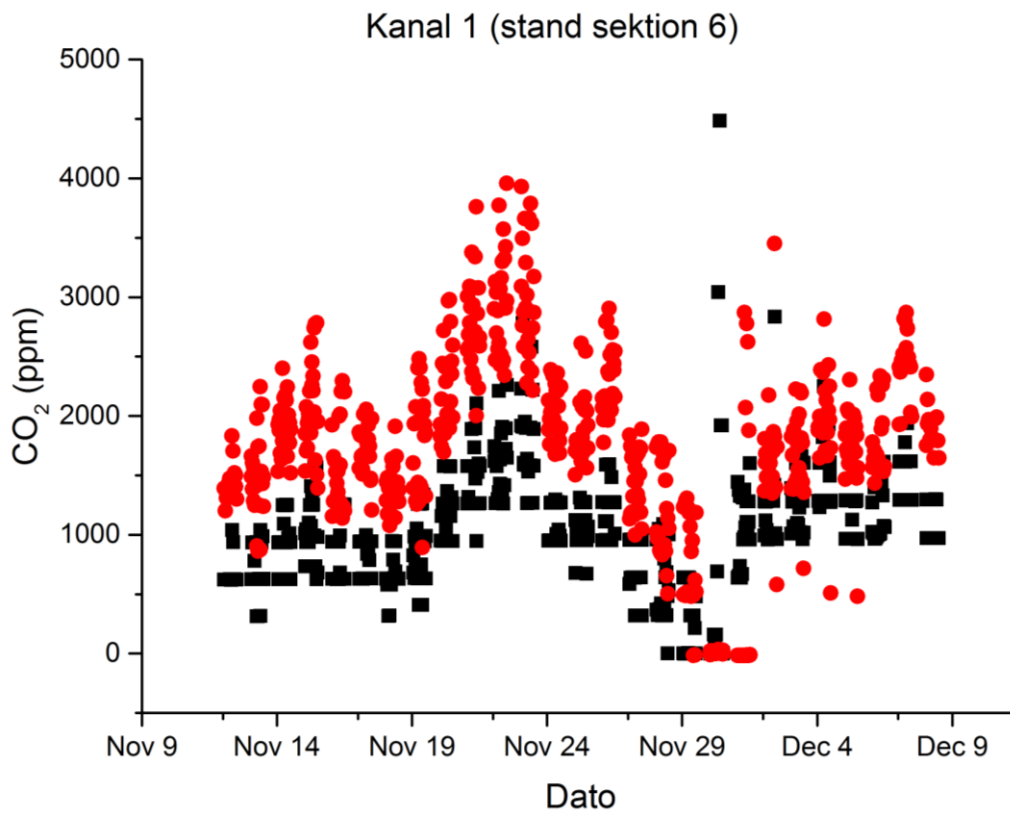
**Figur 27. NH<sub>3</sub> koncentrationen målt fra udtag lige før luftrenseren. Røde cirkler er målinger med Dräger sensor og sorte firkanter er målinger med Axetris sensor.**

Figur 28 viser koncentrationen målt i udeluften. Her er koncentrationen lav og de to sensorer følges ikke ad længere. Dräger sensoren måler hovedsageligt enten nul eller >0.6 ppm imens Axetris sensoren måler koncentrationer herimellem.

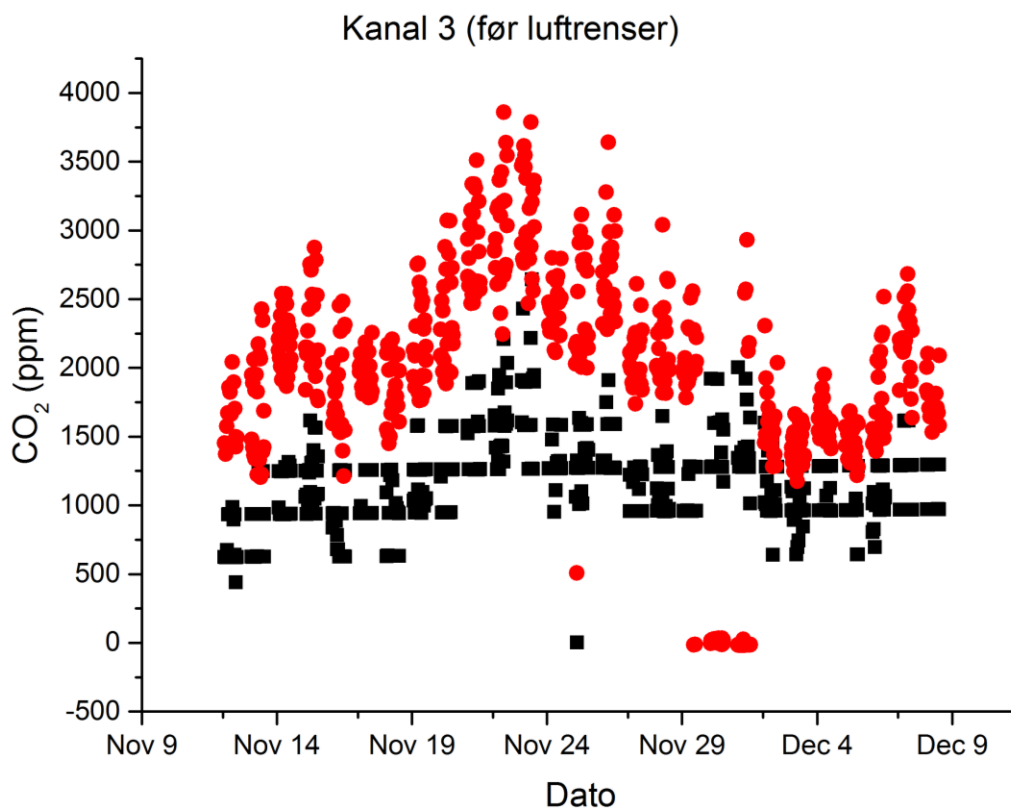


**Figur 28. NH<sub>3</sub> koncentrationen målt fra baggrundsluften. Røde cirkler er målinger med Dräger sensor og sorte firkanter er målinger med Axetris sensor.**

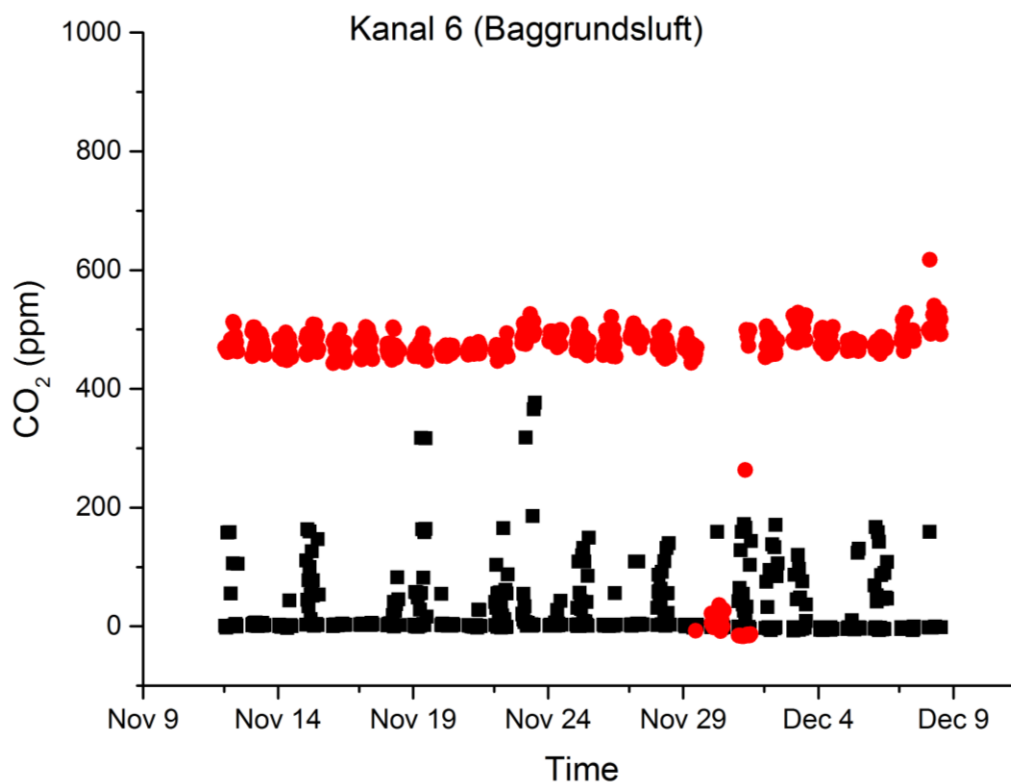
Figur 29, Figur 30 og Figur 31 viser de målte CO<sub>2</sub> koncentrationer fra de samme steder som figurene 25, 27 og 28 for NH<sub>3</sub>. Ved måling fra stalden (Figur 29 og Figur 30) har de to sensorer samme trend, men E+E sensoren måler en højere værdi end CO<sub>2</sub>Meter sensoren. Ved måling på udeluft (Figur 31) har CO<sub>2</sub>Meter sensoren et problem med de lave koncentrationer, imens E+E rammer godt på den typiske CO<sub>2</sub> baggrundskoncentration lige under 400 ppm.



Figur 29. CO<sub>2</sub> koncentrationen målt fra en enkelt stand sektion. Røde cirkler er målinger med E+E sensor og sorte firkanter er målinger med CO<sub>2</sub>Meter sensor.



**Figur 30. CO<sub>2</sub> koncentrationen målt fra udtag før luftrenseren. Røde cirkler er målinger med E+E sensor og sorte firkanter er målinger med CO2Meter sensor.**



Figur 31. CO<sub>2</sub> koncentrationen målt i baggrundsluften. Røde cirkler er målinger med E+E sensor og sorte firkanter er målinger med CO<sub>2</sub>Meter sensor.

#### Resultater af måling med vådkemisk sampler

Målingerne med den vådkemiske sampler blev udført over perioder som vist i Tabel 9.

Tabel 9. Data for prøvetagningen af vådkemiske prøver.

Vådkemisk prøve nr.	1AB	2AB	3AB	4AB	5AB
Målested	Efter luftrensere	Efter luftrensere	Efter luftrensere	Før luftrensere	Før luftrensere
Sampling fra Agrotech pumpe nr.	6	6	6	5	5
Start	10-08-2015 14:45	04-09-2015 13:40	01-10-2015 11:45	15-10-2015 10:30	11-11-2015 14:18
Slut	04-09-2015 14:18	01-10-2015 11:45	15-10-2015 09:55	11-11-2015 13:00	08-12-2015 16:00
døgn	25,0	26,9	13,9	27,1	27,1
Liter (20 °C, 101,3 kPa)	534,143	377,983	186,2655	292,508	278,968
m <sup>3</sup> (0 °C, 101,3 kPa)	0,4977	0,3522	0,1736	0,2725	0,2599
Sampling type	Flowprop.	Flowprop.	Flowprop.	Flowprop.	Flowprop.
Målt lufthastighed i kanal m/s (gns)	12,0	10,8	9,2	10,4	10,2
Flow i kanal m <sup>3</sup> (n)/h (gns)	7.854	7.276	11.927	6.556	5.881
Totalt emitteret volumen over perioden (m <sup>3</sup> (n))	4.708.745	4.701.784	3.979.301	4.264.526	4.187.806
Sample flow mL(drift)/min (gns)	14,9	9,6	9,3	7,8	7,1

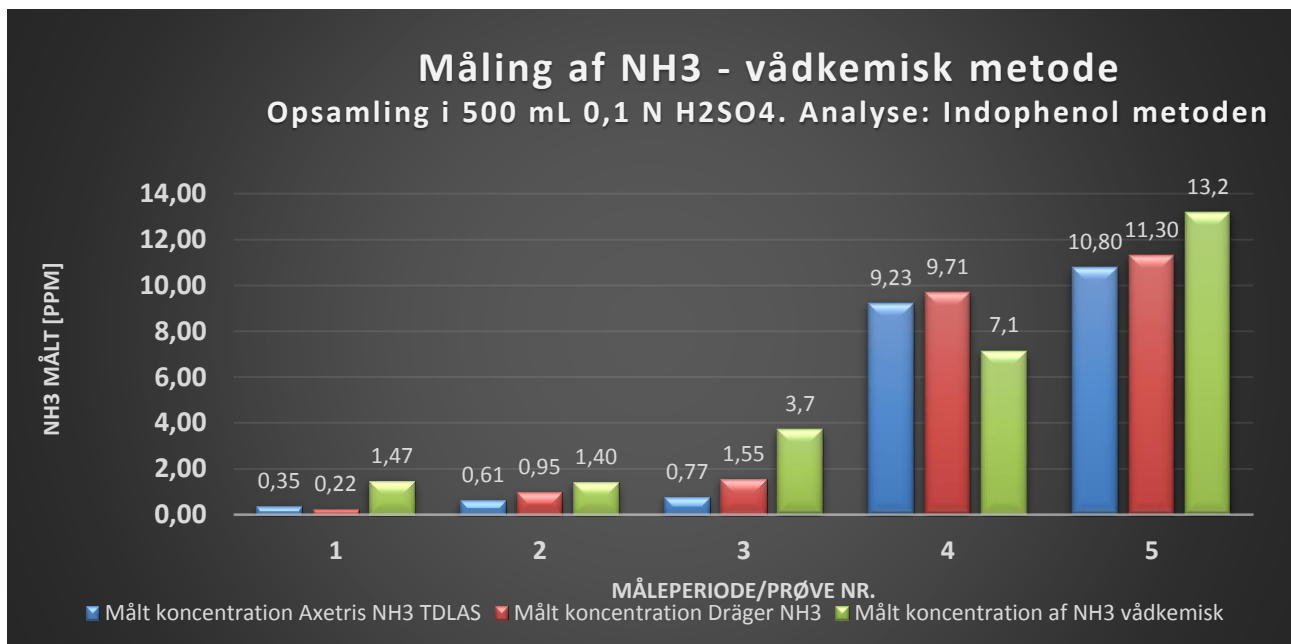
Resultaterne af de fem udtagne prøver er i Tabel 10 og Figur 32 sammenholdt med resultaterne for NH<sub>3</sub> af de to prototyper i de tilsvarende perioder.



Tabel 10. Resultater af vådkemiske målinger efter luftrensere (periode fra 10. aug. – 15. okt. 2015), og før luftrensere (periode fra 15. okt. – 8. dec. 2015).

Vådkemisk prøve nr.	1AB	2AB	3AB	4AB	
Målested	Efter luftrensere	Efter luftrensere	Efter luftrensere	Før luftrensere	Før luftrensere
Sampling fra Agrotech pumpe nr.	6	6	6	5	
Start	8/10/2015 14:45	9/4/2015 13:40	10/1/2015 11:45	10/15/2015 10:30	11/11/2015 13:00
Slut	9/4/2015 14:18	10/1/2015 11:45	10/15/2015 9:55	11/11/2015 13:00	12/8/2015
Målt koncentration Axetris NH3 TDLAS [ppm NH3]	0.35	0.61	0.77	9.23	
Målt koncentration Dräger NH3 [ppm NH3]	0.22	0.95	1.55	9.71	
Målt koncentration af NH3 vådkemisk [mg/m <sup>3</sup> (n)]	1.12	1.1	2.8	5.4	
<b>Målt koncentration af NH3 vådkemisk [ppm NH3]</b>	<b>1.47</b>	<b>1.40</b>	<b>3.7</b>	<b>7.1</b>	

Figur 32. Sammenligning mellem resultaterne for ammoniak målt med de to prototyper, og med den vådkemiske sampler.



## 10. Korrosionsforhold i svinestalds atmosfære

Som en del af aktiviteterne under AP2.1 er der foretaget en korrosionsundersøgelse med fokus på måling og kvantificering af de atmosfæriske gasser, som er til stede i svinestalde.

En detaljeret beskrivelse af korrosionsundersøgelsen fremgår af bilag A.

Forskellig litteratur angiver, at det primært er ammoniakindholdet og luftfugtigheden i svinestaldsatmosfæren, der giver anledning til korrosion. Dannelsen af ammoniumsulfider, som er ustabile salte, angives som en primær faktor i korrosion af metallerne. Støvparklerne på metaloverfladen har stor betydning for korrosionsforholdene, idet støvet kan indeholde aggressive komponenter, såsom klorid, der sammen med luftfugtigheden kan initiere og accelerere korrosion.

Forholdene i biofilteret, der renser afkastluften fra svinestalden, er støvfylde og har derudover en relativ luftfugtighed på 60 – 80 % RF og en temperatur på 13° C til 21° C. Denne kombination af parametre bevirker, at miljøet må karakteriseres som aggressivt, hvad angår initiering og acceleration af atmosfærisk korrosion.

Resultaterne af væggtabsanalyse og visuel undersøgelse af kuponerne viste, at rustfrit stål har god modstandsdygtighed over for staldmiljøet og udviste kun ganske små væggtabs- og korrosionshastigheder.

Aluminium og zink udviste ligeledes lav korrosionshastighed, men det er vores vurdering, at disse resultater skal tages med et vist forbehold, grundet den forholdsvis korte eksponeringstid.

Ulegeret stål korroderer, og korrosionen er koncentreret omkring støvparkler på overfladen, der vil virke hygroskopiske og bevirke et lokalt aggressivt miljø. Da eksponeringstiden er meget kort, er det kun de indledende korrosionsangreb, der ses på den ulegeret stål overflade.

Kobber- og messingprøver blev mest påvirket af atmosfærisk korrosion, sandsynligvis på grund af tilstedeværelsen af sulfider og forurenende stoffer, der gav anledning til misfarvning af overfladen. Kobber viste de højeste korrosionshastigheder af alle testede metaller, som klart viser aggressiviteten af miljøet.

De indledende undersøgelser viste, at korrosionskupper kan være et godt værktøj til en vurdering af forskellige metaller korrosionsmæssige forhold i miljøer i svinestalde. Bedre modulering og forståelse for korrosionsforholdene vil dog kræve noget længere eksponering (6-12 måneder), inden kupperne skal vurderes visuelt og væggtabet bestemmes.

## 11. Diskussion og konklusion

De valgte NH<sub>3</sub> sensorer er begge gode til at måle koncentrationsniveauer svarende til, hvad der er inde i en svinestald. Da NH<sub>3</sub> sensorernes måleusikkerhed øges væsentligt under 2 ppm, har sensorerne dog svært ved at måle udeluftkoncentrationer af ammoniak, dvs. baggrundskoncentrationen i indtagsluften til stalden. Det anbefales, at man til bestemmelse af baggrundsbidraget af ammoniak anvender en sensor, der er dedikeret til at måle koncentrationer i udeluft, dvs. koncentrationer af NH<sub>3</sub> under 1 ppm.

CO<sub>2</sub> sensoren fra CO<sub>2</sub>Meter viste sig at være for grov i målefølsomheden. CO<sub>2</sub>Meter i USA havde angivet retningslinjer for, at sensoren kunne indstilles til at være mere følsom og dermed måle bedre ved lave koncentrationer, men trods gentagne forsøg lykkedes det ikke at ændre sensorens indstillinger med tilfredsstillende resultat. E+E sensoren målte baggrundskoncentrationen rigtigt og med det meget lineære signal vurderes det, at E+E sensoren også måler korrekt ved de CO<sub>2</sub> koncentrationer, der var inde i svinestalden.

Måleusikkerheden for de enkelte sensorer er vurderet ud fra de usikkerheder, der er observeret under laborietesten i forbindelse med gentagne målinger på blandinger af gasserne NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> og H<sub>2</sub>O. Den tilfældige fejl ved måling af **ammoniak** med Axetris TDLAS og den Dräger EC sensor, der blev anvendt i felttesten, er i forbindelse med gentagne laborietests på identiske gassammensætninger (test af repeterbar-

hed på  $\text{NH}_3$  i  $\text{N}_2$ ) fundet at være  $\leq 4$  % relativt (2s). Dette gælder for  $\text{NH}_3$  koncentrationer  $> 5$  ppm. I koncentrationsområdet 2-5 ppm vurderes usikkerheden at være 10-30 % relativt (2s) (stigende usikkerhed med faldende koncentration). For koncentrationer  $< 2$  ppm vurderes måleusikkerheden at være  $> 50$  % (2s) for  $\text{NH}_3$  måling med både Axetris og Dräger sensorerne en væsentligt højere usikkerhed. Usikkerheden er i det nedenstående usikkerhedsbudget konservativt sat noget højere for at inkludere evt. uforudsete påvirkninger under feltmåling (for  $\text{NH}_3$  sensorerne især adsorption i prøvetagningssystemet).

Den tilfældige fejl ved måling af **kuldioxid** med de infrarøde sensorer fra E+E og CO2Meter vurderes at være  $\leq 10$  % relativt (2s) i måleområdet 400-5000 ppm  $\text{CO}_2$ .

Der er ikke fundet væsentlige krydsinterferenser fra de øvrige gasser under laboratorietesten, og derfor vurderes krydsinterferens under normale omstændigheder ikke at påvirke måleusikkerheden væsentligt.

De udførte korrosionsundersøgelser viste ingen tegn på korrosion eller andre former for materialenedbrydning efter felttesten, hverken indvendigt og udvendigt i de to sensor prototyper. Dette tillægges dels valget af materialer, men også opvarmningen af prototyperne til 35-48 °C, som sikrede en konstant lav relativ fugtighed.

## BILAG A

### Undersøgelse af korrosionsforhold i relation til materialeanvendelse i svinestalde

#### Indholdsfortegnelse

1.	Introduktion .....	45
2.	Atmosfærisk korrosion .....	45
3.	Atmosfærisk korrosion i svinestald miljøer .....	46
4.	Metode .....	47
4.1.	Prøve forberedelse og krav .....	47
4.2.	Prøve eksponering .....	48
4.3.	Atmosfæriske forhold under eksponering .....	49
4.4.	Efter eksponering .....	49
5.	Resultater .....	50
5.1.	Vægttab på korrosionskupper .....	51
5.2.	Visuel undersøgelse - Kupper .....	52
5.2.1.	Stål .....	52
5.2.2.	Messing (kobber-zink legering) .....	53
5.2.3.	Kobber .....	54
5.2.4.	Rustfrit stål .....	55
5.2.5.	Aluminium .....	56
5.2.6.	Zink .....	57
5.3.	Visuel undersøgelse – måleudstyr .....	58
6.	Konklusion .....	60
7.	Fremtidige undersøgelser .....	60
	Referencer: .....	61
	Bilag A1: .....	62

## 1. Introduktion

Formålet med denne undersøgelse er at vurdere de atmosfæriske korrosionsegenskaber på udvalgte metaller, der anvendes i svinestalde. Denne undersøgelse blev foretaget som et delprojekt under arbejdsopgave 2 i projektet "Månegris: Udvikling af måle- og dokumentationsteknologier til dokumentation af emissioner for slagtesvineproduktion".

Seks forskellige metalliske korrosionskupper har været placeret i bio-filteret, der renser afkastluften fra svinelagtningsproduktion.

Disse kupper er eksponeret i en periode på 700 timer, hvorefter der er foretaget en visuel vurdering af emnerne og vægttabet på korrosionskupperne ved eksponeringen er blevet bestemt.

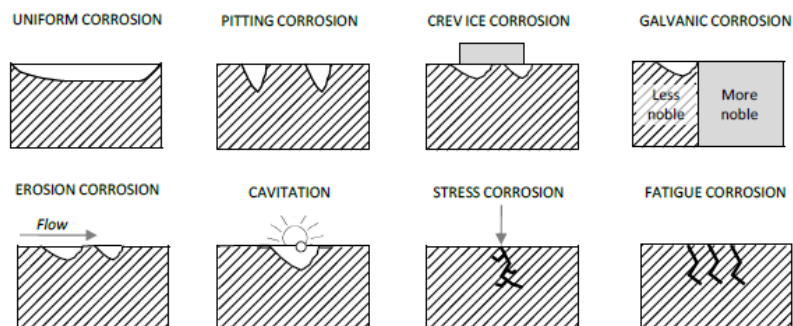
## 2. Atmosfærisk korrosion

Korrosion er defineret som nedbrydning af et materiale ved reaktion med det omgivende miljø. Ved atmosfærisk korrosion er det omgivende miljø, den atmosfære, som metallet bliver udsat for.

Konventionelle atmosfæriske parametre såsom temperatur, fugtighed, regn, solstråling og vind indgår som vigtige parametre i vurdering af atmosfærisk korrosion. Luftforurenende stoffer, såsom svovldioxid, svovlbrinte, nitrogenoxider og klorider vil også bidrage aktivt eller endda accelerere den atmosfæriske korrosion. [1]

Kompleksiteten og de forskelligartede typer af atmosfærisk forurening og eventuelle synergiparametre i atmosfæren, gør forudsigelse af atmosfærisk korrosion vanskelig.

Korrosionsangreb kan ses i mange forskellige former og er ofte klassificeret efter udseendet af korrosionsangrebet. Eksempler på forskellige korrosionsangreb er vist i figur 1.



Figur 1: Eksempler på korrosionsformer. [2][3]

Atmosfæriske korrosionsfænomener omfatter tre forskellige former for korrosion: tør, fugtig og våd korrosion.

Fugtig og våd korrosion kan forekomme i både indendørs og udendørs atmosfære. Nedbør og kondens kan bevirke, at der dannes tynde vandfilm på overfladen, hvilket kan virke som elektrolytter, som kan initiere og accelerere korrosion. Tør korrosion finder sted, når der er ingen, eller meget lidt fugt til stede, såsom regn eller dug, hvilket vil nedsætte eller muligvis forhindre atmosfærisk korrosion i at dannes.

### 3. Atmosfærisk korrosion i miljøet i svinestalde

Den brede vifte af strukturer, maskiner og inventar, der anvendes til landbrugsformål, gør det vanskeligt præcis at definere, hvor korrosion vil starte og bevirke skader. Denne situation kompliceres yderligere af forskellige typer miljø og lokale "mikroklimaer" inden for dyrehold [4][5].

I landbruget er de vigtigste bidrag til atmosfærisk korrosion, fugt, svovloxider, og kuldioxid samt ammoniak, der stammer fra gødning.

I nedenstående skema er den gennemsnitlige koncentration i luft fra svinestalde opsummeret.

Stof	Koncentration	Reference
Ammoniak (NH <sub>3</sub> )	1 – 20 ppm	[6]
	1 – 13 ppm	[4]
Kuldioxid (CO <sub>2</sub> )	500 – 3000 ppm	[6]
	1600 – 3000 ppm	[4]
Metan (CH <sub>4</sub> )	15 – 100 ppm	[6]
Lattergas (N <sub>2</sub> O)	0,1 – 1 ppm	[6]
Svovlbrinte (H <sub>2</sub> S)	0,1 – 5,7 ppm	[4]
	0,2 – 1,5 ppm	[8] [9]
Volatile Organic Compounds (VOC)	0,15 – 1,78 ppm	[4]
Temperatur område	18 – 35 °C	[6]
Relativ fugt	50 – 100%	[6]
Støvparkler	1 - 4 mg/m <sup>3</sup>	[7]

Tabel 1: Forventede koncentrationer i en svinestalds ventilationssystem.

Nogle af de vigtigste faktorer, som kan påvirke atmosfæren i ventilerede luftsystemer i svinestalde, er indendørs og udendørs temperaturer, ventilationsgrad, dyreaktivitet, sæson, relativ luftfugtighed, gødning etc. [10]

Støvparkler er en anden vigtig faktor, som skal tages i betragtning, når den atmosfæriske korrosion skal vurderes. Dette skyldes, at deres kemiske sammensætning kan bevirke initiering og acceleration af korrosion, når støvet ligger på metaloverfladen.

Støvparkler i en svinestalds miljø er en kompleks blanding af organisk og uorganiske stoffer, der stammer fra mikroorganismer, såsom hudflager, kornmider, sporer, svinefoder, halmparkler, tørret gødning og urin. [11][12]

Aarnink et al. [13] undersøgte sammensætningen af støvparkler fra forskellige kilder i en svinestald. Den kemiske sammensætning i støv fra forskellige kilder, er som vist i tabel 2.

Dust Source	Dry Matter (g/kg)	Ash (g/kg)	N (g/kg)	P (g/kg)	K (g/kg)	Cl (g/kg)	Na (g/kg)
Airborne dust	921	150	67.0	14.7	27.8	7.83	8.18
Settled dust	910	120	59.0	11.4	24.4	7.32	6.60
Feed dust	903	26	21.8	3.4	10.2	7.12	3.58
Feces dust	915	149	40.8	20.5	12.7	1.10	3.83
Skin particle dust	922	114	67.8	10.7	33.2	15.50	13.00

Tabel 2: Sammensætning af støvpartikler fra forskellige kilder i en svinestald. [11][13]

Observationer fra Aarnink et al. viser, at luftbåret støv og udfældet støv er sammenligneligt med hensyn til tørstof, aske, kvælstof (N), fosfor (P), kalium (K), klor (Cl) og natrium (Na). Det er konkluderet, at støvet dannet i en svinestald primært består af foder og hud partikler. [13]

## 4. Metode

De følgende afsnit vil uddybe de metoder og procedurer, der anvendes til test og evaluering af korrosion kuponer med det formål at vurdere den atmosfæriske korrosion i en svinestalds atmosfære, på grundlag af de eksponerede prøver.

### 4.1. Prøve forberedelse og krav

Korrosionskuponerne har fulgt de anvisninger, der er anført i punkt 3.1 og 3.7 af DS / EN ISO 8565 (2011): Metaller og legeringer - Atmosfærisk korrosionsprøvning - Generelle krav.

Seks forskellige metaltyper blev udvalgt til eksponering over for at evaluere deres korrosionsmæssige forhold ved eksponering i miljøer i svinestalde. En oversigt af disse metaller ses i tabel 3.

Kupon nummer	Metal type
1 og 2	Stål
3 og 4	Messing
5 og 6	Kobber
7 og 8	Rustfrit stål
9 og 10	Aluminium
11 og 12	316 - Rustfrit stål
13 og 14	Zink
15 og 16	Kobber
17 og 18	304 - Rustfrit stål
19 og 20	316 - Rustfrit stål

Tabel 3: Liste over kuponer og deres metaltyper med reference numre.

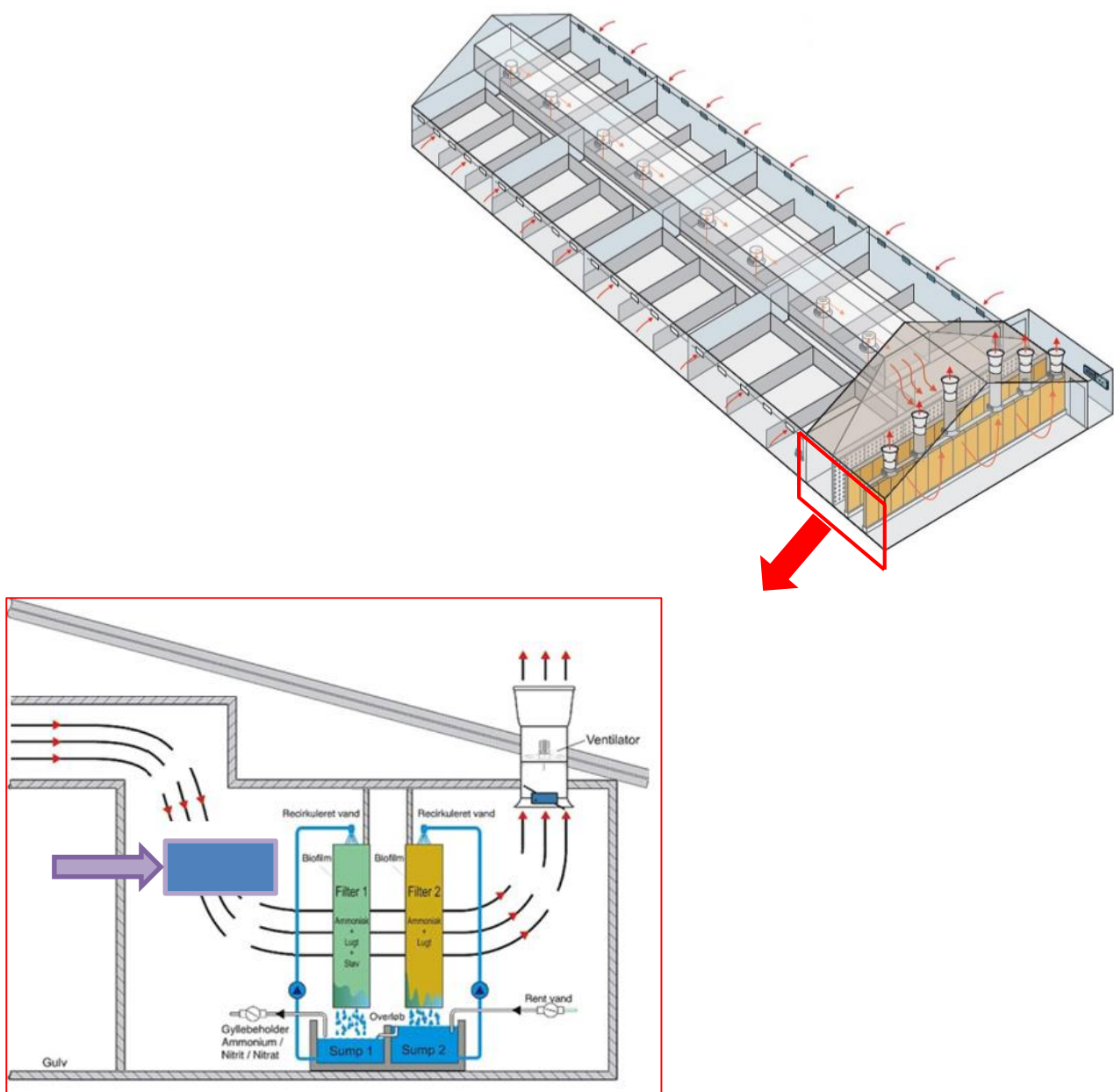
Prøveemnerne blev derefter stemplet med tal for sporbarhed og for at registrere alle de respektive indsamlede data.

Kuponerne er affedt med opløsningsmiddel. Derefter blev kuponerne vejjet og opbevaret i eksikator, indtil de blev monteret på målestedet. Standarden foreskriver, at der anvendes 3 kuponer af hvert materiale, som ønskes undersøgt, men til denne undersøgelse blev det vurderet, at der opnås tilstrækkelig information ved kun at anvende 2 kuponer af hvert materiale.

## 4.2. Prøve eksponering

Eksponering af korrosionskupper blev udført i den svinestald i Skanderborg, hvor de øvrige emissionsmålinger og luftmålinger er udført sideløbende. Kupper er opsat 10. november 2015 og er nedtaget 9. december 2015, hvilket giver en eksponeringstid på ca. 700 timer.

Kupperne blev monteret på et træstativ med plaststrimler for at undgå eventuelle galvaniske påvirkninger. Kupperne blev anbragt på indløbssiden af biofilterenheden, som illustreret i figur 2.



Figur 2: Tværsnit af biofilterhuset med målestativets position, angivet med lilla pil. [14][15]

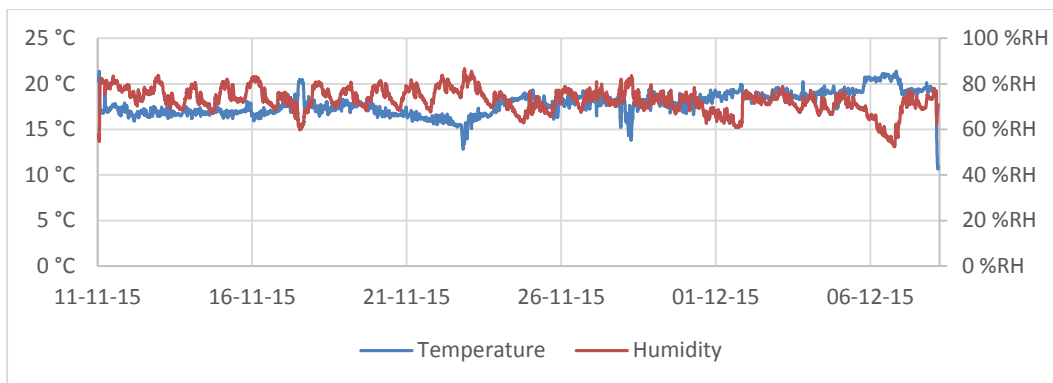


### 4.3. Atmosfæriske forhold under eksponering

Udviklingen i temperatur og relativ fugtighed i den atmosfære, som korrosionskupperne er eksponeret i, er vist i figur 3.

I løbet af testperioden har temperaturen varieret mellem 13 °C og 21 °C, mens den relative fugtighed var i området af 50 % til 85 %.

Temperaturen samt den forholdsvis høje luftfugtighed bevirker, at det er forventeligt, at der ses korrosion på metalliske materialer udsat for denne atmosfære.



Figur 3: Temperatur og relativ luftfugtighed målt i bio-filterhuset.

### 4.4. Efter eksponering

Ved afslutning af eksponeringsperioden havde kupperne et udseende, som vist i figur 4. Kupperne blev derefter afmonteret fra stativet og straks anbragt i en eksikator for at sikre, at ingen yderligere korrosion opstod ved transport til laboratorium.



Figur 4: Test rack med korrosion sonder efter 700 timer eksponering.

Rengøring af kupperne efter eksponering blev foretaget som beskrevet i DS / EN ISO 8407 (2014): Korrosion af metal og legeringer - Fjernelse af korrosionsprodukter fra korrosionsprøveemner.

## BILAG A – Korrosionsundersøgelse

Først blev kuponerne rensed med en blød børste for at fjerne støv etc. på overfladen. Herefter blev der foretaget en visuel vurdering samt undersøgelse i stereomikroskop.

Korrosionsprodukter blev fjernet ved kemisk rensning. Hvilken type afrensning, der er anvendt, afhænger af materialet. Renseprocedurerne er opsummeret i tabel 4 og er yderligere uddybet i tabel 5.

Metal type	Antal kuponer	ISO 8407:2009 rengørings metode
Stål	4	Designation: C.3.1
Messing	2	Designation: C.2.3
Kobber	4	Designation: C.2.3
Rustfrit stål	10	Designation: C.7.2
Aluminium	2	Designation: C.1.1
Zink	2	Designation: C.9.2

Tabel 4: Gruppering af metaltyper og antal kuponer.

Designation	Material	Chemical products	Total time	Temperature	Remarks
C.3.1	Iron and steel	500 ml of hydrochloric acid (HCl, $\rho = 1,19$ g/ml) 3,5 g of hexamethylenetetramine Distilled water to make 1 000 ml	10 min	20 °C to 25 °C	An increased number of pickling intervals or longer times may be required in certain circumstances.
C.2.3	Copper and copper alloys	54 ml of sulfuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $\rho = 1,84$ g/ml) Distilled water to make 1 000 ml	1 min to 10 min	20 °C to 25 °C	De-aerate solution with nitrogen. Brushing of test specimens to remove corrosion products followed by re-immersion for 3 s to 4 s is recommended.
C.7.2	Stainless steels	200 ml of nitric acid (HNO <sub>3</sub> , $\rho = 1,42$ g/ml) Distilled water to make 1 000 ml	60 min	20 °C to 25 °C	Start at room temperature. Heat if necessary to 60 °C. Suitable for most stainless steels.
C.1.1	Aluminium and aluminium alloys	Nitric acid (HNO <sub>3</sub> , $\rho = 1,42$ g/ml)	1 min to 5 min	20 °C to 25 °C	To avoid reactions that may result in excessive removal of base metal, remove extraneous deposits and bulky corrosion products.
C.9.2	Zinc and zinc alloys	100 g of ammonium chloride (NH <sub>4</sub> Cl) Distilled water to make 1 000 ml	2 min to 5 min	70 °C	

Tabel 5: Kemisk rengøringsprocedurer for fjernelse af korrosionsprodukter som angivet i DS/EN ISO 8407.

## 5. Resultater

Efter eksponering af korrosionskupperne i ca. 700 timer, er tilstanden af korrosionskupperne vurderet visuelt og vægttabet på kupperne er bestemt.

Eksponeringstiden er forholdsvis kort og normalt foretages eksponeringer i mindst 6 – 9 måneder, inden der foretages en vurdering, men det har af tidsmæssige årsager (afslutning af projekt etc.) ikke været muligt at eksponere kupperne i længere tid.

De bestemte vægttab skal derfor tages med forbehold.

## 5.1. Vægttab på korrosionskupper

Vægttabet er fundet ved at bestemme ændringen i den oprindelige vægt før eksponering og slutvægt efter eksponering.

Ud fra vægttabet kan korrosionshastighed (CR) bestemmes efter følgende formel:

$$CR = \frac{\Delta \text{Vægt} * K}{\text{Massefylde} * \text{Overfladeareal} * \text{Exponeringstid}}$$

Hvor  $\Delta$  Vægt er vægttabet, K er en konstant givet som  $8.76 \times 10^4$ , massefylden af metallet i  $\text{g/cm}^3$ , overfladeareal af kuponen i  $\text{cm}^2$  og eksponeringstid i timer. I tabel 6 er de bestemte vægttab og den deraf beregnede korrosionshastighed angivet.

Kupon Nr.:	Metal Type	Vægt før eksponering (gr)	Vægt efter eksponering (gr)	$\Delta$ Vægt (gr)	Overflades areal ( $\text{cm}^2$ )	Massefylde ( $\text{g/cm}^3$ )	Exponeringstid (h)	CR ( $\mu\text{m/y}$ )
1	Stål	18.3423	18.3409	0.0014	27.6	7.60	700	0.84
2	Stål	18.5783	18.5765	0.0018	27.7	7.60	700	1.07
3	Messing	14.8750	15.4748	-0.5998	39.0	8.52	700	IB
4	Messing	14.4869	14.8585	-0.3716	37.9	8.52	700	IB
5	Kobber	15.3074	15.2448	0.0626	37.9	8.96	700	23.1
6	Kobber	15.3369	15.2796	0.0573	38.2	8.96	700	21.0
7	Rustfrit stål	14.0346	14.0346	0.0000	38.0	7.86	700	0.0
8	Rustfrit stål	14.0041	14.0037	0.0004	38.0	7.86	700	0.2
9	Aluminium	4.9072	4.9069	0.0003	38.3	2.70	700	0.4
10	Aluminium	4.9092	4.9091	0.0001	38.6	2.70	700	0.1
11	Rustfrit stål	26.6394	26.6394	0.0000	52.9	7.86	700	0.0
12	Rustfrit stål	25.3750	25.3750	0.0000	52.5	7.86	700	0.0
13	Zink	9.6774	9.6702	0.0072	38.0	7.13	700	3.3
14	Zink	9.6524	9.6429	0.0095	37.7	7.13	700	4.4
15	Kobber	10.7557	10.6664	0.0893	41.1	8.96	700	30.4
16	Kobber	10.6242	10.5410	0.0832	41.1	8.96	700	28.3
17	Rustfrit stål	77.3577	77.3598	-0.0021	106.2	7.99	700	IB
18	Rustfrit stål	77.3819	77.3839	-0.0020	106.0	7.99	700	IB
19	Rustfrit stål	22.2934	22.2935	-0.0001	41.7	7.86	700	IB
20	Rustfrit stål	21.9075	21.9074	0.0001	42.3	7.86	700	0.04
21	Rustfrit stål	14.7091	14.7080	0.0011	28.0	7.74	700	0.64
22	Rustfrit stål	14.7030	14.7019	0.0011	28.0	7.74	700	0.64
23	Stål	14.0638	14.0600	0.0038	28.6	7.86	700	2.12
24	Stål	14.6648	14.6617	0.0031	28.6	7.86	700	1.72

Tabel 6: Definerede vægttab og beregnede korrosionshastigheder på eksponerede korrosionskupper.

IB: angiver at korrosionshastighed ikke er beregnet, da negativt vægttab vil medføre negativ korrosionshastighed, hvilket ikke giver mening i de undersøgte miljøer.

Korrosionshastigheden, angivet i tabel 6, er beregnet ud fra de bestemte vægttab og under antagelse af, at korrosionsangrebet har foregået jævnt på overfladen. Det bemærkes, at der i tabellen er korrosionskupper,

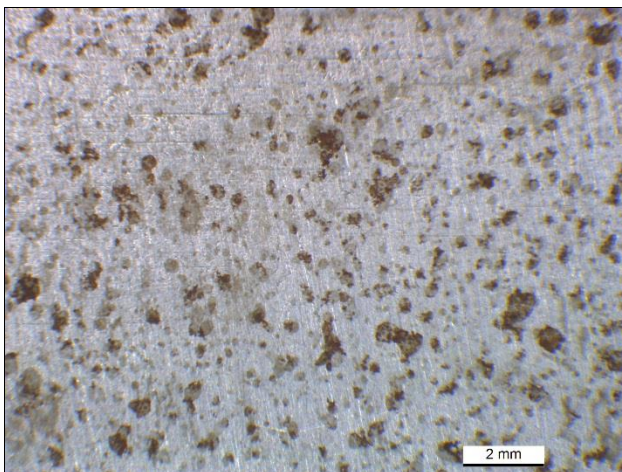
som udviser vægtstigning i løbet af eksponeringen. I disse tilfælde har vi undladt beregning af korrosionshastighed, da det ville påvirke bestemmelsen af negative korrosionshastigheder, hvilket ikke giver mening. Årsagen til vægtforøgelsen i forbindelse med eksponering kan søges blandt en række parametre såsom usikkerhed ved afrensning af korrosionskupper efter eksponering.

## 5.2. Visuel undersøgelse - Kupper

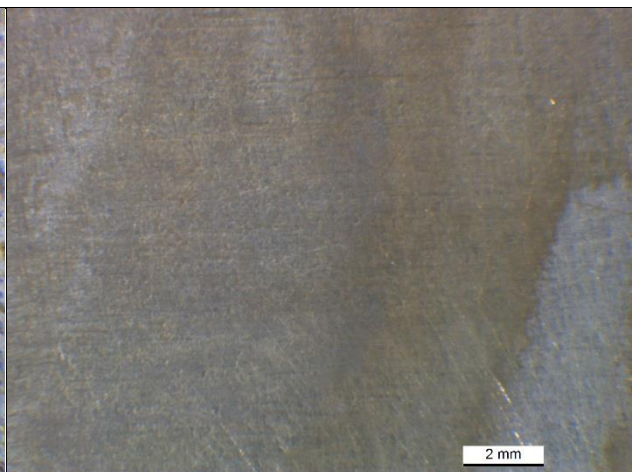
Hver korrosionskupon blev vurderet visuelt i stereomikroskop, hvorved eventuelle angreb på overfladen kan vurderes. I figur 5 – 28 er udseendet af de forskellige metaloverflader efter eksponeringen vist. Figurerne viser metaloverfladen både før og efter afrensning af belægningen på kupperne.

I bilag A ses et oversigtsbillede af alle korrosionskupperne efter eksponering, men før afrensning.

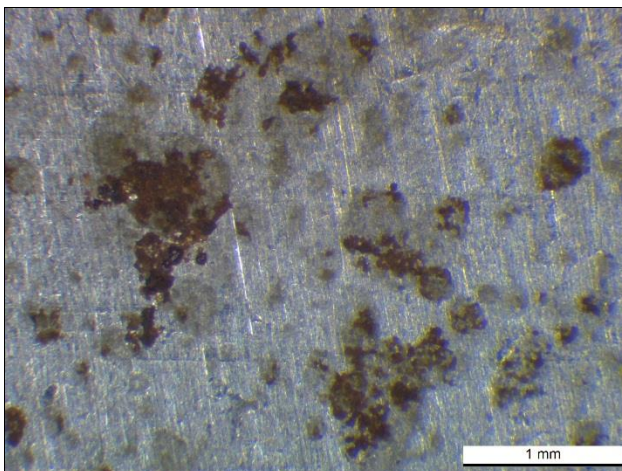
### 5.2.1. Stål



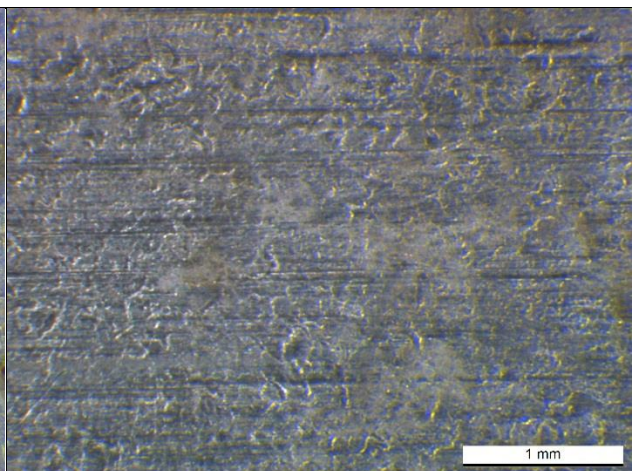
Figur 5: Overflade efter eksponering på lavt legeret stål (kupon 2) før rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 6: Overflade efter eksponering på lavt legeret stål (kupon 2) efter rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 7: Overflade efter eksponering på lavt legeret stål (kupon 2) før rengøring ved 25X forstørrelse.



Figur 8: Overflade efter eksponering på lavt legeret stål (kupon 2) efter rengøring ved 25X forstørrelse.

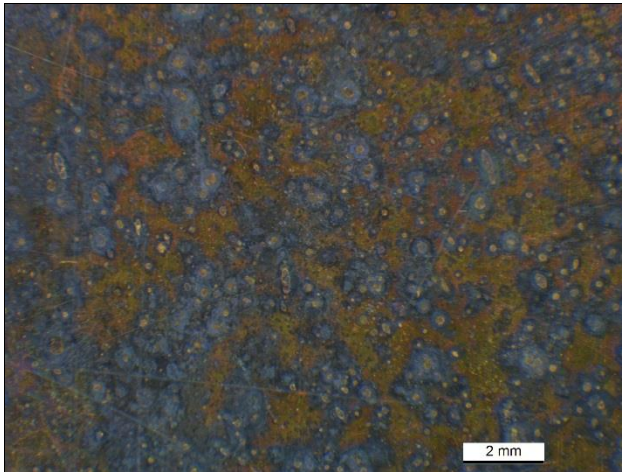


## BILAG A – Korrosionsundersøgelse

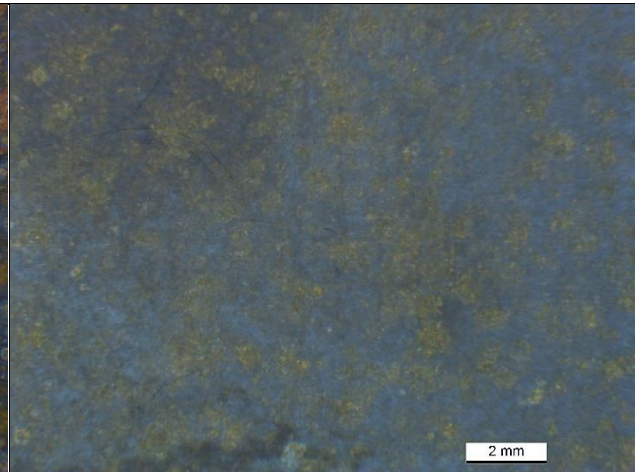
Korrosionskupperne af ulegeret stål viste meget ens overflader efter eksponering. Støv/partikel forureningen var deponeret jævnt på overfladen og i forbindelse med de udfældede støv/partikler, er der set begyndende korrosionsangreb (jf. figur 5 og 7).

Efter afrensning af metaloverfladen ses intet tegn på lokaliseret korrosionsangreb, og der er kun svage tegn på generel korrosion af overfladen.

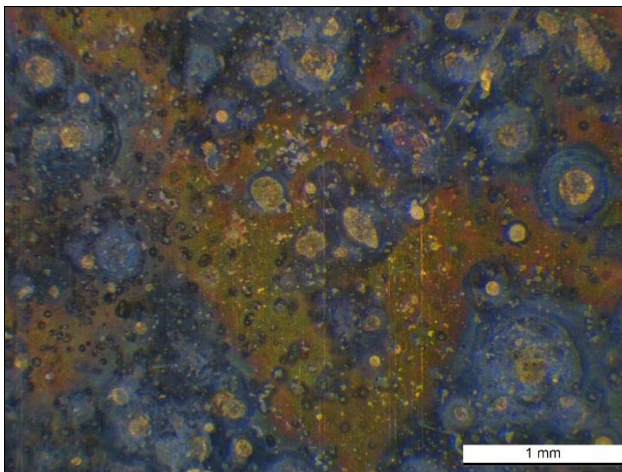
### 5.2.2. Messing (kobber-zink legering)



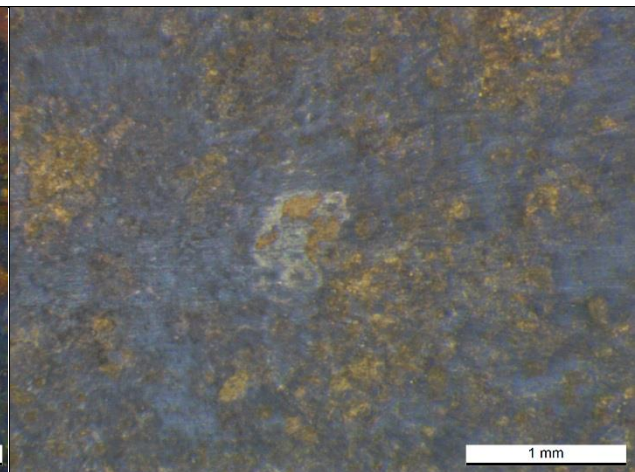
Figur 9: Overflade efter eksponering på messing (kupon 3) før rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 10: Overflade efter eksponering på messing (kupon 3) efter rengøring ved 6X forstørrelse.



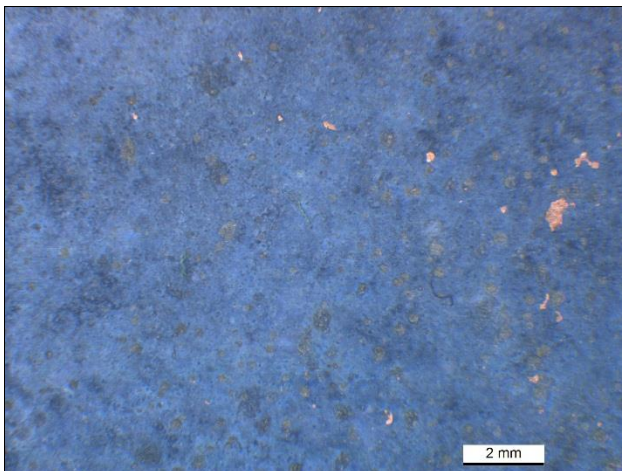
Figur 11: Overflade efter eksponering på messing (kupon 3) før rengøring ved 25X forstørrelse.



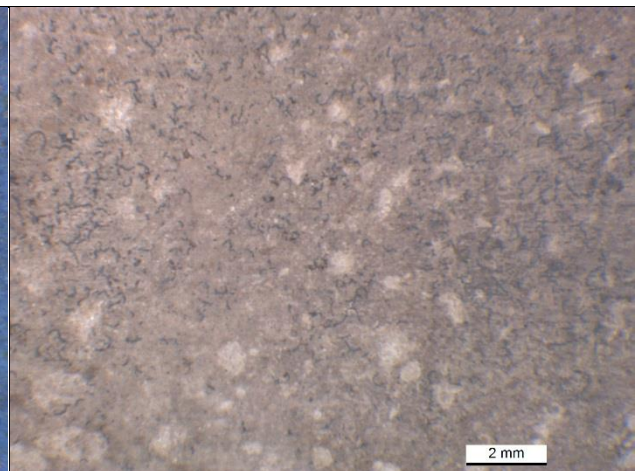
Figur 12: Overflade efter eksponering på messing kupon 3 efter rengøring ved 25X forstørrelse.

Messingkupperne, som er eksponeret i staldmiljøet, viser en kraftig blå-sort-farvning af overfladen, hvilket kan indikere opbygning af et oxidlag på overfladen. Som vist i figur 10 og 12 ses samme sortfarvning af overfladen efter rengøringen, hvilket indikerer, at det er meget vanskeligt at fjerne det dannede oxidlag. Overfladen bærer præg af, at oxidationen er initieret i forbindelse med støv/partikler på overfladen og er udviklet derfra

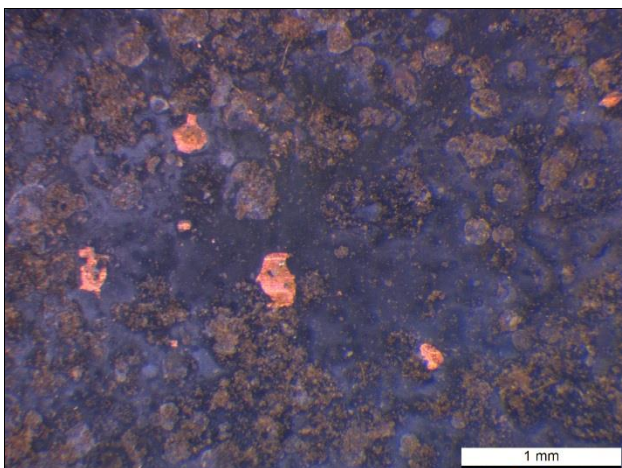
### 5.2.3. Kobber



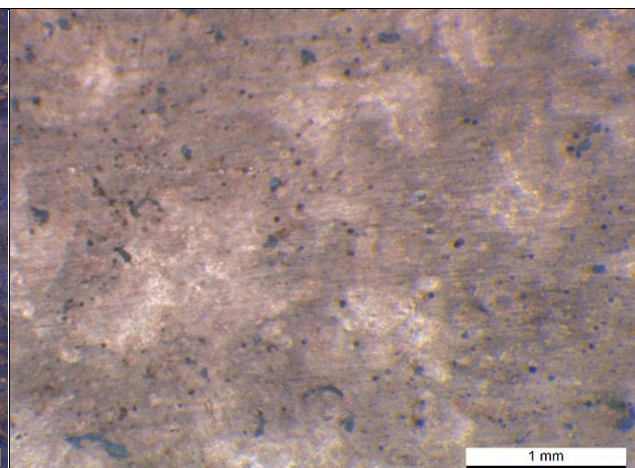
Figur 13: Overflade efter eksponering på kupon 5 før rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 14: Overflade efter eksponering på kupon 5 efter rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 15: Overflade efter eksponering på kupon 5 før rengøring ved 25X forstørrelse.

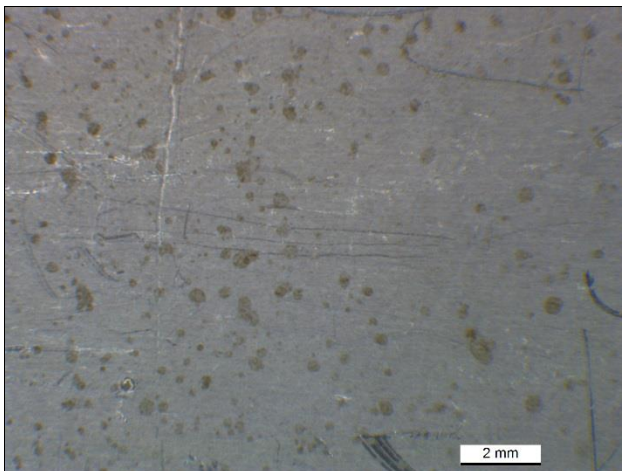


Figur 16: Overflade efter eksponering på kupon 5 efter rengøring ved 25X forstørrelse.

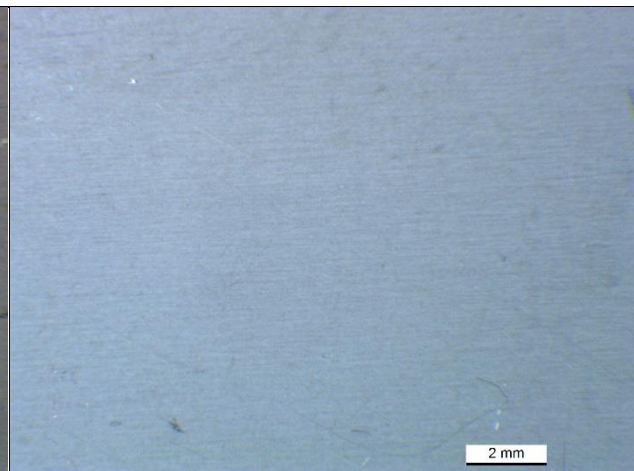
Kobberkupperne viser, i lighed med messingkupperne, blåsort-farvning af overfladen, hvilket indikerer opbygning af oxidlag på overfladen. Der er tegn på, at det dannede oxidlag på kobberoverfladerne er lettere at fjerne ved rensningsproceduren (jf. figur 14 og 16). På den afrensede overflade er effekten af støv/partikel udfældningen på overfladen fortsat tydelig.



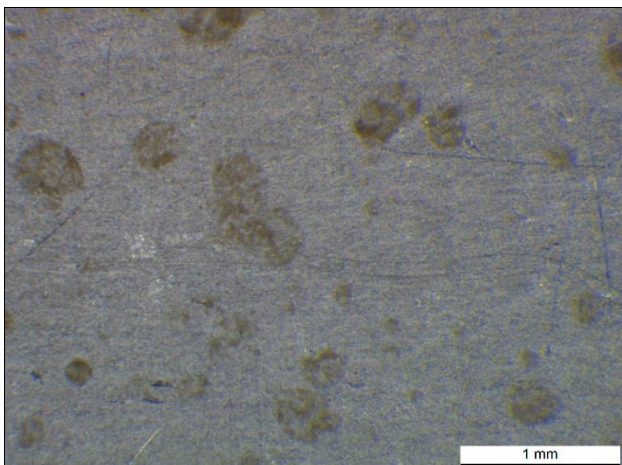
### 5.2.4. Rustfrit stål



Figur 17: Overflade efter eksponering på rustfrit stål (kupon 19) før rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 18: Overflade efter eksponering på rustfrit stål (kupon 19) efter rengøring ved 6X forstørrelse.



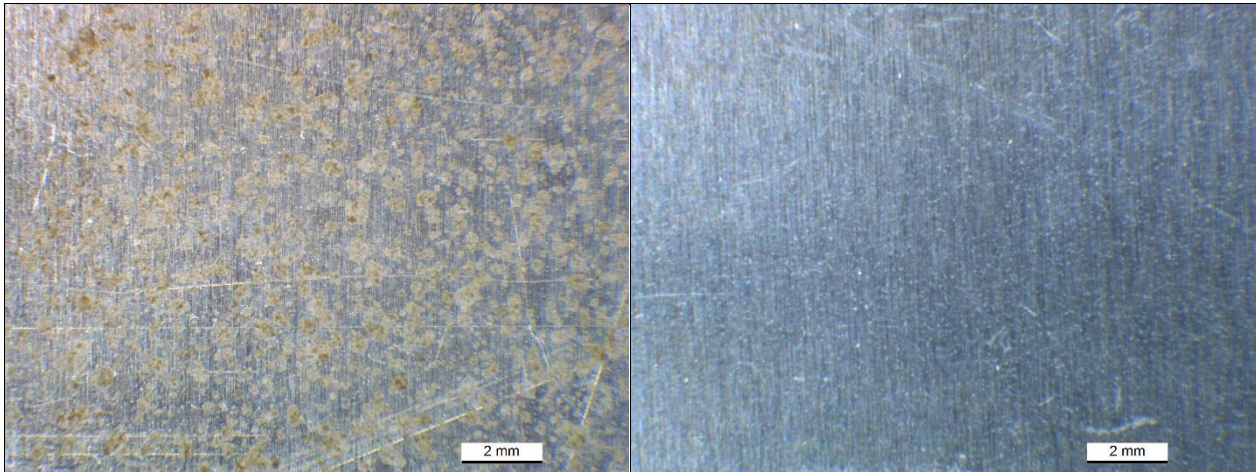
Figur 19: Overflade efter eksponering på rustfrit stål (kupon 19) før rengøring ved 25X forstørrelse.



Figur 20: Overflade efter eksponering på rustfrit stål (kupon 19) efter rengøring ved 25X forstørrelse.

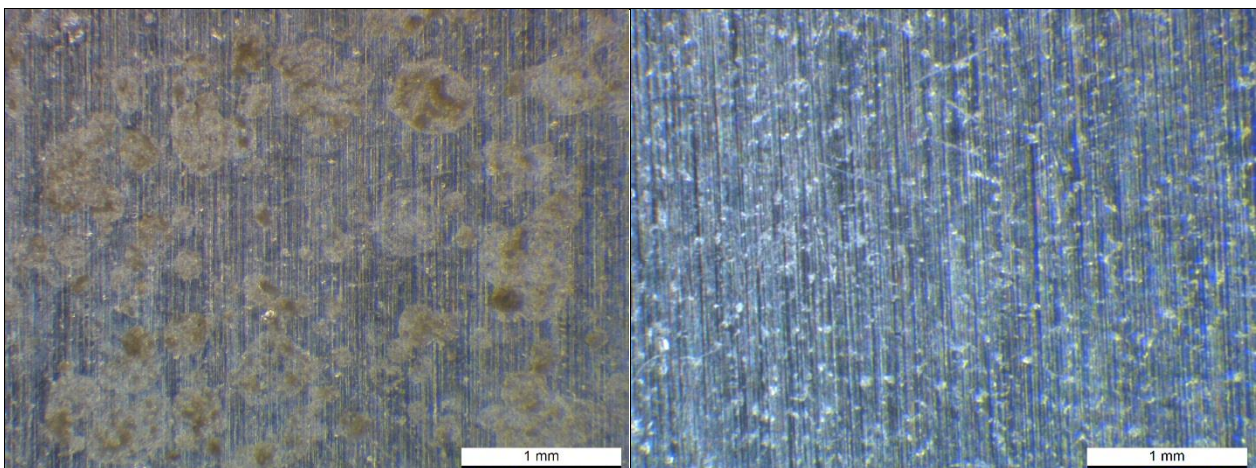
På de rustfrie komponenter ses ligeledes en udfældning af støv/partikler på overfladen, men som det ses på de afrensede overflader, har disse udfældninger ikke givet anledning til nævneværdige korrosionsangreb.

### 5.2.5. Aluminium



Figur 21: Overflade efter eksponering på aluminium (kupon 10) før rengøring ved 6X forstørrelse.

Figur 22: Overflade efter eksponering på aluminium (kupon 10) efter rengøring ved 6X forstørrelse.



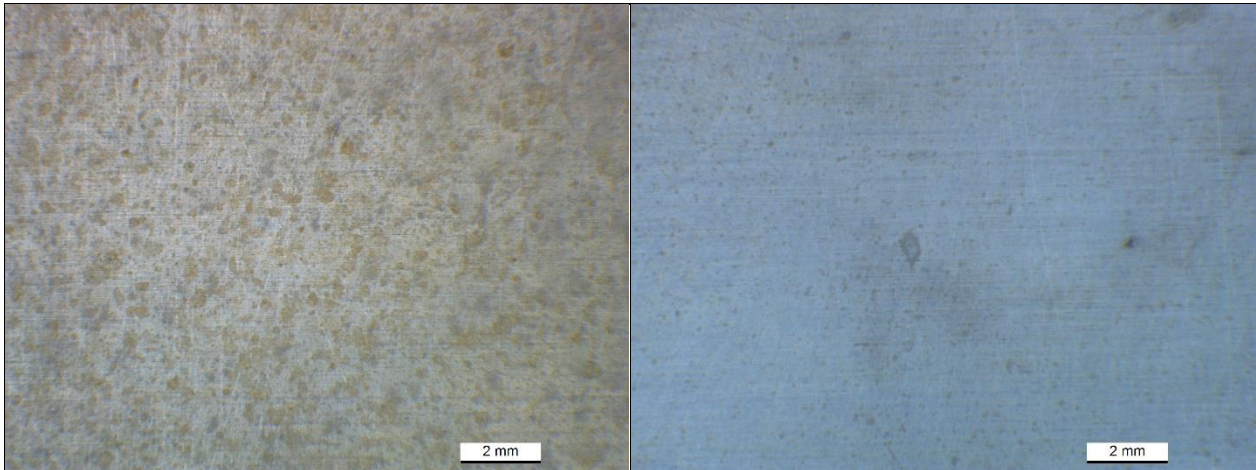
Figur 23: Overflade efter eksponering på aluminium (kupon 10) før rengøring ved 25X forstørrelse.

Figur 24: Overflade efter eksponering på aluminium (kupon 10) efter rengøring ved 25X forstørrelse.

Aluminiumkupperne er belagt med støv/partikler i samme omfang som de øvrige kupper, men som det fremgår af figur 22 og figur 24, ses ingen tegn på korrosionsangreb på metaloverfladen.

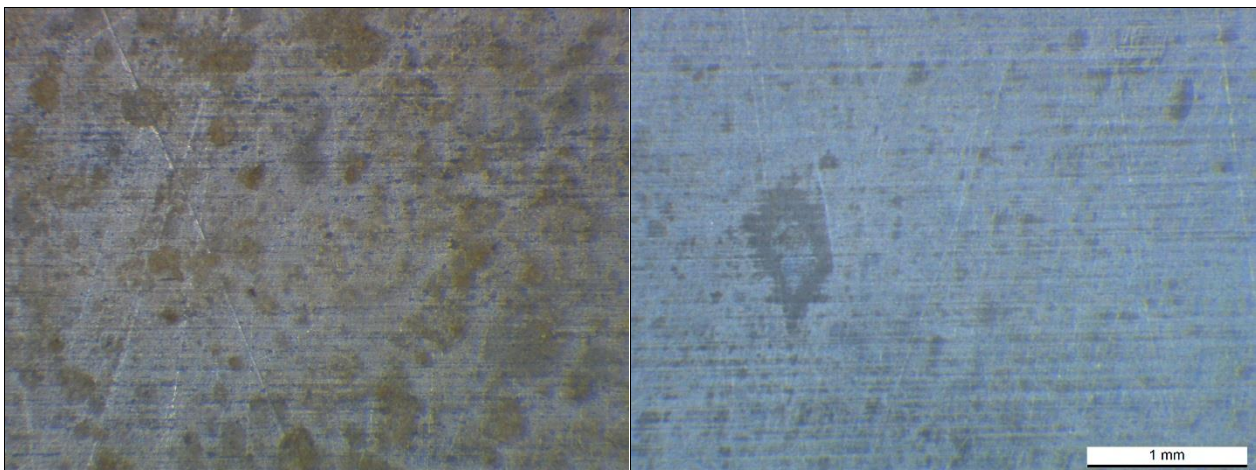


### 5.2.6. Zink



Figur 25: Overflade efter eksponering på kupon 13 før rengøring ved 6X forstørrelse.

Figur 26: Overflade efter eksponering på kupon 13 efter rengøring ved 6X forstørrelse.



Figur 27: Overflade efter eksponering på kupon 13 før rengøring ved 25X forstørrelse.

Figur 28: Overflade efter eksponering på kupon 13 efter rengøring ved 25X forstørrelse.

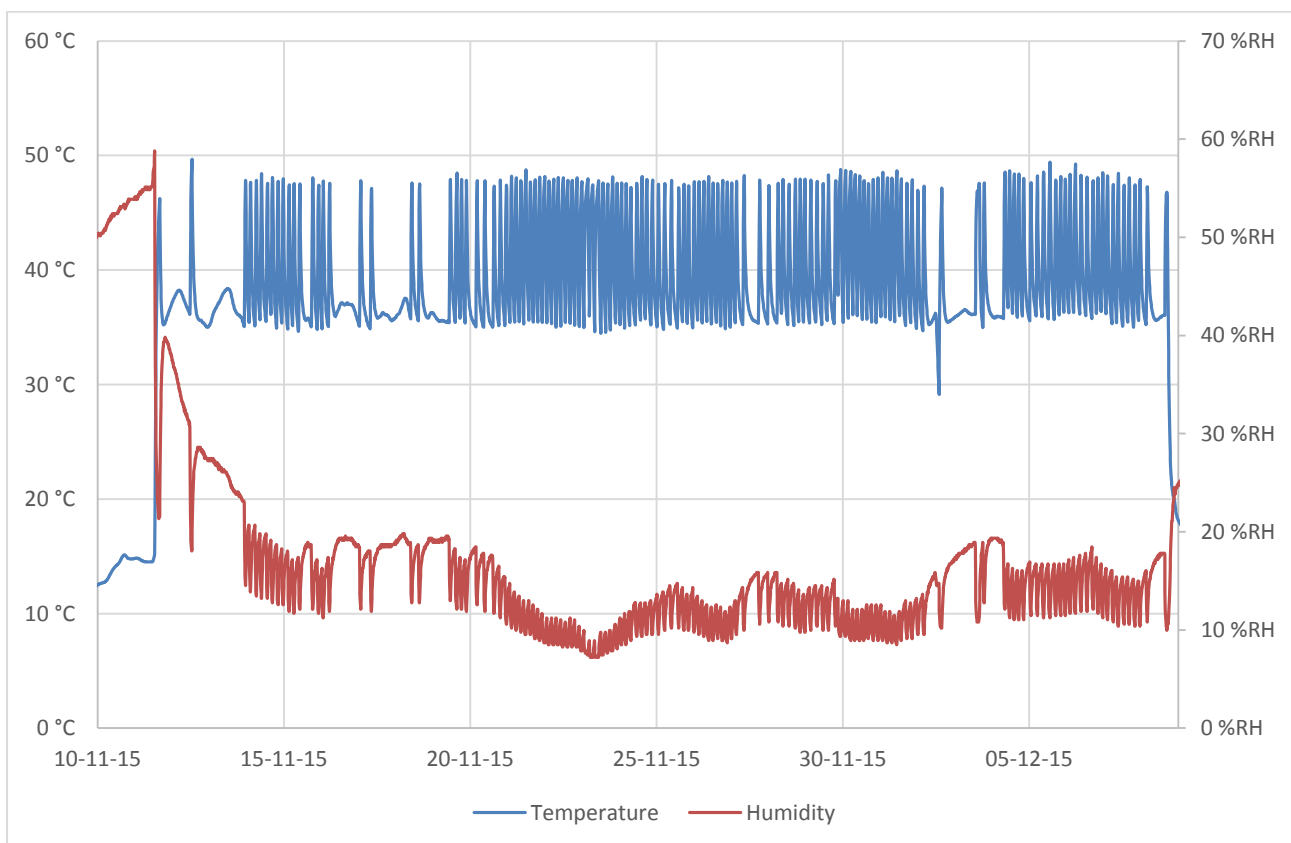
Zinkkupperne er inden afrensning belagt med støv/partikler, og når disse afrenses, ses en tegn på begyndende korrosion af en del af zinkoverfladen.

### 5.3. Visuel undersøgelse – måleudstyr

I forlængelse af undersøgelsen af korrosionskuponerne, blev der også foretaget visuel inspektion af måleudstyret, der har været anvendt til emissionsmålingerne. Denne vurdering har til formål at vurdere korrosionen på de yvendige overflader på udstyret, der har været anvendt til emissionsmålinger.

Udstyret har været placeret i en campingvogn uden for stalden, lige ved siden af det biologiske filter. Udstyret har derfor ikke direkte været udsat for svinestalds atmosfæren, men vurderingen af udstyret er interessant, da placeringen af eventuelt måleudstyr kan være uden for selve stalden.

Multiplekser enheden som har været anvendt til udtagning af staldatmosfære forskellige steder i stalden, er blevet vurderet. I multiplekseren er atmosfæren opvarmet til 35 - 48 ° C for at sikre mod udkondensering af ammoniak. Den relative luftfugtighed blev løbende målt i kassen med multiplekseren. Som det fremgår af figur 29, er der bestemt en relative fugtighed i multiplekserkassen på 8 – 20 % RF. Denne forholdsvis lave fugtighed i multiplekserkassen bevirker, at der ikke forventes korrosionsangreb på komponenterne i multiplekserkassen (en tommelfinger regel siger, at hvis den relative fugtighed er < 60 %, er korrosionen minimal).



Figur 29: Temperatur og relativ luftfugtighed måles i multiplekser enhed.

Som det ses af figur 30 og 31 er der ingen form for korrosion eller andre former for materialenedbrydning set i multiplekser enheden.





Figur 30: Indvendig husning af multiplekser enheden uden nogen tegn på påvirkning fra atmosfæriske korrosion.

Figur 31: Udvendig husning af multiplekser enheden uden nogen tegn på påvirkning fra atmosfærisk korrosion.

Ligeledes blev de to sensorenheder, der blev anvendt til emissionsmålingerne, også undersøgt for tegn på korrosion. Begge enheder har været monteret uden for stalden i et tørt og ventileret rum, hvor temperatur og relativ fugtighed blev målt. Der var ingen tegn på korrosion eller andre former for materialenedbrydning til stede, både indvendigt og udvendigt, som vist i figurene 32 og 33.



Figur 32: Axetris enhed (anvendt til måling af ammoniak) uden tegn på påvirkning fra atmosfærisk korrosion.

Figur 33: Dräger enhed (anvendt til måling af ammoniak) uden tegn på påvirkning fra atmosfærisk korrosion.

## 6. Konklusion

Denne korrosionsundersøgelse blev foretaget som en del af Månegris projektet, som fokuserede på måling og kvantificering af atmosfæriske gasser, som er til stede i svinestalde.

Forskellig litteratur angiver, at det primært er ammoniakindholdet i svinestaldsatmosfæren, der giver anledning til korrosion. Dannelsen af ammoniumsulfider, som er ustabile salte, angives som en primær faktor i korrosion af metallerne. Støvparklerne på metaloverfladen har stor betydning for korrosionsforholdene, idet støvet kan indeholde aggressive komponenter, såsom klorid, der sammen med luftfugtigheden kan initiere og accelerere korrosion.

Forholdene i biofilteret, der renser afkastluften fra svinestalden, er støvfylde og har derudover en relativ luftfugtighed på 60 – 80 % RF og en temperatur på 13° C til 21° C. Denne kombination af parametre bevirker, at miljøet må karakteriseres som aggressivt, hvad angår initiering og acceleration af atmosfærisk korrosion.

Resultaterne af væggtabsanalyse og visuel undersøgelse af kuponerne viste, at rustfrit stål har god modstandsdygtighed over for staldmiljøet og udviste kun ganske små væggtabs- og korrosionshastigheder.

Aluminium og zink udviste ligeledes lav korrosionshastighed, men det er vores vurdering, at disse resultater skal tages med et vist forbehold, grundet den forholdsvis korte eksponeringstid.

Ulegeret stål korroderer, og korrosionen er koncentreret omkring støvparkler på overfladen, der vil virke hygroskopiske og bevirke et lokalt aggressivt miljø. Da eksponeringstiden er meget kort, er det kun de indledende korrosionsangreb, der ses på den ulegerede ståloverflade.

Kobber- og messingprøver blev mest påvirket af atmosfærisk korrosion, sandsynligvis på grund af tilstedeværelsen af sulfider og forurenende stoffer, der gav anledning til misfarvning af overfladen. Kobber viste de højeste korrosionshastigheder af alle testede metaller, som klart viser aggressiviteten af miljøet.

## 7. Fremtidige undersøgelser

De indledende undersøgelser viste, at korrosionskuponer kan være et værktøj til en vurdering af forskellige metaller korrosionsmæssige forhold i miljøer i svinestalde. Bedre modulering og forståelse for korrosionsforholdene vil dog kræve noget længere eksponering (6-12 måneder), inden kuponerne skal vurderes visuelt og vægttabet bestemmes.

## Referencer:

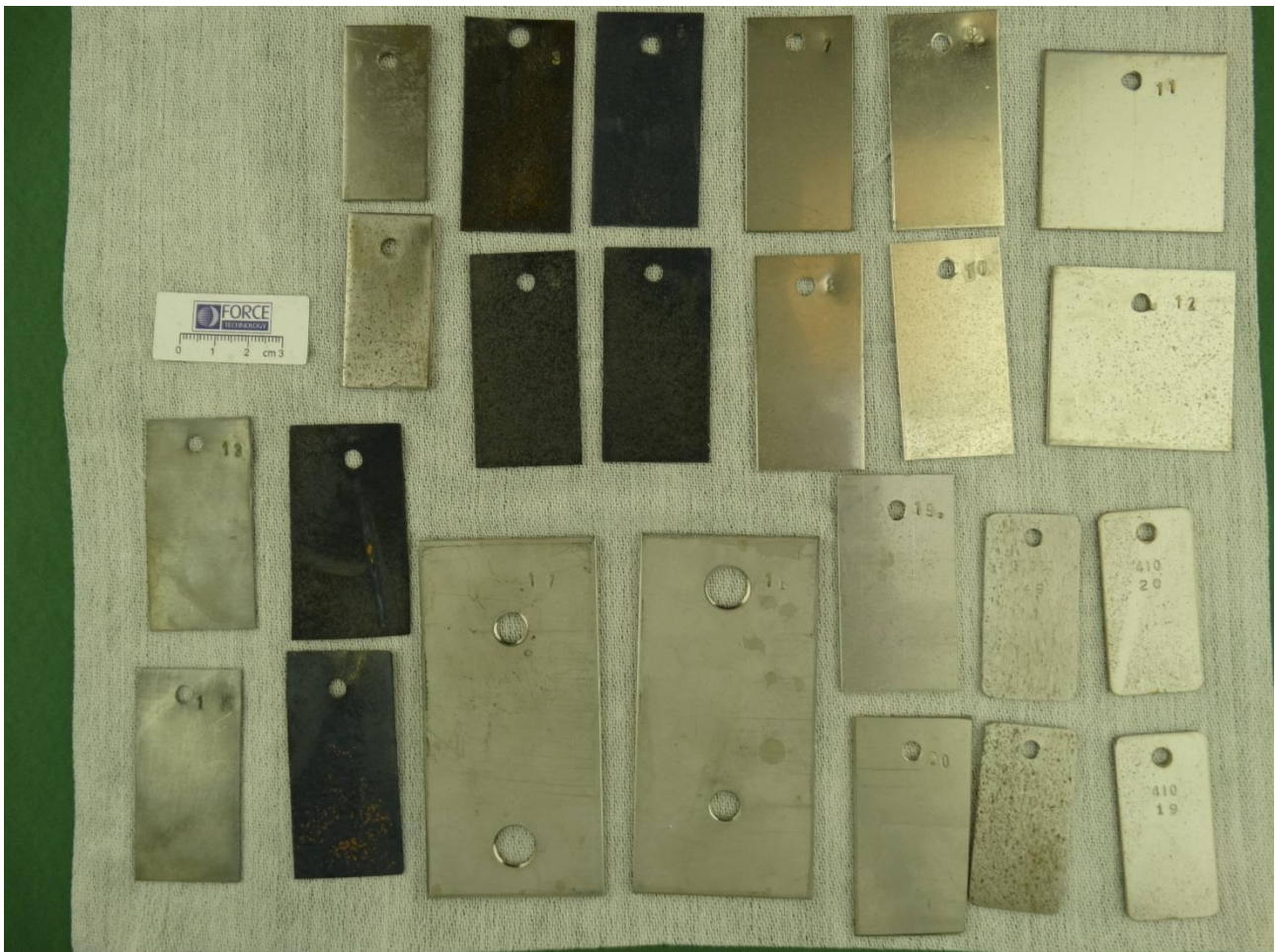
- [1] Brown P.W and Masters L.W., Atmospheric Corrosion; Wiley: New York, USA, 1982.
- [2] Landolfo R., Cascini L., Portioli F. (2010). Modeling of Metal Structure Corrosion Damage: A State of the Art Report. Sustainability, 2, 2163-2175. MDPI, Basel, Switzerland.
- [3] Roberdge P.R. Handbook of Corrosion Engineering; McGraw-Hill: New York, USA, 2000.
- [4] Kafle, G.K. and Chen, L. (2014). Emissions of Odor, Ammonia, Hydrogen Sulfide, and Volatile Organic Compounds from Shallow-Pit Pig Nursery Rooms. J. of Biosystems Eng. 39(2), pp.76-86.
- [5] National Physical Laboratory (NPL) UK. Corrosion control of agricultural equipment and buildings. Tilgængelig online: [http://www.npl.co.uk/upload/pdf/corrosion\\_control\\_of\\_agricultural\\_equipment\\_and\\_buildings.pdf](http://www.npl.co.uk/upload/pdf/corrosion_control_of_agricultural_equipment_and_buildings.pdf)
- [6] AgroTech, intern kommunikation fra maj 2014.
- [7] N-P. Nielsen, (2010). Støv. Videncenter for Svineproduktion. Tilgængelig online: <http://vsp.lf.dk/Viden/Stalde/Arbejds miljo/Stoev.aspx>
- [8] Kim, K.Y. et al. (2008). Quantification of ammonia and hydrogen sulfide emitted from pig buildings in Korea. Journal of Environmental Management 88, 195–202
- [9] Ni, J. et al. (1998). Hydrogen sulfide emissions from a mechanically-ventilated swine building during warm weather. ASAE Meeting Presentation no. 984050.
- [10] Schauburger, G., Lim, T. T., Ni, J. Q., Bundy, D. S., Haymore, B. L., Diehl, C. A., Duggirala, R. K and A. J. Heber. (2013). Empirical model of odor emission from deep-pit swine finishing barns to derive a standardized odor emission factor. Atmospheric Environment 66:84-90.
- [11] Pedersen, S., Nonnenmann, M., Rautiainen, R., Demmers, T. G. M., Banhazi, T., Lyngbye, M., (1999) Research and review papers presented at the international symposium on Dust Control in Animal Production Facilities, Prairie Swine Center, Denmark.
- [12] CIGR International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering. (1994). Ch. 7 on Dust. CIGR report on aerial environment in animal housing - Concentrations, 83-112. In Farm Buildings. Working Group Report No. 94.1. Rennes, France.



## BILAG A – Korrosionsundersøgelse

- [13] Aarnink, A. J. A., Roelofs, P. F. M. M., Ellen, H., Gunnink, H., (1999). Dust sources in animal houses. In Dust Control in Animal Production Facilities, Proceedings of Congress in Aarhus, Denmark, 30 May-2 June, 34-40
- [14] Farm AirClean - Biological Air Cleaning for Pig Production. Tilgængelig online: <http://ipaper.ipa-percms.dk/SkovAS/UK/Marketingmaterials/Leaflets/FarmAirClean/%20>
- [15] Riis, A. L., (2010). Biofilter kombineret med Farm AirClean Bio modul fra Skov A/S. Videncenter for Svineproduktion. Tilgængelig online: [http://vsp.lf.dk/Publikationer/Kilder/lu\\_erfa/2010/1001.aspx?full=1](http://vsp.lf.dk/Publikationer/Kilder/lu_erfa/2010/1001.aspx?full=1)

### Bilag A1:



Figur A1: Korrosions kuponer efter eksponering men før afrensning.