



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Bioflok

MUDP Rapport

Februar 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Aquarden Technologies ApS

DIN Forsyning

Hillerød Spildevand A/S

DAKA Denmark A/S

KMC Kartoffelmelcentralen amba (herefter KMC)

HJORTKÆR maskinfabrik a/s

Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-588-6

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

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

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

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

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

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

Mail: ecoinnovation@mst.dk

Web: www.ecoinnovation.dk

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

Indhold

1.	Forord	6
2.	Opsummering og konklusion	7
2.1	Opsummering	7
2.2	Konklusion	8
3.	Introduktion	9
3.1	Projekt- og rapportstruktur	10
4.	Kravspecifikationer og markedsundersøgelse	12
4.1	Kravspecifikation	12
4.2	Følsomhedsanalyse	13
4.3	Screening af tilgængelige kemiske grupper	14
5.	Evaluering af flokkulantegenskaber og afvandingsperformance	15
5.1	Rekvirering af biobaserede flokkulanter på markedet	15
5.2	Evaluering af fysisk-kemiske egenskaber	16
5.2.1	Molekylvægt og ladningstæthed	17
5.2.2	Kemisk struktur af flokkulanterne	18
5.3	Evaluering af afvandingsperformance	20
5.3.1	Udvikling af kvantitativ testmetode	20
5.3.2	Afvandingspotentiale af rekvirerede flokkulanter i laboratorieskala	22
5.3.2.1	Benchmarking af rekvirerede flokkulanter	22
5.3.2.2	Ladningstæthed og molekylvægt	23
5.3.3	Afvandingspotentiale af rekvirerede flokkulanter i pilotskala	25
5.3.3.1	Pilotforsøg: Tørstofindhold i rejeftvand og afvandet slam	26
5.3.3.2	Pilotforsøg: Fraktion af rejeftvand og afvandet slam	29
5.3.3.3	Pilotforsøg: Flokkulantdosering	30
5.3.3.4	Zetapotentiale	31
6.	Optimering af bioflokkulanter	32
6.1	Læringer fra laboratorie- og pilotforsøg	32
6.2	Bæredygtighed i syntesestrategi	32
6.3	Udvikling af syntesestrategier	32
6.4	Syntesestrategi 1	33
6.4.1	Afvandingspotentiale af modificerede bioflokkulanter med syntesestrategi 1	33
6.4.2	Ladningsneutralisering og afvandingsgrad	34
6.4.3	Validering af svag flokstyrke for synteseprodukterne	35
6.5	Syntesestrategi 2	36
7.	Bionedbrydelighed	37
7.1	Anaerob bionedbrydelighed	37
7.2	Aerob bionedbrydelighed	38
8.	Konklusion og perspektivering	39

9.	Bilag	40
9.1	Karakteriseringsmetoder	40
9.1.1	Generel karakterisering	40
9.1.2	Modified Centrifuge Technique (MCT)	40
9.1.3	Capillary Suction Time (CST)	40
9.1.4	Ladningstæthed	40
9.1.5	Molekylvægt	41
9.1.6	Kemisk struktur	41
9.1.7	Anaerob bionedbrydelighed	41
9.1.8	Aerob bionedbrydelighed	42

1. Forord

Nærværende rapport udgør slutrapporten for projektet BioFlok under Miljøministeriets tilskudsordning MUDP. Projektet blev gennemført i perioden januar 2020 til december 2021 i et samarbejde mellem Aquarden Technologies ApS, DIN Forsyning, Hillerød Spildevand A/S, DAKA Denmark A/S, KMC Kartoffelmelcentralen a/s (herefter KMC), HJORTKÆR maskinfabrik a/s og Teknologisk Institut. Projektets styregruppe bestod af Aquarden Technologies, Teknologisk Institut, DIN Forsyning Spildevand A/S, Hillerød Spildevand A/S og Miljøstyrelsen.

Formålet med projektet var at udvikle syntese-strategier til bionedbrydelige flokkulanter som alternativ til polyakrylamidbaserede (PAM) flokkulanter, som konventionelt bruges til afvanding af spildevandsslam. Alternative flokkulanter til spildevand skal reducere frigivelsen af plast og problematiske stoffer til miljøet.

2. Opsummering og konklusion

2.1 Opsummering

I BioFlok-projektet blev der arbejdet med to aspekter:

- I. kommercielt tilgængelige bioflokulanter blev evalueret med henblik på at vurdere a) om de er egnede til at erstatte PAM-baserede flokkulanter i forhold til performance og miljøpåvirkning, og b) hvilken kemisk struktur og hvilke fysisk-kemiske egenskaber der er afgørende for at opnå god performance og begrænset miljøpåvirkning, og at udnytte denne viden til design af en ny bionedbrydelig flokkulant (II).
- II. Der blev udført en screening for at finde stoffer, som kan modificeres, for derefter at udvikle en ny bionedbrydelig flokkulant, som effektivt flokkulerer spildevandsslam og/eller spildstrømme i fødevarerindustrien.

I projektet blev der etableret og optimeret en kvantitativ laborietest for flokkulering, den såkaldte MCT Higgins-test. Testen gør det muligt pålideligt at bestemme den optimale dosering af en flokkulant og at sammenligne afvandingsgraden af forskellige flokkulanter udsat for det samme niveau af mekanisk belastning.

Kommercielt tilgængelige bioflokulanter blev rekvireret, og deres afvandingsperformance blev evalueret i labskala (MCT Higgins test) og pilotskala (skruepresse). Resultaterne blev sammenlignet med afvandingsperformance af den konventionelle PAM-baserede flokkulant, der anvendes hos DIN Forsyning. Resultaterne fra MCT Higgins-testen tydeliggjorde, at de kommercielle bioflokulanter kunne opnå den samme afvandingsgrad som konventionelle PAM-baserede flokkulanter, omend ved højere flokkulantdosering. Forsøgene med en skruepresse i pilotskala fremhævede dog manglen på flokstyrke af bioflokulanterne.

Evalueringen af den kemiske struktur og de fysisk-kemiske egenskaber af de kommercielt tilgængelige flokkulanter viste en sammenhæng mellem bioflokulanternes afvandingspotentiale og molekylvægten samt, i mindre grad, ladningstætheden. Den svage flokstyrke, der blev observeret i pilotforsøgene, tyder på, at bioflokulanterne agerer via især patchflokkulation, og at der er brug for længere polymerbackbones (rygrad), da disse potentielt vil kunne kæde de enkelte flokke sammen til større og stærkere flokke.

I udviklingen af en syntesestrategi for en ny bioflokulant blev der derfor taget udgangspunkt i polymerer med en høj molekylvægt med fokus på at inducere højere flokstyrke og ladningstæthed. Endvidere blev muligheden for at substituere funktionelle grupper, der kan fremme brodannelse mellem flokkene, evalueret. Syntesestrategien blev optimeret ved brug af dynamisk Design of Experiments (DoE). Evaluering af de fysisk-kemiske egenskaber af syntese produkterne og deres afvandingsperformance angiver god ladningstæthed, men også at den opnåede flokstyrke forsat skal forbedres.

I projektet blev både aerob og anaerob nedbrydning af bioflokulanterne evalueret. Bionedbrydelighedsgraden varierede mellem 0-50 % over en 2-4 ugers periode. Til sammenligning viste den PAM-baserede flokkulant ingen bionedbrydelighed over den testede periode. Resultaterne fremhæver relevansen af yderligere at udforske alternative polymerer med høj bionedbrydningshastighed.

2.2 Konklusion

Kommercielt tilgængelige biobaserede flokkulanter er i stand til at opnå samme flokdannelse som PAM-baserede flokkulanter, men er udfordret i forhold til flokstyrke. Hvis den anvendte separationsteknologi anvender høj mekanisk stress (som en skruepresse), er biobaserede flokkulanter i dag ikke i stand til at erstatte PAM-baserede flokkulanter. Hvis mere skånsomme afvandings- eller separationsteknologier såsom en kammerfilterpresse eller en lamelseparator kunne anvendes, ville biobaserede flokkulanter muligvis kunne udgøre et relevant alternativ. Skånsomme separationsteknologier anvendes oftere, når produkter af højere værdi kan genvindes, fx i fødevarerindustrien. Yderligere åbner genvinding af højværdikomponenter også flere muligheder i forhold til, hvad der kan accepteres som synteseomkostning og dermed flokkulantpris.

I projektet, er udviklet syntese-strategier for nye bioflokkulanter, der netop har til formål at øge flokstyrken gennem øget molekylvægt, ladningstæthed samt brodannelse mellem flokkene. Evaluering af de fysiske-kemiske egenskaber af syntese-produkterne og deres afvandingsperformance angiver god ladningstæthed, men også at den opnåede flokstyrke fortsat skal forbedres.

I flere lande afbrændes slam, for at sikre at PAM ikke spredes på mark, hvilket dog kompromittere genanvendelsen af næringsstofferne i slammet (fosfor). På nuværende tidspunkt undersøger mange store kommunale spildevandsrensningsanlæg muligheden for termisk behandling af kommunalt slam, med det formål at reducere/fjerne miljøfremmede stoffer (f.eks. PFAS og lægemidler). Herigennem vil problemet med ikke-biologisk nedbrydelige flokkuleringsmidler ligeledes blive håndteret. Den termiske behandling vil forventeligt ikke være økonomisk gennemførlig for mindre spildevandsrensningsanlæg, hverken kommunale eller industrielle anlæg. Samtidig findes der forskellige applikationer, hvor flokkulering bruges til at separere og genvinde højværdikomponenter. Her vil (rester af) flokkulanten komme i kontakt med og blive tilbageholdt i det separerede materiale, og der stilles ofte sektorspecifikke krav om bionedbrydelighed. Der er således fortsat en relevant efterspørgsel efter biologisk nedbrydelige flokkulanter, hvortil der i projektet er udviklet indledende syntese-strategier.

3. Introduktion

Flokkulering anvendes som en essentiel delproces for mange renseanlæg med det formål at øge partikelstørrelserne i spildevandet til efterfølgende slamafvanding. Flokkuleringen foregår ved tilsætning af specifikke polymerer (kaldet flokkulanter), der samler de mindre suspenderede partikler i vandet til større partikler (kaldet flokke). Efterfølgende kan de dannede flokke fase-separeres fra vandet gennem fx centrifugering, skruepresning, sedimentation eller flotation.

Der findes i dag forskellige typer af flokkulanter, hvoraf den hyppigst anvendte type til spildevandsrensning er baseret på plastindeholdende polyakrylamid (PAM). Det estimeres, at der i Danmark årligt anvendes 1.500 tons polyakrylamid til afvanding af slam. Efter afvanding ender størstedelen af slammet, og dermed polyakrylamidet, på marken og sidenhen i den danske natur, hvor det enten ophobes eller nedbrydes til mindre komponenter (polyakrylamids nedbrydning er et stærkt omdiskuteret og kontroversielt emne). Ligeledes vil det rensede vand, som ofte bliver udledt til recipient, indeholde en mindre rest af polyakrylamid, som er et CMR-stof, og som derfor er opført på Kandidatlisten under REACH. Udviklingen af en effektiv, miljøvenlig og bionedbrydelig flokkulant vil potentielt helt kunne erstatte polyakrylamidbaserede flokkulanter og dermed omgå denne problematik ved at eliminere udledning af plast og problematiske stoffer fra flokkulanter i vandbehandlingssystemer.

Der er i den danske vandbranche et udtalt ønske om at gå i en endnu grønnere retning. Det forventes derfor, at en kosteffektiv, bionedbrydelig flokkulant hurtigt vil vinde indpas i den danske vandbranche, såfremt den kun udgør en begrænset merudgift i forhold til de nuværende akrylamidbaserede flokkulanter. Derudover kan udviklingen af gode alternativer til de problematiske flokkulanter i dag give mulighed for en ændret lovgivning på området. For at sikre bevarelse af næringsstofferne i kredsløbet ved spredning af slam på markerne vil en mere miljøvenlig, bionedbrydelig flokkulant være attraktiv frem for at afbrænde slammet, som det i dag ses i bl.a. Tyskland.

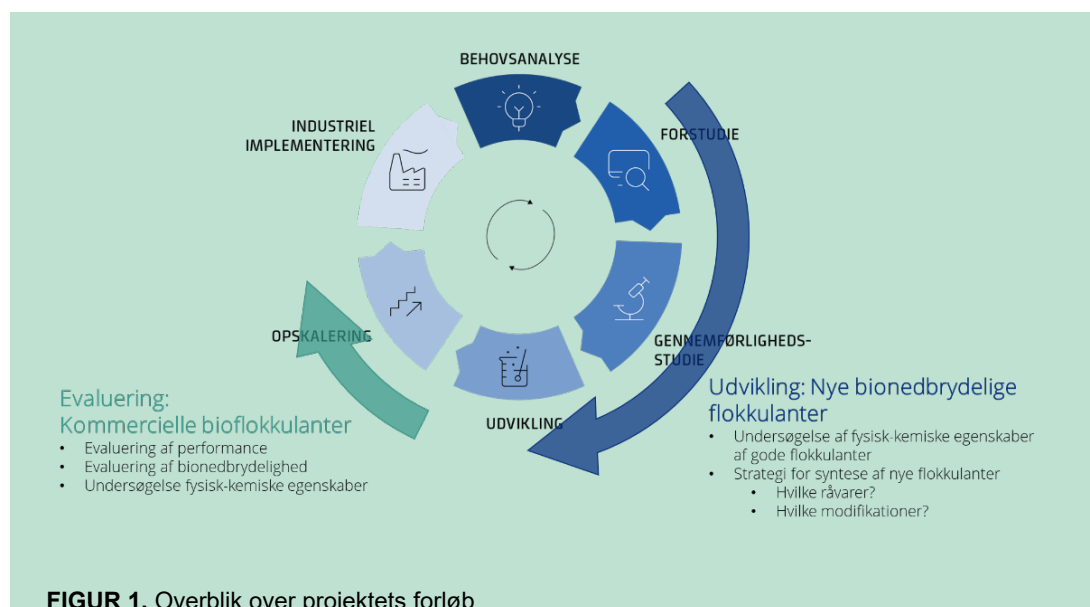
Udover anvendelse til slamafvanding kan flokkulanter anvendes til udvinding af værdistoffer, som fx fedt og protein fra spildstrømme i fødevarereproduktionen. Desværre kendetegnes de nuværende fødevareregnede flokkulanter ved høje omkostninger og lav effektivitet, hvorfor fedt- og proteinholdige spildstrømme ofte ledes til rensning/recipient, idet anden separation ofte er for bekostelig. Udviklingen af en effektiv fødevareregnet flokkulant vil derfor kunne understøtte at spildstrømme fra fødevarereproduktioner omdannes til fedt- og proteinressourcer, hvorved forurening/udgifter til rensning kan reduceres. Ligeledes vil en sådan ressource kunne reducere det samlede CO₂-aftryk for fødevarereproduktionen, da det indvundne fedt og protein erstatter nyproducerede fedt- og proteinprodukter. Herudover reduceres energiforbruget til spildevandsbehandling som følge af en mindre udledning af organisk materiale. En kvantificering af miljøgevinstene er vanskelig og vil endvidere være produktspecifik, hvorfor der ikke er beregnet en samlet miljøpåvirkning. Dog viser data fra industrielle udledninger (punktkilder, Miljø- og Fødevarerministeriet), at der er mange fødevarereproducerende virksomheder, som udleder betydelige mængder organisk materiale. Hverken anvendelsen af letnedbrydelige flokkulanter i slam eller fødevareregnede flokkulanter i spildstrømme afhænger af ændringer i gældende reguleringer, men ændringer kan som nævnt ovenfor gavne udbredelsen og dermed øge miljøeffekten.

Bionedbrydelige polymerer såsom carragenan udvundet fra tang eller chitosan udvundet fra skaldyr er i de senere år blevet introduceret på markedet som bioflokkulanter. Deres naturlige

ophav gør, at de som udgangspunkt ikke er skadelige for miljøet og er egnede til fødevarerproduktion. Dog forbindes bioflokkulanterne med en betydeligt højere pris (op til 100 gange højere) og lavere effektivitet sammenlignet med de traditionelle flokkulanter. I tillæg eksisterer der på markedet også modificerede, naturlige flokkulanter, hvori der er påsat aktive kemiske grupper med henblik på at fremme flokkulanternes effektivitet. Sammenlignet med de PAM-baserede flokkulanter er disse dog stadig mindre effektive og mere pristinngede, hvor deres anvendelse til behandling af lavværdstrømme som spildevand er begrænset.

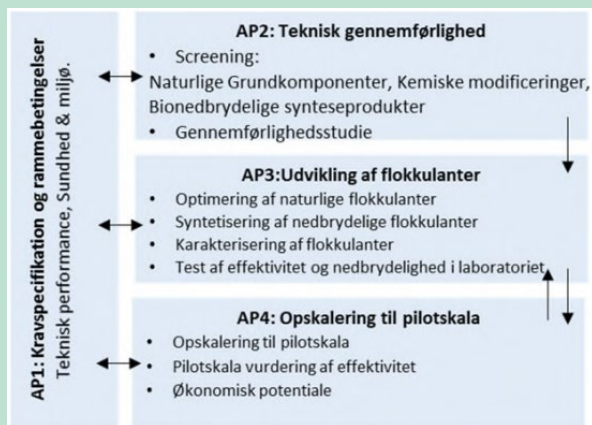
Nærværende projekt har til formål at udvikle alternative bionedbrydelige flokkulanter til to markeder, hhv. 1) spildevandsbehandling og 2) udvinding af højværdiprodukter fra spildstrømme fra fødevarerindustri; begge markeder har vist interesse for nye typer af high-performance bionedbrydelige flokkulanter. De alternative flokkulanter til spildevand skal reducere frigivelsen af plast og problematiske stoffer til miljøet, mens flokkulanter til foder- og fødevarerindustrien skal anvendes til at udvinde højværdiprodukter, som fx protein, fra spildstrømmen. Flokkulanter til spildevand har et signifikant større, men mere prisfølsomt marked end fødevarerregnede flokkulanter. For at sikre maksimal udnyttelse af den viden, som akkumuleres i løbet af projektet, evalueres identificerede polymerer løbende i forhold til de krav, forbrugerne stiller.

3.1 Projekt- og rapportstruktur



I BioFlok-projektet blev der arbejdet med to aspekter (FIGUR 1):

- I. kommercielt tilgængelige bioflokkulanter blev evalueret med henblik på at vurdere a) om de er egnede til at erstatte PAM-baserede flokkulanter i forhold til performance og miljøpåvirkning, og b) hvilken kemisk struktur og hvilke fysisk-kemiske egenskaber der er afgørende for at opnå god performance og begrænset miljøpåvirkning, og at udnytte denne viden til design af en ny bionedbrydelig flokkulant (II).
- II. Der blev udført en screening for at finde stoffer, som kan modificeres, for derefter at udvikle en ny bionedbrydelig flokkulant, som effektivt flokkulerer spildevands slam og/eller spildstrømme i fødevarerindustrien.



FIGUR 2. Overblik over og relation mellem projektets 4 arbejdsplaner.

Arbejdet i projektet var organiseret i 4 arbejdsplaner – AP1-AP4 (FIGUR 2). I en indledende arbejdsplan (AP1) blev der foretaget en opstilling af kravspecifikationerne for flokkulanterne samt en sensitivitetanalyse, som stiller rammebetingelserne for udviklingen af nye bioflokkulanter. I en opfølgende arbejdsplan (AP2) blev der rekvireret kommercielt tilgængelige biobaserede flokkulanter gennem kontakt til kemileverandører og -producenter. Bioflokkulanterne blev evalueret med henblik på at vurdere a) om de er egnede til at erstatte PAM-baserede flokkulanter i forhold til performance og miljøpåvirkning, og b) hvilken kemisk struktur og hvilke fysisk-kemiske egenskaber der er afgørende for at opnå god performance og hensigtsmæssig miljøpåvirkning.

I tillæg blev der i AP2 udført en screening for at finde stoffer, som kan modificeres, for derefter at udvikle en ny bionedbrydelig flokkulant, som effektivt flokkulerer spildevand og/eller spildevandsstrømme i fødevarerindustrien.

I AP3 blev der udviklet syntese-strategier til en ny, mere bæredygtig flokkulant, som er baseret på screeningen af de tilgængelige kemiske grupper, kommercielt tilgængelige flokkulanter og afvandsperformance af bioflokkulanterne i både laboratorieskala (AP3) og pilotskala (AP4). Udviklingen af syntese-strategierne foregik som en iterativ proces baseret på afvandsgraden af de syntetiserede flokkulanter.

I AP4 blev de mest lovende og relevante biobaserede flokkulanter testet i pilotskala, som giver uundværlig information om flokkulanternes flokkstyrke, dosering og dermed økonomisk potentiale.

Flokkulanternes kemiske struktur og fysisk-kemiske egenskaber blev testet i laboratorieskala (AP2 og AP3), mens flokkulanternes afvandsperformance blev testet i først laboratorieskala (AP2 og AP3) og senere i pilotskala (AP4).

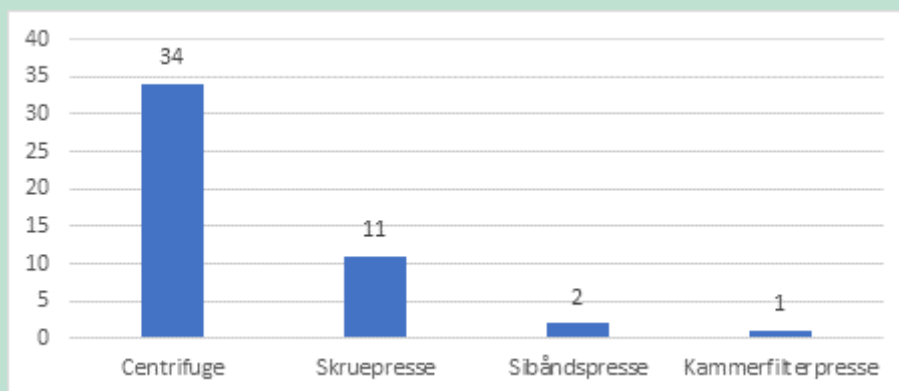
Rapportens opbygning følger projektets struktur og fordeling i arbejdsplaner. Afsnit 4 beskriver opstillingen af kravspecifikationerne og rammebetingelserne til udvikling af en ny bæredygtig flokkulant. Afsnit 5 beskriver karakteriseringen af kommercielt tilgængelige biobaserede flokkulanter i forhold til fysisk-kemiske egenskaber og afvandsperformance i laboratorie- og pilotskala. Disse resultater danner grundlag for flokkulantsyntese-strategier og deres optimering, som beskrives i afsnit 6. Konklusionerne og perspektiveringerne beskrives i afsnit 8.

4. Kravspecifikationer og markedsundersøgelse

4.1 Kravspecifikation

De identificerede eller fremstillede bioflokulanter skal udvise begrænset forskel i afvandings-effektivitet sammenlignet med konventionelle PAM-baserede, ligesom den samlede afvandingssomkostning ikke må påvirkes nævneværdigt i forhold til miljøgevinsten. I projektets indledende fase blev der derfor opstillet kravspecifikationer og evalueringskriterier for flokkulanterne. Disse består af kravspecifikationerne for flokkulanternes effektivitetskrav og tekniske karakteristika. Førstnævnte er opstillet gennem tæt dialog med de to deltagende forsyninger, der anvender forudgående flokkulering til slamaftvanding. De etablerede effektivitetskrav for flokkulanterne indebærer, at de først og fremmest skal kunne afvande slammet tilstrækkeligt ved en relativt lav doseringsmængde. I tillæg til afvandingsgraden, må flokkulanterne ikke efterlade større mængder af suspenderede partikler i rejektvandet, da dette kan kompromittere de efterfølgende processer til behandling af vandet. På nationalt plan afvandes udrådnet slam gennemsnitligt til 16-29 TS% med en doseringsratio på 11 kg ($\pm 50\%$) flokkulant per tons tørstofslam¹.

Flokstyrken udgøres af styrken og antallet af bindinger mellem de forskellige komponenter i slamflokkene. Således vil tilførsel af mekanisk stress, der overgår energien i de nævnte bindinger, medvirke til splittelse og re-suspendering af flokkene. Mængden af suspenderede partikler i rejektvandet er derfor delvis relateret til både flokstyrken og afvandingsudstyret, da flokkene skal være stærke nok til at modstå den tilførte energi fra afvandingsudstyret. Krüger A/S har undersøgt, hvilke processer der anvendes til afvanding af spildevandsslam fra anaerob udrådning. Undersøgelsen viste, at størstedelen (ca. 71 %) af de 48 undersøgte renselanlæg anvender centrifugeprocesser, mens den næsthøypigst anvendte proces er skruepresse (se FIGUR 3). Derfor evaluerer projektet flokkulanternes kompatibilitet til afvandingsudstyr, der beror på centrifugal- og skruepresseprocesser.



FIGUR 3. Fordeling af de anvendte afvandingsprocesser på 48 renselanlæg.

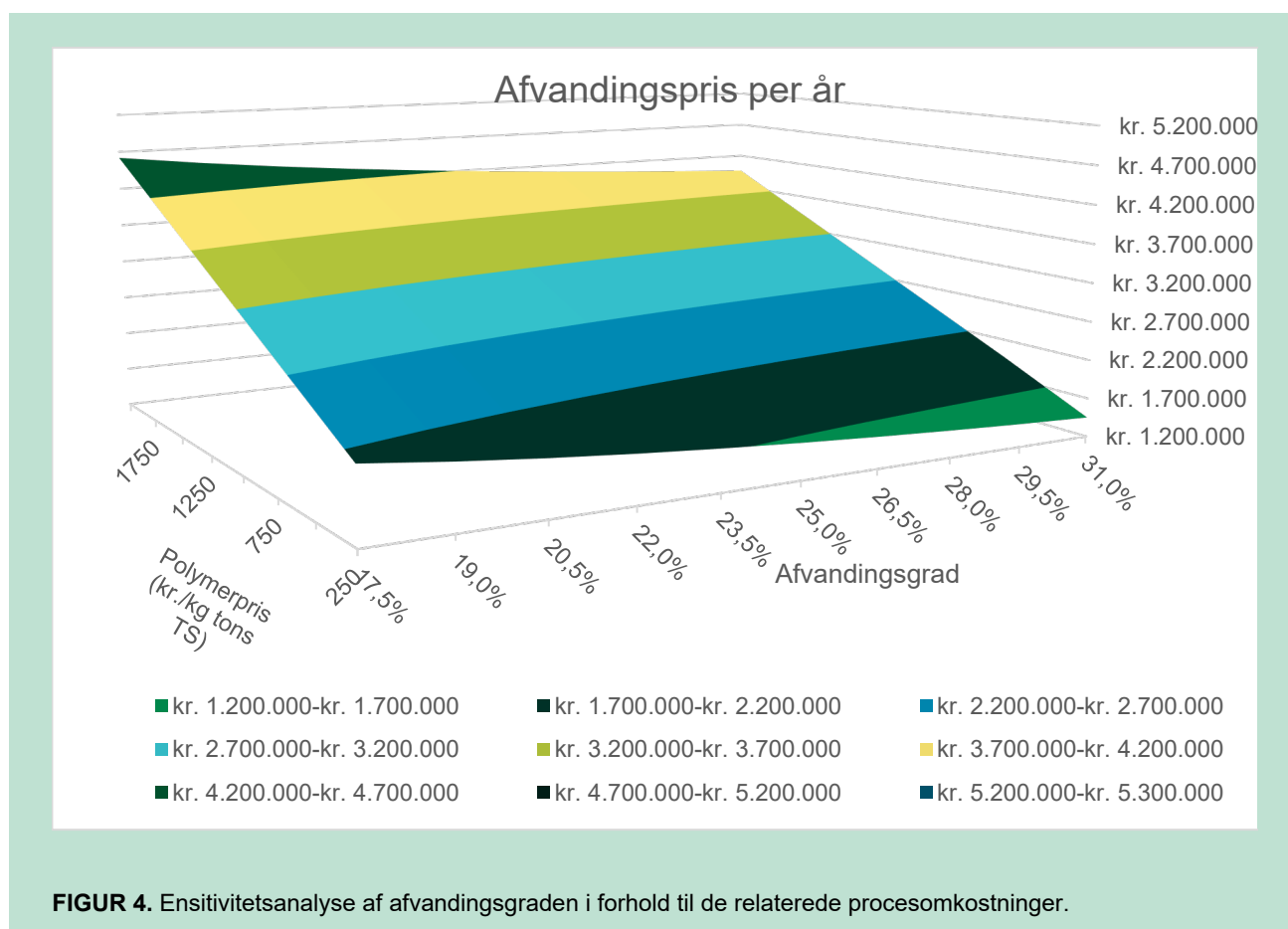
¹ DANVAVEJLEDNING NR. 82, JUNI 2009

Flokkulanter bruges kontinuert i store mængder, hvorfor det er økonomisk favorabelt at kunne opbevare større mængder over tid. Af denne grund er flokkulanterets holdbarhed et effektivitetskrav, der også bør tages i betragtning. En lang holdbarhed minimerer transportomkostningerne og de mandetimer, der medgår til at genpåfylde flokkulanterne, hvorfor det blev et krav i projektet, at flokkulanterets holdbarhed som minimum skal være en uge.

4.2 Følsomhedsanalyse

Anvendelsen af bionedbrydelige flokkulanter kan medvirke til en større miljøgevinst (mindre PAM udledt på marker), men der kan forventes en meromkostning relateret til anvendelsen, grundet flokkulanterets relativt højere kilopris og lavere afvandings effektivitet. Der er i projektet foretaget en sensitivitetsanalyse (se FIGUR 4) med det formål at evaluere indvirkningen af afvandingsgraden og prisen på flokkulanten i forhold til de relaterede driftsomkostninger, herunder transportudgifter til bortskaffelse af det afvandede slam. Dette er udført gennem lineær ekstrapolation af procesforholdene (polymerers kilopris*doseringsbehov og afvandingsgrad) ved DIN Forsyning og Hillerød Forsyning. Sensitivitetsanalysen viser, at afvandingsgraden har stor indvirkning på driftsomkostningerne. Således fordobles omkostningen relateret til afvandingen af slammet, hvis afvandingsgraden ændres fra 17 % TS til 31 % TS.

Sensitivitetsanalysen og den i forvejen højere kilopris for bioflokkulanterne understøtter nødvendigheden af en optimering af bioflokkulanterne. Såfremt deres anvendelse skal være rentabel, skal de således optimeres til en sådan grad, at deres afvandingssevne bliver sammenlignelig med PAM-baserede flokkulanterets afvandingssevne.



4.3 Screening af tilgængelige kemiske grupper

Adskillige naturlige polymerer, der er let tilgængelige fra vedvarende kilder, er blevet anvendt som backbone til biobaserede flokkulanter. Naturlige polymerer. Blandt de naturlige polymerers største fordele er den biologiske nedbrydelighed og polymerernes ikke-toksicitet, mens ulemperne ofte omfatter en lavere effektivitet og kortere holdbarhed sammenlignet med syntetiske polymerer.

Eksempler på naturlige polymerer, der er testet for flokkulering, omfatter stivelse, chitosan, cellulose, kasein, agar, tanniner og blodprotein (hæmoglobin).

Der er blevet gjort adskillige forsøg på at modificere naturlige polymerer for at øge deres flokkuleringsegenskaber. Disse modifikationer omfatter podning af syntetiske polymerer på den naturlige backbone for at øge modstanden mod mekanisk stress eller øge ladningstætheden.

Projektpartnere i BioFlok-projektet omfattede DAKA Danmark og KMC, der sikrede sektorviden om to højpotentielle, naturlige polymerer, nemlig hæmoglobin og stivelse. Fordelene ved stivelsesbaserede (amylopektin) flokkulanter er høj molekylvægt, forgrening og simpel modifikation. Hovedparten af den forskning, der drives om modifikation af stivelsespolymerer, omfatter grafting af en positiv ladning på polymerbackbonen og tilføjelse af funktionelle grupper for at fremme krydsbindinger. Mens hæmoglobinbaserede koagulanter/flokkuleringsmidler har ulempen af en lavere molekylvægt, er den naturligt tilstedeværende ladning af polymererne en markant fordel. Forskning i polymermodifikation er dog på et lavere teknologisk niveau for hæmoglobin. En tredje naturlig polymer er chitosan, et lineært polysaccharid udvundet fra det ydre skelet af skaldyr. Opløseligheden og kationiciteten af chitosan i sure medier bidrager til at gøre chitosan til et effektivt flokkuleringsmiddel på grund af en effektiv ladningsneutralisering og broeffekter i spildevand, der for det meste indeholder negativt ladede partikler.

5. Evaluering af flokkulantegenskaber og afvandingsperformance

Kommercielt tilgængelige biobaserede flokkulanter blev rekvireret og analyseret i forhold til fysisk-kemiske egenskaber og afvandingsperformance.

Resultaterne beskrives i følgende rækkefølge:

- 5.1 Rekvirering af biobaserede flokkulanter
- 5.2 Evaluering af fysisk-kemiske egenskaber
- 5.3 Udvikling af kvantitativ testmetode for afvandingsperformance
- 5.4 Performance af rekvirerede flokkulanter i laboratorieskala
- 5.5 Performance af rekvirerede flokkulanter i pilotskala.

Den indsamlede viden formede grundlaget for udviklingen af syntese-strategier til nye, mere bæredygtige flokkulanter, som beskrives i afsnit 6.

Aerob og anaerob bionedbrydelighed af de kommercielle og syntetiserede bioflokkulanter beskrives i afsnit 7.

De kommercielle flokkulanter er navngivet efter deres primære indholdsstof. Til evalueringen af flokkulantegenskaber er der anvendt 14 forskellige flokkulanter, hvoraf flere har samme primære indholdsstof.

Primært indholdsstof	Angivet flokkulantnavn
Polyakrylamid	Akrylamid
Biologisk flokkulant	Biologisk 1
Biologisk flokkulant	Biologisk 2
Kationisk flokkulant	Kat. flokkulant 1
Kationisk flokkulant	Kat. flokkulant 2
Kationisk stivelse	Kat. stivelse 1
Kationisk stivelse	Kat. stivelse 2
Kationisk stivelse	Kat. stivelse 3
Kationisk stivelse	Kat. stivelse 4
Kitosan	Kitosan 1
Kitosan	Kitosan 2
Stivelse	Stivelse 1
Stivelse	Stivelse 2
Stivelse	Stivelse 3

5.1 Rekvirering af biobaserede flokkulanter på markedet

For at undersøge de fysisk-kemiske forskelle på både effektive og mindre effektive flokkulanter er der indledningsvis udført en kortlægning af relevante flokkulanter på markedet. I den forbindelse er der taget kontakt til en bred vifte af producenter og leverandører, herunder både konventionelle leverandører af kemi til vandbehandling og mindre virksomheder, som markedsfører bioflokkulanter. I TABEL 1 er de rekvirerede bioflokkulanter anført. I tabellen er Akrylamid, som er den konventionelle PAM-baserede flokkulant, der i dag anvendes ved DIN Forsyning,

ligeledes anført, da den i projektet anvendes som reference/positiv kontrol til karakterisering af de øvrige flokkulanter. Enkelte bioflokkulanter er allerede tidligt i forløbet blevet fravalgt (fx Kitosan 2), idet det ikke var muligt at opnå en flokkulering ved brug af disse.

TABEL 1. Rekvirerede bioflokkulanter og identifikation af grundlæggende struktur.

	Akrylamid	1,2-Benzisothiazoli- 3(2H)-on	Biologisk materiale	Kitosan	Stivelse	Kationisk stivelse
Kitosan 1				x		
Akrylamid*	X					
Biologisk 1			x		X	
Biologisk 2			x		X	
Stivelse 1					X	
Stivelse 2					X	
Stivelse 3					X	
Kat. stivelse 2		x				x
Kat. stivelse 3						
Kat. stivelse 4						
Kitosan 2				x		
Kat. flokkulant 1						
Kat. flokkulant 2						

* Konventionel PAM-baseret flokkulant, som i dag anvendes ved DIN Forsyning (positiv kontrol).

5.2 Evaluering af fysisk-kemiske egenskaber

De rekvirerede flokkulanter blev analyseret for molekylvægt og ladningstæthed (afsnit 5.2.1) samt for identifikation af funktionelle grupper (afsnit 5.2.2).

Flere mekanismer bidrager til flokkuleringen af mindre partikler til større flokke, herunder ladningsneutralisering. Partikulært organisk materiale har en negativ overfladeladning, og elektrostatisk modstand holder derfor mindre partikler på afstand af hinanden. Flokkulanter har således som regel en positiv ladning, som kan neutralisere overfladeladningen af det partikulære, organiske materiale og dermed muliggøre, at partikler kolliderer med hinanden og danner flokke. Jo større ladningstæthed af en flokkulant, jo mere ladningsneutralisering, der teoretisk kan opnås ved lav flokkulantdosering, og dermed potentielt flokkulering.

En anden vigtig flokkuleringsmekanisme er 'bridging' eller brodannelse mellem mindre flokke. Langkædede flokkuleringsmidler med en høj molekylvægt kan adsorbere partikler på flere punkter langs polymerkæden. Det adsorbere flokkuleringsmiddel kan have sløjfer og haler, der strækker sig ind i opløsningen, hvilket giver mulighed for vedhæftning af disse polymersegmenter til andre partikler, også kendt som 'bridging'. Brodannelse mellem mindre flokke bidrager i høj grad til større flokstyrke og større modstand mod mekanisk stress, som fx i en skruepresse.

Endelig kan flokkulering opstå pga. 'electrostatic patch effects'. Her binder positivt ladede flokkuleringsmidler sig til begrænsede områder på de negativt ladede partikler og danner på den måde broer mellem mindre partikler/flokke. De flokke, der opstår pga. 'electrostatic patch effect' er kendetegnet ved en lav flokstyrke og er dårlige til at modstå mekanisk stress.

Opsummerende blev ladningstæthed og molekylvægt analyseret, da dette, sammen med resultaterne fra afvandingsperformance, kan give et indblik i, hvor meget hver parameter bidrager til et godt flokkuleringsresultat. Parallelt blev flokkulanternes kemiske struktur analyseret, da identifikation af de tilstedeværende funktionelle grupper giver et billede af, hvordan høj ladningstæthed eller molekylvægt kan opnås, og dermed hvilke syntestrategier der kunne være interessante at forfølge.

5.2.1 Molekylvægt og ladningstæthed

Flokkulanternes molekylvægt og ladningstæthed blev målt ved hhv. kapillærreometri og kationisk kolloidtitrering. Fremgangsmåden for de nævnte analyser beskrives nærmere i Bilag 9.1.

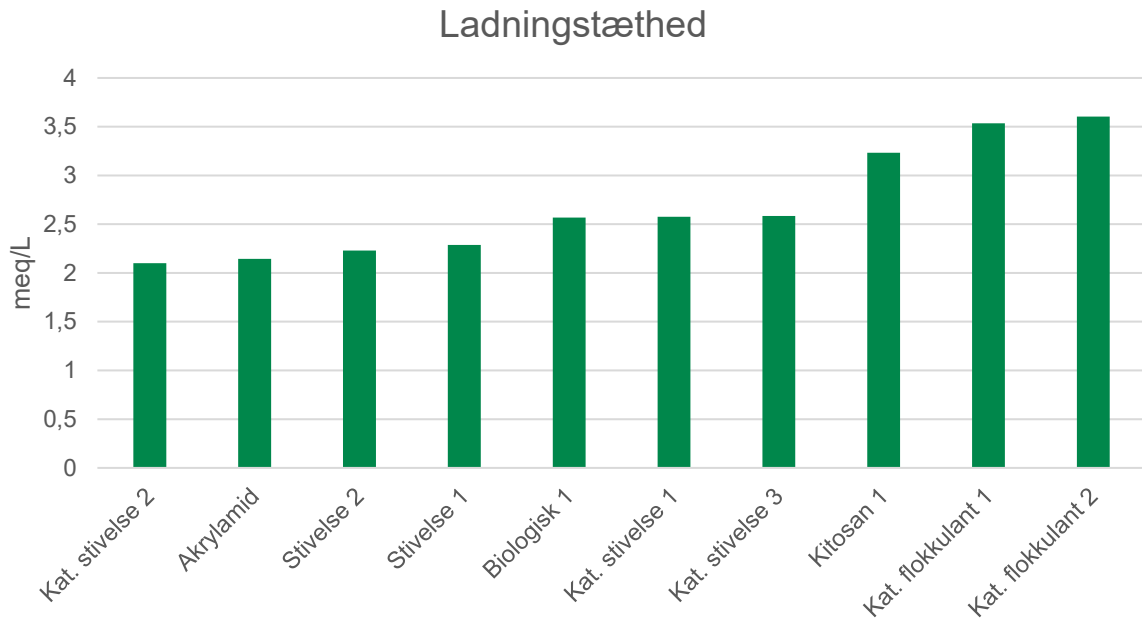
Flokkulanternes molekylvægt kan tydeligt opdeles i to grupper. Akrylamid og Kitosan 1 er nogenlunde ens i molekylvægt og opfylder de etablerede kravspecifikationer om en polymervægt på >5 MDa (nævnt i afsnit 4.1). Til kontrast er de øvrige flokkulanter betydeligt mindre i molekylvægt (<0,4 MDa). Derimod viste den overordnede ladningstæthed af bioflokkulanter at være højere end af Akrylamid (TABEL 2).

TABEL 2. Molekylvægt (MW) bestemt ved hhv. Huggins- og Kraemermetoden (se Bilag 9.1.5 for metodebeskrivelsen).

Flokkulant	MW Huggins (MDa)	Spredning	MW Kraemer (MDa)	Spredning
Akrylamid	7,3618	0,0059	7,0253	0,0109
Kitosan 1	6,5614	0,0290	6,7674	0,0199
Kat. flokkulant 1	0,2721	0,0004	0,2786	0,0003
Kat. flokkulant 2	0,3713	0,0006	0,3782	0,0004
Biologisk 1	0,2499	0,0002	0,2687	0,0002
Kat. stivelse 1	0,1167	0,0001	0,1200	0,0001
Kat. stivelse 2	0,1742	0,0007	0,1784	0,0007
Kat. stivelse 3	0,0414	0,0001	0,0421	0,0001

Ladningstætheden af de testede flokkulanter lå mellem 2,1 og 3,6 meq/L (FIGUR 5). Kun Stivelse 1 og Kat. stivelse 1 havde en mindre ladningstæthed end Akrylamid, mens de øvrige bioflokkulanter havde en større ladningstæthed. Kat. flokkulant 1, Kat. flokkulant 2 og Kitosan 1 havde de højeste ladningstætheder.

Resultaterne for molekylvægt og ladningstæthed peger på, at 'bridging' eller brodannelse mellem forskellige flokke er en vigtig flokkuleringsmekanisme ved anvendelse af den konventionelle PAM-flokkulant. Omvendt peger den lavere molekylvægt og højere ladningstæthed af de biobaserede flokkulanter på, at ladningsneutralisering og 'electrostatic patch effect' er de vigtigste flokkuleringsmekanismer her. Som beskrevet bidrager især 'bridging' til flokstyrke, hvorfor det tilsyneladende mindre bidrag af denne mekanisme hos de biobaserede flokkulanter peger på en større risiko for lav flokstyrke.



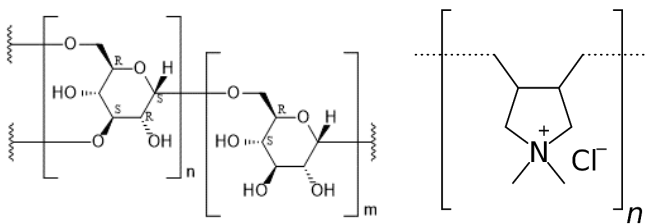
FIGUR 5. Ladningstæthed af flokkulanter (meq/L).

5.2.2 Kemisk struktur af flokkulanterne

Flokkulanternes kemiske struktur og funktionelle grupper bestemmes vha. infrarød spektroskopiskopi (ATR-FTIR, *attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy*).

Fremgangsmåden for de nævnte analyser beskrives nærmere i Bilag 9.1.

ATR-FTIR-analysen identificerer korrekt Akrylamid som værende en PAM-baseret flokkulant med en kationisk akrylat-sidekæde. Kat. stivelse- og Stivelse-produkterne er kemisk ens. De består formodentligt af en stivelsesafledt backbone kaldet dextran, hvorpå der er substitueret diallyldimethylammoniumklorid (DADMAC), som er udbredt til co-polymerisering med polyakrylamid for at opnå en kationisk ladning. DADMAC er syntetisk fremstillet, vurderes ikke bio nedbrydeligt og er ifølge sikkerhedsdatablade ikke skadeligt. Ud fra ATR-FTIR-spektrene vurderes forskellen mellem nummereringen at være koblet til indholdet af DADMAC i produktet.



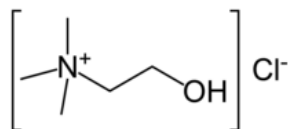
Venstra: Dextran

Venstre: DADMAC

Biologisk 1 identificeres som en af 3 mulige sammensætninger:

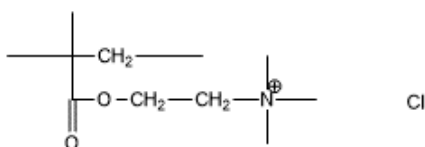
1. Maltopentaose + N-(2-hydroxyethyl)-N,N,2-trimethyl 2-propen-1-aminiumchlorid
2. Dextran (1523) + cholinchlorid
3. Dextran (1521) + DADMAC

Som første mulighed findes maltopentaose; et sukerafledd molekyle, som er polymeriseret kvarternær amin, der er klassificeret som skadelig over for vandlevende organismer. Anden og tredje mulighed er sammenlignelig med Kat. stivelse og Stivelse, hvor dextran (i forskellige former) udgør backbone af flokkulanten, og cholinklorid eller DADMAC bibringer positivt ladede sidegrupper til flokkulanten. Cholinklorid er et harmløst stof, der bl.a. anvendes som vækstforstærker i kyllingefoder.



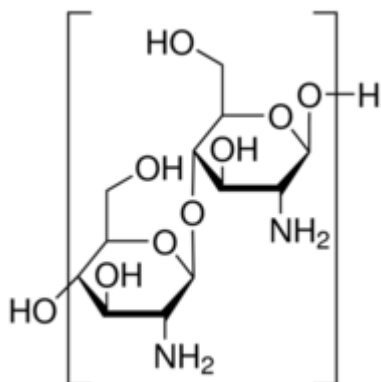
Cholinchlorid

Kat. flokkulanterne består af en stivelsesbackbone, som er substitueret med poly(2-methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid); en syntetisk polymer med en kvarternær amin-gruppe til at bibringe flokkulanten en positiv ladning.



Poly(2-methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid)

Kitosan 1 har været vanskelig at analysere, men består formentlig af chitosan oligosaccharid lactat.



chitosan oligosaccharid lactat

5.3 Evaluering af afvandingsperformance

De rekvirerende biobaserede flokkulanter (TABEL 1) blev evalueret i forhold til deres afvandingsperformance og i henhold til de etablerede kravspecifikationer i afsnit 4.1, nemlig:

- afvandingsgrad (tørstofindhold i det afvandede slam)
- flokkuleringsdoserings
- tørstofindhold og turbiditet af rejektvandet (lavt indhold af suspenderede stoffer)
- modstand mod mekanisk stress (flokstyrke).

Til kvantitativ evaluering af de første tre kravspecifikationer blev der optimeret og fremstillet nyt laboratorieudstyr, som bliver beskrevet i afsnit 5.3.1. Det nye labudstyr muliggjorde kvantitativ evaluering af flokkulanternes afvandingspotentiale i labskala (afsnit 5.3.2). De mest relevante og lovende flokkulanter blev udvalgt til videretestning i pilotskala i et skruetvæskeanlæg. Sidstnævnte tillader at evaluere modstand mod mekanisk stress (flokstyrke), og resultaterne beskrives i afsnit 5.3.3.

Flokkulanterne blev evalueret på slam fra DIN Forsyning (TABEL 3). Pilotskalaanlægget blev også installeret ved DIN Forsyning.

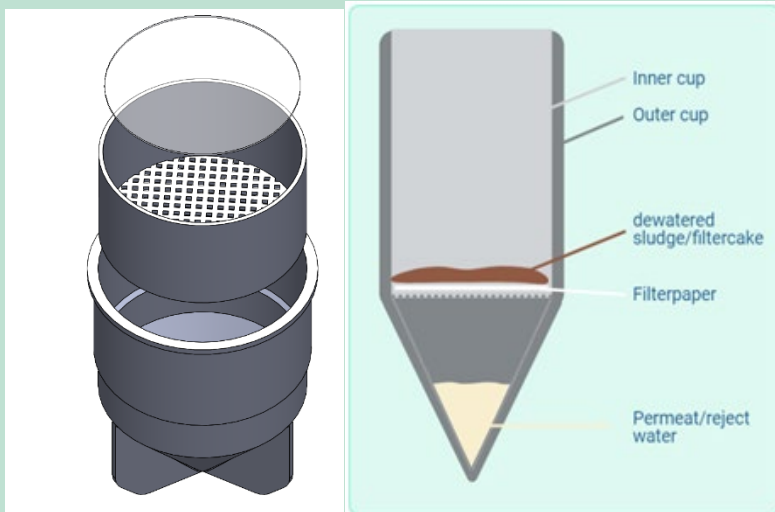
TABEL 3. Den gennemsnitlige (n=4) sammensætning af slam fra DIN Forsyning, der bruges til evaluering af de rekvirerede flokkulanter.

pH	Tørstof (%)	Aske (%)	COD (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	Zetapotentiale (mV)
7,65 ± 0,04	2,21 ± 0,12	0,95 ± 0,02	18950 ± 4144	1632 ± 79	-16 til -20

5.3.1 Udvikling af kvantitativ testmetode

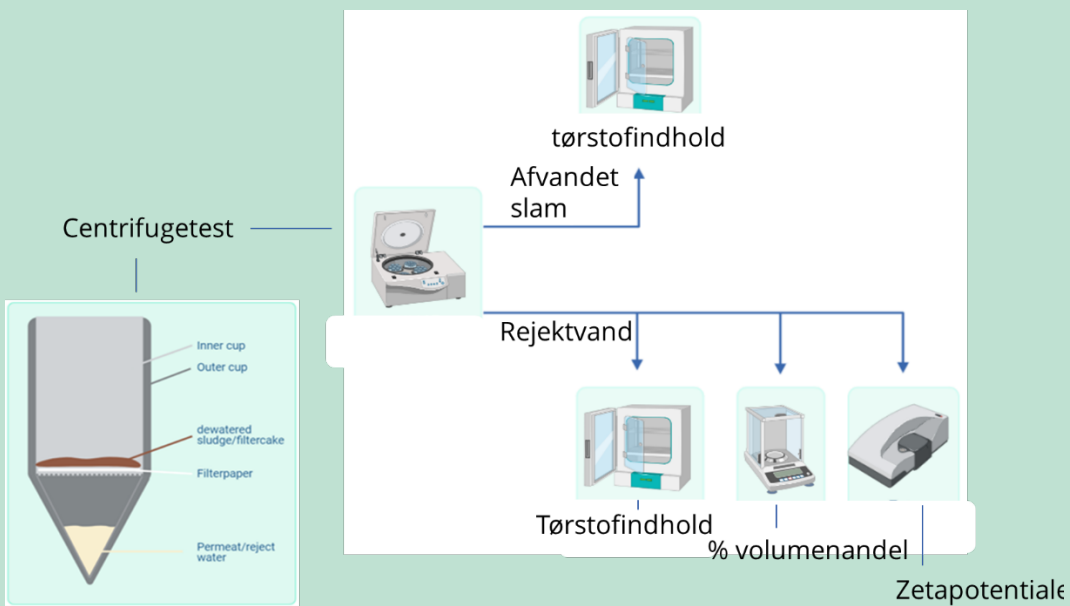
Til evaluering af flokkulanternes afvandingssevne og optimale doseringskoncentration blev der taget udgangspunkt i en modificeret centrifugetest (Modified Centrifuge Technique eller MCT Higgins²). Fremgangsmåden for MCT Higgins-metoden beror på opblanding af slam og den modnede flokkulant. Der tilføres hertil omrøring (2 min v. 400 RPM) for at sikre gode flokkuleringsforhold. Efter opblanding af flokkulanten i slammet centrifugeres slammet i 20 minutter ved 500 G. Hertil blev der designet og optimeret nye centrifugekopper, som blev fremstillet gennem 3D-print (FIGUR 66). Designet af centrifugekopperne blev gennem flere iterationer optimeret til minimering af variabilitet mellem gentagelser og for at øge betjeningsvenligheden. Centrifugekopperne består af to dele med et filter mellem begge dele, hvilket gør det muligt at adskille slammet i en vandig fraktion (rejektvand) og en vandfattig fraktion (afvandet slam). Metoden er tidligere anvendt til at optimere flokkulantdosering i forhold til afvandingsgrad og tillader således bestemmelsen af flokkulantens maksimalt opnåelige afvandingsgrad ved en specifik flokkulantkoncentration i laboratorieskala.

² To et al. (2018), Hien et al. (2016).



FIGUR 6. 3D-visualisering (venstre) og skematisk tegning (højre) af de nyfremstillede centrifugekopper.

FIGUR 7 viser et flowdiagram over MCT-fremgangsmåden. Efter centrifugering/MCT blev tørstof- (TS) og askeindholdet bestemt for rejeckt vandet og det afvandede slam. For at måle flokkulanternes evne til at ladningsneutralisere blev også zetapotentialet i rejeckt vandet målt.



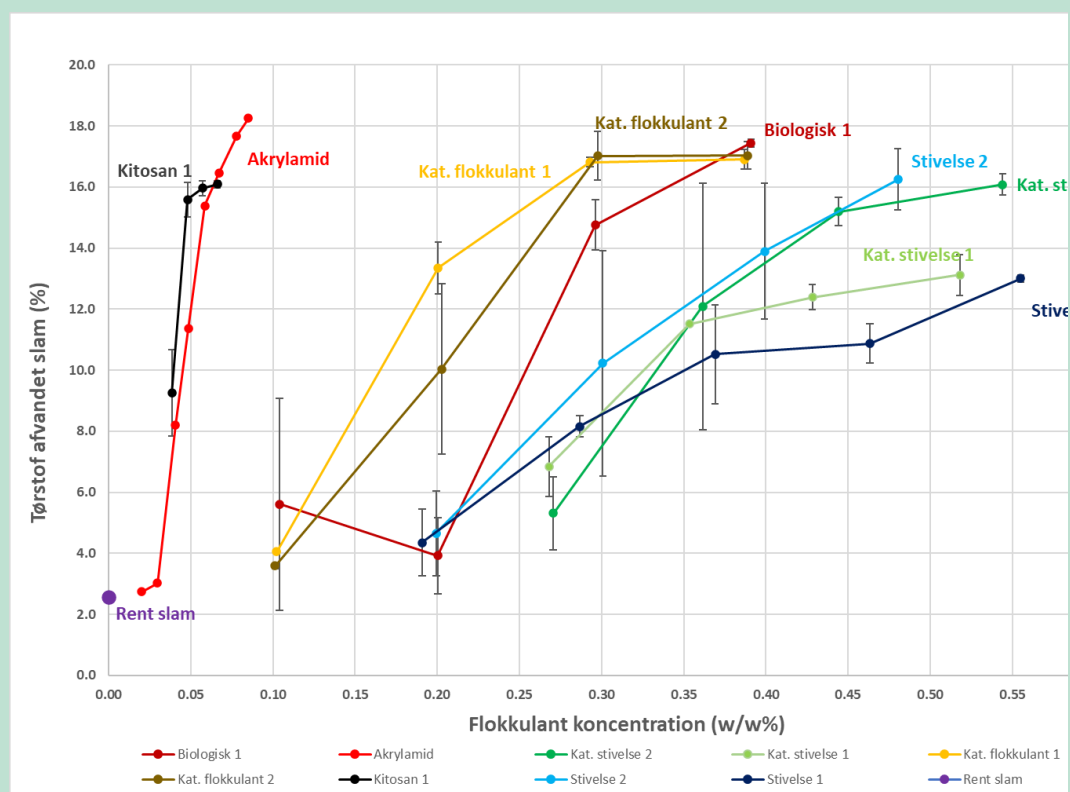
FIGUR 7. Flowdiagram af MCT Higgins-fremgangsmåden.

5.3.2 Afvandingspotentiale af rekvirerede flokkulanter i laboratorieskala

5.3.2.1 Benchmarking af rekvirerede flokkulanter

Den bedste afvandning blev observeret for Kitosan 1 (karapece-baseret) og Kat. flokkulant 1 og Kat. flokkulant 2 (stivelsesbaseret), efterfulgt af Biologisk 1 (stivelsesbaseret), Stivelse og Kat. stivelse (stivelsesbaseret).

Denne trend kunne ses for både tørstofindholdet i det afvandede slam og vægtandelen af rejevtvand efter MCT Higgins-test (centrifugetest). Den konventionelle PAM-baserede flokkulant Akrylamid kunne afvande slammet til ca. 16 % efter MCT Higgins-test. Med undtagelse af Kat. stivelse 1 og Stivelse 1 kunne alle bioflokkulanter afvande slammet til samme tørstofindhold som Akrylamid (FIGUR 88). Bioflokkulanterne krævede dog en højere dosering end Akrylamid for at opnå lignende resultater. De bedste resultater blev opnået for Kitosan 1 og Kat. flokkulant 1 og >8 mio., der alle krævede ca. 1,5 gange højere dosering af aktiv komponent end Akrylamid. Den dårligste afvandning blev opnået for Stivelse 1 og Kat. stivelse 1, som ikke kunne afvande slammet i samme grad som Akrylamid på trods af en ca. 3 gange højere dosering af aktiv komponent.

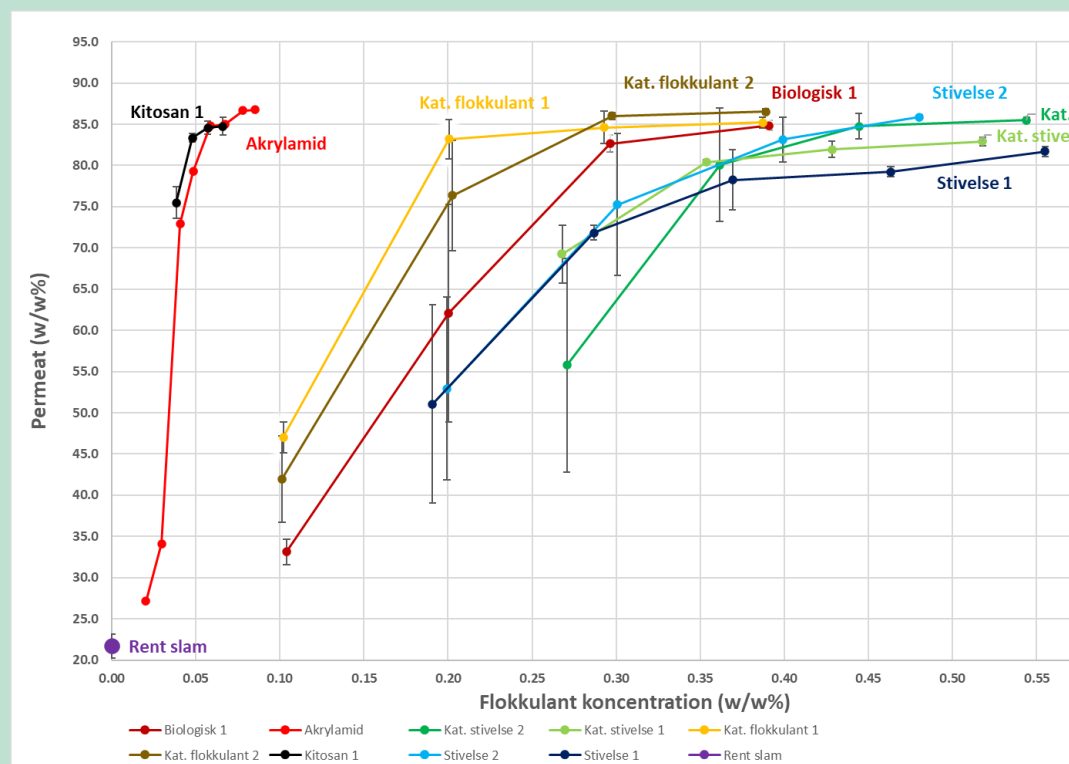


FIGUR 8. Tørstofindholdet af det afvandede slam ved forskellige doseringer efter MCT Higgins-test.

En lignende trend kunne ses for vægtandelen af rejevtvand efter MCT Higgins-test (FIGUR 9). Den konventionelle PAM-baserede flokkulant og alle bioflokkulanter med undtagelse af Kat. stivelse 1 og Stivelse 1 opnåede en vægtandel på rejevtvand på ca. 85 % (FIGUR 9).

Bestemmelse af indholdet af frit vand i rejevtvandet bekræfter resultaterne fra MCT Higgins-testen og viser, at sammenlignelige indhold af frit vand kan opnås for de forskellige flokkulanter, dog med forskel i nødvendig koncentration af den aktive komponent. Lignende resultater

blev opnået for turbiditet af rejeckt vandet efter afvanding, som er et mål for indholdet af suspenderede stoffer. Her kunne bioflokkulanterne opnå samme resultat som den konventionelle flokkulant, omend ved højere dosering.

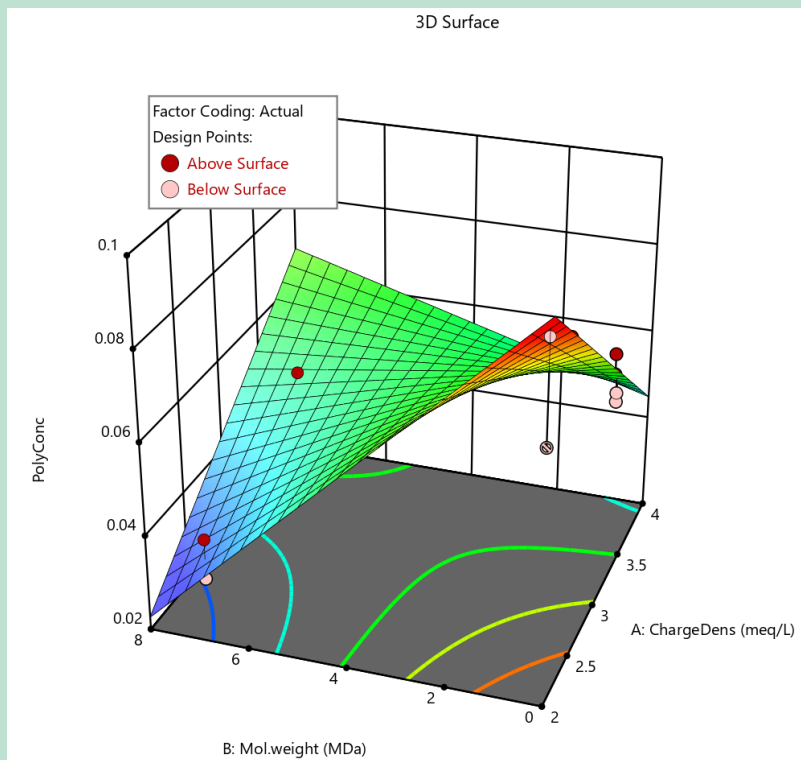


FIGUR 9. Vægtandel rejeckt vand ved forskellige doseringer efter MCT Higgins-test

5.3.2.2 Ladningstæthed og molekylvægt

Analyse af data af molekylvægt, ladning og dosering af flokkulanten for at opnå god afvanding (85 % rejeckt vandsandel) indikerer en tendens til, at god performance af flokkulanter opnås ved enten a) høj molekylvægt og lav ladningstæthed eller b) høj ladningstæthed og lav molekylvægt (se FIGUR 10).

De bedste afvandringsresultater (se TABEL 4) blev opnået for Kitosan 1, som har høj molekylvægt og høj ladningstæthed, og Kat. flokkulant 1 og >8 mio., som har middel-lav molekylvægt og de højeste ladningstætheder af alle bioflokkulanter, Stivelse og Kat. stivelse 1 havde også en høj ladningstæthed, men en lav molekylvægt, og kunne ikke afvande slammet på samme niveau som den konventionelle PAM-baserede flokkulant. Baseret på analysen vurderes det derfor, at strategien med høj molekylvægt og lav ladningstæthed vil medføre det bedste afvandringspotentiale.

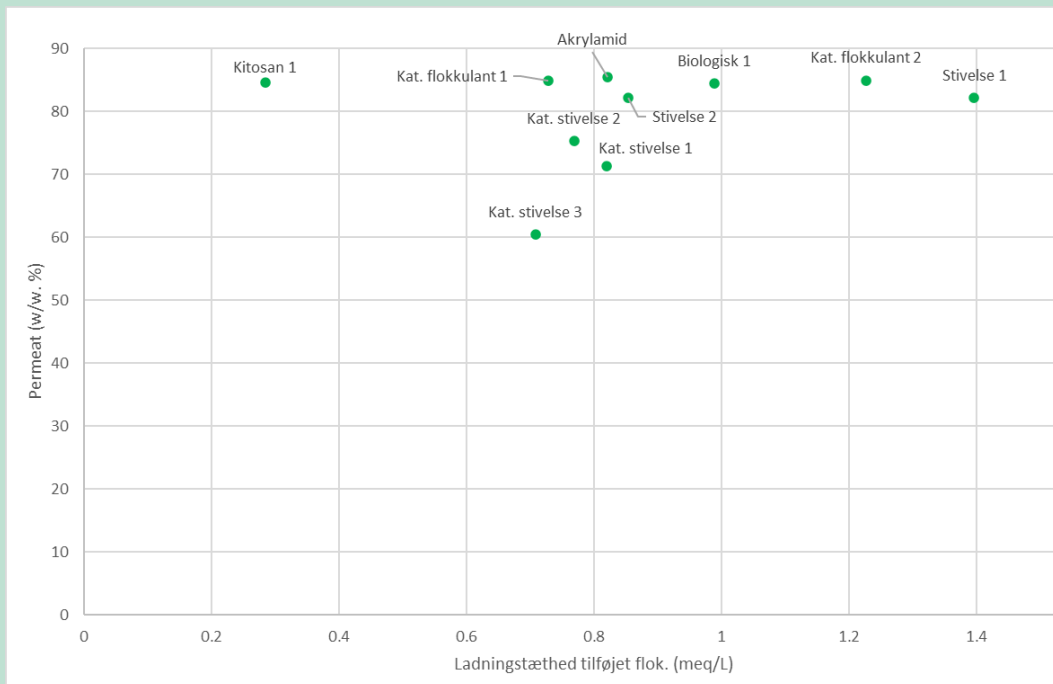


FIGUR 10. Illustration af sammenhængen mellem den nødvendige flokkulantkoncentration for at opnå optimal afvanding (min. 85 % rejektivandsandel) og målt molekylvægt og ladning af flokkulanten.

TABEL 4. Dosering af aktiv komponent for at opnå en rejektivandsandel >85 w/w % efter MCT Higgins-test (doseringen er udtrykt relativ til doseringen for Akrylamid, som bruges i dag hos DIN Forsyning), og flokkulanternes rækkefølge i forhold til molekylvægte og ladningstæthed.

Flokkulant	Dosering af aktiv komponent relativt til Akrylamid	Rækkefølge molekylvægt (1 = højest, 7= lavest)	Rækkefølge ladningstæthed (1 = højest, 6 = lavest)
Akrylamid	-	1	5
Kitosan 1	~ 1.5	2	3
Kat. flokkulant 2	~ 1.5	3	1
Kat. flokkulant 1	~ 1.5	4	2
Biologisk 1	~ 2.5	5	4
Kat. stivelse 1	>3 (kunne ikke opnå >16 % TS)	6	4
Kat. stivelse 2	~3	7	4
Stivelse 1	>3 (kunne ikke opnå >16 % TS)	-	6
Stivelse 2	~ 3	-	6

Ud fra den anvendte flokkulantdosering og flokkulanternes ladningstæthed er den tilførte ladning beregnet (se FIGUR 11). Ved flokkulantdoseringer, hvor rejektivandsandelen var >80 %, var der kun en begrænset forskel mellem, hvor meget ladning der blev bibragt af de forskellige flokkulanter (interval mellem 0,08-0,026 meq/L) (FIGUR 11).



FIGUR 11. Vægtandel af rejektvand efter MCT Higgins-test som funktion af den tilsatte ladning (meq/ L slam).

Afvandingspotentiale af rekvirerede flokkulanter i pilotskala

Som nævnt i afsnit 5.3.2 kunne de testede kommercielle bioflokkulanter afvande slammet til tilnærmelsesvis samme tørstofindhold som den PAM-baserede Akrylamid. Her viste den chitosanbaserede, Kitosan 1, og de stivelsesbaserede, Kat. flokkulant 1 og Kat. flokkulant 2, det bedste afvandingspotentiale. Relativ til den PAM-baserede flokkulant krævede disse ca. 1,5 gange højere doseringskoncentration, mens det for de resterende bioflokkulanter var >2,5 gange større (TABEL 4).

For at få et større indblik i bioflokkulanternes afvandingssevne og dosering i praksis blev der udført et forsøg med en skruepresse i pilotskala. Pilotforsøget tillod at evaluere modstand mod mekanisk stress eller flokstyrke, hvilket ikke var muligt i laboratorieskala. Samtidig muliggjorde pilotforsøget at verificere de optimale flokkulantdoseringer, der blev fundet gennem laboratorieforsøgene.

Pilotforsøget blev foretaget med de to bedste bioflokkulanter (henholdsvis Kitosan 1 og Kat. flokkulant 2) og en mindre god (dvs. Kat. stivelse 2) som vist på FIGUR 8. Den anvendte flokkulantdosering til pilotforsøget er baseret på de anvendte mængder i afsnit 5.3.2.

TABEL 5. Anvendte flokkulanter og doseringsrate i pilotforsøget.

Flokkulant	Backbone	Testet flokkulantdosering (%)	Korresponderede aktiv polymerkoncentration (%)
Kat. stivelse 2	Kationisk stivelse	0,15-0,50	0,030-0,099
Kitosan 1	Kitosan	2,20-4,60	0,022-0,046
Kat. flokkulant 2	Stivelse	0,25-0,27	0,056-0,060

Pilotafvandingsforsøgene blev gennemført ved DIN Forsyning (Vest) i perioden 19.-20. januar 2021. Til forsøgene blev anaerobt slam (fra rådnetanke) fra en recirkuleringsrørføring anvendt.

Det anaerobe slam blev afvandet med en skruepresse i pilotskala leveret af HJORTKÆR maskinfabrik a/s.

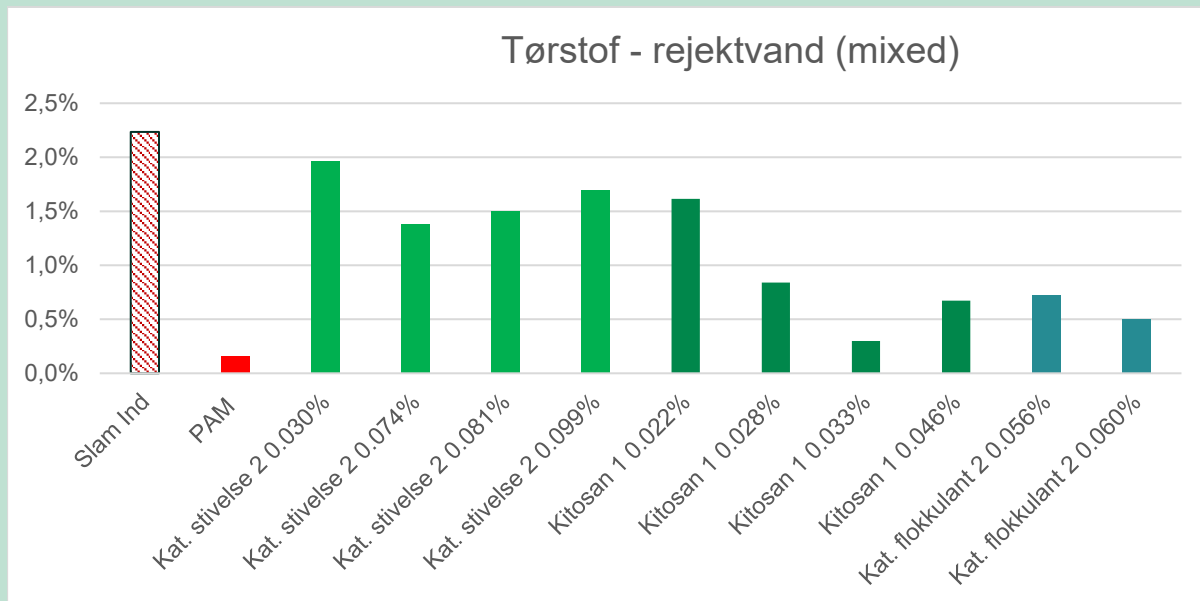
Indledningsvis blev slammet afvandet med Akrylamid, som er den flokkulant, der i dag anvendes hos DIN Forsyning (anvendes som positiv kontrol/benchmark), hvorefter forsøg med de tre bioflokkulanter blev gennemført. Ved de fire gennemførte forsøg blev afvandingsprocessen forsøgt optimeret gennem mindre justeringer af opblandingstid for slam og flokkulant inden skruepresse, omrøringshastighed af slam og flokkulant, mod- og overtryk på skruepresse samt flokkulantdosering.

Der blev løbende udtaget prøver for rejektvandet og det afvandede slam for hver af de testede flokkulanter og flokkulantdoseringer. Ved justeringer af driftsforhold og af flokkulanttype og -dosering opnås der hurtigere ligevægt i kvaliteten af rejektvandet i forhold til det afvandede slam. De mest repræsentative prøver er således rejektvandsprøverne.

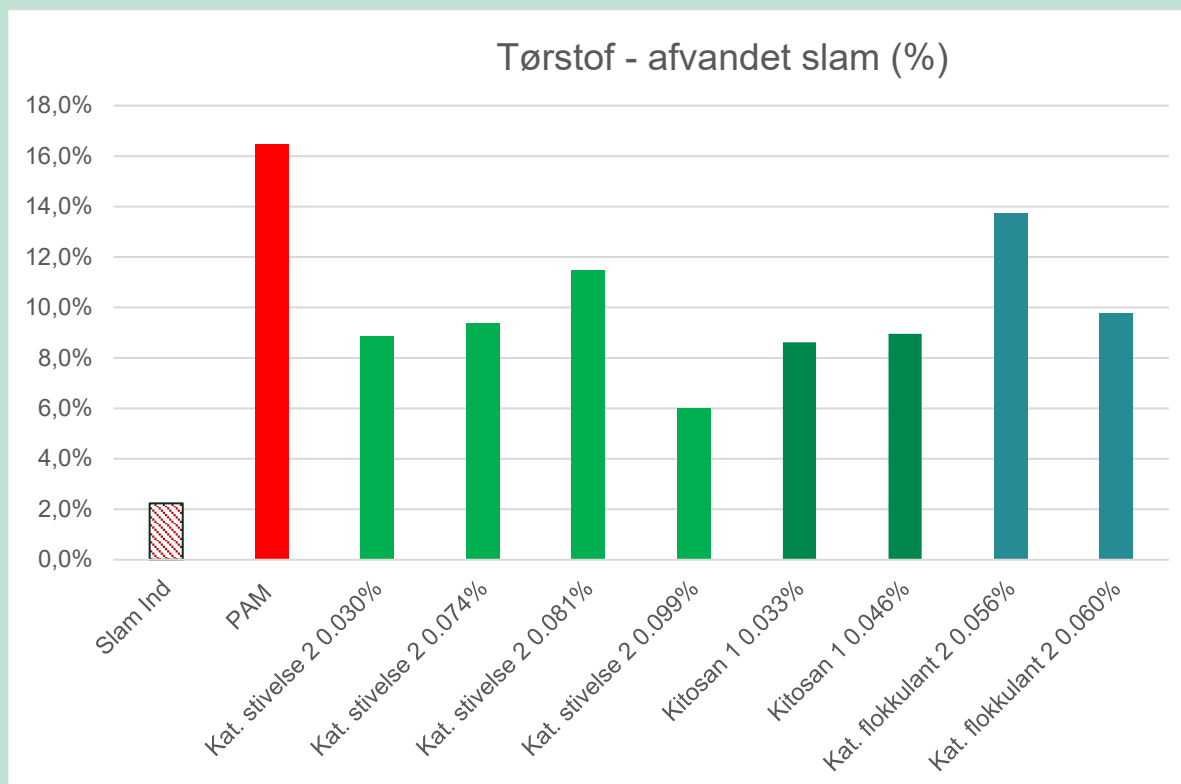
5.3.2.3 Pilotforsøg: Tørstofindhold i rejektvandet og afvandet slam

Pilotforsøget viste tydeligt, at bioflokkulanterne var i stand til at danne flokke og frit vand, men at flokstyrken var for lille til at modstå den mekaniske påvirkning i skruepressen. En høj andel af det organiske materiale blev således presset igennem skruepressen, og tørstofindholdet i rejektvandet efter behandling med en bioflokkulant var derfor højere end efter behandling med den konventionelle PAM-flokkulant (Akrylamid) (FIGUR 12). Ved tilsætning af Akrylamid faldt tørstofindholdet fra 2,23 % i det indgående slam til 0,16 % i rejektvandet efter afvanding. Ved tilsætning af en bioflokkulant lå rejektvandets tørstofindhold mellem 0,30 % og 1,96 % med de bedste resultater for Kitosan 1 og de dårligste resultater for Kat. stivelse 2.

Lignende tendenser kan observeres for afvandingsgraden (FIGUR 13). Således er tørstofindholdet højst for Akrylamid (16,5 %) efterfulgt af bioflokkulanten Kat. flokkulant 2 (13,8 %) og Kat. stivelse 2 (11,5 %).



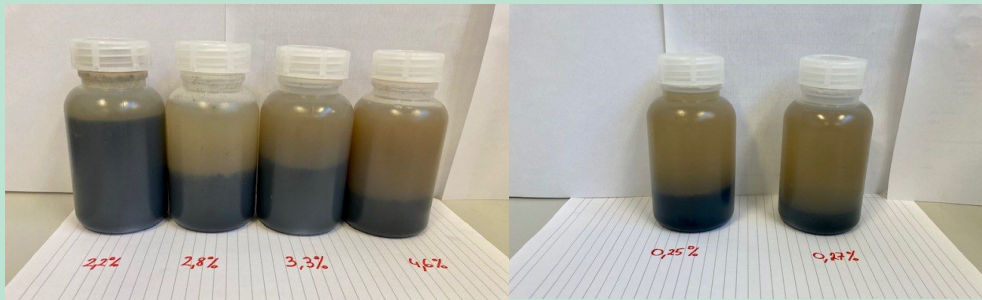
FIGUR 12. Tørstofindholdet i rejektvand efter afvanding i en skruepresse med tilsætning af enten den konventionelle flokkulant (PAM, Akrylamid) eller bioflokkulanter. Doseringen angiver koncentrationen af den aktive polymer i hver flokkulant.



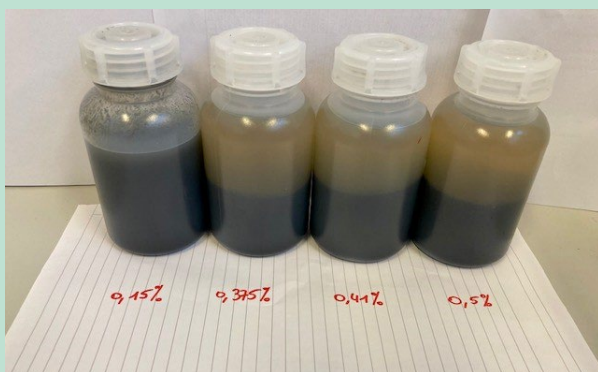
FIGUR 13. Tørstofindhold i det afvandede slam efter afvanding i en skruepresse med tilsætning af enten den konventionelle flokkulant (PAM, Akrylamid) eller bioflokkulanter. Doseringen angiver koncentrationen af den aktive polymer i hver flokkulant.

Det organiske materiale, der resterede i rejektvandet efter afvanding med en bioflokkulant, flokkulerede igen, hvorefter der hurtigt opstod en fase separation i form af et supernatantlag og en bundfase (se FIGUR 14 og FIGUR 15). Tørstofindholdet i supernatantlaget for alle bioflokkulanterne var på ca. samme niveau som rejektvandet fra afvandingsforsøget med den konventionelle PAM-flokkulant (FIGUR 16).

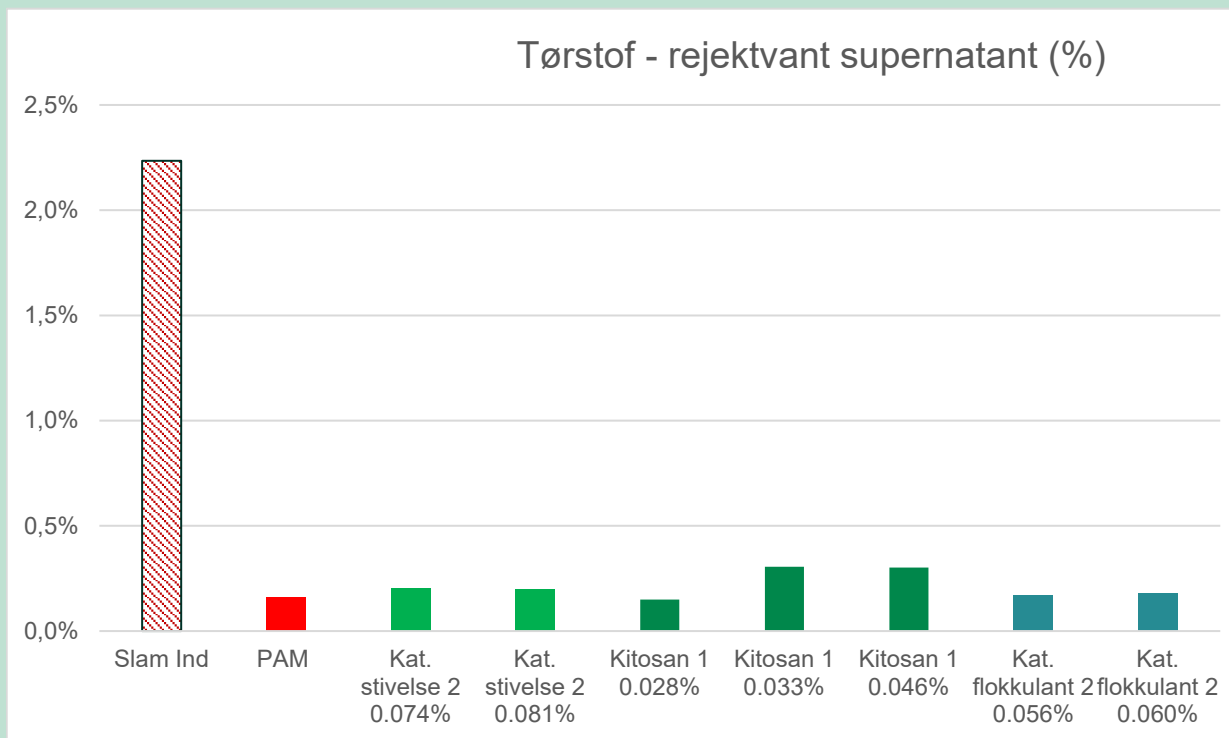
Laboratorietestene (MCT Higgins-testen, centrifugetest) viste, at de anvendte bioflokkulanter kunne opnå en rejektvandskvalitet, som var på niveau med de PAM-baserede flokkulanter. Resultaterne viser derfor, at MCT Higgins-testen i dens nuværende udformning tillader, at svage flokke tilbageholdes i det afvandede slam, hvorfor afvandingspotentialet overvurderes. Derimod er der meget god overensstemmelse mellem den optimale dosis af flokkulanterne identificeret ved MCT Higgins-testen og den dosis af flokkulant, som resulterer i det bedste resultat på pilotskruepressen.



FIGUR 14. Faseseparering i rejektvand efter slambehandling med Kitosan 1 i en flokkulantkoncentration på 2,2 %, 2,8 %, 3,3 % og 4,6 % (venstre billede) og med Kat. flokkulant 2 i en koncentration på 0,25 % og 0,27 % (højre billede).



FIGUR 15. Faseseparering i rejektvand efter slambehandling med Kat. stivelse 2 i en flokkulantkoncentration på 0,15 %, 0,375 %, 0,41 % og 0,5 %.



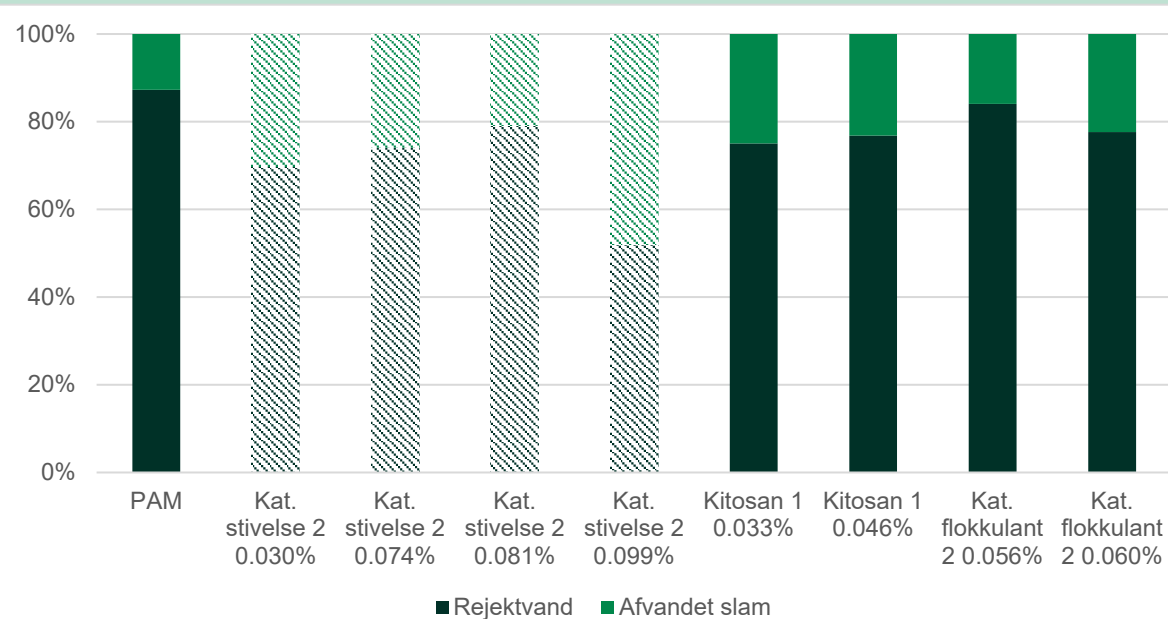
FIGUR 16. Tørstofindholdet i supernatantlaget af rejevtvandet efter afvanding i en skruepresse med tilsætning enten af den konventionelle flokkulant (PAM, Akrylamid) eller bioflokkulanter. Doseringen angiver koncentrationen af den aktive polymer i hver flokkulant.

5.3.2.4 Pilotforsøg: Fraktion af rejevtvand og afvandet slam

Baseret på tørstofindholdet i rejevtvandet og det afvandede slam blev der opstillet en volumen- og massebalance. Resultaterne er dog forbundet med nogen usikkerhed, da der ikke var opnået ligevægt for alle doseringsniveauer ved prøvetagning af hhv. rejevtvand og afvandet slam. Dette gør sig især gældende for tilsætning af Kat. stivelse 2.

Volumenmæssigt udgjorde det afvandede slam 12 % af det indgående volumen ved tilsætning af den konventionelle PAM-flokkulant. Tilsvarende lå volumenprocentdelen af det afvandede slam mellem 16 % (Kat. flokkulant 2) og 48 % (Kat. stivelse 2) for bioflokkulanterne (FIGUR 17).

Ved afvanding med den konventionelle flokkulant returneres 6 % af tørstoffet i det indgående slam tilbage til renseanlægget med rejevtvandet. For Kitosan 1 og Kat. flokkulant 2 er denne mængde øget til hhv. 10 % og 15 % af det indgående tørstof.



FIGUR 17. Beregnet volumenandel af afvandet slam og rejevtvand baseret på tørstofindholdene målt i pilotforsøget for hver flokkulant og dosering. Volumenandelen for Kat. stivelse 2 doseringerne er estimeret grundet manglede ligevægt ved prøvetagning. PAM = polyakrylamid.

5.3.2.5 Pilotforsøg: Flokkulantdosering

Den bioflokkulantdosering, der gav den bedste afvanding i pilotforsøget, var lidt lavere end den optimale dosering identificeret ved laboratorieforsøgene nævnt i afsnit 5.3.2 (se TABEL 6). Forskellen var meget begrænset for Kat. stivelse 2 og Kat. flokkulant 2, men lidt højere for Kitosan 1. Det bedre resultat ved en lavere dosering for Kitosan 1 kan skyldes, at Kitosan 1 blev fortyndet før anvendelse i pilotforsøget, men ikke i laboratorieforsøgene. Kitosan 1 er en kitosanbaseret flokkulant, hvor de positivt ladede, funktionelle grupper er tæt pakket. Fortynding af Kitosan 1 tillader en bedre udfoldning og dermed flokkulering med det organiske materiale i slam.

Den gode overensstemmelse mellem flokkulantdosering i laboratorie- og pilotforsøgene viser med tydelighed, at MCT Higgins-testen (centrifugetesten) kan anvendes til identifikation af optimal flokkulantdosering. Dog skal testen suppleres med en test, som tillader at evaluere flokstyrken.

TABEL 6. Flokkulantdosering og den tilsvarende aktive polymer-koncentration, der gav den bedste afvanding i pilotforsøget og laboratorieforsøgene.

Flokkulant	Flokkulantdosering (%)		Koncentration af aktiv polymer (%)	
	Pilot-forsøget	Laborieforsøgene	Pilot-forsøget	Laborieforsøgene
Kat. stivelse 2	0,38	0,44	0,07	0,09
Kitosan 1	3,30	5,70	0,03	0,06
Kat. flokkulant 2	0,27	0,30	0,06	0,07

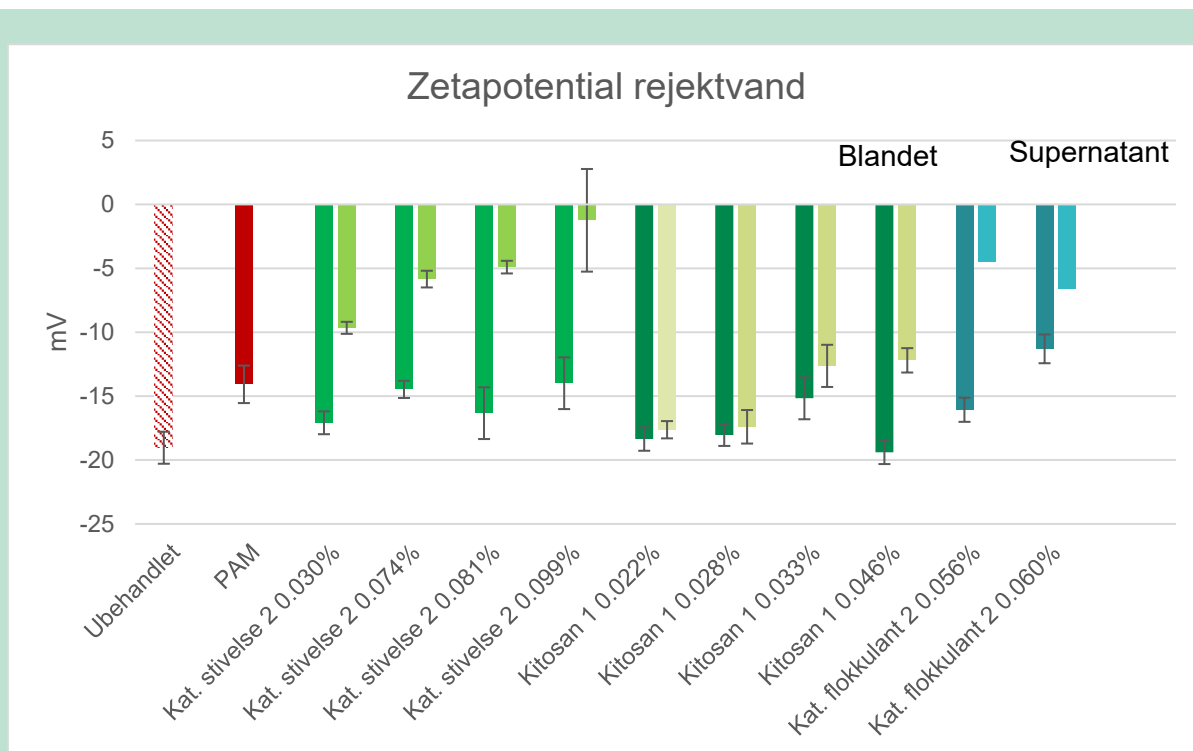
Alle bioflokkulanterne viste sig at være følsomme overfor små ændringer i aktiv polymer-koncentrationen. Især for Kitosan 1 resulterede begrænsede ændringer i aktiv polymer-koncentrationen (< 0,01 %) i en væsentlig ændring i rejevtvandets tørstofindhold (fra 1,6 % til 0,3 %).

5.3.2.6 Zetapotentiale

Slammet, der blev anvendt til pilotforsøget, har et zetapotential af det ubehandlede slam på -19 ± 1 mV, hvilket var mere negativt end slammet anvendt til laboratorieforsøgene (-14 ± 3 mV). Rejktvandet blev ikke mere neutraliseret end til -11 ± 1 mV ved den højeste dosering af Kat. flokkulant 2 (FIGUR 18). En lignende neutralisering blev opnået i laboratorieforsøgene. Generelt set var der dog en begrænset neutralisering af zetapotentialet.

Som beskrevet tidligere, opstod der fase-separering i de opsamlede rejktvandsprøver resulterende i et væsentligt mere neutralt zetapotential i rejktvandets supernatantlag.

Baseret på FIGUR 10 forventes afvandingspotentialet ikke alene at afhænge af flokkulanternes evne til at ladningsneutralisere. Det afspejles også i dette pilotforsøg, når Akrylamid og Kat. flokkulant 2 sammenlignes. Som vist i TABEL 3 har det ubehandlede slam ca. 2,5 % TS og et zetapotential mellem -16 mV til -20 mV. FIGUR 189 viser, at der efter behandling med Kat. flokkulant 2 var et zetapotential på -4 mV, og sammenholdes dette med Akrylamid, der mest effektivt sænker zetapotentialet til -8 mV, så har Kat. flokkulant 2 en bedre evne til at ladningsneutralisere (formodes at være korreleret med en lavere ladningstæt. Til trods for dette, bevirker Akrylamid en højere afvandingsgrad ved lavere dosering. Samtidig kræver de kommercielle bioflokkulanter en betydeligt højere doseringsmængde (se 5.3.2.1).



FIGUR 18. Zetapotential af det ubehandlede slam og rejktvandet efter afvanding med skruepresse og hhv. en konventionel flokkulant (PAM) eller en bioflokkulant. Søjlen til højre angiver zetapotentiale i det blandede rejktvand; søjlen til venstre er zetapotential i supernatantlaget af rejktvandet efter fase-separering. Hvis der kun er én søjle, markerer det ingen fase-separering i rejktvandsprøven.

6. Optimering af bioflokkulanter

6.1 Læringer fra laboratorie- og pilotforsøg

Karakteriseringen af flokkulanterne (afsnit 5) på markedet viser en sammenhæng mellem bioflokkulanternes afvandingsgrad og molekylvægt, og i mindre grad ladningstæthed (se forudgående afsnit). Da molekylvægt viser sig at være en afgørende faktor i forhold til bioflokkulanternes afvandingspotentiale, er der undersøgt muligheder til først og fremmest at fremstille bioflokkulanter med høj molekylvægt.

Ydermere viste pilotforsøget (forudgående afsnit, 5.3.3), at den bedste afvanding blev opnået med Kat. flokkulant 2, som er en stivelsesbaseret bioflokkulant substitueret med poly(2-methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid), og Kitosan 1, som er en kitosanbaseret flokkulant. Kitosan 1 viste sig at være meget følsom overfor over- eller underdosering med et snævert optimalt doseringsvindue, hvor ændringer på <0,01 % aktiv polymer resulterede i dårligere afvanding. Bioflokkulanterne var i stand til at danne flokke, men med en svag flokstyrke, hvilket resulterede i ødelagte flokke under mekanisk påvirkning. Det tyder på, at bioflokkulanterne agerer via især patchflokkulation, og at der er brug for længere funktionelle grupper, som kan kæde flokkene sammen til større og stærkere flokke.

Syntese af en ny bioflokkulant tager derfor udgangspunkt i Kat. flokkulant 2, som har en høj molekylvægt, hvorfor der vil blive lagt fokus på at inducere højere flokstyrke og ladningstæthed. Endvidere evalueres der på muligheden for at substituere funktionelle grupper, der kan fremme brodannelse mellem flokkene.

6.2 Bæredygtighed i syntese strategi

I en stor del af de kommercielt tilgængelige bioflokkulanter er den kemiske sammensætning på forgreningerne på stivelsesbackbonen baseret på akrylamid. Akrylamid indeholder en karbonylgruppe (C=O), der forventes at bidrage til flokstyrken af bioflokkulanter ved at muliggøre hydrogenbindinger. Ligeledes er akrylamid optimal til polymeriseringer og kan derfor danne lange kæder, der ligeledes forventes at øge flokstyrken (se afsnit 5.3). Bionedbrydeligheden af akrylamid er dårlig, og stoffet er ydermere et CMR-stof (dvs. at det har carcinogene, mutagene og/eller reproduktionstoksiske effekter), hvorfor stoffet ønskes udeladt i bioflokkulanter.

For at undgå, at de stoffer, der kombineres med stivelse i de fremstillede bioflokkulanter, har mærkninger lignende akrylamid, foretages der løbende en vurdering af de anvendte kemikalier i forhold til:

- Faresætninger
- Forventet bionedbrydelighed
- Analyse af biprodukter fra reaktionerne.

Ligeledes vurderes bionedbrydeligheden af den færdige bioflokkulant fremstillet af Teknologisk Institut (se afsnit 7).

6.3 Udvikling af syntese strategier

Den kemiske karakterisering (se 5.2.2) indikerer, at karbonylgrupper medvirker til at øge flokstyrken, mens positivt ladede aminer er essentielle for ladningsneutralisering. Derfor blev det indledningsvist vurderet, hvilke kemikalier og reaktioner der kunne anvendes til påsætning af disse på stivelsesbackbonen.

Det blev vurderet, at dannelse af en carbamat, hvor der introduceres carbonyler, ville være med til at øge flokstyrken af bioflokulanter, forventeligt grundet et øget antal hydrogenbindingsacceptorer og -donorer. Det ville samtidig bidrage til at øge vandopløseligheden af stivelsen ved introduktion af carbamater. Dannelse af en carbamat, frem for en ester, som ofte anvendes i traditionelle flokkulanter, ville ligeledes øge stabiliteten af bindingen.

For at give bioflokulanten en ladningsneutraliserende effekt blev det vurderet, at påsætning af molekyler med en kvarternær ammoniumkation og med mulighed for polymerisering ville være ideel. En polymerisering af stoffet, ville øge antallet af kvarternære ammoniumkationer og derved give en bedre ladningsneutraliserende effekt. Dette ses også i de kommercielt tilgængelige bioflokulanter (se afsnit 5.2.2), hvor forskellige stoffer med kvarternære ammoniumkationer anvendes.

6.4 Syntesestrategi 1

I den første syntesestrategi blev en carbamat påsat en stivelsesbackbone. Efterfølgende blev en kvaternær ammoniumkation påsat, ved en polymerisering af frie radikaler. Det forventedes, at dette ville give bioflokulanten en ideel både 'bridging'- og ladningsneutraliserende effekt. Til at fremstille synteseprodukter blev der anvendt dynamisk forsøgsdesign, hvor de forskellige synteseparametre varieres i de forskellige synteser og vurderes internt for hurtigt og effektivt at finde den mest optimale syntesevej og derved den bedste bioflokulant. Til vurdering af synteseprodukternes effekt blev deres afvandingspotentiale og ladningsneutraliserende effekt anvendt (se afsnit 6.4.1-6.4.3). Der blev fremstillet 16 bioflokulanter ved brug af forskellige synteseparametre.

6.4.1 Afvandingspotentiale af modificerede bioflokulanter med syntesestrategi 1

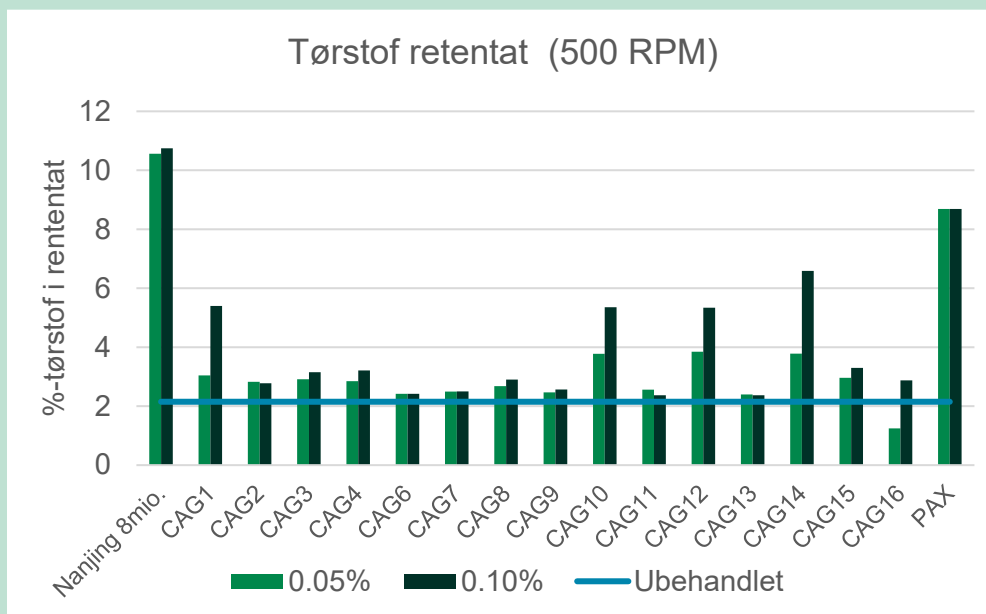
De 16 synteseprodukter fra 1. syntesestrategi blev evalueret på basis af deres afvandingssevne jævnført metoden beskrevet i afsnit 5.3.1. Synteseprodukter blev testet ved en 0,05 % og 0,10 % dosering, som var den mest optimale dosering for hhv. den konventionelle PAM-flokulant og den mest effektive rekvirerede bioflokulant. Afvandingspotentialet af synteseprodukterne blev sammenlignet med:

1. Den mest effektive, kommercielt tilgængelige bioflokulant, som ligeledes dannede udgangspunktet for syntesestrategien (Kat. flokkulant 2)
2. Polyaluminiumchlorid (PAX), som er en konventionel koagulant, og som kun bevirker ladningsneutralisering, men ingen brodannelse mellem flokkulanter.

Som set på FIGUR 19 viste alle flokkulanter en bedre afvanding ved 0,10 % dosering i forhold til 0,05 %.

Syntesestrategi 1 blev optimeret i en iterativ proces styret af dynamisk DoE, hvor der blev kørt i alt 16 iterationer. De syntetiserede bioflokulanter viste en gradvis bedre slamafvanding proportionelt med antallet af synteseiterationer (FIGUR 19), som angiver, at dynamisk DoE formåede at finde bedre synteseforhold for hver iteration. Dog afvandede ingen af de 16 synteseprodukter nær så godt som Kat. flokkulant 2, den kommercielt tilgængelige bioflokulant, der blev anvendt som positiv kontrol i disse forsøg (FIGUR 19).

Ligeledes viser koagulant PAX markant bedre afvanding af slammet sammenlignet med de syntetiserede bioflokulanter (FIGUR 19). Dog bør det igen understreges, at PAX alene medfører en ladningsneutralisering af det partikulært organiske materiale, og at de resulterende flokke er små med kun meget begrænset flokstyrke.



FIGUR 19. Tørstofprocenten i det afvandede slam efter flokkulering med syntese produkter (CAG1-16) fra 1. syntese strategi. Hvert syntese produkt blev undersøgt ved to dosering på henholdsvis 0,05 % og 0,10 %.

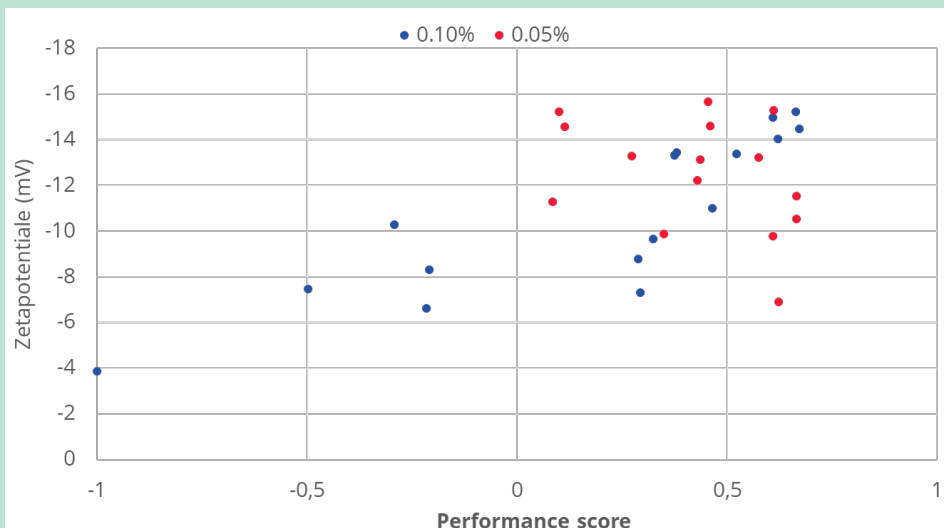
6.4.2 Ladningsneutralisering og afvandingsgrad

Afvandingsgraden af de syntetiserede bioflokkulanter kan udtrykkes i form af en score (lign. 1), som tillader at vægte bioflokkulanterne imod en udvalgt kontrol eller reference, som i dette tilfælde er den kommercielle bioflokkulant Kat. flokkulant 2:

$$Score = \frac{DM_{R,ref} - DM_{R,sample}}{DM_{R,ref}} + \frac{W\%_{P,ref} - W\%_{P,sample}}{W\%_{P,ref}} - 1$$

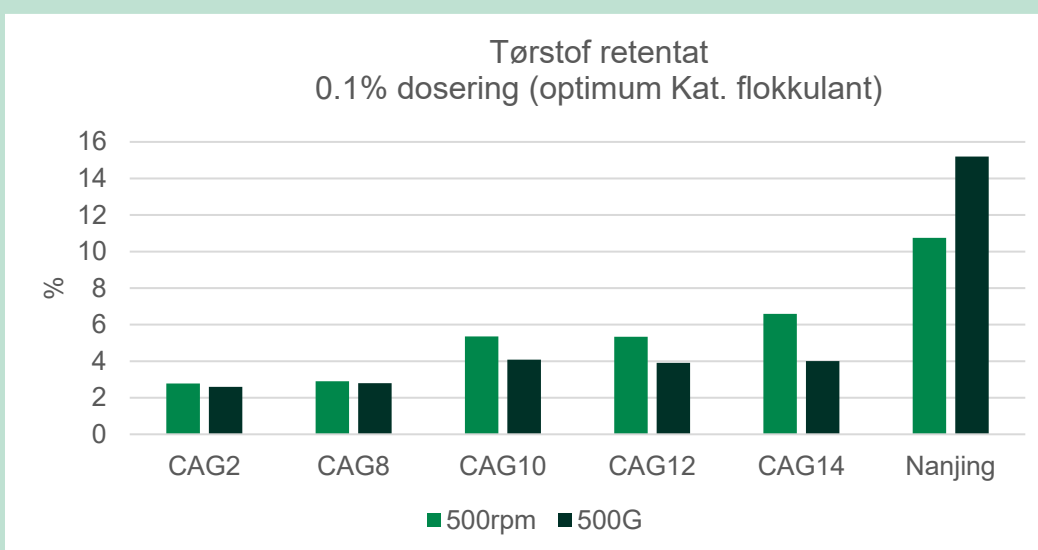
hvor $DM_{R,sample}$ og $DM_{R,ref}$ er tørstofindholdet af det afvandede slam af hhv. syntese produktet og den kommercielle bioflokkulant, Kat. flokkulant 2, $W\%_{P,sample}$ og $W\%_{P,ref}$ er vægtandelen af rejeckt vandet af hhv. syntese produktet og den kommercielle bioflokkulant, Kat. flokkulant 2. Scoren kan kun ligge mellem -1 og +1. En dårlig afvanding giver en score tæt på +1, mens en god afvanding giver en score tæt på -1.

Der kunne ses en tendens til bedre afvanding (lav score) ved lavere zetapotentialer (FIGUR 20). Syntese produkterne med den bedste afvandingsevne består her af CAG10, CAG12 og CAG14, der bevirker et zetapotentialer mellem -8 og -10 mV, hvilket er sammenligneligt med tilsvarende værdier for Akrylamid. På trods af dette er afvandingsgraderne lavere for syntese produkter, hvilket formodes at kunne forklares med deres mangel på flokstyrke. Dette afspejles af observationerne fra pilotforsøget (se afsnit 5.3.3), hvor Kat. flokkulant 2 til trods for at bidrage med en større ladningsneutralisering afvander slammet i betydelig mindre grad end Akrylamid med lavere ladningsneutralisering. Den større afvandingsgrad for den PAM-baserede flokkulant formodes at kunne tilskrives dens lange kæder, der er i stand til at danne flere og stærkere bindinger til partiklerne i opløsningen.



FIGUR 20. Zetapotentialet som funktion af udregnet afvandingscore.

6.4.3 Validering af svag flokstyrke for syntese produkterne



FIGUR 21. Afvandingsgraden for de syntetiserede flokke ved forskellige centrifugekraft.

Som observeret i pilotforsøget (afsnit 5.3.3) giver laboratorietestene (MCT Higgins-testene) en indikation af afvandingsgraden i relation til doseringsmængden, hvorimod flokstyrken skal testes yderligere.

For at undersøge flokstyrken af de syntetiserede produkter blev der udført MCT Higgins-test ved forskellige grader af centrifugekraft med henblik på at udsætte flokkene for forskellige niveauer af mekanisk stress. Forsøget blev udført på udvalgte syntese produkter (CAG2, 8, 10, 12 og 14), og resultaterne for forsøget vist på FIGUR 21. Kat. flokkulant 2 blev brugt som reference og viser tydeligt en overordnet bedre afvandingssevne end de syntetiserede produkter. Dette er sandsynligvis forårsaget af Kat flokkulant 2's evne til at ladningsneutralisere, der bevirker en overordnet bedre afvanding.

De syntetiserede produkter viste alle en reduktion i afvandingssevne, da centrifugekraften blev øget til 500 G. Blandt disse blev den mest markante forringelse observeret for CAG10, CAG12 og CAG14. Da de målte synteseprodukter havde et zetapotential sammenligneligt med den PAM-baserede (se afsnit 5.3), bekræfter dette således hypotesen om manglen på flokstyrke for synteseprodukterne, og at ladningsneutralisering alene ikke bidrager til en effektiv afvanding af slammet.

Dette tilskriver, at syntesestrategi 1 ikke har bevirket en tilstrækkelig påsætning af karbonylgrupper, hvorfor fokus rettes mod dette i syntesestrategi 2.

Andre faktorer, som fx flokstørrelsen, formen og konstituenten af flokken, spiller også en afgørende rolle for flokstyrken. Denne kompleksitet af indvirkende faktorer og store variationer mellem flokke har vanskeliggjort udviklingen af en standardiseret metode til at måle flokstyrken. Udfaldet af MCT-testen ved 500 RPM og 500 G bør således betragtes som en grov estimering af flokstyrken og er ikke nødvendigvis repræsentativ for andre forhold. Indflydelsen fra andre faktorer end antallet og styrken af bindingerne kan forklare, hvorfor der observeres bedre afvanding for Kat. flokkulant 2 ved højere centrifugekraft, i kontrast til hvad der blev observeret for synteseprodukterne (FIGUR 21).

6.5 Syntesestrategi 2

Fra syntesestrategi 1 ses det, at den nødvendige ladningsneutraliserende effekt blev påsat stivelsesbackbonen. Det ses dog ligeledes, at flokstyrken af bioflokkulanterne ikke var tilstrækkelig (se afsnit 6.4), hvorfor en alternativ syntesestrategi blev identificeret.

I syntesestrategi 2 blev der hovedsageligt fokuseret på at påsætte stoffer med karbonyler, der ligeledes var i stand til at polymerisere, for at øge flokstyrken. Samtidig blev bionedbrydeligheden af de anvendte stoffer indledningsvist vurderet for at sikre, at den færdige bioflokkulant var fuldt bionedbrydelig. Da fokus i syntesestrategi 2 var rettet mod at fremme flokstyrken, blev det valgt ikke at inkludere et syntesetrin, der kunne påvirke en positiv ladning på det endelige synteseprodukt. For at opnå ladningsneutralisering under flokkulering ved evaluering af afvandingsperformance blev der anvendt en konventionel koagulant.

På trods af forskellige synteseiterationer var det ikke muligt at fremstille en polymer med tilstrækkelig høj vandopløselighed. Synteseprodukterne måtte opløses i saltsyre til gennemførelse af evalueringen af afvandingsperformance i laboratorieskala ved MCT Higgins-test. På trods af tilfredsstillende afvandingsgrader viste synteseprodukterne sig at danne små, mindre flokke, hvilket angiver, at patchflokkulering var den primære flokkuleringsmekanisme. Som beskrevet i afsnit 5.3.2, 5.3.3 og 6.4 giver dette anledning til svag flokstyrke. Dette taget i betragtning tillige med den manglede vandopløselighed blev synteseprodukterne af syntesestrategi 2 ikke testet i pilotskala.

7. Bionedbrydelighed

7.1 Anaerob bionedbrydelighed

Med undtagelse af Kitosan 1 består alle bioflokulanterne af stivelsebaseret materiale jf. sikkerhedsdatablade. Stivelse er under normale omstændigheder nemt omsætteligt under anaerobe forhold og har et teoretisk metanpotentiale på 375 Nml CH₄/g ved fuldstændig omsætning. Akrylamid indeholder udover det aktive stof (PAM) også 43 % fedtalkoholpolyglycolether, som forventes at være omsætteligt under anaerobe forhold.

Af denne grund er det beregnede metanpotentiale ca. 341 Nml CH₄/g (43 % x 793 Nml CH₄/g) for Akrylamid, hvis alene fedtalkoholpolyglycolether omsættes. For Akrylamid er det derfor vanskeligt at måle på omsætningen af det aktive stof (PAM) alene, idet K133L har et højt indhold af andre forbindelser, som forventes at være omsættelige. Forsøgene er gennemført ved meget lave koncentrationer, for dermed at minimere flokkuleringseffekten ved dosering af flokkulanten, da flokkulering kan påvirke målingerne. Dette bevirker, at spredningerne på forsøgene er større end set tidligere.

I den TABEL 7 er metanpotentialet af de enkelte flokkulanter angivet, og omsætteligheden i forhold til det forventede udbytte er beregnet.

TABEL 7. Teoretisk og målt udbytte af flokkulant samt beregnet omsætning.

	Teoretisk udbytte (Nml CH₄/g VS)	Målt udbytte (Nml CH₄/g VS)	% omsætning af aktivstof
Stivelse 3	375	150	40
Kitosan 1	Ukendt	175	Ukendt
Akrylamid	341	350	0
Stivelse 1	375	130	35
Stivelse 2	375	90	24
Kat. flokkulant 1	375	70	19
Kat. flokkulant 2	375	70	19
Biologisk 1	375	70	19

Der observeres generelt et lavt udbytte i forhold til det forventede, hvorfor den beregnede omsætning i alle tilfælde er meget lav. For flokkulanterne Stivelse 3, Stivelse 1 og Stivelse 2 observeres der generelt faldende omsættelighed som funktion af den stigende molekylvægt, hvilket kunne indikere, at forøgelsen af molekylvægten reducerer omsætteligheden. Der observeres som forventeligt et højt udbytte af udrådningen af Akrylamid, omend omsætteligheden af PAM er meget lav, når udbyttet fra fedtalkoholpolyglycolether tages i betragtning. Endelig observeres der et relativt højt udbytte af Kitosan 1, en kitosanbaseret flokkulant. Tidligere studier har vist, at kitosan har både en positiv og en negativ påvirkning på den anaerobe nedbrydningsproces³. Kitosan har en negativ påvirkning på de første faser i nedbrydningsprocessen (hydrolyse, acidogensis, acetogensis), men blev derimod observeret at fremme den sidste fase, selve metanproduktionen. Kitosan kan fremme metanproduktionen i en rådnetank ved at flokkulere hummusstoffer og dermed elektrontransfer i den metanproducerende proces, lige-

³ Yin and Chen (2022). Unveiling the dual faces of chitosan in anaerobic digestion of waste activated sludge, *Bioresource Technology* 344(A):126182.

som der blev observeret en stigning i de metanproducerende mikroorganismer. Ved lave kitosankoncentrationer, som testet i dette forsøg, kan den positive effekt kompensere for dens negative effekter.

7.2 Aerob bionedbrydelighed

Som ved evalueringen af anaerob bionedbrydelighed blev forsøgene med aerob bionedbrydelighed gennemført med lave flokkulantkoncentrationer for dermed at minimere flokkuleringseffekten af det aktive slam. Det var nødvendigt at tilsætte et buffermedie til det aktive slam for således at undgå pH-reduktion pga. CO₂-produktion som følge af nedbrydningsprocessen. Det førte til en yderligere fortynding af flokkulantkoncentrationerne og bidrog til større spredning på resultaterne. Ren cellulose blev inkluderet i forsøget som positiv kontrol.

Der kunne i overensstemmelse med det anaerobe forsøg ikke observeres aerob nedbrydning af den PAM-baserede flokkulant (TABEL 8).

Alle kommercielle bioflokkulanter viste bionedbrydelighed, med undtagelse af Kat. flokkulant 2. Denne flokkulant har en stivelsesbaseret backbone, substitueret med en syntetisk polymer med en kvarternær amingruppe til at bibringe en positiv ladning af flokkulanten. Kat. flokkulant 2 viste også lav nedbrydelighed i det anaerob forsøg.

Den kitosanbaserede flokkulant (Kitosan 1) viste begrænset bionedbrydelighed (TABEL 8), i modsætning til et relativt højt metanudbytte i det anaerobe forsøg. Tidligere litteraturstudier angiver en langsom nedbrydelighed af kitosan over flere måneder, hvilket kan forklare den begrænsede nedbrydning i projektforsøget, som blev kørt over 2 uger. Som beskrevet ovenfor (afsnit 7.1), er den positive effekt af kitosan på metanproduktion (anaerob nedbrydelighed) især drevet af en stimulering af de metanproducerede mikroorganismer, som ikke findes under aerobe forhold.

Af de syntetiserede bioflokkulanter fremstillet i BioFlok-projektet blev CAG12 udvalgt, da dette synteseprodukt viste det største afvandingspotentiale. Der blev ikke testet nogen flokkulanter af syntese-strategi 2 grundet manglende opløselighed. CAG12 viste en relativt høj bionedbrydelighed på 40 % efter 2 uger. Nedbrydningsresultatet for synteseprodukt CAG12 er i modsætning til den manglede nedbrydelighed af Kat. flokkulant 2. Begge flokkulanter kendetegnes ved tilstedeværelsen af carbonylgrupper på en stivelsesbackbone med en ammoniumkation til positiv ladning. De to flokkulanter forskellige bionedbrydelighed kan skyldes forskellen i koncentrationen af ammonium- eller carbonylgrupper.

TABEL 8. Aerob og anaerob nedbrydning af udvalgte kommercielt tilgængelige bioflokkulanter og synteseprodukter.

	Aerob nedbrydning	Anaerob nedbrydning
Flokkulant	Omsætning efter 14 dage (%)	Omsætning efter 28 dage (%)
Kitosan 1	≈ 20	Ukendt
Akrylamid (PAM-baseret flokkulant)	0	0
Stivelse 1	≈ 50	35
Stivelse 2	*Prøve tabt	24
Kat. flokkulant 2	0	19
Biologisk 1	≈ 20	19
Synteseprodukt CAG12	≈ 40	-

Konklusion og perspektivering

BioFlok-projektet bidrog til etablering og optimering af en kvantitativ laboratorietest for flokkulering, den såkaldte MCT Higgins-test. Testen gør det muligt pålideligt at bestemme den optimale dosering af en flokkulant og at sammenligne afvandingsgraden af forskellige flokkulanter udsat for det samme niveau af mekanisk belastning. Sidstnævnte er et opmærksomhedspunkt ved fortolkning af resultater fra MCT Higgins-testen. Testen udsætter de dannede flokke for en lavere mekanisk belastning end konventionelle afvandingsteknologier såsom en skruepresse. Yderligere tests, der kan udsætte flokkuleringsmidlerne for den forventede mekaniske belastning, anbefales stærkt for at sikre korrekt fortolkning og sammenligning af forskellige flokkulanter.

I projektet er der gennemført pilotskalaforsøg med de mest lovende kommercielt tilgængelige bioflokkulanter. Forsøgene fremhævede manglen på et alternativ (med høj flokstyrke) til de konventionelle PAM-baserede flokkuleringsmidler. I BioFlok-projektet, er der således udviklet syntese-strategier som har til formål at øge flokstyrken uden at kompromittere det biologiske nedbrydelighed. Det er i projektet vist, at det er muligt ved syntese at fremstille brugbare biobaserede flokkulanter. De fremstillede flokkulanter (CAGX-CAGY) har dog på dette indledende stadie ikke opnået tilstrækkelige afvandings egenskaber m.m. til at være kommercielt interessante.

Bioflokkulanter kan dog være værdifulde, når mere skånsomme afvandings- eller separations-teknologier kan anvendes, herunder en kammerfilterpresse, en lamelseparator eller flotation med opløst luft. Sådanne teknologier anvendes oftere, når produkter af højere værdi kan genvindes, fx i fødevarerindustrien. Flere af de kommercielt tilgængeligt bioflokkulanter er således blevet testet på et pilotskala-flotationsanlæg med vand fra fødevarer- og foderproducerende virksomheder, hvor flokstyrken har været tilstrækkelig ift. at kunne frasepareres effektivt. Yderligere åbner genvinding af højværdikomponenter også flere muligheder, i forhold til hvad kan der accepteres som synteseomkostning og dermed flokkulantpris.

De aerobe og anaerobe bionedbrydelighedstests indikerede en begrænset eller moderat bionedbrydning af de kommercielt tilgængelige biobaserede flokkulanter. Derimod blev der opnået en moderat aerob bionedbrydelighed for en af de syntetiserede flokkulanter. Forsøgene blev dog kørt i en begrænset periode på 2-4 uger, og øgede nedbrydningshastigheder eller procenter kunne opnås over længere tid, som det også ses i litteraturen. Ikke desto mindre fremhæver resultaterne af projektet relevansen af yderligere at udforske alternative polymerer med høj bionedbrydningshastighed. Udfordringen her vil være at kombinere tilstrækkelig lang holdbarhed af produktet med tilfredsstillende nedbrydningshastigheder, når flokkulanter først er brugt og bortskaffet.

Mens store kommunale spildevandsrensningsanlæg i stigende grad undersøger muligheden for termisk destruktion af kommunalt slam - og dermed eliminerer problemet med ikke-biologisk nedbrydelige flokkuleringsmidler - er denne strategi ofte ikke økonomisk gennemførlig for mindre spildevandsrensningsanlæg, hverken kommunale eller industrielle anlæg. BioFlok-projektet viser med tydelighed, at de nuværende kommercielt tilgængeligt bio-flokkulanter ikke har de nødvendige afvandingssegenskaber ift. at opnå en høj afvandingsgrad og en god rejktvandskvalitet. Den gennemførte sensitivitetanalyse, viser med tydelighed, at anvendelse af bio-flokkulanter, vil forøge omkostningerne betragteligt af afvandingprocessen (øget omkostninger på indkøb af flokkulant, transport af afvandet slam, behandling af rejktvand). Endvidere findes der andre applikationer af bio-flokkulanter, hvor flokkulering bruges til at separere og genvinde højværdikomponenter. Her vil (rester af) flokkulanten komme i kontakt og blive tilbageholdt i det separerede materiale, og der stilles ofte sektorspecifikke krav om bionedbrydelighed. Således viser BioFlok projektet med tydelighed at der forsat vil være et marked for bio-flokkulanter, mens disse skal optimeres yderligere for at kunne finde bred anvendelse.

8. Bilag

8.1 Karakteriseringsmetoder

8.1.1 Generel karakterisering

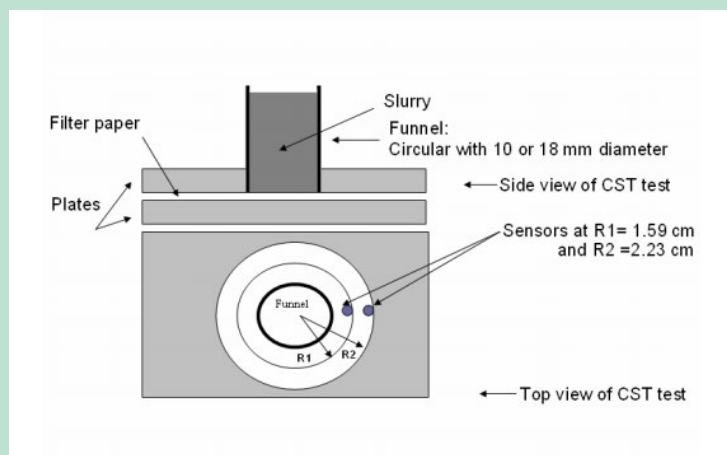
Tørstofindhold blev bestemt ved tørring ved 105 °C i minimum 24 timer, og askeindhold blev bestemt ved brænding ved 550 °C i minimum 16 timer. Kemisk iltbehov (COD) og ammoniumindhold blev bestemt ved Hach Lange kuvette kits (hhv. LCK 514 og LCK 303). Zetasizer Nano ZS blev anvendt til bestemmelse af zetapotentialet.

8.1.2 Modified Centrifuge Technique (MCT)

Modified Centrifuge Technique (MCT) fra Higgins blev anvendt til at bestemme det maksimalt opnåelige tørstofindhold i slam med en specifik koncentration af tilsat flokkulant. Efter opblanding af flokkulanten i slammet centrifugeres slammet i 20 minutter ved 500G i særligt tilpassede centrifugekopper. Centrifugekopperne består af to dele med et filter mellem begge dele, hvilket gør det muligt at adskille slammet i en vandig fraktion (rejektvand) og en vandfattig fraktion (afvandet slam).

8.1.3 Capillary Suction Time (CST)

Capillary Suction Time (CST) test bruges til bestemmelse af frit vand i en prøve. Prøven påføres et filterpapir igennem et hertil bestemt rør, hvorefter frit vand vil blive absorberet af filterpapiret i et cirkulært mønster af stigende diameter. Hastighed, hvormed det frie vand spreder sig, blev målet ved CST 101/A HeGo Biotec GmbH (Figur 22).



FIGUR 22. CST-måleenheden (101/A HeGo Biotec GmbH) set fra siden og ovenfra. Prøven påføres filterpapiret gennem et rør ('funnel'), hvorefter enheden måler, hvor hurtigt vandet spredes mellem to ringe (R1 og R2).

8.1.4 Ladningstæthed

Ladningstæthed blev bestemt ved kationisk kolloidtitrering, hvor den støkiometriske interaktion mellem modsat ladede polyelektrolytter danner grundlaget for målingen. Flokkulanterne blev titreret med en 0,9 M kaliumpolyvinylsulfatopløsning (PPSV), indtil der blev observeret en farveændring af ortho-toluidin-blåt fra blå til rødviolet i opløsningen. Ladningstætheden af den anioniske PPSV-opløsning blev standardiseret med cetyltrimethylammoniumbromid til en 1 meq/L-opløsning inden titrering.

8.1.5 Molekylvægt

Kapillærreometri blev anvendt til bestemmelse af flokkulanternes molekylvægt. Bestemmelsen af molekylvægt var baseret på ændringen af viskositet ved tilsætning af en flokkulant til en opløsning. Viskositeten blev målt ud fra den tid, det tog opløsningen at flyde fra startpunktet til slutpunktet for reometret. Kapillarreometret blev anbragt i et termostatisk bad ved 25 °C. Der blev tilsat 15 ml 1 M saltvand til reometret, og målingen blev startet, efter at termisk ligevægt var nået. Fem målinger af 1 M saltlage blev udført. Derefter blev 0,5 ml opløsning tilsat, og mindst tre målinger blev udført igen. Trinnet med tilsætning af opløsning blev udført seks gange, så det sluttede med forskellige koncentrationer af flokkuleringsmiddel med mindst tre målinger af hver koncentration.

Molekylvægten blev beregnet ud fra Mark-Houwink-Sakurada-ligningen (lign. 1.):

$$[\eta] = K \cdot (M_v)^a \quad (\text{lign. 1}),$$

hvor K og a er konstanter, som er specifikke for hver type polymer i et specifikt opløsningsmiddel med en specifik temperatur. Konstanterne for Mark-Houwink-Sakurada-ligningen anvendt i beregningen var $K = 19,1 \cdot 10^{-3} \text{ g/mL}$ og $a = 0,71$ (Polymer Handbook, Immergut), som er de specifikke konstanter for polyakrylamid i 1 mol/L NaCl-opløsning ved 25 °C. Den intrinsiske viskositet (η) blev beregnet på to forskellige måder, nemlig ud fra Hugginsligningen (lign. 2) og Kreamerligningen (lign. 3).

I Hugginsligningen beregnes den reducerede viskositet ud fra

$$n_{red} = \frac{(t-t_0)}{c} \quad (\text{lign. 2})$$

$$n_{inh} = \frac{\ln(t-t_0)}{c} \quad (\text{lign. 3}),$$

hvor n_{red} er den reducerede viskositet, n_{inh} den inherente viskositet, t og t_0 hhv. slut- og starttid, og c er flokkulantdosering.

8.1.6 Kemisk struktur

Information om flokkulanternes kemiske struktur og funktionelle grupper bestemmes vha. infrarød spektroskopi (ATR-FTIR, *attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy*). Metoden er meget følsom over tilstedeværelse af vand. Derfor tørres flokkulanterne i varmluftsovn ved 105 °C i minimum 24 timer, før disse analyseres. Flokkulanter, som leveres i opløsning, tørres herved ind til et pulver. ATR-FTIR-analyse udføres på et Agilent 4500 FTIR-spektrometer. Analyse af optagne spektre og bestemmelse af kemisk sammensætning foretages med KnowItAll Spectroscopy database og software fra Wiley Science Solutions.

8.1.7 Anaerob bionedbrydelighed

Biogaspotential, og dermed den anaerobe bionedbrydelighed er blevet bestemt af flokkulanterne ved brug af Bioprocess Control-udstyr (Measurement protocol for biogas potential measurements for verification tests (ETV, CBMI), v6, 16/5-2011), metode 2: Measurement using the bioprocess control system). Der er ved nærværende test benyttet følgende fremgangsmåde:

- Termofil udrådning ved 51 °C ved brug af Bio Process Control-udstyr
- Der er udført tripelbestemmelse af prøverne
- Prøver er tilsat i en lav koncentration (ca. 2,5 gVS/L) for at minimere flokkulering
- Der er foretaget tripelbestemmelse på en cellulosereference (Sigmacell-cellulose type 50) til kontrol
- Data for akkumuleret metanproduktion er angivet som målt værdi i Nml CH₄/gVS.

8.1.8 Aerob bionedbrydelighed

Evaluering af aerob bionedbrydelighed blev baseret på OECD 302 B proceduren (Guidelines for the Testing of Chemicals: Inherent Biodegradability). Der er ved nærværende test benyttet følgende fremgangsmåde:

- Konstant temperatur ved 23 °C ved brug af et temperaturkontrolleret vandbad
- Konstant beluftning ved brug af iltsten for at sikre iltmætning
- Der er udført dobbeltbestemmelse af prøverne
- Prøverne burde tilsættes i en lav koncentration (ca. 1 gVS/L) for at minimere flokkulering af det aktive slam
- Sigmacell-cellulose type 50 blev inkluderet som kontrolbehandling
- Graden af bionedbrydelighed blev evalueret ved måling af COD-indhold.

Bioflok

Projektet havde til formål at udvikle syntese-strategier til bionedbrydelige flokkulanter som alternativ til polyakrylamidbaserede (PAM) flokkulanter, som konventionelt bruges til afvandning af spildevandsslam.

Kommercielt tilgængelige bioflokkulanter blev evalueret i lab-skala (MCT Higgins test) og pilotskala (skruepresse). De kommercielt tilgængelige flokkulanter kunne opnå samme afvandingsgrad, men havde manglende flokstyrke sammenlignet med den PAM-baserede flokkulant. Den svage flokstyrke, der blev observeret i pilotforsøgene, tyder på, at bioflokkulanterne agerer via især patchflokkulation, og at der er brug for længere polymerbackbones (rygrad), da disse potentielt vil kunne kæde de enkelte flokke sammen til større og stærkere flokke. På baggrund af den-ne information blev der syntetiseret brugbare biobaserede flokkulanter. Én syntetiseret flokkulant viste lignende bionedbrydelighed til de biobaserede flokkulanter.

De fremstillede flokkulanter (CAGX-CAGY) har dog på dette indledende stadie ikke opnået tilstrækkelige afvandings egenskaber m.m. til at være kommercielt interessante.



Miljøstyrelsen
Tolderundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk