



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet

Masteroppgave 201930 stpFakultet for realfag og teknologi

Behandling ved avansert koagulering og membranfiltrering av utløp fra <<high-rate>> MBBR

Advanced coagulation and membrane filtration treatment of effluent from high-rate MBBR

Lars Rumohr Blingsmo og Leon Dokland Vann- og miljøteknikk

Forord

Denne masteroppgaven markerer avslutningen på våre studier innen Vann- og miljøteknikk ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU). Oppgaven omfatter 30 studiepoeng og er skrevet for Fakultet for Realfag og Teknologi (REALTEK).

Hensikten med oppgaven er å studere et pilotskala membran-bioreaktor (MBR) – renseanlegg forsynt med kommunalt avløpsvann. Pilotanlegget er satt opp for å undersøke om tilsvarende teknologi kan være aktuell ved en framtidig modernisering og utvidelse av Fuglevik renseanlegg. Studien kan være et bidrag til å forstå mer om hvilke muligheter et anlegg med en membran med lavt transmembrantrykk (TMP) og lav hydraulisk oppholdstid (HRT) i bioreaktoren gir, og hvordan ulik HRT og koagulantdosering påvirker anleggets rensegrad og driften av membranen. Oppgaven bruker data fra loggen på anlegget og labarbeid som grunnlag for statistiske analyser som brukes for å gi en anbefaling av optimale driftsparametre ved anlegget.

Masterarbeidet har vært en blanding av lab og teoretisk arbeid. Tidvis har det vært bratte læringskurver, nødvendig å gjøre ting om igjen, og ting vi ikke har forstått, men vi har også opplevd å få god trening i forskningsarbeid og mestringsfølelse.

Ås, 7. juni 2019

hars R. Blingsmo, tion Dokland

Leon Dokland Lars R. Blingsmo

Sammendrag

MOVAR IKS har blant annet ansvar for å drifte og, om nødvendig, bygge ut Fuglevik renseanlegg i Rygge som renser avløpsvann fra store deler av Moss kommune og hele Rygge kommune. Befolkningsvekst, sentralisering av renseinfrastruktur, klimaendringer, og strengere utslippstillatelser fra myndighetene har gjort det nødvendig å undersøke hvilke teknologiske muligheter som finnes og som er best egnet for å møte utfordringene. I den forbindelse har det blitt installert to pilotrenseanlegg ved anlegget som testes med kommunalt avløpsvann. Det ene av disse anleggene har blitt undersøkt nærmere i denne oppgaven.

I perioden anlegget ble fulgt, ble det kjørt som et MBR-renseanlegg med en aerob bioreaktor med en kombinasjon av plastbærere med biofilm og aktivslam (IFAS). Fokus var på biologisk nedbryting av organisk stoff, og det var ikke resirkulering av slam fra senere trinn. Videre ble mixed liquor (ML) fra bioreaktoren ført til et flokkuleringskammer med dosering av PAX-18 som koagulant og kjemisk fjerning av fosfor. Tredje trinn i prosessen var membranreaktoren med en nedsenket polymer UF hollow sheet-membranmodul med poreåpning 0,20 µm.

To parametre skilte seg ut som spesielt interessante i denne studien, og disse var også relativt lite undersøkt fra tidligere: Bioreaktoren ble driftet med såkalt high-rate og hadde dermed mulighet for svært lave HRT-er, ned mot 20 min. Membranen hadde et uvanlig lavt transmembrantrykk (TMP), som gjorde det mulig å filtrere med selvfall eller kun forsiktig bruk av pumping.

Det ble innledningsvis tatt og analysert vannprøver fra pilotanlegget jevnlig for å bli kjent med anlegget og følge oppstarten tett. Diverse driftsparametre ble målt og logget på en datamaskin. Videre i den undersøkte perioden fortsatte loggingen av driften, og det ble gjort analyser av vannet eksternt, men fokuset ble dreid mot labskala testing av egenskapene til ML fra bioreaktoren, og hvordan disse avhenger av HRT. Dette gjorde det mulig å teste filtrering også med en keramisk membran og en ekstra type polymer, den organiske flokkulanten PolyDADMAC. Ved å gjennomføre potensiometrisk ladningsanalyse (PCA) titrering og jartester ble det fastslått hvilke doseringer av de to polymerene som ga mest lovende filtreringsegenskaper, og disse doseringene ble avslutningsvis utprøvd i total resirkuleringtester (TRT) for å avgjøre optimal polymerdosering for filtrerbarhet og reduksjon av fosfor og organisk stoff for gitt ML. De ulike delene har blitt knyttet sammen og drøftet, og resultatene fra labarbeidet ble forsøkt tilbakeført til pilotanlegget. Resultatene fra driften av pilotanlegget, og analysene og testene på laben, har blitt behandlet og framstilt grafisk vha. Excel og programvare for prinsipal komponent analyse (PCA).

Oppgaven viser at optimal dosering i PCA-titrering og jartester er ulik, og at forskjellen er større for den organiske flokkulanten PolyDADMAC, enn for den uorganiske koagulanten PAX-18. Det sannsynliggjøres at dette kommer av at ulike koaguleringsmekanismer er dominerende. Brukt for å redusere membranbegroing hadde begge polymerene en positiv innvirkning på filtreringsfasen. For det testede intervallet gir PAX-18 bedre virkning ved høyere dose, mens PolyDADMAC har et veldig smalt optimalt doseringsområde og gir utenfor dette ingen eller beskjeden forbedring i membranytelse. I hovedsak gir økt rensegrad en økning i filtrerbarheten, og basert på en helheltsvurdering av alle resultatene er de beste doseringene som er utprøvd hhv. for PAX-18 56,5 mg-Al/L og for PolyDADMAC 16,5 mg/L.

Prinsipal komponent analyse (PCA) ble benyttet for å vurdere om det var noen korrelasjon, eller sammenheng, mellom variablene og parametrene i systemet for pilotanlegget. Det ble da hovedsakelig kjørt tre analyser; én med alle variablene, én for å vurdere om det var noen korrelasjon mellom HRT og fjerning, og én for å se om det var noen sammenheng mellom dosering, suspenderte stoff i membrantanken og permeabilitet. Siden analysen med alle variable var klart todelt mhp. dosering, ble denne analysen senere også vurdert for hver av disse to. Analysene viser at PO_4^{3-} er en større årsak til begroing enn COD og at HRT har liten påvirkning på rensingen, men korrelerer negativt med suspenderte stoff i membrantanken. Enkeltvis PCA med dose 1 og 2 gir begge at HRT påvirker systemet i stor grad og antyder at lav HRT gir høyere grad av begroing over membranen.

Abstract

One of MOVAR IKS's responsibilities is the operation and, if required, expansion of Fuglevik wastewater treatment plant in Rygge, which treats wastewater from large parts of Moss municipality and all of Rygge municipality. Population growth, centralization of infrastructure, climate change, and stricter effluent permits from the authorities have made it necessary to investigate what technological possibilities that exist and are best suited to meet the challenges ahead. In this respect, two pilot wastewater treatment plants have been installed on-site and are being tested with municipal wastewater. One of these plants have been investigated closer in this thesis.

During the period we followed the plant it was ran as a MBR-treatment plant with an aerobic bio reactor with a combination of plastic carriers and active sludge (IFAS). Focus was on the biological degradation of organic matter and there was no recirculation of sludge from a later stage. Further, the mixed liquor(ML) was led from the bio reactor to the flocculation chamber with dosing of PAX-18 as a coagulant and chemical removal of phosporus. The third stage of the process was the membrane reactor with a submerged polymer UF hollow sheet-membrane module with pore opening 0.20 µm.

There were two parameters that stood out as especially interesting in this study and that were relativily little investigated beforehand: The bio reactor was ran with a high-rate and consequently had the possibility of reaching very low HRTs, down to 20 minutes, and the membrane had an unusually low transmembrane pressure (TMP) that made it possible to filtrate by gravity or only minor use of pumping.

Initially water samples from the pilot plant were taken and analyzed frequently to get to know the plant and to monitor the initial phase closely. Several operational parameters were being measured and stored on a computer. Further in the investigated period the recordkeeping of operation continued and analyses of the water were done externally, but the focus was turned to labscale testing of the properties of ML from the bio reactor and how these relate to HRT. This made it possible to also test filtration with a ceramic membrane and an extra type of polymer, the organic flocculant PolyDADMAC. By conducting potentiometric charge analysis (PCA) - titration and jar tests it was established what dosages of the two polymers that gave the most promising filtration properties, and these dosages were finally tested in total recycle tests (TRT) to determine optimal polymer dosing for filterability and reduction of phosporus and organic matter for the given ML. The different parts have been brought together and discussed, and attempts were made to relate the results from the lab work back to the pilot plant. The results from the operation of the pilot plant and the analyses and tests from the lab have been processed and presented graphically by the use of Excel and software for principal component analysis (PCA).

This thesis shows that the optimal doses in PCA-titration and jartests are different, and that the difference is bigger for the organic flocculant PolyDADMAC, than for the inorganic coagulant PAX-18. It is reasoned that this is due to different coagulation mechanisms dominating. Used for reducing membrane fouling, both polymers had a positive effect on the filtration phase. For the tested interval PAX-18 has got a higher effect for higher dose, while PolyDADMAC has got a very narrow optimal interval, and dosages outside of this give no or minor improvement in membrane performance. Basically an increase in removal rate gives an increase in filterability, and based on a holistic view of all the results, the best doses that have been tested are for PAX-18 56.5 mg-Al/L and for PolyDADMAC 16.5 mg/L, respectively.

Principal component analysis was utilized to evaluate any possible correlations between variables and parameters for the pilot plant. Mainly three PCAs were done; one that includes every variable, one to evaluate any correlations between HRT and removal efficiency, and lastly one to see if there was any correlation between dosing, suspended solids in the membrane tank and permeability. The analysis with all variables included was clearly split into two parts with regards to dosing, and therefore this analysis was evaluated for these two in a separate analysis. The analyses showed that PO_4^{3-} is a bigger cause for fouling than COD and that the HRT has little influence on the removal efficiency, but it correlates negatively with the suspended solids in the membrane tank. The separate PCAs with regards to dosing gives that HRT strongly influences the system and implies that low HRT results in more membrane fouling.

Innholdsfortegnelse

Fo	orord		Ι
Sa	mme	endrag	II
\mathbf{A}	bstra	act	\mathbf{V}
In	nhol	dsfortegnelse V	II
Fi	gurli	iste	\mathbf{X}
Tε	ıbelli	iste	ζI
Fc	orkor	telser XI	II
1	Intr	roduksion	1
	1.1	Innledning	1
	1.2	Problemstilling og hovedmål	3
	1.3	Avgrensninger og forutsetninger	4
2	Teo	ri	7
	2.1	Lover, forskrifter og drivere	7
		2.1.1 Rensekrav	7
		2.1.2 Påvirkninger av klimaendringer	8
		2.1.3 Drivere	9
	2.2	Biologisk prosess	11
		2.2.1 Generelt om avløpsrenseteknikker	11
		2.2.2 Mikroorganismer	12
		2.2.3 Biofilm	12
		2.2.4 Næringsstoffer	14
	2.3	Membraner	15
		2.3.1 Driftsmetoder og -parametre	15
		2.3.2 Membrankarakteristikk	17
		2.3.3 Membranbegroing	18
		2.3.4 Faktorer for begroing	19
		2.3.5 Membranvask	20
	2.4	Kjemisk trinn	22
		2.4.1 Kjemisk felling og fosforfjerning	22
		2.4.2 Koaguleringsmekanismer	23
		2.4.3 Valg av polymerer	24
	~ ~	2.4.4 Andre viktige kjemiske parametre	27
	2.5	Analytiske Metoder	30
		2.5.1 Kjemometri	30
		2.5.2 Prinsipal Komponent Analyse	30
3	Met		33
	3.1	Oppsett, drift og materialer	53

	3.2	2 Eksperimentell prosedyre				
	3.3	Analyt	tisk metode	. 41		
		3.3.1	Første del av labarbeid	. 41		
		3.3.2	Andre del av labarbeid	. 42		
		3.3.3	Data fra pilotanlegget	. 43		
		3.3.4	Prinsipal Komponent Analyse	. 44		
4	Res	ultater	og diskusjon	49		
	4.1	Del 1.	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	. 49		
	4.2	Del 2 .		. 54		
	4.3	Del 3 .		. 65		
5	Kon	klusjo	n	77		
6	Utfordringer og veien videre 79					
7	Anerkjennelser 81					
Re	Referanser 90					
Ve	Vedlegg A: Første del av lab-arbeid					
Ve	Vedlegg B: Andre del av lab-arbeid I					
Ve	dleg	g C: D	ata fra pilotanlegget	III		

Figurliste

$2.1 \\ 2.2$	Følsomhetsinndeling i kart (fra vedlegg 1, Forurensningsforskriften, 2004, §11). (a) dannelse av biofilm i 3 steg (Lewandowski og Beyenal, 2013, s.10) og (b)	9
2.3	TMP-økning ved konstant fluks og mekanismene bak økningen, som vist av	13
0.4	$ \begin{array}{c} \text{Zhang mfl. (2006).} \\ Number of the second sec$	16
2.4	Neddykket MBR (Judd, 2006, s.112). \dots 110)	18
2.5 2.6	Pavirkninger til begroing (Judd, 2010, s.113)	19
2.7	gjøre seg gjeldende, opptre, eller dominere (Ratnaweera, 2019) Strukturen til løst PolyDADMAC tegnet i molview.org, kjemisk formel: $(C_8H_{16}NCl)_n$. Siden PAX-18 er en uorganisk polymer er den vanskelig å karakteriserere strukturelt, og dermed ikke mulig å illustrere godt her (Manners, 1996). Kjemisk formel er $(Al_2(OH)_3Cl_3)_n$	24 26
3.1	Pilotanlegg med elementer sett i fugleperspektiv. Relevante tanker og overføringsledninger følger de røde linjene.	35
3.2	Flytskjema av pilotanlegg. Relevante tanker og overføringsledninger følger de røde liniene	36
33	Oppsett for TRT-forsøk med membran, numpe og PC-logger for TMP	38
3.4	Skiematisk framstilling av TBT-oppsettet	39
3.5	Eksperimentelle forhold ved giennomføringen av TRT.	39
3.6	Korrelasjonsladningsplottene med PC-1 mot PC-2 og PC-1 mot PC-3, men for sistnevnte uten variablene Ω_{2} og SS	46
3.7	Scoreplottet viser vektingen av de forskjellige punktene, mens influenceplottet viser hvilke punkter som påvirker i størst grad ved hotellings T^2 .	47
4.1	Værmålinger fra Rygge målestasjon jan-apr 2019 generert fra yr.no. Den svarte kurven er normaltemperaturen. Den blå og rød er utjevnet temperatur for i år. De blå søylene viser kumulativ nedbør for hver av månedene, med en liten mørkeblå strek som markerer normalnedbøren for respektive måned. Fra midten av februar har det over døgnet vært plussgrader. Både februar og mars fikk	
4.2	omtrent dobbelt så mye nedbør som normalt	50
1.2	punkter er fjernet i plottet ettersom de er merket som ekstreme/usannsynlige. P(x) = P(x) + P(x)	
	plottet for TSS (a) gielder for dkningen fra innlenet til etter MBBP tanken	50
12	K5 barren med biofilm plukket ut av biorenktoren ved tre ulike tidspunkt	50
4.0	Fotografert i lysmikroskop med to ulike zoom-nivåer. For 14x zoom ble bærerne	
	ogsa avbildet vinklet for a vise de innvendige veggene bedre. Alle bildene ble	50
1 1	tatt 5. mars. De andre bærerne var oppbevart i kjøleskap i mellomtiden Korrelasionen TOD COD vigen størne skring i COD inskeld. Seremen har som	53
4.4	ar basert på COD analyser for permeet og filtret fre TPT testene for blyr rå	
	MI 41.7 mg AI/L DAY 18 og 16.5 mg/L DolyDADMAC plottet met tilbører de	
	TOD analyser. En slik sammenheng er gyldig for en gitt ML. Siden hele denne	
	delen omhandler resultater fra samme batch, vil den gielde generelt	55
	doton omnandrer resultater fra samme baten, vir den gjelde generett.	00

4.5	Ulike plot med verdien til en rekke parametre for rå ML sammenliknet med
	verdiene for ulike doseringer av PAX-18 og PolyDADMAC. Verdiene kommer
	fra analysene av supernatanten fra jartestene

56

4.9	Filtrasjonssyklusens lengde og hvordan denne varierer med de forskjellige	
	doseringene. Høyere verdi betyr at samme prosentvise økning i TMP_{in} tar lenger	
	tid å oppnå. Grafene mellom punktene er bare en mulig utvikling foreslått av	
	Excel.	70
4.10	Fosfor- og COD-fjerning viser generelt høye verdier, men med noen avvik	70
4.11	PCA med alle variabler inkludert og etiketter for dosering 1 og 2	71
4.12	Her er det gjort en analyse for å se om det er noen sammenheng med HRT og	
	rensing	72
4.13	Her er det analysert for å vurdere korrelasjon med dosering, og permabilitet og	
	SS i membrantank	73
4.14	PCA utført for dosering 1	74
4.15	PCA utført for dosering 2	75

Tabelliste

2.1	Utslippskrav for avløpsrenseanlegg i byområder med følsommer resipienter. Gjengitt fra tabell 1 og 2 i vedlegg 1, kapittel 15B del 4 (Forurensningsforskrift- en 2004)	8
2.2	Oversiktstabell over fordeler, utfordringer og muligheter med MBR (som vist av Faisal I. Hai og Lee (2014))	10
3.1	Prøver som er analysert, ikke analysert og analysert for kontroll er merket med henholdsvis $X, - $ og *	35
3.2	Parametrene som ble målt kontinuerlig ved anlegget, og merke- og modellnavn på de respektive målerne.	35
3.3	Noen egenskaper ved de to polymerene som gitt i produktdatablad fra Kemira	37
4.1	De hydrauliske oppholdstidene over den første perioden med labarbeid	51
$4.2 \\ 4.3$	Gjennomsnitt av driftsparametere for uttaksdagen av batch 2	55
	enkelte parameter, basert på analyser av supernatant fra jartestene	55
4.4	Verdien til de ulike parametrene som framkom fra TRT-testene. Total filtreringstid er hele testens varighet. Filtreringssyklus er tiden TMP_{in} bruker på å stige 50 %, der det var nødvendig er verdiene ekstrapolert utover total filtreringstid. Gjennomsnittlig normalisert permeabilitet er beregnet som vist i metoden. Stigningstall og R-faktor beskriver den lineære regresjonen til hver av	
	kurvene	62

Forkortelser

Akronym	Forklaring				
CIP	Cleaning-in-place				
EPS	Extracellulære Polymeriske Substanser				
HRT	Hydraulisk oppholdstid (Hydraulic Retention time)				
LMH	$liter/m^2/time$				
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor				
MBR	Membranbioreaktor				
MLSS/SS	Mixed Liquor Suspended Solids/Suspended Solids				
ML	Mixed Liquor (væskeblanding i en luftetank)				
NMBU	Norges miljø- og biovitenskapelige universitet				
PAX	Polyaluminiumklorid				
PCA	Prinsipal Komponent Analyse				
Pe	Personekvivalenter				
SMP	Soluble Microbial Products				
SRT	Slamoppholdstid (Sludge Retention Time)				
TMP	Transmembrantrykk				

1. Introduksjon

1.1 Innledning

Bakgrunnen for denne oppgaven er at det interkommunale selskapet MOVAR skal legge ned sitt renseanlegg på Kambo i Moss, og overføre denne belastningen til deres største renseanlegg på Fuglevik. Renseanlegget på Fuglevik er dimensjonert for ca. 50 000 personekvivalenter (pe) og må minst øke dette med kapasiteten til Kambo i dag (16 000 pe), i tillegg til forventet befolksningsvekst. Dette krever en stor ombygging, og ifølge Forurensningsforskriften (2004, §14-6) må det da oppgraderes til sekundærrensing der dette ikke er tilstede, når utslippet går til følsomme resipienter.

I denne sammenheng har Krüger Kaldnes et pilotanlegg plassert i en kontainer utenfor Fuglevik renseanlegg. Denne piloten er en membran bioreaktor (MBR). Den består av en «moving bed bioreactor» (MBBR) og en «hollow sheet»-membran. Piloten mottar kommunalt avløp fra en utjevningstank etter sand- og fettfang inne på hovedanlegget. MBBR fungerer ved at plastelementer/-bærere samler biomasse og skaper en biofilm på overflaten. Bærerne blir holdt suspendert av en omrører og/eller lufter (blåser), alt etter om de er i en henholdsvis anaerob eller aerob reaktor. (Ødegaard, 2014)

Løsningen som skal vurderes i denne oppgaven er utviklet av Krüger Kaldnes. Grovt sett består denne av en MBBR-tank, et flokkuleringskammer og en neddykket «hollow sheet»membran. Systemet opererer i «high-rate» og uten tilbakestrømming av slam. At systemet er high-rate betyr at systemet har en høy organisk belastning. Samtidig vil den hydrauliske oppholdstiden (HRT) være lavere enn normalt, og fordi det ikke er tilbakestrømning av slam vil HRT være lik oppholdstiden for slam/faste stoffer (SRT) (Tang og Hu, 2016). HRT-verdier virker i litteraturen ofte å ligge på 6-24 timer, men det finnes anlegg som er kjørt på alt fra 1-96 timer (Zhang mfl., 2017; Leyva-Díaz mfl., 2017; Huang mfl., 2017). I denne oppgaven vil HRT forsøkes kjørt helt ned mot 20 minutter. I flokkuleringskammeret tilsettes jernfri polyaluminiumklorid (PAX-18). «Hollow sheet»-membranen er en blanding av en «hollow fiber»- og en «flat sheet»-membran som beskrives ytterligere under metode. Ifølge Kulesha mfl. (2018) er de største styrkene til MBBR god oksygenoverføring (og følgelig lavere energiforbruk), lavere HRT, høyere organisk belastning, lavere slamproduksjon, høyere nitrifikasjonsrate, og større overflateareal for masseoverføring. Sedimenteringsevnen, eller mangelen på sådan, til biologiske partikler byr på den største utfordringen for MBBR. Dette forårsakes av at bakteriell biofilmproduksjon og lav biomassesedimentering hindrer partikkelseparasjon i et senere steg (Kulesha mfl., 2018).

Pilotanlegget på Fuglevik er av typen biofilm-MBR, som kan anses å være i forskningsfasen (Kilde). Zhang mfl. (2017) forklarer at hovedfordelen med biofilm-MBR er at den kombinerer styrkene ved en biofilmreaktor og MBR; lav slamproduksjon, prosesseffektivitet, mindre arealbehov, med flere. Det negative med membraner er hovedsakelig kostnader som følger av membranbegroing (Zhang mfl., 2017).

Ifølge Wang og Waite (2009) finnes det mye forskning på MBR, men likevel er en fasit på hva som er den største årsaken for begroing uteblitt. Det er også fraværende kunnskap om tilpassede protokoller for vasking og biprodukter fra kjemisk rensing (Wang og Waite, 2009). Forskning som er gjort har vist til at lavere fyllingsrate, dvs. hvor mye av tankens totalvolum bærerne opptar, har en direkte sammenheng med fjerning av organisk materiale (Leyva-Díaz mfl., 2017). Zhang mfl. (2015) oppnådde resultater som pekte mot at zeta-potensialet og ruheten til membranen ga større effekt på membranbegroing enn hydrofobisiteten, som er antatt å spille en stor rolle.

For å finne ut hva som skjer i pilotanlegget som er fokus for oppgaven, må det forstås hva som er effekten av et high-rate system. Om graden av biologisk organisk karbonfjerning, kjemisk fosforfjerning og membranbegroing. Dette vil bestemmes ved målinger av COD og TOD (både løst og totalt), samt zeta-potensial, ortofosfat (PO_4^{3-}) , totalfosfor (Tot-P) og ved å utføre en «total recycle test» (TRT). Dette vil bli nærmere forklart i metodedelen.

1.2 Problemstilling og hovedmål

<u>Målet</u> med dette arbeidet har vært å undersøke effekten av hydraulisk oppholdstid (HRT) på membranytelsen i et «high rate» MBBR-MBR pilotanlegg på Fuglevik. Vi ville sammenlikne data fra anlegget med Total Recycle Tester gjort med ML fra bioreaktoren i pilotanlegget på laben på NMBU. Anlegget ble tilført PAX-18 som koagulant før membranseparasjon.

Delspørsmålene for oppgaven er:

- 1. Hva er korttidseffekten på systemet av HRT-tilstandene i bioreaktoren for:
 - Biologisk organisk karbonfjerning?
 - Kjemisk fosforfjerning?
 - Membranbegroing?
- 2. Hvordan påvirker koagulantdoseringen kjemisk fosforfjerning og membranbegroing i pilotanlegget, og hvilke forskjeller er det mellom en uorganisk koagulant og en organisk flokkulant i labskala forsøk?

Framgangsmåten for oppgaven:

Vi fulgte oppstarten av pilotanlegget ved å hente vannprøver tatt ut daglig i innløpstanken, etter bioreaktoren, og etter membranreaktoren minst én gang i uken. Vi analyserte vannprøvene for filtrert og ufiltrert TOD og COD, turbiditet, TSS, totalfosfor og ortofosfat. I tillegg tok vi med bærere fra bioreaktoren for mikroskopering og bestemming av mengde biofilm. Etter oppstartsfasen vendte vi fokus mot labskala for å oppnå mer uavhengighet og kontroll. Vi hentet ML til jartester og TRT i uttaket etter bioreaktoren. På laben testet vi membranytelsen for henholdsvis ingen koagulant, PAX-18, og PolyDADMAC. Dataene ble til slutt behandlet vha. programvare for statistiske analyser.

1.3 Avgrensninger og forutsetninger

Innløpsvannet som ble renset i piloten var det samme som kom inn på MOVAR sitt anlegg i Fuglevik. Etter å ha passert innløpsrist og sand- og fettfang ble en volumproporsjonal andel av totalinnløpet ledet over til piloten som lå vegg-i-vegg med hovedanlegget. Det var derfor ikke mulighet til å styre innløpsvannet sin sammensetning, og kun den delen av systemet som lå innenfor kontainerveggene ble betraktet.

Piloten var bygd for å kunne kjøre flere ulike tester over et lengre tidsrom. Oppgaven hadde imidlertid kun perioden fra oppstart i januar og fram til påske (20. april) til rådighet. I løpet av disse ukene ble vannet ledet gjennom anlegget som vist i figuren. Fokuset var på biologisk nedbryting av organisk materiale i bioreaktoren og kjemisk fjerning av fosfor gjennom tilsetting av koagulant i flokkuleringstanken, og hvordan disse to parametrene påvirket driften av membranen. Mulighetene for biologisk nedbrytning av nitrogen og fosfor som piloten ga ved full drift, ga ikke tiden mulighet for å studere. Det finnes rapporter om begrenset biologisk nitrogenfjerning i aerobe MBBR pga. gunstig mikroklima, men dette har ikke blitt undersøkt.

En forutsetning for å ha tid til å kjøre piloten med gitte HRT-verdier i løpet av tidsrommet som stod til rådighet var at den oppnådde stabil drift i slutten av januar, og at framdriftsplanen ble fulgt, men ting tok lenger tid enn forutsatt. Kommunikasjon med ekstern veileder har til tider opplevdes vanskelig og mangelfull. Etter å ha fulgt piloten i oppstartsfasen, gjort ukentlig labarbeid med analyser av vannprøver og mikroskopering av bærere i lysmikroskop, og sett at piloten hadde oppnådd stabil drift og godt oppbygd bakteriekultur, ble det derfor valgt å rette fokuset vårt mot labskala testing i Fløy 5 her på NMBU. Ønsket var å gjøre tester av ML fra tre ulike HRT for å få et godt statistisk sammenlikningsgrunnlag, men pga. begrenset tid ble det kun én runde med labtester og dermed kun én HRT-verdi.

Grunnet begrenset tid og noe knapp mengde ML i den endelige labrunden, ble ikke kritisk fluks studert nærmere. Kun én fluksverdi ble brukt i TRT. Kritisk fluks har heller ikke blitt undersøkt nærmere på pilotanlegget. Avløpsvannet og ML har ved noen anledninger blitt stående flere dager før analyser og tester har blitt gjort. Dette kan gi dataene større feil og mindre integritet enn håpet på. Med begrepet begroing forstås det samme som fouling på engelsk, der gjentetting går under dette begrepet. Andre metoder for å redusere begroing enn endringer i HRT og koagulantdosering er ikke undersøkt nærmere.

Det forutsettes ellers noen grunnleggende kunnskaper innen prinsipal komponent analyse der

dette er relevant, mens det samtidig er beskrevet i mindre grad hvordan analysemetoden fungerer.

2. Teori

Dette kapitlet er delt inn i fire underkapitler som beskriver hvilke lover som er relevante for Fuglevik renseanlegg i oppgavens sammenheng, hvilke drivere som finnes for hvorfor MBR er et interessant valg, og noe bakgrunnsinformasjon om de forskjellige prosessene som utgjør pilotanlegget på Fuglevik.

2.1 Lover, forskrifter og drivere

2.1.1 Rensekrav

Alle renseanlegg i Norge er pålagt å følge visse rensekrav for å beskytte Norges sjø- og vassdragsområder. Anleggene er da pålagt strenge lover og forskrifter på kvaliteten av utslippsvannet. Rensegraden er bestemt ut fra betingelser som varierer blant annet i henhold til resipientens sårbarhet og befolkningsmengden anleggene dekker. Fuglevik må oppgradere til en kapasitet på minimum 66 000 og er lokalisert i den ytre delen av Oslofjorden. Avløpsrenseanlegg med utløp i følsomme områder og over 50 000 pe har spesifikke krav til rensing (se figur 2.1) (Forurensningsforskriften, 2004).

Slik det er i dag, er det ingen spesielle krav om oppgradering til sekundærrensing med unntak av bygging av nye anlegg eller ved vesentlige endringer av et eksisterende anlegg (Forurensningsforskriften, 2004, §14-6). Samme paragraf sier at fosforfjerning er et krav (fosforfjerning defineres nedenfor paragrafen). Kyststrekningen mellom Svenskegrensen og Lindesnes (se figur 2.1) er klassifisert som et følsomt område ifølge vedlegg 1 punkt 1.2 i kapittel 11 i Forurensningsforskriften (2004). Forurensningsforskriften (2004, §14-2) definerer primær- og sekundærrensing som:

- a) Primærrensing: En renseprosess der både
 - 1. BOF_5 -mengden i avløpsvannet reduseres med minst 20 % av det som blir tilført renseanlegget eller ikke overstiger 40 mg O_2/l ved utslipp og
 - 2. SS-mengden i avløpsvannet reduseres med minst 50 % av det som blir tilført renseanlegget eller ikke overstiger 60 mg/l ved utslipp.
- b) Sekundærrensing: En renseprosess der både
 - 1. BOF_5 -mengden i avløpsvannet reduserer med minst 70 % av det som blir tilført renseanlegget eller ikke overstiger 25 mg O_2/l ved utslipp og
 - 2. KOF_{CR} -mengden i avløpsvannet reduseres med minst 75 % av det som blir tilført renseanlegget eller ikke overstiger 125 mg O_2/l ved utslipp.
- c) Fosforfjerning: En rense
prosess der fosformengden i avløpsvannet reduseres med 90 % av det som blir tilført rense
anlegget.
- d) Nitrogenfjerning: En renseprosess der nitrogeninnholdet reduseres med 70 % av det som blir tilført renseanlegget.

Tabell 2.1: Utslippskrav for avløpsrense
anlegg i byområder med følsommer resipienter. Gjengitt fra tabell 1 og 2 i ved
legg 1, kapittel 15B del 4 (Forurensningsforskriften, 2004).

Parametre	Konsentrasjon	Minimum prosentvis reduksjon	Forventet rensekrav v/Fuglevik
BOD_5	$25 \text{ mg/L } O_2$	70-80	70*
COD	$125 \text{ mg/L } O_2$	75	75**
TSS	$35 \mathrm{~mg/L}$	90	Ikke oppgitt
TP	2 mg/L P	80	90
TN	$15~{\rm mg/L~N}$	70-80	Ingen krav

*Dette kravet gjelder hvis innholdet til innløpet overstiger 25 mg/L

**Dette kravet gjelder hvis innholdet til innløpet overstiger 125 mg/L

2.1.2 Påvirkninger av klimaendringer

FNs klimapanel, IPCC, indikerer sterkt at klimaendringer skjer og at de er menneskeskapt (Sygna og O'Brien, 2001). Dette gir problemer både globalt og lokalt i Norge. Virkningene av klimaendringene i Norge er blant annet temperaturøkning, og hyppigere og kraftigere regn. Årlig gjennomsnittlig regn har økt med 18% siden 1900 (Hanssen-Bauer mfl., 2017). Dette har stor betydning for vann- og avløpsbransjen. For avløpsrenseanlegg kan det som konsekvens



Figur 2.1: Følsomhetsinndeling i kart (fra vedlegg 1, Forurensningsforskriften, 2004, §11).

føre til økte behandlingskostnader og større kapasitetsbehov. Større nedbørsmengder vil trenge inn i avløpsrørene og føre til større mengder avløpsvann inn på anleggene. Dette er noe som kommer frem i et innlegg fra fagtreff i Norsk Vannforening i 2013 (Ødegård mfl., 2013). Her estimeres det at VA-anleggene i Norge har et oppgraderingsbehov på 200 mrd NOK for å oppnå akseptabel standard per 2013. For å oppnå akseptabel standard i 2030 trengs det 290 mrd. NOK. I disse estimatene er det tatt utgangspunkt i flere faktorer som blant annet endrede forutsetninger, prognoser for bl.a. klima og befolkningsvekst, og kjente og antatt kommende krav fra myndighetene som kan tenkes å bli strengere i fremtiden. (Ødegård mfl., 2013)

2.1.3 Drivere

Fremtiden byr på utfordringer som lav fosfortilgang, klimaendringer og befolkningsvekst. Fosfor er et ikke-fornybart næringsstoff som brukes til ulike jordforbedringsformål, men det fører også til eutrofiering av hav og vassdrag. Det er derfor viktig å fjerne fosforet før utslipp, samtidig som det bør gjenvinnes. Den vanligste fosforfjerningen i Norge er kjemisk felling som stort sett innebærer bruk av uorganiske koagulanter som er aluminium- og jernbaserte. Disse binder seg sterkt til fosforet og resulterer i veldig god fosforfjerning, men det fører også til at fosforet er nærmest utilgjengelig som jordforbedringsmiddel og resulterer i lav slamkvalitet. I Norge inkluderer over 70 % av kommunal avløpsrensing bruk av uorganiske koagulanter. (Ratnaweera, 2013) Det har blitt strengere krav nå enn tidligere (Leyva-Díaz mfl., 2017), uten å begrunne dette alene med klimaendringer. Likevel kan det i lys av klimaendringens påvirkninger og fokuset det har i dagens samfunn, antas at det vil bli strengere krav til avløpsrensing i fremtiden. Samtidig kan befolkningsvekst og økte mengder overvann med inntrengning i avløpsledningene føre til rask økning av kapasitetsbehov for renseanlegg.

Hele 9,7 millioner mennesker i Sør-Afrika mangler tilgang til tilstrekkelig vannforsyning (Kahinda mfl., 2007). Singapore er avhengig av å importere drikkevann fra Malaysia. De har derimot igangsatt tiltak for gjenbruk av avløpsvannet, gjennom membraner og UV-stråling. Det rensede vannet benyttes da hovedsakelig til industribruk, men en liten andel på 1 % ble i 2005 brukt til drikkevann. (Tortajada, 2006)

MBR har flere fordeler som er nyttige i fremtiden. Drivere for MBR inkluderer høy kvalitet på vannet ut, lite fotavtrykk, og gjenbruk av avløpsvann. Det er flere drivere og muligheter for hvorfor MBR er et godt alternativ for fremtiden, men det finnes også flere utfordringer (se tabell 2.2). (Faisal I. Hai og Lee, 2014)

Tabell 2.2:	Oversiktstabell	over fordeler,	utfordringer	og muligheter	$\mathrm{med}\;\mathrm{MBR}$	(som vist a	av Faisal I.	Hai og Lee
(2014)).								

Drivere	Vannmangel øker behovet for utslipp med høy kvalitet som kan benyttes for gjenvinningsformål.				
	Strenge reguleringer for klimabeskyttelse.				
	Plassbesparing/Arealeffektivt.				
	Enkelt å automatisere MBR-moduler.				
	Synkende membranpriser.				
Begrensninger	Medfører store kapitalkostnader.				
	Konkurranse med andre vanngjenvinningsmetoder hindrer vekst av MBR-teknologien.				
	Avansert system trenger trent personnel.				
	MBR er relativt nytt og utstyret er forskjellig for hver løsning. For tilstrekkelig dimensjonering og				
	design må løsningen derfor velges i forkant av eventuell bygging.				
Muligheter	Høy etterspørsel etter MBR i utviklingsland.				
	Det er ventet innovative løsninger for mer kompakte løsninger med høyere fluks og vannrensingskvalitet med lavere energiforbruk.				

Geilvoet (2010) skrev at den viktigste av disse faktorene var strengere lovgivning/reguleringer og at EUs vanndirektiv vil kreve større fjerning av næringsstoffer. Det kan tenkes at dette også vil innebære gjenvinning av næringsstoffer og da spesielt fosfor. MBR har muligheten til å møte disse spesifikasjonene (Ødegaard mfl., 1994). For gjenbruk av avløpsvannet er også MBR en løsning (Melin mfl. (2006), Li et al (2012) som sitert i Leyva-Díaz mfl. (2017)).

2.2 Biologisk prosess

2.2.1 Generelt om avløpsrenseteknikker

Avløpsrensing deles ofte inn i mekanisk, kjemisk og biologisk rensing. Et eksempel på hver av de tre kan henholdsvis være en fin sil, koagulering og en bioreaktor. Disse metodene skal fjerne en mengde stoffer før det kan slippes ut i en resipient. Det er to av disse næringsstoffene, fosfor og nitrogen, som står for mye av eutrofieringen i vassdrag og kystområder. På grunn av skade disse stoffene påfører måles de før utslipp av renset avløpsvann. I tillegg er det vanlig å måle COD, BOD, TOD, turbiditet, suspendert stoff (SS), med flere.

Biologisk rensing

Biologisk rensing fungerer i praksis ved å gi mikroorganismer gode betingelser for å bryte ned substratene i avløpsvannet. Aerobe biologiske anlegg deles gjerne grovt inn i aktivslamanlegg og biofilmanlegg. Anleggene har henholdsvis suspendert og fastsittende bakteriekultur. Disse prosessene tilføres oksygen slik at all oksygen forbrukt av bakteriene blir erstattet med ny oksygen. De er derimot ulike i det at aktivslamanlegg ofte sender noe av slammet i retur til bioreaktoren, mens det ikke er tilfellet i biofilmanlegg (Ødegaard, 2014).

Aktivslamanlegg er i dag det mest brukte for biologisk avløpsrensing (Guibaud mfl., 2003). En type biofilmanlegg er MBBR. Sammenlignet med aktivslamanlegg krever denne mindre plass, rensegraden er mindre avhengig av slamseparasjon, og fordi det ikke finnes slamretur i MBBR, kan den fastsittende biomassen benyttes bedre (Ødegaard mfl., 1994). Prinsippet går ut på å fylle en tank med plastbærere/biomedier og tilføre strømninger, eller lufting, for at biomediene skal være i konstant bevegelse. Biomediene kan fylle opp til 70 % av bassengvolumet, og vannstrømmen kan komme av lufting i aerobe tanker eller en omrører i anaerobe tanker. Vannstrømmen sørger for at biomediene får god kontakt med substratet og biomassen, som da vokser som en biofilm på biomediene. En sil hindrer biomediene i å gå i utløpet. Biomediene har gjerne en tetthet opp mot 1 g/ cm^3 . (Ødegaard, 2014; Ødegaard mfl., 1994)

Anlegg som består av en membran og bioreaktor(er) i kombinasjon refereres til som membran bioreaktorer (MBR) (Faisal I. Hai og Lee, 2014). Bioreaktoren fungerer vha. de to metodene fra forrige avsnitt, her vil partikulært organisk materiale omgjøres til suspendert biomasse (Gallucci mfl., 2011). Introduksjonen av en membran gjør det mulig å skille ut alle faste stoffer og bakterier (Faisal I. Hai og Lee, 2014). Sammenlignet med rene biologiske prosesser oppnås flere fordeler som arealeffektivitet, gjenbruk av vannet, og potensial for lavere produksjon av slam (Visvanathan mfl., 2000). Parametre og drift er viktig for hvordan MBR fungerer. Først og fremst er det viktig med god forbehandling (og valg av denne) for eksempel for at membranen ikke skal dekkes av hår eller fibre. Det er også viktig med vedlikehold av membranen (da gjerne med tanke på membranvask), valg av membran og påført fluks, oppholdstid (SRT, HRT), og konsentrasjon av de utblandede suspenderte stoffer (MLSS) (Faisal I. Hai og Lee, 2014). Drivere, utfordringer og fremtidsutsikter for MBR er tidligere gitt under underkapitlet «Drivere». I 2011 var det globale markedet for MBR vurdert til 832,2 millioner dollar og hadde en årlig vekstrate på 22,4 % (Frost (2013) som sitert i (Faisal I. Hai og Lee, 2014)).

2.2.2 Mikroorganismer

Mikroorganismene i avløpsvannet er delt i heterotrofe og autotrofe mikroorganismer. De organiske stoffene er karbon- og energikilden til de heterotrofe mikroorganismene. For de autotrofe mikroorganismene er det CO_2 som er karbonkilden, og oksidasjonen av ammonium til nitrat som er energikilden. Ved nitrogenfjerning benyttes begge disse typene mikroorganismer. Det er de heterotrofe bakteriene som derimot står for aerob nedbryting, dvs. at de omdanner de organiske stoffene BOD, oksygengass (O_2) , nitrogen og fosfor til nye mikroorganismer. (Ødegaard, 2014)

$$BOD + O_2 + N + P \longrightarrow Nye$$
 mikroorganismer

Det første som omdannes er løst organisk stoff som er lavmolekylært. Deretter vil tungt nedbrytbart organisk stoff som proteiner og kolloider av organisk stoff brytes ned. Det siste som nedbrytes er partikulært organisk stoff. Dette må brytes ned gjennom hydrolyse for at det skal kunne penetrere celleveggen til bakteriene. Produktene etter biologisk rensing er renset vann, ikke-nedbrytbare organiske stoffer og de akkumulerte mikroorganismene (bioslam). (Ødegaard, 2014)

2.2.3 Biofilm

Biofilm kan defineres som oppsamlingen av mikroorganismer i en matrise fra mikrobielt produserte ekstracellulære polymeriske substanser (EPS) på en overflate (Lewandowski og Beyenal, 2013). Dannelse av biofilm skjer gjennom tre suksessive prosesser (figur 2.2a). Mikroorganismer adherer først til en overflate. Deretter foregår kolonisering og vekst. EPS, stort sett bestående av polysakkarider og proteiner, produseres av bakteriene etter adhesjon på overflaten. (Lewandowski og Beyenal, 2013; Ramesh mfl., 2006)



Figur 2.2: (a) dannelse av biofilm i 3 steg (Lewandowski og Beyenal, 2013, s.10) og (b) Krüger Kaldnes K5 bærer.

Det er ingen fasit på nøyaktig hvordan adhesjon og akkumulering av biofilm fungerer, så denne prosessen er diskuterbar. Hydrofobisitet er antatt å spille en viktig rolle. Hydrofobe partikler reagerer med andre tilsvarende partikler. Initielt kan det virke som hydrofobe samhandlinger gjør at mikroorganismer fester seg til overflater. For at mikroorganismer skal leve trenger de derimot hydrofile egenskaper. Dette for å motta næringsstoffene i vann. Det viser seg da at en del av overflaten til en mikroorganisme er hydrofob, men størsteparten er hydrofil. For å forklare hvorfor adhesjon skjer har parameteren overflateenergi blitt introdusert. Høy/lav overflateenergi samsvarer med stor/minimal spredning av dråper over en overflate. Konsensus blant biofilm-forskere (per 2014) er at overflateegenskaper spiller en viktig rolle i startfasen av biofilmdannelsen. I biofilmakkumuleringen, der veksten skjer over de mikroorganismene som er festet til bæreroverflaten, spiller overflateegenskapene ingen eller liten rolle. (Lewandowski og Beyenal, 2013)

Mikroskopering av biofilm

For å studere veksten og sammensetningen av biofilm er det mulig å ta ut prøver av bærerne og legge dem under lupen. Lysmikroskopi og optisk koherenstomografi (OCT) kan brukes for å gi henholdsvis en 2D- eller 3D-presentasjon av bærer og biofilm. Li mfl. (2016) hadde fokus på å karakterisere strukturen til biofilm som utvikler seg på bærerne i en labskala MBBR. De fant at mindre hulrom og forsiktig lufting stimulerer til en rask etablering av biofilm. 2D og 3D har flere likheter, men kun OCT og 3D er i stand til å vise innsiden av biofilmen og den heterogene strukturen. Wagner mfl. (2010) fant at vekstforhold som tilgang på underlag å binde seg til og hydrodynamikk ga opphav til biofilm med ulik struktur. For å undersøke strukturen og biokjemiske egenskaper har det blitt utviklet en rekke avbildningsteknikker, slik som magnetisk resonansavbildning (MRI), konfokal laserskanningmikroskopi (CLSM), Ramanmikroskopi, og elektronskanningmikroskopi (Li mfl., 2016). Bilder tatt med lysmikroskopi kan dekke store areal og krever lite forarbeid for å lage preparat, men er begrenset av sin lave oppløsning.

2.2.4 Næringsstoffer

I avløpsvann er det stort innhold av spesielt de to næringsstoffene nitrogen og fosfor. Næringsstoffene er grunnelementer for plantevekst. Følgelig kan de føre til eutrofiering i en resipient og de kan brukes til jordforbedringsformål. Av denne grunn er det viktig å rense og skille ut disse stoffene slik at de ikke forurenser samtidig som de bør gjenvinnes til gjenbruk. (Ødegaard, 2014)

Nitrogen i avløpet er gjerne i formen organisk bundet nitrogen (urea) eller uorganisk nitrogen i ammonium (NH_4^+) , nitritt (NO_2^-) eller nitrat (NO_3^-) (Ødegaard, 2014). I denne sammenheng utføres gjerne nitrifikasjon og denitrifikasjon. Dette er derimot ikke fokus i oppgaven og vil ikke diskuteres videre.

Fosfor i avløpet er gjerne organisk eller uorganisk bundet i ortofosfat (PO_4^{3-}) eller polyfosfat $(P_2O_7^{4-} \text{ og } P_3O_{10}^{5-})$. Total fosfor (tot-P) angir den totale mengden fosfor, men ofte benyttes ortofosfat for å gi en indikasjon på andelen løst fosfor som befinner seg i avløpet. Løst fosfor binder seg lettere med andre partikler og er derfor ofte mer interessant enn tot-P. (Ødegaard, 2014)

Rensing av fosfor er gjerne gjort kjemisk. Som tidligere skrevet behandles 70 % av avløpet i Norge kjemisk. Dette fjerner både det partikulære og det løste fosforet. Problemer som følger da er gjerne at fosforet blir for hardt bundet. Dette betyr at det blir et mindre godt produkt for jordforbedring og slammet kan sies å ha dårlig kvalitet. Til gjengjeld har det derimot veldig god fosforfjerning som gir mindre forurensing. (Ødegaard, 2014)

2.3 Membraner

I avløpsvannbehandling benyttes membraner hovedsakelig for å fjerne suspenderte, kolloidale eller løste partikler. Membraner fungerer ved at vannet blir presset eller sugd gjennom membranen og slik filtrerer bort partikler på grunn av lavere størrelsesforhold. Det er vanligst med syntetisk fremstilte plastmembraner (polymeriske) og keramiske membraner. Poreåpningen til membranen deles inn i mikro- (100-1000 nm), ultra- (10-100 nm), nanofiltrering (1-10 nm) og omvendt osmose (<1 nm). Poreåpningen bestemmer hva som kan fjernes fra vannet og hvor stor fluks som kan passere gjennom. Følgelig kan membranarealet også bestemmes. Dette kan ses av likning 2.1. (Ødegaard, 2014)

$$J = \frac{Q_{inn}}{A_{membran}} \tag{2.1}$$

hvor J er fluks, LMH (L/ m^2 /h); Q_{inn} er volumstrøm inn på piloten, L/s; og $A_{membran}$ er arealet av membranen, m^2 .

2.3.1 Driftsmetoder og -parametre

Fluks, TMP og permeabilitet

Fluks, transmembrantrykk (TMP), og permeabilitet er de viktigste driftsparameterne for membraner. På MBR-anlegg opereres det normalt med fluks mellom 10 og 150 LMH (Judd, 2010). Faisal I. Hai og Lee (2014) skiller fluksen i momentan-, gjennomsnittlig og netto-fluks. Disse påvirkes videre av membranresistanse, operativ drivkraft, hydrodynamiske tilstander, begroing og rensing av membranoverflaten.

Det benyttes to metoder for å drifte membransystemer, enten konstant fluks med variabel TMP eller variabel fluks med konstant TMP (Guo mfl., 2012). Konstant fluks er mest vanlig. For å finne driftsfluks utføres gjerne en fluks-steg-test. Forholdet mellom fluks og TMP undersøkes mens fluksen økes i steg. Når TMP-verdiene blir ustabile og øker raskt indikerer dette en økning av begroingsmidler. Nivået der TMP blir ustabil refereres til som den kritiske fluksen (Le-Clech mfl., 2006). Når membranen opplever begroing svekkes permeabiliteten og TMP øker (Yang mfl., 2006).

TMP har en tre-stegs økning som kan beskrives som omtrentlig eksponentiell. Det første steget forårsakes av en plutselig økning i TMP grunnet poreblokkering og adsorpsjon av løselige produkter. Deretter følger en periode med liten TMP-økning, som følge av biofilmformasjon og fortsatt blokkering i det andre steget. I det tredje steget vil TMP igjen øke plutselig, som kan føre til at membranen ikke lenger er driftsdyktig (figur 2.3). (Drews, 2010; Zhang mfl., 2006)



Figur 2.3: TMP-økning ved konstant fluks og mekanismene bak økningen, som vist av Zhang mfl. (2006).

Permeabilitet og TMP regnes ut som vist i likningene 2.2 og 2.3.

$$TMP = 0.5 \cdot (Trykk_{inntak} + Trykk_{uttak}) - Trykk_{permeat}$$
(2.2)

$$Permeabilitet = \frac{Fluks}{TMP}$$
(2.3)

Forholdet mellom TMP og permeabilitet oppgis av membranprodusenter, men kan variere med avløpsvannet. Tilstandene som må tas stilling til kan være operative tilstander (blant annet pH, temperatur, partikler), dårlig sirkulasjon/ubenyttet membranareal, utslipp under tilbakespyling og membranvask, slitasje på membran og fysiske skader (Faisal I. Hai og Lee, 2014).

HRT og SRT

For driftsparametre spiller HRT og SRT en stor rolle. SRT er oppholdstiden til slammet (de faste stoffene) i bioreaktoren, mens HRT er oppholdstiden til ML (Mixed Liquor) i bioreaktoren (Geilvoet, 2010). Høyere HRT gir ofte bedre rensing, men lavere HRT gir mindre arealbruk/reaktorvolum, økt organisk belastning og økt vekst av mikroorganismer (Isma mfl., 2014). Mannina mfl. (2018) viste at for SRT/HRT ned til henholdsvis 7 dager og 13 timer ga lavere SRT/HRT verken negative effekter på renseeffekt eller uheldige effekter knyttet til membranbegroing. Det er også funnet at lavere HRT kan gi dårligere slamkvalitet og høyere begroingsrate på membranen (Ivanovic mfl., 2006).

«Crossflow»- og «dead-end»-filtrering

Tverrstrøms- («Crossflow») og «dead-end»-filtrering er to måter å tilføre vannet til en membran. I «dead-end»-filtrering tilføres vannet vinkelrett på membranen. Dette vil gi avsetninger over hele membranen. Med andre ord vil alle partikler større enn membranporene avsettes på eller inne i membranen. Tverrstrømsfiltrering tilfører vannet på tverrs av membranen. Dette gjør at vannet som filtrerer på langs av membranen samtidig bidrar til at avsetninger reduseres ved skjærkrefter. Dette krever mer energi enn «dead-end»-filtrering, men fører til lavere begroingsrate. For en MBR er tverrstrømsfiltrering essensielt for å motstå begroing. (Ødegaard, 2014; Geilvoet, 2010)

2.3.2 Membrankarakteristikk

Membrankonfigurasjoner

Det er neddykkede og sidestrømsmembraner som er mest brukt i MBR. Neddykkede membraner (figur 2.4) er mest vanlig siden disse har lavest energibehov og dermed er billigst . Membranene er delt inn i flatark- («flat sheet»), hulfiber- og rørmembraner. Hulfibermembraner lønner seg fremfor flatarkmembraner ved større anlegg siden de er tettere pakket. Dette gjør at de tar mindre plass og det trengs mindre lufting (Judd, 2010). Det finnes også flere andre versjoner og kombinasjoner av membranetyper. En av disse er «hollow-sheet»membraner. Disse operer på lav TMP over hele membranen (Bentzen mfl., 2011).



Figur 2.4: Neddykket MBR (Judd, 2006, s.112).

Polymeriske og keramiske membraner

Det er hovedsakelig to membrantyper; polymeriske og keramiske. Valget av membrantype beror på renseprosess og ytelse. Det kreves god permeabilitet, pålitelighet og et langt livsløp. Ved lufting eller luftrensing er det viktig med fleksibilitet slik at membranen ikke opplever slitasje. Membranen bør ha egenskaper som motstår begroing og tåler sterke kjemikalier for kjemisk rensing av membranen (Faisal I. Hai og Lee, 2014). Det er også gitt mye fokus på hydrofobisitet/hydrofilitet rundt membraner, der det er trodd at å øke hydrofiliteten til en membran senker begroingspotensialet (Zhang mfl., 2015; Gallucci mfl., 2011). Zhang mfl. (2015) konkluderte at zeta-potensialet og ruheten til membranen introduserte viktigere effekter, at en økning i hydrofilitet ikke vil gi noen reduksjon av begroing, og at høyt zetapotensial og en bestemt ruhet ville gi bedre forutsetninger.

Med polymeriske membraner i avløpsrenseanlegg kreves styrke og fleksibilitet foran permeabilitet. Fleksibilitet er spesielt viktig for luftrensing i neddykkede membraner. For god membranvask kan klor (Cl_2) -resistens være essensielt. Tilstrømning av vann på membranen bestemmer hvordan begroingspartikler fester seg inne i og på poreåpningene. (Judd, 2010)

Polymeriske membraner er billigere å produsere enn keramiske membraner, i og med at de er av plast. Derimot er keramiske membraner mer pålitelige/robuste, har generelt lavere grad av begroing og har lave driftskostnader. At de er robuste innebærer høyere motstand mot sterke fysiske og kjemiske rensemetoder. Dette fører igjen til at keramiske membraner tåler drift med høyere fluks enn polymeriske membraner. (Judd, 2010)

2.3.3 Membranbegroing

Membranbegroing defineres av Nady mfl. (2011) som «akkumulasjonen av stoffer på membranoverflaten og/eller inne i membranporene, som resulterer i en reduksjon av membranytelsen». Meng mfl. (2009) sier det er de «uønskede avsetningene og akkumulering av

mikroorganismer, kolloider, oppløste stoffer og cellerester inne i eller på membraner». Begroing er den største utfordringen med membraner. Partikler tetter poreåpningene, avsetninger kan feste seg på overflaten og biologisk vekst kan forekomme både på overflaten og i porene. (Ødegaard, 2014)

Begrepet begroing er gjerne entydig med alt som har med nedsatt permeabilitet, eksempelvis gjentetting (Drews, 2010). Begroing kan klassifiseres som reversibel og irreversibel (Guo mfl., 2012). Av Meng mfl. (2009) ble begroing klassifisert som fjernbar, ikke-fjernbar og irreversibel. Dette gjelder for begroing som henholdsvis kan fjernes fysisk, bare kjemisk og ikke i det hele tatt. Fjernbar begroing er begroingsmidler som sitter løst, og består ofte av «kakelag»-dannelse (cake layer). Ikke-fjernbar begroing består av poreblokkering og begroingsmidler som gjennom membranfiltrering er sterkt bundet til membranen. Irreversibel begroing er som navnet tilsier permanent og kan ikke fjernes. (Meng mfl., 2009)

2.3.4 Faktorer for begroing

Membrantype, drift av membran og biomassekarakteristikk er tre hovedfaktorer for membranbegroing (Le-Clech mfl., 2006; Evenblij, 2006). Det kan diskuteres i hvilken grad driftsmetoden for membranen påvirker biomassekarakteristikken med tanke på lufting og oppholdstid, eller om denne stort sett er bestemt ut i fra egenskapene til avløpet. En mer detaljert tilnærming er gjort av Judd (2006) (se figur 2.5). (Geilvoet, 2010)



Figur 2.5: Påvirkninger til begroing (Judd, 2010, s.113).

Biomassekarakteristikk

Biomassekarakteristikken er en samlekategori for EPS (fritt og bundet), fnokkarakteristikk (størrelse og struktur) og massekarakteristikk (viskositet og hydrofobisitet). Operativ drift som kan påvirke disse er HRT og SRT (Judd, 2010). Midler som står for begroing består av partikulære, kolloidale og oppløste fraksjoner. Avsetninger fra polysakkarider og andre biopolymerer gir klissete overflater som gjør at bakterer opplever raskere og enklere adhesjon (Ping Chu og Li, 2005). Det er også funnet et lineært forhold mellom begroing og konsentrasjon av polysakkarider (Rosenberger mfl., 2005). Ettersom både EPS og løselige mikrobielle produkter (SMP) består av hovedsakelig polysakkarider og proteiner, er disse ansett som de viktigste faktorene for begroing. EPS og SMP er slimete og klissete stoffer, og er henholdsvis stoffer bundet til fnokker og til suspenderte stoffer (Drews, 2010; Meng mfl., 2009; Kulesha mfl., 2018; Lewandowski og Beyenal, 2013). Videre øker disse viskositeten i ML, noe som også påfører videre senking av filtreringsgraden til en membran. EPS produseres i biofilmen av bakteriene. Disse substansene hjelper biofilmen med tidlige steg i kolonisering, den skaper en beskyttende barriere, og den har flere andre funksjoner som hjelper for oppbygging og opprettholdelse av biofilmen (mer om EPS i Biofilm). (Lewandowski og Beyenal, 2013)

Sammen med polysakkarider står proteiner som de viktigste organiske begroingsmidlene for begroing og biofilmdannelse (Wang og Waite, 2009). Polysakkarider og proteiner danner ikke-kovalente bindinger som danner elektrostatiske og hydrofobiske interaksjoner, sterisk binding og hydrogenbindinger. Disse påvirkes av blant annet pH, temperatur og ionestyrke. PH nær isoelektrisk punkt kan føre til at proteiner festes til polysakkarider og dermed øker størrelsen på forbindelser og gir større muligheter for begroing gjennom ikke-kovalente strukturer (McClements, 2006).

2.3.5 Membranvask

Membranvask kan deles inn i fysisk og kjemisk rensing. Fysisk rensing er gjerne standard for MBR-anlegg og innebærer hvile av membranen («membrane relaxation») og tilbakespyling. Førstnevnte innebærer å slå av filtering over en kort periode noe som øker permeatfluksen betydelig, det blir altså større grad av begroing men filtreringen øker også totalt sett. Ved tilbakespyling pumpes permeatet tilbake gjennom membranen. Dette er vist å fjerne det meste av begroing fra poreblokkering, delvis løs kakedannelse på membranoverflaten og i visse tilfeller også annen gjentetting nær membranoverflaten. Effekten av tilbakespyling bestemmes
av frekvens, varighet, forholdet mellom disse to og intensitet. Optimering av tilbakespyling vurderes ved kostnader mot permeattilstander. Tilbakespyling ved lufting er en annen effektiv metode for rensing, men dette kan ødelegge eller skade membranen. (Le-Clech mfl., 2006)

Kjemisk rensing gjøres mer sjeldent og gjerne når effektiviteten av fysisk rensing synker. Disse metodene inkluderer kjemisk tilbakespyling (daglig), vedlikeholdsrensing (ukentlig) og intensiv kjemisk rensing (1-2 ganger i året). Her er vedlikeholdsrensing for både å redusere nødvendigheten av intensiv kjemisk rensing og opprettholde designet permeatfluks. Intensiv rensing, eller cleaning-in-place (CIP), er en slags siste utvei som benyttes når TMP blir for høy og videre filtrering ikke lenger er fornuftig. For organiske partikler brukes gjerne natriumhypokloritt, som gjennom hydrolyse løsner partikler og biofilm fra membranen. Sitronsyre blir gjerne brukt for uorganiske partikler (Le-Clech mfl., 2006). Det er også vist at like etter kjemisk rensing øker konsentrasjonen av forurensingsstoffer, deriblant TOD, i permeatet (Tao mfl., 2005).

2.4 Kjemisk trinn

Rundt 1970 startet en stor utbygging av avløpsrenseanlegg i Norge, hvor hovedfokus var å redusere mengden fosfor som ble sluppet ut i resipientene. Anlegg med kjemisk rensing hadde i forsøk vist seg å være velegnet til formålet. Selv i dag renses som nevnt ca. 70 % av norsk avløpsvann vha. kjemiske metoder, og det er følgelig en renseform med mye forskning og arbeidserfaring.

2.4.1 Kjemisk felling og fosforfjerning

Som diskutert i forrige kapittel vil større partikler generelt gi mindre partikkelpenetrasjon inn i membranporene og økt tilbaketransport fra membranoverflaten til løsningen, men det vil også være gunstig mtp. felling da største synkehastighet for en partikkel som synker i vann vil avhenge av partikkelens diameter i andre potens (Lee mfl., 2001). Dette beskrives ved Stokes lov:

$$v_s = \frac{g(\rho_p - \rho_w)d_p^2}{18\mu}$$
(2.4)

hvor v_s er synkehastighet, μ er absolutt viskositet, ρ_p er partikkelens tetthet, ρ_w er vannets tetthet, og d_p er partikkelens diameter.

De følgende opplysningene om kjemisk felling og koaguleringsmekanismer er oppgitt i alle relevante lærebøker, i dette tilfellet er Ødegaard (2014) og WEF (2012) brukt som referanser. Kolloider i vannet, partikler med diameter 0,01-1 µm, vil holdes flytende pga. liten størrelse og negativ ladning. I tillegg vil forurensninger i vannet som er mindre enn 0,01 µm i diameter, og regnes som løst, ikke kunne fjernes ved sedimentering alene.

Ved å tilsette et fellingsmiddel/en koagulant til avløpsvannet vil man oppnå en koagulering av partikler, og fosfor vil felles ut pga dannelsen av ørsmå partikkelaggregater, såkalte metallhydroksid-fosfat-kolloide-kompleks. De utfelte partiklene må bygges opp til større fnokker gjennom flokkulering, slik at de kan separeres mekanisk ved feks. sedimentasjon eller flotasjon. For å styrke flokkuleringen og slamseparasjonen kan man tilsette en flokkulant/polymer for å øke flokkuleringshastigheten, gi sterkere fnokker, og bedre separerbarheten.

2.4.2 Koaguleringsmekanismer

Ved korrekt dosering og pH vil man ved tilsetting av koagulant til vannet se at det skjer en utfelling som skyldes dannelsen av metallhydroksid. Det vil også skje en reduksjon av mengden kollodialt materiale som kommer av at utfellingen skjer via en rekke mellomsteg av ladede hydrolytiske mellomprodukter. Disse reagerer med kolloidenes negative ladning ved å danne en sky av positive mot-ioner som stabiliserer kolloiden ved å nøytralisere ladningen. Inter- og intramolekylære coulombiske reaksjoner er sterkt avhengige av fysiokjemiske egenskaper ved polyelektrolyttløsningen (Benmansour mfl., 2003). Tilsetting av nok positive metallioner vil gi økt ionestyrke i vannet og gjøre denne skyen så tynn at kolloidene kommer nær nok hverandre til at van der Waal-kreftene blir betydelige nok til at partiklene løper sammen. Denne formen for koagulering kalles dobbeltlagskompresjon og avhenger av zeta-potensialet.

Høy dosering av koagulanten vil gi et overskudd som gir en hydrolytisk reaksjon mellom vannmolekylene og metallionene som gir utfelling av hydroksider som fanger kolloidene gjennom den såkalte omsvøpingsmekanismen. Lav dosering vil derimot gi ladede hydrolytiske mellomprodukter tid til å dannes, og de vil da nøytralisere og stabilisere kolloidene gjennom adsorpsjon/ladningsnøytralisering. Prepolymeriserte fellingskjemikalier inneholder ferdige hydrolytiske mellomprodukter og kan brukes for å framtvinge denne fellingsmekanismen.

Hvis man tilsetter langkjedede, organiske polymerer kan ladninger på kjedene nøytralisere kolloidene og gi brobygging mellom flere kolloider som er nøytralisert av ulike ladningsgrupper på samme kjede. Petzold mfl. (2003) viser at adsorpsjon av flokkulanter på kollodialt stoff er en prosess som er signifikant påvirket av polymerens ladningstetthet og molekylvekt, partikkelstørrelsesfordeling, spesifikt areal, andelen fast stoff, og innrøringsforholdene. Strukturen og ladningen til det adsorberte polymerlaget avgjør om partiklene blir stabilisert eller aggregert og flokkulert. De ulike mekanismene i samspill er en komplisert prosess, men resultatet er det samme: Utfelling av metallhydroksid med bundet kollodialt stoff. WEF (2012) nevner at prosessen kan studeres vha. Buchner funnel test, CST-test, eller standard jartest, der jartest er den enkleste metoden å bruke.

Water type	Drinking water coagulation		Wastewater coagulation	
Mechanism and	Inorganic	Organic coagulants	Inorganic	Organic
coagulant type	coagulants		coagulants	coagulants
Double-layer	Occasionally	Not applicable	Used when	Not applicable
compression			seawater is	
			available	
Adsorption-charge	Dominant	Occurs with	Occurs frequently	Occurs with
neutralisation		cationic polymers		cationic polymers
Inter-particle	Not applicable	Dominant	Not applicable	Dominant
bridging				
Colloidal	Occasionally	Not applicable	Dominant	Not applicable
entrapment (Sweep				
floc)				

Figur 2.6: Oversikt over ulike koaguleringsmekanismer og i hvilke tilfeller de vil hhv. ikke gjøre seg gjeldende, opptre, eller dominere (Ratnaweera, 2019).

2.4.3 Valg av polymerer

Polymerer er proprietære kjemikalier som kan ha varierende elektrisk ladning, ladningstetthet, molekylvekt, og molekylstruktur. Innen avløpsrensing brukes vanligvis kationiske polymerer med høy ladningstetthet og molekylvekt. Læreboka WEF (2012) angir følgende faktorer for hvilken polymer som er mest egnet til et bestemt formål:

- ønskede avvanningsegenskaper
- kostnadeffektivitet
- plass til lagring og håndtering av slam
- krav til lagring og tilsetting av polymer
- sikkerhetshensyn

PolyDADMAC

Polydiallyldimetylammoniumklorid, forkortet PolyDADMAC, er den viktigste kommersielle polymeren bestående av allylmonomerer og en typisk flokkulant for både ladningsnøytralisering og/eller patchflokkulering (Tian mfl., 2006). Selv om høy molekylvekt ofte nevnes som en forutsetning for brobygging, er det ladningstettheten som er mest avgjørende for hvilken fellingsmekanisme som skjer (Rojas-Reyna mfl., 2010). Hvordan ionestyrke og pH påvirker absorpsjonsmorfologi, polymerfasong, og effektiviteten for PolyDADMAC er godt dokumentert (Matsumoto, 2001; Bolto, 1995). PolyDADMAC blir noen ganger referert til som MPE50TM, et merkenavn fra Nalco, da de var første ute med å bruke stoffet som membranfluksforbedrer (Yoon og Collins, 2006).

Yoon og Collins (2006) fant i sin studie at MPE50 ga nærmest konstant begroingsrate uavhengig av fluks, hvis fluksen var moderat høyere enn kritisk fluks, og fluksen kunne dermed opprettholdes i et døgn, motfor 2-3 timer uten polymertilsetning, uten signifikant permeabilitetstap. Også i langtidstester så man en 50 % økning i driftstid og fluks, og enda større økning for spesielt problematisk avløpsvann, og man så membran- og luftingsbesparelser. Collins mfl. (2006) viser at MPE50 gir mulighet for å kjøre prosessen med så høye nivåer av suspendert stoff som 50000 mg/L. Doseringsmengden varierer mye mellom ulike studier, og alt etter hva man ønsket å oppnå er optimal dose funnet å være 50-400 mg/L. (Lee mfl., 2007; Yoon og Collins, 2006)

Polymerer gir generelt reduserte kostnader pga. relativt lav innkjøpspris, behov for mindre doseringspumper, og lavere vedlikeholdskostnader pga. lav korrositet sammenliknet med uorganiske kjemikalier. Det er få tegn til at polymerer er skadelig for operatørenes helse eller dyrelivet i resipienten.(John, 2008) pH påvirkes i liten grad av polymertilsetting og PolyDADMAC har kvartære funksjonelle grupper som gjør de effektive over et stort pH-område, men det er viktig å dosere riktig mengde pga. et veldig smalt optimalt doseringsintervall. (Rojas-Reyna mfl., 2010)

PAX-18

PAC er en samlebetegnelse for en rekke ulike sammensetninger av polyaluminiumklorider med generell formel (Aln(OH)mCl(3n-m))x, der én mulig form er PACl som har n=2 og m=3 og også omtales som PAX. PAX-18 er en mye brukt koagulant med polyaluminiumklorid, prepolymerisert aluminiumklorid som inneholder femverdig aluminiumkompleks, som aktiv ingrediens. Tallet bak PAX beskriver polymeriseringsgraden (OH/Al-forholdet). PAX-18 er også det samme kjemikaliet som brukes som koagulant i piloten på Fuglevik.

Ifølge Wu mfl. (2006) har PACl bedre virkning på filtrerbarheten til ML enn monomere kjemikalier. De polymere koagulantene ga en reduksjon i både start-TMP og økningen i TMP. Guo mfl. (2010) gjennomførte korttidsforsøk på en neddykket MBR som viste at PACl reduserte mengden SMP i effluenten betydelig, ga slam med bedre sedimenteringsegenskaper og oksygenoverføring, og reduserte begroingen vesentlig sammenliknet med deres organiske konkurrenter. I Ødegaard (2014) er PAX omtalt som noe dyrere enn sine ikke-prepolymeriserte søsken, men siden de forbruker mindre alkalitet, og også gir god koagulering i et bredere pH-område, kan merkostnaden lønne seg. PAX-18 har ifølge databladet *Sikkerhetsdatablad PAX-18* (udatert) fra produsenten Kemira pH rundt 1, er lite akutt giftig, men irriterende ved kontakt med hud eller øyne. Den klassifiseres ikke som farlig for omgivelsene. Ved naturlig forekommende konsentrasjoner og pH rundt 7 er den ikke skadelig for fisk. Undersøkelser på karpefisk i tidlige utviklingsstadier viser at konsentrasjonen må helt opp i 50 mg/L før man kan observere negative effekter på klekking og vekst, 7-14 ganger høyere enn vanlige konsentrasjoner. (Macova mfl., 2009)



Figur 2.7: Strukturen til løst PolyDADMAC tegnet i molview.org, kjemisk formel: $(C_8H_{16}NCl)_n$. Siden PAX-18 er en uorganisk polymer er den vanskelig å karakteriserere strukturelt, og dermed ikke mulig å illustrere godt her (Manners, 1996). Kjemisk formel er $(Al_2(OH)_3Cl_3)_n$.

Sammenligning av polymer og uorganisk koagulant

Som forklart over og vist i tabell 2.6 er det delvis ulike mekanismer som er virksomme når de to forskjellige kjemikaliene tilsettes avløpsvannet. For PAX-18 vil adsorpsjon og ladningsnøytralisering opptre ofte og omsvøping vil dominere. For pDADMAC vil adsorpsjon opptre og brobygging vil dominere. Også Bratby (2016) oppgir liknende, men mer omfattende tabeller som oppsummerer betydningen av de ulike parametrene for de forskjellige destabiliseringsmekanismene for metallkoagulanter og polymerer.

2.4.4 Andre viktige kjemiske parametre

Overflatespenning

For å måle Zeta-potensialet til slamfnokker brukes vanligvis en zeta-analysator til å måle elektroforetisk mobilitet i et elektrisk felt. Ifølge Lin mfl. (2014) ligger disse verdiene i en MBR i området -50mV til -10mV. Molekyler med ioniserbare funksjonelle grupper, slik som proteiner, humussyrer, uronsyrer, og nukleinsyrer i EPS-er, gir opphav til overflatespenninger. Konsentrasjonen av disse komponentene påvirkes av SRT i systemet. Ulike SRT vil derfor gi opphav til EPS med ulik hydrofobitet/hydrofilitet og overflatespenning. For å finne slamfnokkenes overflatespenning brukes titrering. Liao mfl. (2001) definerer overflatespenningen som proporsjonal med andelen EPS-komponenter. Sagt på en annen måte: protein per karbohydrat i slammet. Årsaken til proteinenes viktige rolle finner vi muligens i deres unike ladningsegenskaper: Aminosyrene har positiv ladning som delvis kan nøytralisere det negative bidraget til nettoladningen fra karboksyl- og fosfatgruppene. Siden EPS påvirker overflatespenningen vil også slammets flokkuleringsevne endres. Ved høye pH-verdier vil de funksjonelle gruppene i EPS ha større disassosiasjon og absoluttverdien til overflatespenningen vil øke. (Lin mfl., 2014)

Temperatur

Krzeminski mfl. (2012) undersøkte hvordan avløpsvannets temperatur påvirker mikroflora, biologisk aktivitet, og slammets morfologi. Optimumstemperaturen for vanlig bakterieaktivitet i aktivslam ligger mellom 25 og 35°C. Perioder med lav temperatur kan gi forandringer i avløpsvannets og slammets sammensetning som påvirker videre steg(Geilvoet mfl., 2006). Lav fluks pga. lavere filtrerbarhet og membranytelse forårsaket av lav vanntemperatur er en av de viktigste hindringene for å redusere kapaitalkostnadene for MBR-anlegg (Yoon og Collins, 2006; Radjenović mfl., 2007).

Jiang mfl. (2005) trekker fram fire effekter av lav temperatur: Økt deflokkulering som gir mindre fnokker og frigjøring av EPS og kolloide partikler, mer viskøst slam som påvirkes mindre av samme mengde lufting på membranen, lavere massetransport ved diffusjon pga. mindre brownske bevegelser, og redusert biologisk nedbrytning av COD som gir høyere konsentrasjoner av både partikulært og løst COD.

Lufting

Vi har lufttilsetting både i bioreaktoren og i membrantanken på pilotanlegget. I en aerob bioreaktor er formålet å gi nok oksygentilførsel til mikroorganismene, å holde bærerne og slammet i suspensjon, og å sørge for tilstrekkelig omrøring (Ødegaard, 2014). I membrantanken bidrar luftingen til å skure membranen ren vha. skjærkrefter, men for intens lufting vil knuse de store fnokkene. Yoon mfl. (2004) fant at kostnaden til lufting ofte er omvendt proporsjonal med kostnaden til slamhåndtering, og at slamhåndtering utgjør en overveldende del av totalen ved fornuftig drift. Mengden løst oksygen påvirker til en viss grad membranbegroingen positivt (Lee mfl., 2007).

pH og alkalitet

WEF (2012) omtaler pH og alkalitet på følgende måte. Konsentrasjonen av hydrogenioner i avløpsvannet er en viktig kvalitetsparameter siden oppførselen til de fleste andre kjemiske komponenter i vannet vil avhenge av denne. Vanligvis brukes $pH = -log_{10}[H^+]$ til å uttrykke konsentrasjonen av hydrogenioner. De fleste typer biologisk liv kan bare leve i et smalt pHområde, typisk 6-9, og følgelig er avløpsvann med ekstreme konsentrasjoner av hydrogenioner vanskelig å behandle vha. biologiske metoder. pH i behandlet avløpsvann må vanligvis ligge i området 6,5-8,5 før utslipp til resipient.

Bufferevnen eller alkaliteten i vannet er evnen vannet har til å motstå pH-endringer ved syretilsetting. Alkaliteten i avløpsvann kommer som oftest av hydroksider $[OH^-]$, karbonater $[CO_3^{2-}]$, og bikarbonater $[HCO_3^-]$. Avløpsvann er vanligvis alkalisk pga. alkalitet fra vannforsyningen, grunnvannet, eller produkter brukt i husholdningen. Alkaliteten i avløpsvann er viktig når kjemisk og/eller biologisk rensing skal brukes. PAX-18 er som nevnt svært sur, med pH rundt 1, og gir redusert pH i avløpsvannet ved dosering. Lavere pH kan gi utfelling av uorganiske forbindelser som bidrar til membranbegroing. (Meng mfl., 2009)

Forandringer i avløpsvannet ved lagring

Det er selvfølgelig ønskelig å få gjennomført analysene så kort tid etter prøvetaking som mulig for å unngå at avløpsvannet forandrer seg, imidlertid er ikke dette alltid mulig. Det er rimelig å anta at vi får minst nedbrytning ved lagring i lufttett beholder i et mørkt og kaldt rom. Hvilke parametre som forandrer seg, og med hvilken hastighet de gjør det, er lite omtalt i litteraturen. Muttamara (1996) oppgir at blant de parametrene som er relevante for oss kan bare COD og totalfosfor analyseres i inntil sju døgn etter prøvetaking, og bare hvis konserveringsmiddel ble tilsatt i prøven. Dixon mfl. (2000) gjorde en omfattende studie av hvordan kvaliteten på gråvann forandrer seg ved lagring. Til tross for at konsentrasjonene i gråvann er lavere enn i avløpsvann og ML kan denne vurderes som en indikator på oppførselen til avløpsvannet. I studien viser noen av parametrene stor endring allerede etter ett døgn. Oppbevaringen av gråvannet ble gjort i 10 L flasker som var innpakket og tildekket i svart plast ved romtemperatur, men ikke lufttett. Verdiene stabiliserer seg ved en likevekt i løpet av noen døgn.

2.5 Analytiske Metoder

2.5.1 Kjemometri

Wold (1995) definerte kjemometri ved; «hvordan få kjemisk relevant informasjon ut av målte kjemiske data, hvordan representere og vise frem denne informasjonen, og hvordan få slik informasjon over til data». Kjemometri er altså en metode for å fremvise og analysere data. Det behøver ikke være analyse av kjemiske data som Svante Wold beskriver, for de multivariable dataanalysene kan være relevante for alle typer måledata, benyttes i alle vitenskapelige sammenhenger og gjerne der et stort antall variabler (prosesspunkter, målepunkter, effekter, etc.), og der data er inkludert i undersøkelsen (SNL, 2018). Prinsipal komponent analyse (PCA) og partial least square (PLS)-regresjon er to multivariate analysemetoder som kan benyttes for å behandle disse multidimensjonelle datasettene. I denne oppgaven er det interessant å se sammenhengen mellom parametre og korrelasjon mellom ulike prøver, og derfor er PCA den metoden som skal benyttes.

2.5.2 Prinsipal Komponent Analyse

PCA er nok den mest populære multivariate statistiske analysemetoden ifølge Abdi og Williams (2010), og Wold mfl. (1987) nevner at PCA danner grunnlaget for multivariate dataanalysemetoder. Robertson mfl. (2001) etter James og McCulloch (1990) gir en god definisjon på PCA: «prinsipal komponent analyse er en multivariat teknikk som produserer et sett abstrakte variabler (kalt prinsipale komponenter) som er vektede lineære kombinasjoner av de originale variablene». Ifølge James og McCulloch (1990) baserer PCA seg på å fange opp mest mulig varians i de ulike parametrene. De prinsipale komponentene forklarer variansen og ofte kan mesteparten av variansen, selv med mange variabler, forklares ved hjelp av få (2-3) komponenter (James og McCulloch, 1990). Den første prinsipale komponenten beskriver størst varians, den andre prinsipale komponent forklarer nest mest varians og så videre (Abdi og Williams, 2010). Abdi og Williams forklarer også at PCA gir en mulighet til å se sammenhenger og korrelasjoner mellom ulike variabler, og hvilke variabler som har mest betydning for undersøkelsen. Det er altså å trekke ut den viktigste informasjonen og skjule den irrelevante, samt å analysere strukturen og trendene i et datasett som er målet med PCA (Abdi og Williams, 2010). Før en endelig PCA bør det vurderes å gjøre noe forbehandling av data. Det er fullt mulig å anvende hele datasettet, men noen av datapunktene kan være uteliggere (avvik), korrupte eller utsatt for diverse usikkerheter. Det kan med andre ord forekomme feil i data, og som Wold mfl. (1987) nevner bør disse fjernes før en endelig analyse. Wold fortsetter med at en analyse likevel kan gjøres tidlig for å identifisere disse avvikene, samtidig som den kan hjelpe med å identifisere mindre relevante variabler. Dette er altså en form for vasking eller rydding av data. Andre tiltak Wold nevner er å se på hver variabel for seg (univariate analyser) og normalisere matrisen ved å legge til et standardavvik lik 1,0 for hver variabel. Normalisering gjøres fordi variablene i analysen har forskjellige enheter og for å hindre at enkelte variabler med større enheter dominerer analysen.

Wold mfl. (1987) beskriver PCA ved at det gir en tilnærming av en datatabell. Denne gis ved matrisen X, som videre består av matrisen T for score og matrisen U for ladninger (loadings). (Olivieri, 2018). Sammenhengen mellom disse vises i formel 2.5.

$$X = UT^{T} = \begin{bmatrix} u_{1}u_{2}...u_{n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_{1}^{T} \\ t_{2}^{T} \\ ... \\ t_{n}^{T} \end{bmatrix} = u_{1}t_{1}^{T} + u_{2}t_{2}^{T} + ... + u_{n}t_{n}^{T}$$
(2.5)

hvor U er en matrise med ladningen
e $u_n,\,{\bf T}^{\rm T}$ er en transponert matrise av scoren
e t_n^T og n er antall komponenter.

Ifølge Olivieri (2018) beskriver matrisen U, ladninger, de latente variablene, altså de variablene som må avløres matematisk og ikke kan leses direkte i data. Ladningene komprimerer og forklarer derfor bakgrunnsinformasjonen i det originale datasettet. Hver ladning korresponderer med en score, og sammen danner disse prinsipalkomponenter (Olivieri, 2018). Ifølge Wold mfl. (1987) kan det også innføres en matrise E til formel 2.5. Dette er en «feilmatrise» som inneholder residualer. Variansen som ikke beskrives av prinsipalkomponentene tillegges da matrisen E (Wold mfl., 1987).

3. Metode

Metodedelen beskriver først grundig vha. tekst og bilder hvordan den delen av pilotanlegget som blir brukt i denne oppgaven er oppbygd, avløpsvannets gang gjennom anlegget, hvilke parametre som har blitt logget og hvilke sensorer som er brukt. I tillegg er det forklart hvor og hvordan vannprøvene og stikkprøver av bærerne ble tatt, samt hvilke analyser som ble gjennomført. Andre og tredje del fokuserer på labarbeidet som ble gjort her på NMBU. De tar for seg hvilke parametre som ble analysert for og hva slags instrumenter og metoder som ble brukt. Her er det også forklart hvordan gjennomføringen av jartestene og Total Recycletestene ble gjort, og hvorfor valget falt på de to polymerene som ble brukt. Til slutt er databehandlingen og de statistiske metodene forklart.

3.1 Oppsett, drift og materialer

MBBR-MBR pilotanlegget ble driftet i en kontainer plassert utenfor Fuglevik renseanlegg i Rygge og var utformet som vist på illustrasjonen av kontaineren i figur 3.1 og på flytskjemaet i figur 3.2. Pilotanlegget besto av en 200 L omrørt innløpstank, en omrørt aerob 250 L (Ø470 mm, H1500 mm) MBBR-tank med bærere for biofilm, en 50 L (Ø220 mm, H1500 mm) omrørt flokkuleringstank med mulighet for tilsetting av koagulant PAX-18 (Kemira Chemicals AS, 30-40 % Polyaluminiumklorid), og en 1000 L (B470 mm, L1470 mm, H1500 mm) membrantank. MBBR-tanken og membrantanken var utstyrt med lufting fra Busch-blåsere via PE-rør med borede hull i bunnen av tanken. Piloten ble driftet uten noen form for resirkulering av vann eller slam, og dermed har anlegget SRT = HRT. I membrantanken var den installerte membranen en UF-hybrid mellom hollow fibre og flat sheet, en såkalt hollow sheet-membranmodul (Alfa Laval®, poreåpning 0,20 µm, membranareal 36 m²).

Fra innløpstanken ble innløpet pumpet videre til bioreaktoren. På veien fra bioreaktoren til flokkuleringstanken, og videre fra flokkuleringstanken til membrantanken, gikk vannet med selvfall. Gjennom membranen kunne væsken bli trukket enten med selvfall eller vha. seepex monopumpe. Flytende K5-plastikkbærere (AnoxKaldnes®, henholdsvis 0,95 g/cm³ massetetthet og 800 m²/m³ spesifikk overflate) ble plassert i bioreaktoren med fyllingsgrad 48 %, som ga netto overflateareal $384 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Innløpet på pilotanlegget var en volumproporsjonal andel avledet fra innløpet på det kommunale Fuglevik RA som lå vegg-i-vegg. Før avledningen hadde vannet passert innløpsrist og sand- og fettfang, men ikke blitt tilsatt noen form for kjemikalier, utenom at forurensninger fra returstrøm fra sentrifuger kunne forekomme. Innløpsvolumet varierte mellom 143 og 550 L/t, men var også nede i 0 L/t i kortere perioder. Det ble ikke tilsatt stoff for å endre innløpet sin sammensetning. Vanntemperaturen ble ikke kontrollert, og den varierte med snøsmelting og lufttemperatur over perioden. Det ble bestemt at oppstartsperioden var å anse som avsluttet når bildene fra mikroskoperingen viste god biofilmmengde flere uker på rad, og det var nødvendig å bevege seg videre for å prøve å bli ferdig med labarbeidet til påske.

De eksperimentelle undersøkelsene var planlagt delt inn i flere ulike HRT, der hver skulle vare én uke. Siden mengden innløp på piloten hang sammen med mengden innløp på hovedanlegget var stor vannføring avgjørende for å få lav HRT. Andelen avledet innløp ble oppjustert etterhvert for å prøve å presse HRT ned. Planen fikk noen forandringer underveis, og i perioden anlegget ble fulgt tett med egne vannprøver varierte HRT ifølge loggen mellom 133-34 min. En oversikt over alle parametrene som ble registrert i loggen er gitt i tabell 3.2.

Prøver ble tatt ut fra tre forskjellige punkter i piloten: Direkte i innløpstanken, på ledningen etter bioreaktoren, og på ledningen etter membranen. Prøvene ble oppbevart nær gulvet i kontaineren fram til de ble hentet for analyse. Fortrinnsvis ble prøvene analysert rett etter uttak for å få minst mulig kjemisk aktivitet i prøvene før analyse. De prøvene som ble stående én eller flere dager før henting ble filtrert ved uttak, slik at vi hadde totalt seks prøver per dag. Til filtrering i kontaineren ble det brukt glassmikrofiberfilter med porestørrelse 1,0 µm (GF/BTM, WhatmanTM, GE Healthcare Life Sciences, Marlborough, USA).

På laben ble prøvene analysert for TSS, turbiditet, løst COD, total COD, løst TOD, total TOD, ortofosfat, og totalfosfor. Alle målinger ble utført iht. Standard Metoder (Stand, 2005). Mengden biomasse på bærerne ble evaluert ved bruk av lysmikroskopi i et stereomikroskop på NMBU Imaging Centre. Mikroskopet var utstyrt med kamera som gjorde det enklere å sammenlikne bærerne og oppdage eventuelle forskjeller.

	Innløp Ufiltrert	Filtrert	Etter MB Ufiltrert	BR Filtrert	Etter mer Ufiltrert	nbran Filtrert
Total COD	_	_	x	_	*	_
Løst COD	_	x	_	x	_	x
Total TOD	x	_	x	_	x	_
Løst TOD	_	x	_	x	_	x
Tot-P	_	_	x	_	x	_
PO_{4}^{3-}	_	_	_	x	_	x
TSS	x	_	x	_	_	_
Turbiditet	_	-	_	-	x	-

Tabell 3.1: Prøver som er analysert, ikke analysert og analysert for kontroll er merket med henholdsvis X,- og *.

Tabell 3.2: Parametrene som ble målt kontinuerlig ved anlegget, og merke- og modellnavn på de respektive målerne.

Parameter	Måler
Vannmengde	Endress + Hauser Flow Promag
[Løst oksygen]	Oxymax COD61D
pH	Orbisint CPS11D
Trykk	Cerabar M PMP 51/21
Turbiditet	Turbimax CUS51D
Temperatur	Ukjent



Figur 3.1: Pilotanlegg med elementer sett i fugleperspektiv. Relevante tanker og overføringsledninger følger de røde linjene.



Figur 3.2: Flytskjema av pilotanlegg. Relevante tanker og overføringsledninger følger de røde linjene.

3.2 Eksperimentell prosedyre

Mixed liquor (ML) til laboratorieeksperimentene ble hentet fra den aerobe MBBR-reaktoren i pilotanlegget på Fuglevik som ble beskrevet i første del av denne oppgaven. Å gå videre med eksperimenter i labskala var en avgjørelse som ble tatt etter å ha fulgt igangsettingen av piloten tett og sett at den hadde oppnådd god biofilm på bærerne og stabil drift. På grunn av en noe forsinket oppstart og begrenset tid til rådighet ble det for å minimere tidsrisiko, og sikre høy reproduserbarhet og nøyaktige resultater, bestemt å gå over til labskala testing av filtrerbarheten til ML med ulike HRT. Resultatene hadde tilbakeføringsverdi til pilotanlegget. På grunn av ytterligere forsinkelser ble kun ML med én HRT testet i laben.

Til labstudien ble to ulike polymerer valgt som membranfluksforbedrere (MFE): én prepolymerisert aluminiumskoagulant og én PolyDADMAC. Disse polymerene er kommersielt tilgjengelige og er merket med navn på aktivt stoff og metallinnhold. Produkter fra Kemira ble brukt i forsøkene. PolyDADMAC-en var Superfloc C-595. F. eks. Collins mfl. (2006) har brukt brukt 10 % PolyDADMAC-løsning som ble dosert vha. peristalgisk pumpe. På laben har det blitt brukt pipetter. Standardløsningen med 40 % kjemikalie var svært viskøs og måtte tilmåles vha. vekt ved fortynning. PAX-18 ble konsekvent brukt i standardkonsentrasjon for å unngå eventuelle reaksjoner med vann ved fortynning. For å øke alkaliniteten og bufferevnen til ML ble det løst NaHCO₃-pulver i prøvedunkene. Det ble tilsatt nok pulver til å oppnå 5 mmol ekstra bufferkapasitet. Dette ga en svak økning av pH. Eventuell etterjustering av pH-verdien ble foretatt vha. 37 % HCl.

Tabell 3.3: Noen egenskaper ved de to polymerene som gitt i produktdatablad fra Kemira

Fellingskjemikalie	${\bf Aktivt \ stoff}$	Metallinnhold,%	Densitet (20° C), g/cm3	\mathbf{pH}
PAX18	[AlClOH]n	$9,0{\pm}0,3$	$1{,}36{\pm}0{,}02$	$1{,}0{\pm}0{,}5$
PolyDADMAC	$[C_8H_{16}NCl]_n$	39-41	1,05-1,1	5-8

Prepolymeriserte aluminiumskoagulanter og PolyDADMAC-er har svært spesifikke og varierende egenskaper etter type og fabrikant. Ulike ML har forskjellige egenskaper og vil oppføre seg ulikt. Derfor ble det for å simulere bruken av PAX-18 og PolyDADMAC i flokkuleringskammeret i MBBR-MBR gjort jartester på laben. Bruken av jartest var nyttig for å finne optimal doseringsmengde for en bestemt ML og polymer på en rask og enkel måte. Til denne oppgaven ble Flocculator 2000 fra Kemira Chemicals AS og seks 1 L begerglass brukt. Følgende omrøringsforhold ble benyttet under koaguleringen: 1 min rask miksing (400 RPM), 10 min sakte miksing (30 RPM), etterfulgt av 20 min sedimentering uten miksing.

Det ene begerglasset var forbeholdt en kontroll uten kjemikalietilsetning. Hvilke polymerdoseringer som skulle brukes i de fem andre glassene ble forsøkt bestemt vha. en potensiometrisk ladningsanalysator (PCA). PCA-en ga nulladningspunktet (PZC), punktet der zetapotensialet til løsningen er lik null. Dette ble brukt som middels doseringsmengde med hhv. to doser 20 og 40 %, over og 20 og 40 % under. Hvis doseringene ikke viste seg å være optimale for forholdene under jartestene, ble de gjentatt flere ganger med andre doser. Noen av de innledende testene ble gjort med 0,5 L i hvert begerglass i et forsøk på å spare ML. Slammet ble forsøkt brukt til å måle capillary suction time (CST) for å finne avvannings- og filtreringsegenskaper. Dessverre var det vanskelig å få replikerbare resultater. Ifølge Sawalha og Scholz (2007) er ikke dette et ukjent problem, og det blir også foreslått alternative måter å gjennomføre testen på, men vi valgte ikke å gå noe nærmere inn i problemstillingen. Ivanovic mfl. (2006) forklarer hvordan forskningen på temaet bruker CST til å uttrykke relativ hydrofobisitet som en negativ korrelasjon, noe som ville ha vært interessant å se nærmere på.

Flere studier har tidligere utført TRT-er for å undersøke tiltak for å forebygge membranfouling i en satsvis drevet MBR (Kulesha mfl., 2019). Navnet kommer av at det så lenge eksperimentet pågår er en kontinuerlig resirkulering av hele permeatvolumet tilbake til membranreaktoren. TRT gjør det mulig å opprettholde et stabilt innhold og volum av koagulert ML i filtrasjonssyklusen. Det gjør at man unngår å tilføre rå, ubehandlet ML til systemet etter at testen har startet, som igjen forhindrer en mulig stor feilkilde. Integriteten og egenskapene til membranen som ble brukt var tidligere bekreftet av andre ved bruk av boblepunkttesten og vakuumhenfallstesten, henholdsvis metode F 316-03 og metode D 6908-03, slik de er beskrevet av American Society for Testing and Materials. Membranen ble kontrollert for synlige defekter før start. TRT-ene ble utført i en gjennomsiktig 2,8 L plastdunk, der en flat-sheet keramisk membran var neddykket og utstyrt med cross-flow lufting.



Figur 3.3: Oppsett for TRT-forsøk med membran, pumpe og PC-logger for TMP.



Figur 3.4: Skjematisk framstilling av TRT-oppsettet.

SiC mikrofiltreringsmembranplater med nominell porestørrelse 0,1 µm og overflateareal 0,043452 m² ble brukt i disse eksperimentene (Cembrane, Lynge, Danmark). Vakuumet bak membranen ble gitt vha. en Qdos30 peristalgisk doseringspumpe. Separasjonsprosessen ble gjennomført med konstant fluks med resirkulering av alt filtrat tilbake til kildetanken. Vakuumets trykk ble målt med en elektronisk trykktransduser (Klay 800 series) og lagret på en tilkoblet datalogger/PC. Resirkulering ble kjørt kontinuerlig i omtrent én time for å sikre at TMP minst nådde et nivå lik $1, 5 \cdot TMP_{in}$. Filtrasjonstiden (F) ble på forhånd valgt som en av foulingindikatorene. F er definert som tiden det tar å oppnå kritisk nivå, som her er bestemt å svare til $1, 5 \cdot TMP_{in}$. Polymerene ble tilsatt til ML før membranfiltreringen og mikset intensivt de første 30 s vha lufting. Så ble luftingen skrudd av og systemet fikk hvile i 90 s, før luftingen ble skrudd på igjen og filtreringen startet.



Figur 3.5: Eksperimentelle forhold ved gjennomføringen av TRT.

Ti minutter etter dosering av kjemikalie ble første prøve tatt ut ved at permeatslangen ble lagt midlertidig over i et prøveglass. For å holde membranen fullstendig nedsenket var volumet 200 mL. Denne vannprøven kom fra permeatet og ble brukt til å fastslå MLSS, ortofosfat, elektrokinetisk potensial, turbiditet, og filtrert TOD og COD.

Etter at filtreringen hadde pågått i omtrent én time ble den stoppet og 200 mL prøve ble under fortsatt lufting tatt ut direkte fra plastikkdunken vha. sprøyte. Denne prøven ble brukt til å finne MLSS, totalfosfor, elektrokinetisk potensial, turbiditet, og ufiltrert COD og TOD. Den andre foulingparameteren av interesse var permeabiliteten, som er avledet fra fluksen, normalisert til 20°C. Sammenhengen er gitt ved:

$$P_N = \frac{J \cdot e^{(-0,032 \cdot (t-20))}}{TMP}$$
(3.1)

hvor P_N er normalisert permeabilitet, m²; J er membranfluks, LMH; TMP er transmembrantrykk, Bar; t er faktisk temperatur for eksperimentet, °C.

I tillegg til permeabiliteten, P_N , ble gjennomsnittlig normalisert permeabilitet beregnet. Den er gitt som:

$$avP_N = \overline{\overline{p_{Nn}^{in}}; \overline{p_{Nm}^{fin}}},\tag{3.2}$$

der N er antall verdier som er tatt med i beregningen, N = 10; $\overline{p_{Nn}^{in}}$ er snittet av de første ti verdiene til den normaliserte permeabiliteten, sett bort i fra opprampingen til den peristalgiske pumpen; $\overline{p_{Nm}^{fin}}$ er snittet av de siste ti verdiene til den normaliserte permeabiliteten, egentlig ved filtrasjonsslutt, men etter 1000 s er valgt for å gjøre det likt for alle grafene.

3.3 Analytisk metode

3.3.1 Første del av labarbeid

Total Suspended Solids (TSS) ble funnet ved at vannprøvene ble filtrert gjennom glassmikrofiberfilter med porestørrelse 1,2 µm (GF/CTM, WhatmanTM, GE Healthcare Life Sciences, Marlborough, USA), og det ble registrert hvor mye partikulært materiale som lå igjen i filteret per mengde filtrert vann. Filteret ble tørket i varmeskap i 30 minutter og veid på en Mettler AT200-vekt(Mettler Toledo, Columbus, USA) før filtrering. Mengden vann som skulle filtreres ble målt opp i en målesylinder. Hvis filteret gikk tett eller filtreringen begynte å gå svært sakte før det oppmålte vannet hadde passert, ble forsøket gjentatt med mindre vannvolum. Etter filtrering måtte filteret tørkes i varmeskap i to timer ved 105° C og veies på nytt. Totalt suspendert stoff ble dermed bestemt vha. følgende formel:

$$MLSS = \frac{M_2 - M_1}{V}$$
(3.3)

der M_2 er vekten av filteret etter filtrering og tørking, M_1 er vekten av filteret før filtrering, og V er volumet av filtrert vann.

Total Oxygen Demand (TOD) for ufiltrert og filtrert prøve ble målt ved hjelp av en automatisert TOD-analysator (LAR Process Analysers AG, Berlin, Tyskland) med tilkoblet magnetrører. Løst COD ble målt vha. COD-kyvettetesten (HACH, Manchester, Storbritannia) og bruk av dikromatmetoden, som beskrevet i ISO 15707:2002 (ISO mfl., 2002). Det ble brukt tre forskjellige sett fra HACH, alt etter hvilken konsentrasjon som var forventet: 15-150 mg/L mathrmO₂,100-2000 mg/L mathrmO₂, og 1000-10000 mg/L mathrmO₂. HACH DR 3900 (HACH, Manchester, Storbritannia) ble brukt til å lese av verdiene for de oppsluttede prøvene. For en gitt vannmatriks kunne det lages en lineær sammenheng mellom COD- og TOD-verdier for å spare tid og utstyrskostnader.

Turbiditet ble målt i et HACH 2100 N IS Turbidimeter (HACH, Manchester, Storbritannia), som beskrevet i ISO-metode 7027. Konsentrasjonen av ortofosfat (PO₄-P) og totalfosfor ble målt ved å bruke EasyChem Plus kolorimetrisk analysator (SysteaTM, Systea S.p.A., Anagni, Italia), som angitt i den automatiserte kolorimetriske metoden, USEPA Metode 365.1. For å se på bærerne og laget med biofilm i vanlig lysmikroskop ble det benyttet et ZeissAXIO Zoom.V16 (Axiocam 503 color, 3 Mpixels) stereomikroskop hos NMBU imaging centre.

3.3.2 Andre del av labarbeid

Turbiditet, TSS, COD, TOD, ortofosfat, og totalfosfor ble funnet også her. Metodene er beskrevet ovenfor.

Elektrokinetisk potensial (zeta-potensial) ble bestemt ved å måle elektroforetisk mobilitet og ved automatisk derivasjon av zeta-potensial, som gitt ved Henry's likning under Zetasizer Nano-Z (MalvernTM, Malvern Panalytical Ltd, Malvern, Storbritannia). Før målingene av turbiditet og zeta-potensial ble supernatanten fra ML-prøvene filtrert gjennom glassmikrofiberfilter med porestørrelse 1,2 µm (GF/CTM, WhatmanTM, GE Healthcare Life Sciences, Marlborough, USA) i mangel på filter med større poreåpning, eller det ble fastslått fra ufiltrert prøve. CST ble forsøkt bestemt med CST-test 2710 G som gitt i SMWW (Association, 2012), men ble bestemt droppet da samme slam ga vidt varierende resultater.

En PCA (Micrometrix®, Micrometrix Corporation, Atlanta, Georgia, USA) tilkoblet tilhørende automatisk titrerer (EasyPlusTM, Mettler Toledo, Columbus, Ohio, USA), ble brukt til å fastslå dosen av den testede koagulanten som var nødvendig for å oppnå PZC.

Oppsett av PCA og automatisk titrator

Dette er ømfintlig utstyr som må vaskes grundig og kalibreres før bruk. PCA-titratoren har to kontrollskruer, begge på framsiden: Sensitivitet og Zero. Disse justeres vha. en liten skrutrekker. Titreringen foregår ved at målecellen fylles med 100 mL prøve. Påse at cellen er riktig montert i apparatet: skyvd helt inn og med elektrodene pekende innover. Stempelet må kunne bevege seg fritt. Koble til automatisk titrator og strøm. Skru på apparatet og la det stabilisere seg i 30-60 sekund. Fortsatte fluktuasjoner kan tyde på utilstrekkelig rengjøring. Det samme er tilfelle hvis skjermen viser en positiv verdi for destillert vann. Best resultat oppnås dersom prøven kastes og erstattes med ny etter oppnådd stabilisering. pH og ladningsverdi noteres. Selve titreringen kan nå starte. Automatisk titrering gjennomføres som beskrevet i tilhørende manual, manuell gjennomføres ved forsiktig å tilsette titrant i prøven mellom stempel og veggen i målecellen vha. pipette eller sprøyte. Vent 20 til 30 sekund for å observere eventuell respons. Negativ eller positiv verdi på skjermen betyr henholdsvis at prøven er anionisk eller kationisk. Titreringen må fortsette til verdien på skjermen er lik null. Hvis prøven er anionisk må den titreres med et nøvaktig volum standard kationisk polymer så den elektriske ladningen blir lik null eller såvidt positiv, og motsatt hvis den er kationisk må den titreres med et nøyaktig volum standard anionisk polymer så den elektriske ladningen blir lik null eller såvidt negativ. Mengden tilsatt titrant kan da noteres og brukes i utregningene. Ny pH og ladningsverdi noteres også. Ved bruk av automatisk titrerer vil sluttverdien være ulik null da denne alltid titrerer forbi sluttpunktet. Cellen kan til slutt vaskes grundig, og vil så være klar for en eventuell ny runde.

Formelen for beregning av ladningen til en kationisk prøve er:

$$Ladning(equiv./L) = \frac{(AP) \cdot N}{V}$$
(3.4)

der AP er volumet av anionisk PVSK (titrert mengde), N er normaliteten til PVSK, og V er volumet til prøven.

Begge standardløsningene med polymer skal være laget til 0,0005 N, med Kaliumpolyvinylsulfat (PVSK), monomermolekylvekt 162, som utgangspunkt og konsentrasjonen av polyDADMAC, monomermolekylvekt 161,5, justert til å være lik PVSK ved pH 7. Sannsynligvis har de to ulik styrke, og forholdstallet PVSK/PolyDADMAC vil ikke være 1:1. Ved omstendigheter som ulik pH eller forhold i vannet vil forskjellen være større. Derfor er det nødvendig å inkludere en blank titrering for hver titreringsserie som kan brukes til å regne ut et forholdstall som kan brukes i beregningene for å ta høyde for dette avviket. Eksempel: 5 mL PolyDADMAC blir titrert med 4,85 mL PVSK. PolyDADMAC er altså svakere enn PVSK og må multipliseres med en faktor: 4,85/5 = 0,97 alle steder.

Titreringen av ML er basert på prinsippet om at råvann innehar anioniske kollodiale partikler som stabiliserer hverandre og som må destabiliseres ved ladningsnøytralisering for at koagulering og flokkulering kan skje. PCA-en indikerer den relative graden av nøytralisering etterhvert som koagulant tilsettes prøven. Teorietisk optimalt endepunkt er når skjermen viser 0 mV, men pga. prosessdynamikken i et renseanlegg blir det gjerne kjørt på en verdi som fraviker litt fra 0. Doseringen ved anlegget når det har brukbare renseresultater kan være et godt utgangspunkt for å bestemme beste ladnings-endepunkt. Titreringen av ML gjennomføres ved at cellen først vaskes i ML. Deretter måles det opp 100 mL med ML og det titreres sakte til nullpunktet nås. Dosering beregnes vha. medgått volum titrant og titrantens konsentrasjon.

3.3.3 Data fra pilotanlegget

Pilotanlegget ved Fuglevik har målesensorer som har produsert en mengde rådata. Disse er opprinnelig gitt per time, men for å kunne inkludere rådata er en oversikt med gjennomsnittsverdier for hele døgn presentert i Vedlegg 3: C.1. Denne inneholder parametre for mengde innløp, mengde utløp, permeabilitet (to ganger med enheter både for LMH/mbar og LMH/bar) og SS i membrantank. I tillegg til disse er HRT og TMP beregnet i Excel-arket gjennom følgende formler (disse følger fra anlegget):

$$HRT = \frac{Q_{inn}}{V_{MBBR}} \cdot 60 \tag{3.5}$$

hvor HRT er i minutter (min), Q_{inn} er volumstrøm inn på piloten i (L/h) og V_{MBBR} er volum av MBBR-tanken i (L). Beregningen innebærer også multiplisering med 60 min/h for enhetsomgjøring fra timer til minutter.

$$TMP = \frac{Q_{ut}}{P_N \cdot A_{membran}} \cdot 1000 \tag{3.6}$$

hvor TMP er i millibar (mBar), Q_{ut} er volumstrøm ut av piloten i (L/h), P_N er permeabiliteten i (L/h/ m^2 /Bar) og for enhetsomregning fra Bar til mBar inkluderes multiplikasjon med 1000 mBar/Bar.

For å få mer representative data ble rådata «vasket». Det vil si at nullverdier og tilhørende rader ble fjernet, samt identifisering og fjerning av uteliggere. En kolonne for fluks (LMH) ble også lagt til (utregnet fra likning 2.3). For å få oversikt ble det laget en tabell med gjennomsnittsverdier per døgn, som nevnt i forrige avsnitt. Etter vasking av data er det slik at 3 døgn står uten data, noen døgn står med mellom 1-10 verdier (eller timer) og noen døgn har rundt 20 verdier. Det er derfor viktig å ta dette i betraktning når data skal analyseres samt hvilken tid (time) på døgnet det er, i og med at avløpsmengden over et døgn varierer. Analyseresultatene fra de eksterne analysene er basert på døgnblandprøver tatt ut vha. automatiske prøvetakingskaruseller. Det var ikke mulig/ønskelig å oppdrive mer enn to slike, så det finnes ikke tilsvarende tall for avløpsvannet sin forandring underveis i anlegget. Prøvetakerne ble installert på hhv. innløp og utløp.

3.3.4 Prinsipal Komponent Analyse

PCA ble utført i The Unscrambler®X versjon 10.4.1 (*The Unscrambler* udatert) på rådata fra pilotanlegget, mens del 1 og del 2 av labarbeidet hadde for lite data til at det var hensiktsmessig å utføre en PCA.

Et kombinert datasett med rådata av driftsparametre fra anlegget og prøveresultater gitt av Krüger Kaldnes ble laget for PCA. Analysen ble utført med døgngjennomsnitt. Prøveresultatene er vedlagt i tabell C.2. Prøvene fra Krüger Kaldnes er i perioden 18.02 - 01.04 og derfor er datasettet også for denne perioden. For å forklare hvordan denne analysen ble utført vil det presenteres en generell beskrivelse av en fremgangsmetode for å vurdere analyseresultater. Denne kan dessverre bli litt vag og særegen, spesielt for en som ikke er godt kjent med PCA. Videre vil det vises til hva som ble gjort videre i analysen.

I analysen kreves ofte gode headers eller lables (etiketter). Etiketter gir informasjon om prøvenes bakgrunn/historie og logiske sammenheng. Siden en stor mengde datapunkter manglet ble det mer komplisert å få gode, forklarende etiketter. Alternativene ble å bestemme etikettene som tidsperioder, for HRT eller for fjerning av COD og/eller PO_4^{3-} . Døgngjennomsnitt ble valgt for å vurdere renseeffekten for pilotanlegget og se om dette korrelerte med driftsparameterne (rådata) for anlegget.

For analyser ble det utforsket hvordan data grupperte seg. Unscrambler har innført en såkalt «sample grouping» som gjør det mulig å vurdere de forskjellige variablenes størrelser i «score»plottet. Med denne funksjonen kan verdiene til alle punkene i analysen vises i en gruppering på et valgt antall, gjerne 3-5 grupper. Videre kan de verdiene som er spesielt høye og skiller seg ut vurderes for å se om disse er uteliggere eller om det er skjedd noe spesielt i denne perioden. Disse grupperingene kan også gjøres for etikettene som ble diskutert i forrige avsnitt. Korrelasjonsladningsplottet (figur 3.6a) viser hvilke variabler som er signifikante i analysen. De som er lengre ute i sirkelen påvirker mer enn de som er lenger inne, og disse skilles spesielt om de i den indre eller ytre sirkelen. Den indre og ytre sirkelen foklarer henholdsvis 50 og 100 % av variansen. Av figur 3.6a ser man at O₂ og SS er plassert i midten av plottet og inne i den innerste sirkelen, noe som betyr at disse har lav ladning og derfor også lav varians og liten betydning i undersøkelsen. For å minimere datasettet kan derfor disse variablene fjernes fra analysen slik at det nye korrelasjonsladningsplottet viser som i figur 3.6b. Da sitter man igjen med de viktigere parametrene. Men dette er ikke nødvendig, men kan være greit om man ønsker å fjerne parametre som kan neglisjeres fra en analyse.

For å sjekke uteliggere ble de punktene som hadde høye verdier av Hotellings T^2 markert, og vurdert i «score»-plottet. Med denne metoden for grupperinger, som er forklart tidligere i dette kapitlet, kan det ses at de fleste av disse punktene ligger i ytterkanten av punktplottene (figur 3.7)



Figur 3.6: Korrelasjonsladningsplottene med PC-1 mot PC-2 og PC-1 mot PC-3, men for sistnevnte uten variablene ${\rm O}_2$ og SS.



Figur 3.7: Scoreplottet viser vektingen av de forskjellige punktene, mens influenceplottet viser hvilke punkter som påvirker i størst grad ved hotellings T^2 .

Som et utgangspunkt for å vurdere det kombinerte datasettet er det spesielt to spørsmål som er interessante:

- Korrelasjon mellom HRT og fjerning av PO_4^{3-} og COD.
 - hvor signifikant?
 - positiv eller negativ korrelasjon?
- Korrelasjon mellom dosering, suspenderte stoffer i membranen og permeabilitet, i påvirkning av HRT.
 - hvor signifikant?
 - positiv eller negativ korrelasjon?

Det ble utført tre endelige analyser; en for totalen i piloten og en som bestemmes for hver av de definerte spørsmålene ovenfor. I analysene ble dosering benyttet som kategori ved dose 1 og dose 2 for henholdsvis første periode (18.02-08.03) med omtrentlig 150 mL/ m^3 og andre periode (12.03-01.04) med omtrentlig 75 mL/ m^3 . Analysen for totalen i piloten ble også analysert i to deler for dose 1 og dose 2, for å gi en vurdering for hver av disse doseringsperiodene.

I de utførte PCA var det dagene for 08.03, 30.03, 31.03 og 04.01 som ga uttrykk for å være uteliggere. Med unntak av 08.03 ga disse datoene høye Hotellings verdier, sammenlignet med resten av datapunktene, og alle punktene skilte seg ut med noen eller flere ekstremverdier. Disse punktene er også de siste i hver doseringsperiode som er todelt. Med dette som bakgrunn ble disse datapunktene identifisert som potensielle uteliggere. De ble likevel beholdt i analysene siden dette ikke nødvendigvis er tilfellet, datasettet var fullt av manglende data allerede og det var derfor ikke ønskelig å fjerne flere verdier, og uteliggerne påvirket ikke analysene i noen særlig grad.

4. Resultater og diskusjon

Dette kapitlet er delt i tre hoveddeler. Den første delen tar kort for seg resultatene fra oppstarten av pilotanlegget og underbygger avgjørelsen om å gå over til selvstendige labtester. Del to består av underkapitler som tar for seg PCA-titrering, jartester, og TRT-tester, og de tilhørende analysene og resultatene til hver del. Her er de eksperimentelle resultatene fra jartestene og total resirkuleringstestene og effekten av de to membranfluksforbedrerne presentert grafisk og diskutert. Kjemikalienes effektivitet ble evaluert ved å se på hvor mye de påvirket zetapotensial og turbiditet. Ved å framstille resultatene på denne måten er det greit å vise effekten PolyDADMAC og PAX-18 har på egenskapene til ML som en funksjon av doseringsmengde. Partiklenes ladning spiller en svært viktig rolle i koaguleringen og flokkuleringen. Derfor har det vært naturlig å evaluere sammenhengen mellom tilsettingen av positivt ladde ioner gjennom kjemikaliedosering med endringer i overflatespenning, turbiditet, SS, og pH. Dermed vil det være naturlig å konkludere med at en eventuell positiv effekt på ML-en sin filtrerbarhet er en indikasjon på bedre membranytelse og mindre begroing. Til slutt kommer en sammenfatning av de ulike delene og et forsøk på å forklare sentrale eller uventede resultater. Tredje del presenterer statistiske analyser av data som er samlet inn ved pilotanlegget og har blitt gjort tilgjengelige for bruk i oppgaven.

4.1 Del 1

Her vil alle målte parametre fra prøvetakingen på Fuglevik i oppstartsfasen bli gjennomgått systematisk. Resultatene og diskusjonen er basert på tall hentet fra egne analyser og fra loggen på anlegget. Været ble litt mildere i løpet av perioden, men ikke så mye at snøsmeltingen ble betydelig. Dataene for mengde innløp på anlegget tyder heller ikke på noen betydelig snøsmelting mot slutten av perioden.

Delfigurene i figur 4.2 viser verdiene til de målte parametrene under labarbeidet i del 1 sammenstilt med variasjonen av den hydrauliske oppholdstiden. Gjennomsnittsverdier for HRT per døgn er også fremvist i tabell 4.1. Se forøvrig vedlegg A.1.



Figur 4.1: Værmålinger fra Rygge målestasjon jan-apr 2019 generert fra yr.no. Den svarte kurven er normaltemperaturen. Den blå og rød er utjevnet temperatur for i år. De blå søylene viser kumulativ nedbør for hver av månedene, med en liten mørkeblå strek som markerer normalnedbøren for respektive måned. Fra midten av februar har det over døgnet vært plussgrader. Både februar og mars fikk omtrent dobbelt så mye nedbør som normalt.



Figur 4.2: Denne sammenstillingen av plot er fremvist etter data fra vedlegg A.1. Noen punkter er fjernet i plottet ettersom de er merket som ekstreme/usannsynlige. Plot (a), (b) og (d) gjelder fra etter MBBR-tanken til etter membranen, mens plottet for TSS (c) gjelder for økningen fra innløpet til etter MBBR-tanken.

HRT

Dato	HRT (min)
11.02	66,64
12.02	_
13.02	66,50
14.02	69,13
15.02	61,26
18.02	77,45
19.02	62,35
20.02	71,87
21.02	64,96
22.02	73,31
25.02	97,70
26.02	107,3
27.02	79,38
28.02	$93,\!35$
01.03	103,1
04.03	93,70
05.03	96,98
06.03	100,0

Tabell 4.1: De hydrauliske oppholdstidene over den første perioden med labarbeid.

Den hydrauliske oppholdstiden over denne perioden skulle i utgangspunktet være ved et stabilt gjennomsnitt på 60 minutter. Ut ifra tabell 4.1 er dette omtrentlig i perioden 11.02 - 22.02 der gjennomsnittet ligger på 70 minutter, men i perioden fra 25.02 - 06.03 har HRT-verdiene økt til et gjennomsnitt på 96 minutter.

MLSS

Oppkonsentreringen av TSS i bioreaktoren virker å ligge ganske stabilt rundt 90 - 100 % økning og være upåvirket av endringer i HRT i perioden 11.02 - 06.03 . Det var forventet at økningen i HRT også skulle gi en økning i TSS, men det kan tenkes at økningen er for liten til å gi en betydelig forskjell.

COD

Mengden total COD er kun målt i ett punkt, så fjerning kan ikke fastslås direkte. Fjerning av løst COD ligger i perioden stort sett mellom omtrent 70 % og 95 % og har en svakt nedadgående

trend. Virker å være uavhengig eller lite påvirket av økningen i HRT i løpet av perioden.

TOD

Fjerningen av total TOD ligger mellom 80 % og nesten 100 % i perioden, og trenden er noe stigende. Virker å være uavhengig eller lite påvirket av økningen i HRT i løpet av perioden. Andelen løst TOD som blir fjernet er veldig uregelmessig og til og med nedadgående. Den varierer helt i fra omtrent 0 til over 80 %.

Fosforfjerning

Bortsett fra noen dårlige resultater de første dagene er fjerningen av både totalfosfor og ortofosfat jevn og god, i nærheten av 100 %, hele perioden.

Turbiditet

Turbiditeten i permeatet var veldig lav med verdier utelukkende under 1 NTU. Til sammenligning anbefaler Mattilsynet ikke overskridelse av 1 NTU i drikkevann, uten at dette er et krav (Drikkevannsforskriften, 2016, Vedlegg 1).

Mikroskopi

For å studere utviklingen av biofilm på bærerne ble Imaging centre ved NMBU kontaktet. Første test med lysmikroskopering av én prøve ga bilder som tydelig viste at det hadde etablert seg biofilm på bærerne. Det ble også gjort en vurdering av om det var formålstjenlig å ta i bruk mer avanserte teknikker som environmental elektronskanningmikroskopi (ESEM) eller konfokal laserskanningmikroskopi (CLSM), men høyere tidsforbruk og kostnad forbundet med tillaging av preparater gjorde at dette ble valgt bort.

Figur 4.3 viser tre tilfeldige bærere tatt ut av bioreaktortanken henholdvis 21. februar, 26. februar, og 5. mars. Hver bærer er fotografert ved 7x og 14x zoom. For 14x zoom er det tatt bilde både vinkelrett på bæreroverflaten og med en skråvinkel for å bedre få fram innsiden av hulrommene. Oppstarten av pilotanlegget ble etter litt forsinkelser Uten replikater er det ikke mulig å si noe statistisk sikkert om utviklingen, men bildene gir et tydelig inntrykk av at det var biofilmvekst ved alle tre tidspunktene. Det kan se ut som strukturen endrer seg gradvis fra porøs og gjennomsiktig til mer tett og blank. Konsekvent god biofilmetablering var et viktig

bidrag til konklusjonen om at oppstarten av pilotanlegget var fullført og vellykket, og valget om å gå over til det som har blitt del 2 av oppgaven.



Figur 4.3: K5-bærere med biofilm plukket ut av bioreaktoren ved tre ulike tidspunkt. Fotografert i lysmikroskop med to ulike zoom-nivåer. For 14x zoom ble bærerne også avbildet vinklet for å vise de innvendige veggene bedre. Alle bildene ble tatt 5. mars. De andre bærerne var oppbevart i kjøleskap i mellomtiden.

Sammenfatning

De ulike parametrene viste i det store og hele, men med særlig unntak for fjerning av løst TOD, at anlegget mot slutten av oppstartsperioden fungerte tilfredsstillende. Mikroskoperingsresultatene tydet på det samme. Med det kunne del 1 anses som avsluttet, og det var naturlig å gå videre til del 2.

4.2 Del 2

Denne delen vil innledningsvis ligne noe på første del, da det har blitt analysert for mange av de samme parametrene i forbindelse med labskalatestingen. Parametrene er analysert i to runder: etter jartestene, og etter TRT, så det vil skilles mellom hva som hører til hvor. Videre vil resultatene dreie over mot utkommet av TRT-kjøringene og legge et naturlig grunnlag for konklusjonen.

Bakgrunnen for denne delen er at det ble bestemt å knytte deler av oppgaven til labtester ved NMBU for å få mer kontroll og forutsigbarhet. Det ble hentet ML fra Fuglevik i flere runder, siden det var først på tredje forsøk resultatene ble forholdsvis gode. De videre tallene i del 2 kommer fra analyser og tester av omtrent 45 L ML som ble hentet i to dunker 30. april litt før klokken 09:00. For å prøve å unngå å måtte forholde seg til mulig pH-justering underveis i testene ble all ML bufret med 5 mmol ekstra alkalinitet vha. NaHCO₃.

Oppsett av PCA og automatisk titrator

Instrumentet ble kalibrert så det viste -005 mV etter 2 minutter stabilisering både før og etter pH-justering. Sensitiviteten ble valgt så deionisert vann viste -635 mV etter stabilisering. Ved bruk av PCA til å bestemme PZC ble det funnet at hhv. 2,5 mL av 0,01 N PolyDADMAC og 0,046 mL av 38 % PAX-18 per 100 mL ML var riktig dosering. Forholdstallet ble vha. automatisk titrering funnet å være 1,25, altså var PolyDADMAC som ble brukt sterkere enn PVSK, sammenfallende med informasjonen fra Kemira om at SUPERFLOC C-595 har svært høy molekylvekt og dermed også ladningstetthet.

Jartester

Før verdiene fra PCA kunne brukes i jartestene måtte de regnes om fra per 100 mL til per 1 L, og fra volum løsning til mengde aktivt kjemikalie. Selv med disse verdiene som et utgangspunkt måtte også jartestene ha litt innkjøring, og de ble gjennomført flere ganger før et fornuftig utvalg av doseringer ble funnet. Første testrunde med hver av polymerene ble gjennomført med doseringene PZC, +20 %, +40 %, -20 %, og -40 % som forklart i metoden. Det viste seg fort at optimal dose for jartest lå noe lavere enn PZC. Mer om dette senere. Det førte til at begge begge polymerene måtte testes for lavere doser. Det er disse doseringene, fem ulike for

PAX-18 og sju ulike for PolyDADMAC, som er presentert i figur 4.5 og oppsummert i tabell 4.3.

Driftsparametre for 30. april (dagen uttak av «batch» 2 ble gjort) ligger i tabell 4.2. Mengden utløp er noe større enn innløp. Dette er uvesentlig og skyldes at det er en viss fordrøyningskapasitet i anlegget. Over tid vil disse to være like. Gjennomsnittlig HRT over døgnet var omtrent 50 minutter , ikke spesielt lavt i denne sammenheng, men likevel lavt sammenliknet med brorparten av sammenlikbare studier. SS målt til 991,9 mg/L som er mye høyere enn vi får ved egne analyser og viser at det er en oppkonsentrering av SS i membrantanken ift. i bioreaktoren. De andre parametrene er som forventet for anlegget, og vil bli diskutert nærmere i sammenstillingen til slutt i kapitlet.

Tabell 4.2: Gjennomsnitt av driftsparametere for uttaksdagen av batch 2.

$\begin{array}{c} Q_{inn},\\ l/s \end{array}$	${f Q_{ut},}\ l/s$	Permeabilitet, LMH/Bar	$\begin{array}{c} O_2, \\ mg/l \end{array}$	SS, mg/l	HRT, min	TMP, mBar	Fluks, LMH
301,0	365,1	258,4	2,886	991,9	49,63	38,33	10,26

Her er O_2 i MBBR-tank og SS i membrantank.

Tabell 4.3: Oppsummering av hvilken dose som virker mest lovende for reduksjon av den enkelte parameter, basert på analyser av supernatant fra jartestene.

Parameter		OI	otimal Dosering	
	mg-pDADMAC/l	Kommentarer	mg-Al/l (PAX-18)	Kommentarer
TSS, mg/l	8,8-16,5	Mulig bunnpunkt i dette intervallet	27	-
Turb.filt, NTU	8,8	Kun minimal forbedring ved ytterligere økning av dosering	27	-
Turb. ufilt, NTU	8,8-16,5	Mulig bunnpunkt i dette intervallet	27	-
TOD tot, mg/l	8,8-16,5	Mulig bunnpunkt i dette intervallet	13,5	Kun minimal forbedring ved ytterligere økning av dosering
TOD dis, mg/l	-	Liten/ingen effekt for alle doseringer	-	Liten/ingen effekt for alle doseringer
Tot-P, ppm	8,8?	Dårlig effekt, to høyeste doseringer gått tapt	27	=
PO_4^{3-} , ppm	-	Liten/ingen effekt for alle doseringer	13,5	Kun minimal forbedring ved ytterligere økning av dosering
Zeta-p ufilt, mV	~ 18	Grafen krysser nullaksen i nærheten av denne dosen	-	Liten/ingen effekt for alle doseringer
Zeta-p filt, mV	~ 20	Grafen krysser nullaksen i nærheten av denne dosen	-	Liten/ingen effekt for alle doseringer
pH-utvikling	-	Som forventet. Liten/ingen endring fra rå ML	-	Som forventet. Noe lavere enn for rå ML, og synkende med økt dosering



Figur 4.4: Korrelasjonen TOD-COD viser større økning i COD-innhold. Sammenhengen er basert på CODanalyser for permeat og filtrat fra TRT-testene for hhv. rå ML, 41,7 mg-Al/L PAX-18, og 16,5 mg/L PolyDADMAC plottet mot tilhørende TOD-analyser. En slik sammenheng er gyldig for en gitt ML. Siden hele denne delen omhandler resultater fra samme batch, vil den gjelde generelt.



Figur 4.5: Ulike plot med verdien til en rekke parametre for rå ML sammenliknet med verdiene for ulike doseringer av PAX-18 og PolyDADMAC. Verdiene kommer fra analysene av supernatanten fra jartestene.
Kommentarer til de fleste parameternes oppførsel fra tabell 4.3 utdypes i de påfølgende delkapitlene.

Turbiditet

Både kurvene for filtrert og ufiltrert oppfører seg som forventet fra en standardkurve med en nedgang i starten, før kurven når et bunnpunkt og stiger sakte igjen, gitt at den ene målingen for filtrert PAX-18 er litt høyere enn reelt. Kurven for PolyDADMAC ufiltrert ser ut til å ha optimal dosering omtrent midt i grafen, mellom to av de testede doseringene. For de tre andre kurvene kan stigningen ved overdosering ikke observeres innenfor testet intervall.

TOD

For total TOD observeres igjen samme oppførsel som for en standardkurve: PolyDADMAC ser ut til å ha optimal dosering midt mellom de to samme dosene som over, mens PAX-18 har optimal dosering for den høyeste testede og viser ikke overdosering innenfor intervallet. Løst TOD er derimot praktisk talt uendret for alle doseringer av begge polymerer, forskjellene er så små at de like gjerne kan skyldes feilmargin i måleinstrumentet, som en reell effekt av kjemikaliene. Dette er ikke uventet og kommer av hvordan de grunnleggende koaguleringsmekanismene virker, jfr. fosforfjerning under.

COD

COD ble ikke målt i sammenheng med denne runden med jartester, men noen målinger ble gjort i forbindelse med analysene etter TRT-testene for å finne korrelasjonen mellom COD og TOD for denne ML-en. Disse er brukt til å lage den lineære sammenhengen mellom TOD-COD-Cr gitt i figur 4.4. Kurven viser en litt større reduksjon for COD enn TOD.

Fosforfjerning

PAX-18 har tydelig effekt og blir bedre med høyere dosering innenfor testet intervall. Fosforfjerningen er kanskje god nok allerede ved en av de midlere doseringene, avhengige av hvilke krav som stilles. PolyDADMAC har liten eller ingen effekt. Dette kommer av at grunnlaget for fosforfjerning vha. koagulering er kjemiske reaksjoner som gir MeP-komplekser, med etterfølgende adsorpsjon eller omsvøping.

Zeta-potensial

Zeta-potensialet er en av parametrene som har oppført seg noe uventet. For PolyDADMAC observeres en endring og det kan fastslås at det finnes en dosering som gir ML-en nulladning. Denne doseringen er imidlertid svært forskjellig fra PZC i PCA-titreringen. Mulige årsaker til dette vil bli diskutert seinere. For PAX-18 er det ikke mulig å se noen trend. Zeta-potensialet er sannsynligvis påvirket av lang lagringstid for ML før labarbeidet ble fullført, men det er som nevnt begrenset med litteratur på temaet, og det virker usannsynlig at det skal ha så stor påvirkning. Endringer i pH og temperatur kan ha stor betydning for verdien til zeta-potensialet, men de er målt å være små for jartestene.

MLSS

Her er kurvene igjen omtrent som en standardkurve. For PolyDADMAC er bunnpunktet nær midt i grafen, men den optimale doseringen ser ut til å ligge midt mellom to av de testede dosene. For PAX-18 er det den største av de testede dosene som gir lavest MLSS, og stigningen ved overdosering blir ikke observert.

Dosering

Basert på resultatene fra de ulike analysene etter jartestene var totalinntrykket at den mest egnede doseringen for PAX-18 var 27 mg-Al/L, og den mest egnede doseringen for PolyDADMAC var 8,8 mg/L.

TRT-tester

Med resultatene fra PCA-titrering og jartester som bakgrunn ble det i tillegg til rå ML foreslått å prøve seks ulike doseringer for hver av polymerene i TRT:

- -30 % fra optimal dosering fra jartest
- +30 % fra optimal dosering fra jartest
- Gjennomsnitt av optimal verdi fra jartest og PZC fra PCA-titrering
- -30 % fra PZC
- PZC

• +30 % fra PZC

Det ble imidlertid kjørt totalt 7 runder med TRT, der hver brukte omtrent 2,2 L vann. Det hadde vært ønskelig å prøve flere doser, men gjenværende mengde ML var ikke større. Det ble derfor valgt å gjennomføre fem runder med doseringene som ble ansett som mest sentrale å undersøke. Det var henholdsvis ingen dosering, dosering som ga PZC i PCA for hver polymer, og antatt optimal dosering fra jartestene for hver polymer. Etter dette var det nok ML til ytterligere to runder. For den ene ble det valgt å dosere PAX-18 i en mengde som lå midt mellom de to som allerede var prøvd, og for den andre ble en dose litt over den laveste for PolyDADMAC prøvd.

TRT-testene har resultater på samme form som tidligere som stammer fra analysene som er gjort av filtrat og permeat ved gjennomføringen av testene. Disse vil presenteres først. I tillegg er det kurver som viser utviklingen i TMP i løpet av hver test, og hvordan denne utviklingen er forskjellig mellom testene pga. ulik kjemikalietilsetning. Disse vil presenteres som nummer to.

Resultatene fra analysene av permeat og filtrat er presentert i så mange ulike grafer at de er fordelt over to samlefigurer: figur 4.6 og figur 4.7. Tabellen med best dosering for hver parameter er droppet i denne omgang da det er færre datapunkt så det er vanskeligere å se en trend, og flere av resultatene er av en slik karakter at de trenger ytterligere forklaring.

Turbiditet

Turbiditeten er gjenstand for tre delfigurer: turbiditet i ufiltrert prøve og filtrert prøve, i tillegg til prosentvis fjerning av turbiditet for filtrert prøve sammenliknet med rå ML. Det kan argumenteres for om turbiditeten er mest hensiktsmessig å måle i filtrert eller ufiltrert prøve, men for det omtalte pilotanlegget sett under ett er det jo nettopp vannkvaliteten etter membranen som til slutt er avgjørende. Siden de ufiltrerte prøvene heller ikke er supernatant, men er tatt ut mens reaktoren var luftet, er de ikke så interessante.

For ufiltrert prøve er det for PolyDADMAC den mellomste doseringen som gir lavest verdi. Det var også her flokkuleringen så ut til å være best, og fnokkene så i liten grad ut til å bli dratt inn i sprøytespissen under prøvetakingen. For PAX-18 øker turbiditeten med økt dose. Dette kan forklares med at det har vært en større grad av koagulering som har gjort en større andel av partiklene store nok til å gi turbiditet. For filtrert prøve har høyest dosering lavest verdi for PolyDADMAC, mens det for PAX-18 er like god reduksjon for den mellomste doseringen som for den høyeste. Det samme kan sees fra grafen med fjerningsprosent, men speilvendt.

TOD

Total TOD har et minimum for den mellomste PolyDADMAC-doseringen. Dette kan forklares tilsvarende som for turbiditet: Det er her fnokkdannelsen er best, og fnokkene blir i liten grad med i sprøyta ved prøvetakingen. For PAX-18 er det en liten økning med økt dosering. Dette kommer, som over, av at økt dosering har gitt økt koagulering.

COD

Mengden COD er som tidligere nevnt kun målt i seks av prøvene. Dette er brukt til å lage TOD-COD-korrelasjonen i figur 4.4. Fjerningen av COD er ganske lik som TOD, men går noe fortere mot null.

Fosforfjerning

Mengden totalfosfor i ufiltrert prøve ser ut til å være som for rå ML for laveste PAX-18-dosering og øke litt for de to andre. Siden Tot-P måles fra prøve som er fordøyd, må det antas at den lille økningen skyldes usikkerthet i målingen fra maskinen sin side. PolyDADMAC har litt nedgang for alle doseringer, og størst for den mellomste. Dette er igjen analogt med hypotesen om at fnokkdannelsen er best her og fnokkene ikke blir med i prøven i særlig stor grad.

For gjenværende ortofosfat i filtratet så er renseresultatene for PAX-18 svært gode hele veien. Koaguleringen har bundet fosforen sammen til større partikler som har latt seg filtrere ut. PolyDADMAC viser som i jartestene at det ikke kan fjerne ortofosfat.

Zeta-potensial

Her var det igjen litt usikkerhet knyttet til om det var filtrerte eller ufiltrerte prøver som var av størst interesse. Kulesha mfl. (2019) oppgir å filtrere prøvene gjennom filterpapir med poreåpning 8-12 µm, vesentlig større enn poreåpningen på membranen som var 0,1 µm. Disse filtrene var ikke å oppdrive i laben, så begge deler ble målt.

For PAX-18 er det liten endring fra rå ML for alle seks målingene, hhv. tre ufiltrerte og tre filtrerte. Dette er i tråd med hva som ble observert etter jartestene. For PolyDADMAC

filtrert prøve er oppførselen uventet, og zetapotensialet passerer aldri null. For ufiltrert prøve er formen på kurven som forventet. Langt mellomrom mellom doseringene gir stor usikkerhet om hvor faktisk nullpunkt er, men det kan se ut til å ligge nær 30 mg/L. Mulige forklaringer på zetapotensialet sin oppførsel blir som nevnt over lang lagringstid. I tillegg var det som omtalt under en forholdsvis stor pH-økning i løpet av TRT-testene, men den var ganske lik for alle testene og kan ikke forklare slik oppførsel.

MLSS

PAX-18 viser samme trend som omtalt tidligere. MLSS øker med økt dosering og er høyest for den største dosen koagulant. Dette er som forventet og viser at små partikler og løst stoff har løpt sammen og blitt store nok til å fanges i glassfiberfilteret med poreåpning 1,2 µm. For PolyDADMAC er det en nedgang i MLSS ift. rå ML, med det laveste nivået for mellomste dosering. Dette er av samme grunn som omtalt før med fnokkdannelsen, og fnokkenes størrelse er så stor at de ikke blir med i prøven. MLSS ble målt også for filtratprøvene. Alle disse viste tilnærmet null, eller sågar minus for noen. Det er som forventet da poreåpningen i membranen er så mye mindre enn i filteret som brukes ved måling av MLSS.

pH og temperatur

Temperatur ble kontrollert jevnlig for alle testene. Vannbad av dunken med ML i en periode før start sikret tilnærmet jevn temperatur. Alle målingene lå i området 17 - 22°C og effekten av temperatur som en eventuell feilkilde forventes å ha vært minimal. pH viste en forholdsvis stor og uventet økning. Det kunne se ut som økningen hadde en sammenheng med hvor lenge ML-en hadde blitt luftet, og at det var luftingen som var bakgrunnen for pH-økningen. Det ble spekulert i om dette kunne ha sammenheng med bufringen av ML og påfølgende økt alkalinitet. Økningen for PolyDADMAC var ganske lik for alle doseringene, noe som stemmer med informasjonen om den ikke skal påvirke pH. For PAX-18 var økningen mindre ved høyere dosering. Dette er også som forventet.

TRT-resultater

Alle grafene i samlefigur 4.8 som viser utviklingen i TMP mot filtreringstida er tilmærmet vha. en lineær kurve. Dette gir en god tilnærming for de fleste, mens tre av grafene ville blitt fulgt litt tettere av et polynom. Det ble valgt å forenkle litt og holde seg til rette linjer for å gjøre sammenlikningen tydeligere. Total filtreringstid varierer litt, men ligger alle i nærheten av én time, som var den vaigheten som var bestemt å bruke for alle testene. I tabellen 4.4 er alle de ulike parametrene som har blitt undersøkt i TRT-testene samlet. Det negative fortegnet kommer av at pumpen gir et sug i systemet, på baksiden av membranen, og er uvesentlig. Filtreringssyklusen er funnet ved å sette likningen som beskriver regresjonen til grafen lik 1,5 og løse for X.

Tabell 4.4: Verdien til de ulike parametrene som framkom fra TRT-testene. Total filtreringstid er hele testens varighet. Filtreringssyklus er tiden TMP_{in} bruker på å stige 50 %, der det var nødvendig er verdiene ekstrapolert utover total filtreringstid. Gjennomsnittlig normalisert permeabilitet er beregnet som vist i metoden. Stigningstall og R-faktor beskriver den lineære regresjonen til hver av kurvene.

	Rå ML	$\rm Pax~27~mg/L$	Pax 41,7 mg/L	Pax 56,5 mg/L	pDADMAC 8,8 mg/L	pDADMAC 16,5 mg/L	pDADMAC 47,5 mg/L
Total filtreringstid	3730	3590	3480	3670	3790	3330	3250
Filtreringssyklus	35	2457	14993	5750	1595	9660	429
$\overline{p_{Nn}^{in}}$	-5664	-1496	-237	-2619	-1359	-252	-567
$\overline{p_{N_m}^{fin}}$	-553	-1213	-228	-2045	-986	-234	-254
Gj.snittlig normalisert permeabilitet	-3108	-1354	-233	-2332	-1172	-243	-411
Stigningstall	-0,00007	-0,000007	-0,000007	-0,000002	-0,00001	-0,00001	-0,00007
R-faktor	0,966	0,899	0,944	0,431	0,978	0,852	0,897

Det framgår umiddelbart av grafene at det er forskjell i hvordan membranen oppfører seg i TRT-testene utifra hvilken polymer og dosering som blir brukt. Filtreringssyklusen er en mer systematisk tilnærming enn bare å kikke med øynene, men fortsatt bare en pekepinn på hvor effektiv polymeren er som MFE i den gitte doseringen. Å definere lengden til filtreringssyklusen som tiden det tar å nå $1, 5 \cdot TMP_{in}$ er litt uheldig når startverdiene varierer mellom -0,0049 og -0,2099. Det som tilsvarer 50 % økning for den førstnevnte, ville for den sistnevnte utgjort en økning på omtrent 1,2 %. Dette fører til at en dosering som gir en graf som starter nær null og er vesentlig slakere, kan få en kortere filtreringssyklus og tilsynelatende dårligere ytelse, enn en dosering som gir en graf som starter langt fra null og er brattere.

Som et alternativ til filtreringssyklus har gjennomsnittlig normalisert permeabilitet blitt beregnet som forklart i metoden. Lar temperaturen være tilnærmet lik 20°C. En høy permeabilitetsverdi skulle tilsi at filtreringen går lett, men igjen dukker grafene som starter svært nær null opp som et problem. Den høyeste gjennomsnittlige normaliserte permeabiliten har rå ML, til tross for at dette er grafen som synker raskest. Forskjellen på $\overline{p_{Nn}^{in}}$ og $\overline{p_{Nn}^{fin}}_{m}$ sier noe om hvor bratt grafen synker, og det er også rå ML som har den største forskjellen her.

I figur 4.9 er filtrasjonssyklusene plottet mot doseringene av de to polymerene. For PAX-18 er toppen ved 41,7 mg-Al/L og for PolyDADMAC er toppen ved 16,5 mg/L. Ser også at PAX-18 har best effekt av de to. Linjene mellom punktene er kun en mulig sammenheng foreslått av Excel, og må tas med en stor klype salt.

Ved å gjøre det enkelt og bare betrakte stigningstallet til grafene, er det for PolyDADMAC 8,8 eller 16,5 mg/L som er best, men 8,8 starter nærmere null. For PAX-18 er det den største doseringen, 56,5 mg-Al/L som gir lavest stigningstall. Dette er da tall for en keramisk membran med poreåpning 0,1 µm og er ikke direkte overførbare til en annen type polymerisk membran med poreåpning 0,2 µm, slik som den i pilotanlegget.

Sammenfatning

Alt i alt sitter er det en stor mengde data etter de tre ulike testene for å finne optimal dosering. De er stort sett brukbare og i samsvar med hverandre, men hvilken dosering som er ser ut til å være best varierer mellom PCA-titrering, jartester, og TRT-tester.

Resultatene fra jartesten og informasjon i litteraturen tilsier at 47,5 mg/L PolyDADMAC er overdosering. Dette kan tyde på at det er forskjellige koaguleringsmekanismer som dominerer i de ulike tilfellene: Det er som forklart i teoridelen for den uorganiske koagulanten PAX- 18 hydroliserte metallioner sin evne til å destabilisere og fjerne kolloidiale partikler ved adsorpsjon/ladningsnøytralisering/brobygging som er virkningmekanismene. For avløpsvann er mest sannsynlig omsvøping også involvert, om ikke dominerende, og det er da ingen direkte støkiometrisk sammenheng. For organiske PolyDADMAC er det derimot adsorpsjon av molekyllenker på forurensningspartiklene, med påfølgende danning av interpartikulære bindinger, og ladningsnøytralisering som er virkningsmekanismene. Dette kan være grunnen til at optimal dosering for PolyDADMAC fra jartestene er vesentlig lavere enn PZC fra PCAtitreringen, mens for PAX-18 ligger begge verdiene i samme størrelsesorden.

4.3 Del 3

Her vil analysedata fra anlegget og resultatene fra PCA med data fra loggen i andre del av perioden presenteres grafisk og diskuteres. En sammenfatning vil ikke inkluderes i dette kapitlet siden det ikke er like mange variabler som skal diskuteres.

Analyseresultater

De eksterne analysene er foretatt daglig, men med noen unntak, i perioden 18. februar til 1. april. Med unntak av dagene der mengden effluent var lik 0 og anlegget antas å ha vært ute av drift, varierte utløpet fra membrantanken mellom 77,2 og 410,4 L/h i perioden. Permeabiliteten varierte mellom 20,3 og 527 LMH/bar. Doseringen av koagulant er endret fra og med 12. mars, og den er 145-150 mL/m³ i første del og 70-75 mL/m³ i andre del.

Med unntak av to punkter for COD og ett punkt for fosfor, er renseresultatene svært gode. COD-fjerning ligger jevnt på over 90 % og Fosforfjerning er stort sett tett opp mot 100 %.

Prinsipal Komponent Analyse

Som nevnt tidligere ble det kjørt tre PCA (en total og en for hvert definerte spørsmål). I tillegg ble den totale analysen delt opp i to mindre i etterkant, da ved en oppdeling med en analyse for dose 1 og en for dose 2. Alle analysene inkluderte standardavvik lik 1,0 og en full kryssvalidering av variablene. PCA med alle variabler inkludert (figur 4.11) gir en akseptabel analyse der prinsipalkomponentene gir 83,3 % kalibrert forklart varians og 46,6 % validert forklart varians ved henholdsvis blå og rød linje i varians-plottet. Videre gir figuren at doseringsperiodene, altså dose 1 og 2, gir klare forskjeller for variablene.

Det ble gjort flere analyser for vurdering mot den endelige analysen. Ut av analysene og figur 4.11 ble det observert en klar positiv korrelasjon med permeabilitet og dosering. Dette som et resultat av at høyere dosering gir økt permeabilitet. Samtidig ble det observert en sterk positiv korrelasjon med PO_4^{3-} fra innløp og TMP. Som nevnt i teorien er fosfor en større kilde for begroing og gjentetting på membranen så dette gir mening. Det er også korrelasjon med COD v/innløp men denne er mindre. Fosfor virker da å redusere membranytelsen i større grad enn COD. COD/PO_4^{3-} og TMP/permeabilitet har igjen en negativ/motsatt korrelasjon. Med andre ord er COD/PO_4^{3-} lav når TMP/permeabilitet er høy, og likt motsatt. Videre virker de viktigste parameterne ut ifra analysen å være dosering, permeabilitet, PO_4^{3-} v/innløp og TMP, som er i ytre sirkel i korrelasjonsladningsplottet (graf i øvre høyre hjørne). HRT ligger i ytre sirkel i figur 4.11a, altså har HRT høy varians i prinsipal komponent 2, men virker ellers å ha liten påvirkning sammenlignet med de andre parametrene diskutert. For å diskutere HRT i noe større grad, ser det ut til at HRT har negativ korrelasjon med volumstrøm, Q, ut av membranen og muligens med SS i membrantanken men denne er isåfall svak. At HRT og Q ut er motsatt korrelert er nok fordi HRT baserer seg på volumet som befinner seg i MBBR-tanken. I tillegg kan det tolkes fra figur 4.11 at O₂ i membrantanken, løst og total COD på innløp viser en korrelasjon med PO_4^{3-} og TMP, men denne er mindre betydelig. Det kan også kommenteres at total COD viser seg å gi minst betydning av oksygen og løst COD.

Analysen for å besvare om HRT korrelerer med fjerning av PO_4^{3-} og COD (figur 4.12) ga et akseptabelt varians-plot. Grafene viser ingen korrelasjon med HRT mot fjerning av PO_4^{3-} og COD, eller med SS i membrantanken mot O₂. De viser en negativ korrelasjon med O₂ mot COD-, PO_4^{3-} -fjerning, og SS. Grafene i figur 4.13 har et godt variansplot, men viser ingen veldig klare korrelasjoner. Det kan imidlertid igjen virke som HRT korrelerer negativt til SS i membrantanken, da over første og andre prinsipal komponent. Dette er ikke usannsynlig ettersom lavere HRT gir økt vekst av mikroorganismer. Årsaken til at fjerning og HRT ikke virker å korrelere kan komme av at de målte prøvene er fra innløp og utløp av hele systemet, da er det altså ikke like lett å se hva som faktisk skjer i MBBR-tanken. Dermed er det kanskje naturlig at fjerning og HRT ikke viser noen sterk korrelasjon fordi membranen står for en stor del av fjerningen. At det bare ble målt prøver fra innløpstank før MBBR og utløp av membran er nok en svakhet i vurderingen av rensegraden. Da blir det vanskelig å konkludere i for mye, og muligens bør kanskje også integriteten til analysene settes spørsmålstegn ved.

Det viste seg igjen problematisk å håndtere datasettet grunnet en stor andel manglende data. For å se om det var noen forskjell på de to doseringene ble den endelige PCA-en delt opp i en PCA for dose 1 og en for dose 2. Dette ga ikke de beste resultatene, siden variansplottet for grafene ble svake (figur 4.11a). Fra disse virker HRT å ha stor påvirkning og har gjennomgående negativ korrelasjon med TMP. Dette stemmer godt med tidligere forskning, blant annet av Isma mfl. (2014). Permeabilitet er ikke like utslagsgivende og korrelerer ikke likt som tidligere analyser med dosering. O₂ er igjen negativt korrelert med parametre forbundet med begroing for delfigurer 4.15, men er positivt korrelert for delfigurene 4.14. PCA for de to doseringene virker generelt å være litt tilfeldig og det kan etter variansplottene å dømme være at det rett og slett ikke har god nok integritet med for høy grad av manglende data.



Figur 4.6: Ulike plot med verdien til en rekke parametre for rå ML sammenliknet med verdiene for ulike doseringer av PAX-18 og PolyDADMAC. Verdiene kommer fra analysene av filtrat og permeat fra TRT-testene. Dette er de fire første delfigurene, resten er i samlefigur 4.7.



Figur 4.7: Ulike plot med verdien til en rekke parametre for rå ML sammenliknet med verdiene for ulike doseringer av PAX-18 og PolyDADMAC. Verdiene kommer fra analysene av filtrat og permeat fra TRT-testene. Dette er de åtte siste delfigurene, resten er i samlefigur 4.6.



Figur 4.8: TMP øker i løpet av total filtreringstid, altså så lenge hver test pågikk. Den bølgete oppførselen kommer av hvordan pumpa virker. Hver delfigur svarer til en test med en bestemt dosering, én kjørt bare med rå ML, og tre for hver av de testede polymerene. Funksjonen som er angitt i hver delfigur beskriver den lineære regresjonen til kurven. Avstanden mellom TMP_{in} og $1, 5 \cdot TMP_{in}$ er markert på den vertikale aksen, og tida det tar å oppnå denne endringen er angitt som filtrasjonssykluslengden på den horisontale aksen. For noen av kurvene er utviklingen så flat at det var nødvendig å ekstrapolere utover testens varighet for å finne filtrasjonssykluslengden. Den siste delfiguren viser alle kurvene i samme figur for sammenlikning.



Figur 4.9: Filtrasjonssyklusens lengde og hvordan denne varierer med de forskjellige doseringene. Høyere verdi betyr at samme prosentvise økning i TMP_{in} tar lenger tid å oppnå. Grafene mellom punktene er bare en mulig utvikling foreslått av Excel.



Figur 4.10: Fosfor- og COD-fjerning viser generelt høye verdier, men med noen avvik.



Figur 4.11: PCA med alle variabler inkludert og etiketter for dosering 1 og 2.



Figur 4.12: Her er det gjort en analyse for å se om det er noen sammenheng med HRT og rensing



Figur 4.13: Her er det analysert for å vurdere korrelasjon med dosering, og permabilitet og SS i membrantank.



Figur 4.14: PCA utført for dosering 1.



Figur 4.15: PCA utført for dosering 2.

5. Konklusjon

Fra resultatene i eksperimentene kan det konkluderes med at begge polymerene som ble testet hadde en klar innvirkning på egenskapene til ML-en. Tilsetting av polymerene har i ulik grad endret den negative nettoladningen i vannprøvene ved å gi fra seg positiv ladning og binde seg til forurensninger. Påvirkningene på elektrisk ladning og kolloidale partikler i ML-en etter tilsetting av membranbegoingsbegrensere indikerer at eksperimentene har vært i stand til å møte målet med studien. Videre er graden av påvirkning på begroingsfaktorene ved ulike doseringer i stand til å vise betydningen av polymerdosering for filtrerbarheten til ML-en. Også dataene fra pilotanlegget peker i samme retning. Konklusjoner som kan trekkes fra resultatene er:

- Brukt for å redusere membranbegroing hadde begge polymerene en positiv innvirkning på filtreringsfasen. For det testede intervallet gir PAX-18 bedre virkning ved høyere dose, mens PolyDADMAC har et veldig smalt optimalt doseringsområde og gir utenfor dette ingen eller beskjeden forbedring i membranytelse.
- Det kan sannsynliggjøres at dominerende koaguleringsmekanismer varierer mellom PCAtitrering og jartester.
- I hovedsak gir økt rensegrad en økning i filtrerbarheten.
- Basert på en helheltsvurdering av resultatene fra PCA-titrering, jartester, og TRT-tester er de mest optimale doseringene som er utprøvd hhv. for PAX-18 56,5 mg-Al/L og for PolyDADMAC 16,5 mg/L.
- Siden det kun ble anledning til å teste for én HRT er det vanskelig å se hvilken betydning HRT har for filtrerbarheten til ML utifra resultatene på laben.
- PCA med alle variable gir at PO_4^{3-} er en større årsak til begroing enn COD og at HRT har liten påvirkning på rensingen, men korrelerer negativt med suspenderte stoffer i membrantank.
- Enkeltvis PCA med dose 1 og 2 gir begge at HRT påvirker systemet i stor grad og antyder at lavere HRT gir høyere grad av begroing på membranen og vice versa.

6. Utfordringer og veien videre

Hadde alt vært så klart i januar som det er nå, så hadde det vært noen ting som kunne blitt gjort annerledes. Kommunikasjonen med ekstern veileder har tidvis vært vanskelig og det ville vært en befrielse å kjøre et opplegg som var mer eller mindre uavhengig av denne. Større erfaring med labarbeid, og større bevissthet rundt mulige feilkilder, ville gitt mulighet for flere runder med brukbare resultater fra laben. Bedre tid ville også gitt mulighet for å gå nærmere inn på og teste fenomener som kritisk fluks; flere ulike polymerer, gjerne i kombinasjon; og hvordan dominerende koaguleringsmekanismer ser ut til å variere mellom de ulike testene for samme dosering. Sistnevnte kunne blitt undersøkt ved å PCA-titrere rå ML, koagulere med optimal dose fra jartest, for så å PCA-titrere supernatant for å bestemme restladning. Dette kunne eventuelt ha blitt kombinert med bildeanalyse for å forklare effekten av fnokkkarakteristikkene. Kunne vært et forsøk på å kvantifisere nøyaktig når koaguleringen skjer. PCA har vært en bratt læringskurve og med bedre tid hadde det vært mulig å gå tilbake til del 1 og gjort en PCA her som ble sammenstilt med rådata/driftsparametre fra piloten, og videre sammenlignet dette med PCA som er gjort i del 3. Dette ville gitt de utførte analysene mer integritet.

Ting som ble vurdert som for omfattende i januar, og som fortsatt blir det, men likefullt kunne være interessant å se nærmere på er: Økonomi og miljøbelastning knyttet til driften av anlegget. Det er urealistisk å skulle anbefale en optimal dosering hvis rensegraden er det eneste aspektet som blir tatt i betraktning. Den delen av anlegget som har vært i drift i denne perioden er jo som kjent bare en liten del av totalen. Mulighetene for biologisk nitrogen- og fosforfjerning er spennende! Likevel kan det hende dette arbeidet kan gi et lite bidrag i helheten.

7. Anerkjennelser

Først og fremst ønsker vi å rette en stor takk til vår hovedveileder Dr. Zakhar Maletskyi for god veiledning, konstruktive tilbakemeldinger og stor tålmodighet, og vår biveileder Professor Harsha Ratnaweera for verdifulle og faglige innspill til vårt arbeid.

På laben på Fløy 5 har vi møtt stor velvillighet til å hjelpe oss med ulike analyser og tester fra labansvarlig Sven Andreas Högfeldt, våre medstudenter, spesielt Vladyslav Shostak og Anastasiia Nehrii, og doktorgradsstudent Olga Kulesha.

Takk til ekspertisen ved NMBU imaging centre og senioringeniør Hilde Raanaas Kolstad for hjelp til mikroskopering og til Professor emeritus Knut Kvaal for all hjelp i forbindelse med opplæring i og utforming av statistiske analyser.

Til sist ønsker vi å takke alle andre på lesesal TF1-120 for det trivelige selskapet og alle gode faglige og mindre faglige diskusjoner.

Referanser

- Abdi, H. og L. J. Williams (2010). «Principal component analysis». I: Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics 2.4, s. 433–459. URL: http://www.utdallas.edu/~herve/abdi-wireCS-PCA2010inpress.pdf.
- Association, A. P. H. A. W. E. F. A. W. W. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. utgave. Washington, DC, USA: American Public Health Association.
- Benmansour, K., K. Medjahed, L. Tennouga og A. Mansri (2003). «Ionic conductivity of poly [N-(3, 6, 9-trioxadecyl)-4-vinylpyridinium)] salts with univalent counter-ions in aqueous solutions». I: *European polymer journal* 39.7, s. 1443–1449. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0014305703000181.
- Bentzen, T. R., N. Ratkovich, M. R. Rasmussen, N. Heinen og F. Hansen (2011). «Energy efficient aeration in a single low pressure hollow sheet membrane filtration module». I: *GWF-Wasser*, *Abwasser* 152.S1, s. 2011. URL: https://www.researchgate.net/profile/Nicolas_Ratkovich/publication/ 275953255_Ratkovich_2011a/links/554aae220cf21ed21358ee4b/Ratkovich-2011a.pdf.
- Bolto, B. A. (1995). «Soluble polymers in water purification». I: Progress in Polymer Science 20.6,
 s. 987–1041. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/007967009500010D.
- Bratby, J. (2016). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. IWA Publishing.
- Le-Clech, P., V. Chen og T. A. Fane (2006). «Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment». I: Journal of membrane science 284.1-2, s. 17–53. URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0376738806005679.
- Collins, J. H., S.-H. Yoon, D. Musale, J. F. Kong, J. Koppes, S. Sundararajan, S.-P. Tsai, G. A. Hallsby, P. Cachia og K. Kronoveter (2006). «Membrane performance enhancer evaluations on pilotand full-scale membrane bioreactors». I: Water and Environment Journal 20.1, s. 43–47. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1747-6593.2006.00030.x.
- Dixon, A., D. Butler, A. Fewkes og M. Robinson (2000). «Measurement and modelling of quality changes in stored untreated grey water». I: Urban Water 1.4, s. 293–306. URL: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S1462075800000315#BIB8.

- Drews, A. (2010). «Membrane fouling in membrane bioreactors—characterisation, contradictions, cause and cures». I: *Journal of membrane science* 363.1-2, s. 1–28. URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0376738810005132#bib0435.
- Drikkevannsforskriften (2016). Forskrift 22.12.2016 nr.1868 om vannforsyning og drikkevann. In Norwegian. URL: https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2016-12-22-1868.
- Evenblij, H. (2006). «Filtration characteristics in membrane bioreactors». I: URL: https://library.wur. nl/ebooks/hydrotheek/1821162.pdf.
- Faisal I. Hai, K. Y. og C.-H. Lee (2014). Membrane Biological Reactors. Theory Modeling, Design, Management and Applications to Wastewater Reuse. IWA Publishing.
- Forurensningsforskriften (2004). Forskrift 01.06.2004 nr.931 om begrensning av forurensning. In Norwegian. URL: https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2004-06-01-931/*#*.
- Frost, S. (2013). «Global Membrane Bioreactor (MBR) Market.» I: Rapport # M7E2-15.
- Gallucci, F., A. Basile og F. I. Hai (2011). «Introduction-A review of membrane reactors». I: URL: https://ro.uow.edu.au/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://scholar.google.no/&httpsredir=1&article= 2162&context=eispapers.
- Geilvoet, S., M. Remy, H. Evenblij, H. Temmink og J. Van Der Graaf (2006). «Tracing membrane foulants in membrane bioreactors by filtration characterisation and fractionation». I: Water science and technology: water supply 6.1, s. 165–172. URL: https://iwaponline.com/ws/article-abstract/6/1/ 165/26137.
- Geilvoet, S. P. (2010). «The Delft Filtration Characterisation method: Assessing membrane bioreactor activated sludge filterability». I: URL: https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%5C% 3A5fbf0f3b-146b-4a67-9239-333482ad62bd.
- Guibaud, G., N. Tixier, A. Bouju og M. Baudu (2003). «Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb». I: *Chemosphere* 52.10, s. 1701–1710. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503003552.
- Guo, W., H.-H. Ngo og J. Li (2012). «A mini-review on membrane fouling». I: *Bioresource technology* 122, s. 27–34.
- Guo, W., H.-H. Ngo, S. Vigneswaran, F. Dharmawan, T. T. Nguyen og R. Aryal (2010). «Effect of different flocculants on short-term performance of submerged membrane bioreactor». I: Separation and Purification Technology 70.3, s. 274–279. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S1383586609004122.
- Hanssen-Bauer, I., H. Drange, E. J. Førland, L. A. Roald, K. Y. Børsheim, H. Hisdal, D. Lawrence, A. Nesje, S. Sandven, A. Sorteberg, S. Sundby, K. Vasskog og B. Ådlandsvik (2017). *Climate in Norway* 2100. NCCS. URL: https://cms.met.no/site/2/klimaservicesenteret/rapporter-og-publikasjoner/__attachment/11592?_ts=15c10419731.

- Huang, C., Y. Shi, J. Xue, Y. Zhang, M. G. El-Din og Y. Liu (2017). «Comparison of biomass from integrated fixed-film activated sludge (IFAS), moving bed biofilm reactor (MBBR) and membrane bioreactor (MBR) treating recalcitrant organics: importance of attached biomass». I: Journal of hazardous materials 326, s. 120–129. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0304389416311475.
- Isma, M. A., A. Idris, R. Omar og A. P. Razreena (2014). «Effects of SRT and HRT on treatment performance of MBR and membrane fouling». I: Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng 8, s. 485–489. URL: http://waset.org/publications/9998412.
- ISO, B. mfl. (2002). «Water quality-Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD)-Small-scale-sealed-tube method». I: URL: https://www.iso.org/standard/28778.html.
- Ivanovic, I., T. Leiknes og H. Ødegaard (2006). «Influence of loading rates on production and characteristics of retentate from a biofilm membrane bioreactor (BF-MBR)». I: Desalination 199.1, s. 490–492. URL: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1022.2643&rep=rep1& type=pdf.
- James, F. C. og C. E. McCulloch (1990). «Multivariate analysis in ecology and systematics: panacea or Pandora's box?» I: Annual review of Ecology and Systematics, s. 129–166. URL: https://www.jstor. org/stable/pdf/2097021.pdf.
- Jiang, T., M. D. Kennedy, B. Guinzbourg, P. A. Vanrolleghem og J. Schippers (2005). «Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism».
 I: Water Science and Technology 51.6-7, s. 19-25. URL: https://iwaponline.com/wst/article/51/6-7/19/12091/Optimising-the-operation-of-a-MBR-pilot-plant-by.
- John, W. (2008). «Synthesis, properties and analysis of polydadmac for water purification». Ph.d.-avh. Stellenbosch: Stellenbosch University. URL: http://scholar.sun.ac.za/handle/10019.1/19531.
- Judd, S. (2006). The MBR book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment. 1.utgave. Elsevier.
- Judd, S. (2010). The MBR book: Principle and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment. 2.utgave. Elsevier.
- Kahinda, J.-m. M., A. E. Taigbenu og J. R. Boroto (2007). «Domestic rainwater harvesting to improve water supply in rural South Africa». I: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32.15-18, s. 1050–1057. URL: https://www.researchgate.net/publication/222555154_Domestic_Rain_Water_Harvesting_to_Improve_Water_Supply_in_Rural_South_Africa.
- Krzeminski, P., A. Iglesias-Obelleiro, G. Madebo, J. Garrido, J. Van Der Graaf og J. Van Lier (2012).
 «Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale
 MBR systems for municipal sewage treatment». I: *Journal of Membrane Science* 423, s. 348–361.
 URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881200631X.

- Kulesha, O., Z. Maletskyi og H. Ratnaweera (2018). «State-of-the-art of membrane flux enhancement in membrane bioreactor». I: Cogent Engineering 5.1, s. 1–30. DOI: 10.1080/23311916.2018.1489700. URL: http://doi.org/10.1080/23311916.2018.1489700.
- Kulesha, O., Z. Maletskyi, K. Kvaal og H. Ratnaweera (2019). «Strategy for Flux Enhancement in Biofilm Ceramic Membrane Bioreactor Applying Prepolymerized and Non-Prepolymerized Inorganic Coagulants». I: URL: https://www.mdpi.com/2073-4441/11/3/446.
- Lee, J., J. Kim, I. Kang, M. Cho, P. Park og C. Lee (2001). «Potential and limitations of alum or zeolite addition to improve the performance of a submerged membrane bioreactor». I: Water Science and Technology 43.11, s. 59–66. URL: https://iwaponline.com/wst/article/43/11/59/8980/Potential-andlimitations-of-alum-or-zeolite.
- Lee, W.-N., I.-S. Chang, B.-K. Hwang, P.-K. Park, C.-H. Lee og X. Huang (2007). «Changes in biofilm architecture with addition of membrane fouling reducer in a membrane bioreactor». I: *Process Biochemistry* 42.4, s. 655–661. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S1359511306004508#tbl2.
- Lewandowski, Z. og H. Beyenal (2013). Fundamentals of biofilm research. CRC press.
- Leyva-Díaz, J. C., J. Martín-Pascual og J. M. Poyatos (2017). «Moving bed biofilm reactor to treat wastewater». I: International Journal of Environmental Science and Technology 14.4, s. 881–910. DOI: 10.1007/s13762-016-1169-y. URL: https://doi.org/10.1007/s13762-016-1169-y.
- Li, C., S. Felz, M. Wagner, S. Lackner og H. Horn (2016). «Investigating biofilm structure developing on carriers from lab-scale moving bed biofilm reactors based on light microscopy and optical coherence tomography». I: *Bioresource technology* 200, s. 128–136. URL: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S096085241501408X.
- Liao, B., D. Allen, I. Droppo, G. Leppard og S. Liss (2001). «Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability». I: Water research 35.2, s. 339–350. URL: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400002773.
- Lin, H., M. Zhang, F. Wang, F. Meng, B.-Q. Liao, H. Hong, J. Chen og W. Gao (2014). «A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: characteristics, roles in membrane fouling and control strategies». I: *Journal of Membrane science* 460, s. 110–125. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814001586.
- Macova, S., J. Machova, M. Prokes, L. Plhalova, Z. Siroka, K. Dleskova, P. Dolezelova og Z. Svobodova (2009). «Polyaluminium chloride (PAX-18)-acute toxicity and toxicity for early development stages of common carp (Cyprinus carpio).» I: Neuro endocrinology letters 30, s. 192–198. URL: https:// europepmc.org/abstract/med/20027170.
- Manners, I. (1996). «Polymers and the periodic table: recent developments in inorganic polymer science». I: Angewandte Chemie International Edition in English 35.15, s. 1602–1621. URL: https: //onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.199616021.

- Mannina, G., M. Capodici, A. Cosenza, D. Di Trapani og G. A. Ekama (2018). «The effect of the solids and hydraulic retention time on moving bed membrane bioreactor performance». I: *Journal* of Cleaner Production 170, s. 1305–1315. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0959652617322023#sec5.
- Matsumoto, A. (2001). «Polymerization of multiallyl monomers». I: *Progress in Polymer Science* 26.2,
 s. 189–257. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670000000393.
- McClements, D. J. (2006). «Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides». I: *Biotechnology advances* 24.6, s. 621–625. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0734975006000929.
- Melin, T., B. Jefferson, D. Bixio, C. Thoeye, W. De Wilde, J. De Koning, J. Van der Graaf og T. Wintgens (2006). «Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse». I: *Desalination* 187.1-3, s. 271–282. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0011916406000063.
- Meng, F., S.-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin og F. Yang (2009). «Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material». I: Water research 43.6, s. 1489–1512. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408006581.
- Muttamara, S. (1996). «Wastewater characteristics». I: *Resources, conservation and recycling* 16.1-4,
 s. 145–159. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921344995000526.
- Nady, N., M. C. Franssen, H. Zuilhof, M. S. M. Eldin, R. Boom og K. Schroen (2011). «Modification methods for poly (arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification».
 I: Desalination 275.1-3, s. 1–9. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411002268.
- Ødegaard, H., B. Rusten og T. Westrum (1994). «A new moving bed biofilm reactor-applications and results». I: Water Science and Technology 29.10-11, s. 157. URL: https://search.proquest.com/docview/ 1943317823?pq-origsite=gscholar.
- Ødegaard, H. (2014). Vann- og avløpsteknikk. Norsk vann.
- Ødegård, J., M. Persson og T. Baade-Mathiesen (2013). «Investeringsbehov i vann-og avløpssektoren». I: Norsk Vann rapport. URL: https://vannforeningen.no/wp-content/uploads/2015/06/2014_898042. pdf.
- Olivieri, A. C. (2018). Introduction to Multivariate Calibration: A Practical Approach. Springer.
- Petzold, G., M. Mende, K. Lunkwitz, S. Schwarz og H.-M. Buchhammer (2003). «Higher efficiency in the flocculation of clay suspensions by using combinations of oppositely charged polyelectrolytes».
 I: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 218.1-3, s. 47–57. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702005848.

- Ping Chu, H. og X.-y. Li (2005). «Membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR): sludge cake formation and fouling characteristics». I: *Biotechnology and bioengineering* 90.3, s. 323–331. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/bit.20409.
- Radjenović, J., M. Matošić, I. Mijatović, M. Petrović og D. Barceló (2007). «Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology». I: *Emerging Contaminants from Industrial* and Municipal Waste. Springer, s. 37–101. URL: https://link.springer.com/chapter/10.1007/698_5_ 093.
- Ramesh, A., D.-J. Lee og S. Hong (2006). «Soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge». I: Applied microbiology and biotechnology 73.1, s. 219–225. URL: https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-006-0446-y.
- Ratnaweera, H. (2013). «Fosforgjenvinning fra avløpsvann bør vi bygge om våre renseanlegg?» I: 4, s. 551–555. URL: https://vannforeningen.no/wp-content/uploads/2015/06/2013_888795.pdf.
- Ratnaweera, H. (2019). personal communication.
- Robertson, M., N. Caithness og M. Villet (2001). «A PCA-Based Modelling Technique for Predicting Environmental Suitability for Organisms from Presence Records». I: *Diversity and Distributions*, s. 15–27.
- Rojas-Reyna, R., S. Schwarz, G. Heinrich, G. Petzold, S. Schütze og J. Bohrisch (2010). «Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versus commonly used commercial polyelectrolytes». I: *Carbohydrate Polymers* 81.2, s. 317–322. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0144861710001025.
- Rosenberger, S., H. Evenblij, S. Te Poele, T. Wintgens og C. Laabs (2005). «The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes—six case studies of different European research groups». I: *Journal of Membrane Science* 263.1-2, s. 113–126. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805002954.
- Sawalha, O. og M. Scholz (2007). «Assessment of capillary suction time (CST) test methodologies». I: Environmental technology 28.12, s. 1377–1386. URL: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/ 09593332808618898.
- Sikkerhetsdatablad PAX-18 (udatert). Kemira Oyj. URL: www.hl-solberg.no/datablader/Kemira% 20Pax%2018.pdf.
- SNL (2018). Kjemometri. [Hentet 15.05.2019]. URL: https://snl.no/kjemometri.
- Stand (2005). «Standard methods for the examination of water and wastewater». I: APHA Methods 541. URL: https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a.
- Sygna, L. og K. O'Brien (2001). «Virkninger av klimaendringer i Norge». I: *CICERO Report*. URL: https://brage.bibsys.no/xmlui/bitstream/handle/11250/192050/CICERO_Report_2001-01.pdf?sequence=1.

- Tang, T. og Z. Hu (2016). «A comparison of algal productivity and nutrient removal capacity between algal CSTR and algal MBR at the same light level under practical and optimal conditions». I: *Ecological engineering* 93, s. 66–72. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0925857416302221.
- Tao, G., K. Kekre, Z. Wei, T. Lee, B. Viswanath og H. Seah (2005). «Membrane bioreactors for water reclamation». I: Water Science and Technology 51.6-7, s. 431–440. URL: https://www.ncbi.nlm.nih. gov/pubmed/16004005.
- The Unscrambler (udatert). [Hentet 15.05.2019]. URL: http://camosoftware.com/downloads/products/ The_UnscramblerX_10.5_Datasheet.pdf.
- Tian, B., X. Ge, G. Pan, B. Fan og Z. Luan (2006). «Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: Influence of counterion». I: International Journal of Mineral Processing 79.4, s. 209–216. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0301751606000457#bib2.
- Tortajada, C. (2006). «Water management in Singapore». I: Water Resources Development 22.2, s. 227–240. URL: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07900620600691944?scroll=top&needAccess=true.
- Visvanathan, C., R. B. Aim og K. Parameshwaran (2000). «Membrane separation bioreactors for wastewater treatment». I: Critical reviews in environmental science and technology 30.1, s. 1–48. URL: https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10643380091184165?needAccess=true.
- Wagner, M., D. Taherzadeh, C. Haisch og H. Horn (2010). «Investigation of the mesoscale structure and volumetric features of biofilms using optical coherence tomography». I: *Biotechnology and bioengineering* 107.5, s. 844–853. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bit.22864.
- Wang, X.-m. og T. D. Waite (2009). «Role of gelling soluble and colloidal microbial products in membrane fouling». I: Environmental science & technology 43.24, s. 9341–9347. URL: https://pubs. acs.org/doi/pdf/10.1021/es9013129.
- WEF (2012). Solids process design and management. McGraw-Hill Education.
- Wold, S. (1995). «Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?» I: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 30.1, s. 109–115. URL: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/0169743995000429.
- Wold, S., K. Esbensen og P. Geladi (1987). «Principal component analysis». I: Chemometrics and intelligent laboratory systems 2.1-3, s. 37–52. URL: http://pzs.dstu.dp.ua/DataMining/pca/bibl/ Principal%5C%20components%5C%20analysis.pdf.
- Wu, J., F. Chen, X. Huang, W. Geng og X. Wen (2006). «Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor». I: *Desalination* 197.1-3, s. 124–136. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191640601071X.

- Yang, Q., J. Chen og F. Zhang (2006). «Membrane fouling control in a submerged membrane bioreactor with porous, flexible suspended carriers». I: *Desalination* 189.1-3, s. 292–302. URL: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406001019.
- Yoon, S.-H. og J. H. Collins (2006). «A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer». I: *Desalination* 191.1-3, s. 52–61. URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S001191640600155X.
- Yoon, S.-H., H.-S. Kim og I.-T. Yeom (2004). «The optimum operational condition of membrane bioreactor (MBR): cost estimation of aeration and sludge treatment». I: Water research 38.1, s. 37–46. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403004998.
- Zhang, J., H. C. Chua, J. Zhou og A. Fane (2006). «Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors». I: *Journal of membrane science* 284.1-2, s. 54–66. URL: https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806003991.
- Zhang, M., B.-q. Liao, X. Zhou, Y. He, H. Hong, H. Lin og J. Chen (2015). «Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of membrane on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor». I: *Bioresource technology* 175, s. 59–67. URL: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0960852414014801.
- Zhang, W., B. Tang og L. Bin (2017). «Research Progress in Biofilm-Membrane Bioreactor: A Critical Review». I: Industrial & Engineering Chemistry Research 56.24, s. 6900–6909. DOI: 10.1021/acs.iecr. 7b00794. URL: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00794.

Vedlegg A: Første del av lab-arbeid

Dato	TSS, mg/l	Turbiditet, NTU	Løst COD, mg/l	Total COD, mg/l	Løst TOD, mg/l	Total TOD, mg/l	$PO_4^{3-},$ ppm	Tot-P, ppm				
Uttak fra innløn												
11.2	48.5	_	60.2	_	102.2	142.1	2.41	2.38				
12.2	25,5	_	108,0	_	130,9	136,5		2,21				
13.2	108,2	-	59,8	-	90,8	125,5	-	4,59				
14.2	52,0	-	119,0	-	158,1	220,1	-	3,43				
15.2	32,7	-	42,9	_	99,7	120,3	0,63	2,10				
10.2	51,5 59,8	_	29,7	_	91,5 116.8	124,0	1,00	1,12				
20.2		_	-	_		- 101,0	-	-				
21.2	31.9	_	56.8	_	101.7	117.6	0.82	1.13				
22.2	31,4	-	46,1	-	113,2	150,8						
25.2	68,5	-	63,4	—	127,1	207,5	_	-				
26.2	110,5	-	111,0	-	156,8	281,8	-	-				
21.2		_	177,0	_	181,1	1081,8	_	-				
13	146.8	_	112.0	_	149,8	232.3	_	_				
4.3	43.6	_	96.2	_	123.0	153.5	_	_				
5.3	54,4	_	140,0	_	160,5	180,7	_	_				
6.3	210,7	_	185,0	_	174,3	499,4	_	_				
Uttak etter	MBBR											
11.2	379,5	-	128,0	599,0	145,7	543,8	2,75	3,9				
12.2	240,7	-	120,0	453,0	115,7	390,5	0,05	3,7				
13.2	446,7	-	197,0	901,0	170,2	639,7	0,38	4,7				
14.2	1080,4	-	285,0	1646,0	273,2	1663,9	3,22	10,3				
10.2	1659.9	_	416.0	2172,0	200,0 461.2	2458.9	4,01	26.8				
19.2	932 1	_	187.0	1423.0	189.6	1514 5	2,67	14.0				
20.2		_										
21.2	19,1	-	245,0	121,0	104,9	129,7	1,08	1,28				
22.2	585,3	-	299,0	1036,0	115,3	1038,4	-0,29	-0,15				
25.2	1917,9	-	316,0	2322,0	127,9	2505,5	-0,37	-0,20				
20.2	923,0 3086 8	_	168.0	1374,0 6447.0	151,7	1000,0	-0,40	-0,50				
28.2	2179.6	_	107,0	5037.0	122.9	3483 7	1.54	11.67				
1.3	461.7	_	61.0	1432,0	141,4	835.0	1,83	6.00				
4.3	$537,\!8$	-	44,0	1315,0	122,4	533,3	1,11	6,03				
5.3	5610,4	-	228,0	6712,0	178,1	8529,4	4,48	35,33				
6.3	7892,4	_	638,0	7269,0	0,70	12118,0	2,25	41,67				
Uttak etter	membran											
11.2	-	0,337	25,1	-	90,4	98,8	1,18	2,45				
12.2	-	0,457	32,1	-	96,6	89,6	0,36	1,56				
13.2	_	0,370	30,2 31.8	_	90,3	92,2	0,75	3,00				
15.2	_	0,327	18.4	_	89.6	10,2 103,7	-0.24	-0.51				
18.2	_	0.140	14.3	_	110.6	104.4	-0.28	-0.41				
19.2	_	0,145	14,1	_	93,1	113,2	-0,28	-0,60				
20.2	-	_		—	-		-					
21.2	-	0,110	15,6	-	101,5	115,4	-0,28	-0,57				
22.2	_	0,277	18,0	_	125,2	121,0 124,7	1,23	13,92				
26.2	_	0,005	17.9	_	147,41	115.3	6.40	-0.48				
27.2	_	0.427	24.9	_	118.2	104.7	0.35	0.10				
28.2	-	0,573	65,5	73,0	98,0	95,4	0,12	0,04				
1.3	-	0,327	$67,\!6$	$68,\! 6$	133,0	96,2	0,21	0,10				
4.3	-	0,447	63,4	61,4	104,7	101,0	0,12	0,13				
5.3	-	0,197	62,4	59,4 66 7	87,2	99,7	0,09	0,14				
0.3	-	0,437	09,4	00,7	129,2	90,1	0,05	-0,07				

Tabell A.1: Verdier fra eksperimentelt lab-arbeid.
Vedlegg B: Andre del av lab-arbeid

	Dose, mg/l	$\mathrm{pH}_{\mathrm{init}}$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{treg}}$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{fin}}$	TSS, mg/l	$_{\rm mg/l}^{\rm TOD_{\rm filt}}$	$_{\rm mg/l}^{\rm TOD_{ufilt}}$	$\substack{\text{Zeta}_{\text{filt}}\\\text{mV}}$	$\begin{array}{c} {\rm Zeta}_{\rm ufilt} \\ {\rm mV} \end{array}$	Turb _{filt} NTU	Turb _{ufilt} NTU	Tot-P ppm	PO_4^{3-} ppm
Rå ML	_	7,482	_	_	205	125	441	-17,8	-17,6	5,62	117	7,56	3,46
PAX-18	2,70	_	6,70	7,26	49,0	116	208	-16,1	-16,8	5,78	44,9	4,72	2,44
	6,75	_	6,60	7,18	36,0	108	138	-15,0	-16,6	3,28	19,3	2,25	0,794
	13,5	_	6,50	7,13	18,0	107	112	-15,4	-15,6	2,37	10,4	0,767	0,069
	20,3	_	6,45	6,99	7,00	105	107	-16,7	-12,9	2,63	4,84	0,496	0,005
	27,0	_	6,40	6,93	1,00	103	105	-14,0	-13,2	1,43	2,83	0,173	0,002
pDADMAC	2,20	_	7,46	7,34	58,0	135	202	-12,4	-15,9	$6,\!65$	48,5	$4,\!67$	3,36
	3,30	_	7,32	7,38	57,0	129	186	-10,3	-15,6	3,88	42,8	4,41	3,28
	4,40	_	7,31	7,35	56,0	127	162	-9,71	-14,9	2,24	40,7	4,23	3,22
	6,60	_	7,31	7,38	38,0	121	146	-9,00	-13,6	1,47	29,3	3,84	3,23
	8,80	_	7,31	7,43	25,0	119	141	-8,50	-12,3	1,32	24,5	3,66	3,18
	16,5	_	7,41	7,55	22,0	117	140	-3,77	-1,61	1,22	22,0	_	3,15
	22.0	_	7.37	7.54	45.0	114	164	1.82	5.10	0,702	30.1	_	2.97

Tabell B.1: Verdier fra første del av labarbeidet.

 pH_{init} , pH_{treg} og pH_{fin} er henholdsvis initiell pH, pH under treg miksing i JAR-test og pH i supernatanten fra ferdig JAR-test. Zeta potensiale er her forkortet til Zeta. Turb, filt og ufilt står for henholdsvis turbiditet, filtrert og ufiltrert. Vedlegg C: Data fra pilotanlegget

Dato	$\substack{Volumstrøm\\inn,\ Q_{inn},\ l/s}$	Volumstrøm ut, Q _{ut} , l/s	Perme abilitet, LMH/mBar	SS, membran- tank mg/l	HRT, min	TMP, mBar	Fluks, LMH	Antall målinger
07.00	220	949	0.000	201	67.0	97.0	C 47	10
07.02	220	248	0,232	801 1138	67,9 51.3	27,9	0,47	12
09.02	550	252	0.406	1328	27.2	18.5	7.50	9
10.02	439	426	0,400	1242	34,0	31,0	12,4	14
11.02	238	106	0,706	1272	62,8	27,0	19,0	10
13.02	240	287	0,337	1149	62,3	23,3	7,87	24
14.02	233	263	0,332	1083	64,1	22,0	7,29	23
15.02	256	238	0,344	1100	58,4	20,0	6,89	19
10.02	279	303 79 5	0,380	1130	53,5 69,8	22,0	8,60 5,80	24
18.02	198	350	0.454	1082	75.5	24.6	111	14
19.02	260	352	0.378	1109	57.5	25.7	9.70	24
20.02	224	237	0,306	1126	66,7	20,9	6,42	21
21.02	246	269	0,396	1106	60,7	19,4	7,70	23
22.02	224	276	0,377	1112	66,7	20,1	7,57	24
23.02	181	122	0,384	1112	82,5	18,4	7,06	24
24.02	190	273	0,444	1093	78,6	20,2	8,96	23
25.02	100	284	0,432	1005	95,8 104	18,0	6.51	24 12
20.02	202	254 257	0,44	1095	74.0	15	7 14	15
28.02	171	221	0.54	946	87.4	13	6.15	18
01.03	149	230	0,48	910	100	14	6,38	21
02.03	146	214	0,49	873	102	13	5,95	21
03.03	195	208	0,41	878	76,6	14	5,77	1
04.03	168	332	0,61	970	88,9	60	67,4	20
05.03	157	298	0,51	1030	95,2	17	8,28	22
06.03	163	276	0,49	1006	91,7	16	7,67	22
07.03	276	380	0,46	1074	54,1	23	10,6	16
09.03	_	_	_	_	_	_	_	0
10.03	446	449	0.73	1097	33.5	26	12.5	5
11.03	234	257	0,36	883	63,8	20	7,14	14
12.03	206	196	0,33	809	72,5	16	5,44	23
13.03	-	-	-	-	-	-	-	0
14.03	238	305	0,40	880	62,8	24	8,48	22
15.03	228	270	0,35	920	65,5	23	7,50	24
16.03	235	287	0,29	890 605	63,6 64.1	32	7,97	24
18.03	233	223	0.15	495	51.9	40	6.15	9
19.03	177	191	0.11	434	84.4	46	5.32	5
20.03	168	217	0,16	399	88,9	40	6,03	17
21.03	173	237	0,16	779	86,4	44	6,58	23
22.03	152	189	0,17	810	98,3	33	5,25	24
23.03	156	163	0,18	804	95,8	28	4,52	21
24.03	145	133	0,23	801	103	17	3,70	22
25.05	200	235	0,24	802 950	74 7	25	5,05 6 54	3 17
27.03	187	213	0.29	1102	79.9	20	5.91	22
28.03	248	266	0,27	1318	60,2	31	7,39	24
29.03	257	295	1,28	1580	58,1	41	60,1	24
30.03	246	287	2,09	1732	60,7	43	79,9	24
31.03	151	156	2,71	1770	98,9	18	43,4	7
01.04	379	444	0,46	1827	39,4	49	12,3	14
02.04	000 283	309 315	0,18	1832	40,3 52.8	ə (50	9,90 8 76	22
04.04	205	301	0.16	1888	52,8 61.0	55 57	8.36	23
05.04	251	285	0,16	1938	59.5	53	7,91	19
06.04	181	210	0,19	1978	82,5	35	5,83	8
07.04	294	393	0,29	1994	50,8	55	10,9	14
08.04	268	316	0,18	1953	55,7	51	8,79	18
09.04	281	310	0,17	1951	53,2	58	8,60	21
10.04	242	283	0,15	1996	61,7	55	7,85	23
11.04	282	∠04 304	0,13	1902	əə,0 54-1	01 65	1,04 8.43	10
13.04	247	220	0.11	1168	60.5	54	6.12	15
14.04	278	303	0.18	1087	53.7	51	8.42	6
15.04	259	282	0,12	963	57,7	62	7,83	22
16.04	283	300	0,12	866	52,8	68	8,33	24
17.04	242	245	0,12	820	61,7	55	6,79	24
18.04	159	125	0,14	599	94,0	25	3,47	23
19.04	172	127	0,15	457	86,9	23	3,52	14
20.04	187	181	0,23	377 227	79,9 81.6	23	5,01	6 99
21.04 22.04	100 189	120 133	0.15	319	01,0 79.0	21 23	3,43 3,68	22 19
	-00	-00	~,+~	510	,.		-,	10

Tabell C.1: Gjennomsnittsverdier for døgn fra rådata av pilotanlegget.

Dato	$Q_{\rm ut},$	Perme- abilitet,	Dosering	Dosering	$\operatorname{COD_{tot}}_{\operatorname{innl} \emptyset p}$	$\operatorname{COD}_{l \otimes \mathrm{st}}$ innløp	PO_4^{3-} innløp	COD_{tot} utløp	PO_4^{3-} utløp
	l/h	lmh/bar	$\rm ml/t$	ml/m^3	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	$mgPO_4^{3-}/l$
18.02	_	_	36,0	147	_	87,0	_	18,0	0,520
19.02	381	391	28,0	146	-	-	1,82	-	0,060
20.02	359	369	44,0	147	-	-	_	-	_
21.02	192	313	23,0	145	124	181	3,57	81,0	1,91
22.02	318	384	38,0	146	114	_	1,71	19,0	0,022
23.02	351	497	37,0	146	_	_	_	_ ´	_
24.02	90	_	20,0	147	_	_	_	_	-
25.02	244	376	33,0	148	216	136	_	18,0	0,074
26.02	233	431	18,0	145	234	138	2,54	14.0	0,023
27.02	77	_		_	378	_	1,98	5.00	0,035
28.02	230	491	25.0	146	286	113	_	5,00	0,005
01.03	213	423	26.0	149	330	115	2.10	6.00	0.004
02.03	196	497	23.0	149	_	_	_	_	
03.03	208	431	29.0	149	_	_	_	_	_
04.03	102	_	22.0	149	144	83.0	1.20	22.0	0.033
05.03	265	527	22.0	150	168	102	1.54	16.0	0.003
06.03	256	474	21.0	150	640	_	2.50	12.0	0.004
07.03	410	456	50.0	147	370	97.0	1.20	20.0	0.002
08.03	0.000	_	46.0	147	135	88.0			_
09.03	0.000	_	_	_	_	_	_	_	_
10.03	0,000	_	_	_	_	_	_	_	_
11.03	0.200	_	_	_	_	_	_	_	_
12.03	157	291	19.0	75.3	229	156	_	16.0	0.016
13.03	179	_	15.0	72.1		_	_	-	-
14.03	_	_	25.0	74.8	_	_	_	_	_
15.03	376	316	20,0	75.1	172	46.0	2.52	154	0.090
16.03	351	278	20,0	74.7	_			_	_
17.03	167	270	9.00	70.9	_	_	_	_	_
18.03	202	137		-	102	82.0	_	_	0.030
10.03	154	195	15.0	73.9	102		_	_	-
20.03	104	120		-	221		3.20	58.0	0.080
20.03	248	139	13.0	72.1	201 597	160	3,20 3,70	11.0	0,000
21.03	143	180	11.0	72,1	221	140	2.85	21.0	0,013
22.03	143	200	12.0	74,4	201	140	2,85	21,0	0,014
23.03	120	209	12,0	71,2	_	_	_	_	_
24.03	129	239	10,0	74,5	-	140	2.95	25.0	0.010
20.00	110	24,4	-	- 76 0	202	140	2,00	20,0	0,019
20.05	-		10,0	70,0	—	_	_	—	—
21.03	242	22,4	13,0	72,0	 6 1 1	200		-	-
20.03	242	20,9 20.2	12,0	12,2	044	392	3,33	19,0	0,020
29.03 20.02	200 286	20,3 102	10,0	70,0	_	_	_	_	_
3U.U3 21.02	200 242	193	12.0	71,0 71,0	_	_	_	_	_
01.03	243	204	10.0	71,0	-	-		-	-
01.04	_	_	19,0	13,0	441	194	4,90	30,0	0,030

Tabell C.2: Prøvedata fra Krüger Kaldnes.



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet Noregs miljø- og biovitskapelege universitet Norwegian University of Life Sciences Postboks 5003 NO-1432 Ås Norway