

R 94-02-02

FUNDAMENTELE ASPEKTEN VAN SLIBONTWATERING

Deel 2: Flocculatiemechanismen



Rijkswaterstaat
Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer
en Afvalwaterbehandeling

Postbus 17, 8200 AA Lelystad



Stichting Toegepast Onderzoek
Waterbeheer

Postbus 8090, 3503 RB Utrecht

NK 310 15.39.02/2

generatie rioolwaterzuiveringsinrichtingen RWZI 2000

projectleiding en secretariaat: postbus 17, 8200 AA Lelystad 03200 - 70411



FUNDAMENTELE ASPEKTEN VAN SLIBONTWATERING

Deel 2: Flocculatiemechanismen

BIBLIOTHEEK
STARRINGGEBOUW

14 MAART 1995



0000 0783 2963

RWZI 2000 94-02

auteur(s):

TU-Eindhoven, Laboratorium
voor Scheidingstechnologie:

ir. A.J.M. Herwijn

drs. E.J. La Heij

ing. P.M.H. Janssen

dr.ir. W.J. Coumans

prof.dr.ir. P.J.A.M. Kerkhof

VOORWOORD

De problematiek rond de nuttige afzet van zuiveringsslib heeft binnen het RWZI 2000 onderzoek-programma ruim aandacht gekregen. Naast kwaliteitsverbetering van zuiveringsslib kan de omvang van het probleem worden verkleind door het volume van de hoeveelheid slib, dat vrij komt te beperken. Enerzijds door een verminderde produktie van slib bij het zuiveren van rioolwater, anderzijds door het drogestofgehalte van het gevormde zuiveringsslib te verhogen o.a door een verbeterde ontwatering. Aangezien destijds met de toenmalige, veelal op empirisch onderzoek gebaseerde inzichten en kennis geen substantiële verhoging van het drogestofgehalte was te verwachten, is in 1990 een fundamenteel onderzoek gestart naar slib/waterscheiding.

Het onderzoek is uitgevoerd in het Laboratorium voor Scheidingstechnologie van de TU-Eindhoven door een projectgroep, bestaande uit ir. A.J.M. Herwijn, drs. E.J. La Heij en ing. P.M.H. Janssen onder begeleiding van dr.ir. W.J. Coumans en prof.dr.ir. P.J.A.M. Kerkhof. Een belangrijke bijdrage aan het onderzoek is geleverd door tien afstudeerders van de faculteit Scheikundige Technologie.

Bij de uitvoering van het onderzoek werd het projectteam begeleid door een commissie bestaande uit ir. H.A. Meijer (Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden), prof.ir. J.H.J.M. van der Graaf (TU-Delft/Witteveen & Bos), ing. R. Kampf (Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen), ir. R.E.M. van Oers (Hoogheemraadschap West-Brabant), prof.dr.ir. W.H. Rulkens (LU-Wageningen), ing. G.B.J. Rijs (RIZA) en ir. P.C. Stamperius (STOWA).

Het voorliggende rapport geeft een overzicht van de verkregen onderzoeksresultaten en vormt een onderdeel van het uit acht deelrapportages bestaande eindrapport, t.w.:

- deel 1: Samenvattend verslag
- deel 2: Flocculatiemechanismen
- deel 3: Filtratie-expressie modellering
- deel 4: Filtratie-expressie experimenten
- deel 5: Slib-water binding
- deel 6: Karakterisering van slibben
- deel 7: Ontwikkeling nieuw CST-apparaat
- deel 8: Congresbijdragen

Lelystad, juli 1994

Voor de Stuurgroep RWZI 2000

prof. dr. J. de Jong
(voorzitter)

DANKWOORD

Onze dank gaat uit naar de studenten die in de projectgroep hun astudeerwerk hebben verricht en een grote bijdrage hebben geleverd aan het onderzoek: Albert van Veldhuizen, Lotte Boon, Paul Dohmen, Frank Pijpers, Juul IJzermans, Diederik van Dijke, Oscar Meijer, Marga Verduin, Annemiek van der Zande en Moshe van Berlo.

Gerben Mooiweer wordt bedankt voor zijn bijdrage aan het ontwikkelen van rekenprogramma's.

Leo Pel van de faculteit Bouwkunde en Klaas Kopinga van de faculteit Technische Natuurkunde bedanken wij voor het deskundige advies en het beschikbaar stellen van de NMR-apparatuur.

Paul Buijs, Wies van Diemen en Prof. Stein van de vakgroep Thermodynamica en Colloïdchemie worden bedankt voor het beschikbaar stellen van de het ESA-meetinstrument.

Jan Denissen van TNO-keramiek wordt bedankt voor het fabriceren van keramiek voor het gemodificeerde CST-apparaat.

De technici, bedankt voor jullie ondersteuning bij het ontwerpen en bouwen van meetopstellingen.

Anniek van Bemmelen en May Rijvers bedanken wij voor het verzorgen van het eindrapport.

Namens de projectgroep.



Prof. dr. ir. P.J.A.M. Kerkhof

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	3
2 DE COLLOÏDCHEMISCHE ACHTERGROND VAN HET DEELTJES- GRENSVLAK	4
2.1 De indeling van het grensvlak	4
2.2 Kwantitatieve beschrijving van de elektrische dubbellaag; De Gouy-Chapmantheorie	6
2.3 De zêta-potentiaal	10
3 FLOCCULATIETHEORIE VAN NEGATIEF GELADEN DEELTJES VEROORZAAKT DOOR METAALZOUTEN EN POLYELEKTROLYTEN	13
3.1 Flocculatie en coagulatie	13
3.2 Theorie van James en Healey voor verklaring van de ladingsomkeer veroorzaakt door adsorptie van hydrolyseerbare metaalionen	17
3.3 Flocculatie veroorzaakt door tegengesteld geladen polyelektrolyt	25
4 THEORETISCHE BEREKENING VAN DE ELEKTRISCHE POTENTIAAL ALS FUNCTIE VAN DE AFSTAND	30
4.1 Potentiaalverdeling van een bol	30
4.2 De opzet van de berekeningen	32
4.3 Het programma	33
5 EXPERIMENTELE METHODEN	35
5.1 Zêta-potentiaal bepaald m.b.v. de MATEC	35
5.2 Drukfiltratie	38
5.3 De spectrofotometer	40
5.4 De uitgevoerde experimenten	41
5.4.1 De zêta-potentiaalmetingen	41
5.4.2 De drukfiltratiemetingen	42
5.4.3 De metingen van de ijzerionenconcentratie in het filtraat	42

6	RESULTATEN EN DISCUSSIE	44
6.1	Resultaten van zêta-potentiaalmetingen door toevoeging van anorganische flocculanten	44
6.2	Verklaring van het flocculatiegedrag van slib door toevoeging van ijzerchloride in combinatie met kalk	46
6.2.1	De verklaring van de optredende ladingsomkeren door toevoeging van een FeCl ₃ -oplossing aan slib	46
6.2.2	Het verband tussen de zêta-potentiaalmetingen en de resultaten van de drukfiltratie experimenten en de metingen van de ijzerionenconcentratie in het filtraat	59
6.3	Resultaten van zêta-potentiaalmetingen door toevoeging van poly-elektrolyt aan slib	64
6.4	Het verloop van de elektrische potentiaal van een slibdeeltje als functie van de afstand	68
7	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	73
8	SYMBOLENLIJST	76
9	LITERATUURREFERENTIES	79
	APPENDIX A: ONTWATERINGSPROCESSEN BIJ WATERSCHAP DE DOMMEL	81
	APPENDIX B: HET FORTRANPROGRAMMA VOOR HET BEREKENEN VAN HET POTENTIAALVERLOOP VAN EEN BOLVORMIG SLIBDEELTJE	84

SAMENVATTING

In het kader van het project waarin fundamenteel onderzoek wordt verricht naar het mechanisch ontwateringsproces van zuiveringsslib is onderzoek gedaan naar de processen die een rol spelen bij de conditionering van het slib.

Zuiver slib is zeer slecht ontwaterbaar. In de praktijk wordt het slib daarom voorafgaand aan het mechanisch ontwateringsproces geflocculeerd: Kleine deeltjes vlokken samen tot grotere deeltjes. Dit heeft tot gevolg dat het ontwateringsproces sterk wordt verbeterd. Hiervoor worden aan het slib flocculanten toegevoegd die ervoor zorgen dat het flocculatieproces in werking treedt.

In dit onderdeel van het verslag wordt een beschrijving gegeven van het proces dat plaatsvindt wanneer aan slib de in de praktijk toegepaste flocculanten worden toegevoegd. Er wordt ook een relatie gegeven tussen de optredende processen en de filtreerbaarheid van slib. De flocculanten waarmee dit onderzoek verricht is zijn ijzerchloride in combinatie met kalk en hoog kationogeen polyelektrolyt.

Flocculatie houdt in dat het oppervlak van de deeltjes een verandering ondergaat die tot resultaat heeft dat de deeltjes kunnen samenvlokken. De meetbare parameter die een indicatie geeft van veranderingen die optreden aan het oppervlak, is de zêta-potentiaal. De zêta-potentiaal is met de Matec Elektrokinetic Sonic Analysis System onder langzame dosering van flocculant gemeten. Door combinatie van deze resultaten met metingen van de filtreerbaarheid van slib door bepaling van de specifieke filtratieweerstand en ijzerconcentratie-metingen van het filtraat is een flocculatiemodel ontwikkeld. De specifieke filtratieweerstand is m.b.v. drukfiltratie-experimenten bepaald. De concentratie ijzerionen aanwezig in het filtraat is bepaald door gebruik te maken van de spectrofotometer.

Het flocculatiegedrag van slib door toevoeging van ijzerchloride kan verklaard worden door toepassing van de theorie van James en Healy. Dit houdt in dat positief geladen hydrolyseproducten van het ijzerion adsorberen aan het negatief geladen slibdeeltje. Dit resulteert in een omkeer van de elektrische potentiaal die heerst aan het Sternvlak van het slibdeeltje van negatief naar positief. Behalve deze potentiaalomkeer zijn ook de andere twee potentiaalomkeren, waarvan in de theorie gesproken wordt, voor slib teruggevonden. Na het optreden van adsorptie kan het slib flocculeren door aantrekking tussen de onbedekte negatief geladen plaatsen en de bedekte positief geladen plaatsen. Polymerisatie van ijzerhydroxyde-complexen kan leiden tot het vormen van bruggen tussen slibdeeltjes. Brugvorming kan ook flocculatie bewerkstellingen. Dit heeft een daling van de specifieke filtratieweerstand tot gevolg. De dosering waarbij het potentiaalomkeerpunt wordt waargenomen komt overeen met de daling in de filtratieweerstand.

Hoog kationogene polyelektrolyten adsorberen aan het slibdeeltje door de sterke elektrostatische aantrekking. Bij een bepaalde dosering polyelektrolyt treedt dan een potentiaalomkeer van het slibdeeltje op. Het fenomeen van potentiaalomkeer is slechts bij enkele experimenten die met polyelektrolyt zijn uitgevoerd, gevonden. Een mogelijke verklaring is dat de ESA-meetsonde hiervoor niet geschikt is.

Globaal zijn er voor hoog kationogene polyelektrolyten twee soorten flocculatiemechanismen te onderscheiden: Evenwichtsflocculatie en niet-evenwichtsflocculatie. Het optreden van één van deze mechanismen hangt samen met de snelheid van adsorptie van polymeer aan het deeltje en adsorptie van geadsorbeerd polymeer aan de onbedekte plekken van andere slibdeeltjes. Vinden beide processen zeer snel plaats dan is er sprake van niet-evenwichtsflocculatie. Dit houdt in dat het polymeer niet in zijn ideale configuratie aan het slib geadsorbeerd is.

Door het feit dat het optreden van evenwichts- of niet-evenwichtsflocculatie afhangt van de procescondities, die duidelijk verschillend zijn voor de zêta-potentiaalmetingen en de drukfiltratie-experimenten, is de dosering waarbij het potentiaalomkeerpunt plaatsvindt lager dan de dosering van minimale filtratieweerstand.

Door het uitvoeren van numerieke berekeningen is het verloop van de elektrische potentiaal als functie van de afstand van een holvormig slibdeeltje bepaald. De conclusie is dat naarmate de elektrolytconcentratie toeneemt het slibdeeltje benaderd kan worden als een vlakke plaat in aanwezigheid van een symmetrisch elektrolyt.

1 INLEIDING

Eén van de doelstellingen van het onderzoek is het ontwikkelen van meer inzicht in de fundamentele aspecten van het mechanische slibontwateringsproces. Het in dit deel beschreven onderzoek is voornamelijk gebaseerd op het afstudeerwerk van L. Boon. Voordat het slib ontwaterd wordt, wordt het slib geconditioneerd met behulp van additieven. Zuiver slib is namelijk door de kleine deeltjesgrootte zeer slecht ontwaterbaar.

Bij deze voorbereiding worden additieven toegevoegd die ervoor zorgen dat de deeltjes samenvlokken tot grotere deeltjes. Dit samenvlokkingsproces wordt flocculatie genoemd en de additieven flocculanten. De hoeveelheid flocculant heeft grote invloed op de mate van ontwaterbaarheid. Op moleculaire schaal vinden processen plaats die invloed hebben op de op macroschaal uitgevoerde processen.

Dit onderzoek heeft als doel te onderzoeken welke processen optreden op moleculaire schaal wanneer flocculanten bij slib worden gevoegd, en wat de relatie is tussen deze verschijnselen en de op deeltjesschaal tijdens filtratie optredende verschijnselen.

Het onderzoek spitst zich hierbij toe op de in de praktijk toegepaste flocculanten: de anorganische flocculant: ijzerchloride in combinatie met kalk, en de organische flocculant: hoog kationogene polyelektrolyten.

Flocculatieprocessen kunnen worden bestudeerd door het uitvoeren van experimenten met de MATEC Elektrokinetic Sonic Analysis System.

Met behulp van dit instrument is het mogelijk de zêta-potentiaal te bepalen van geconcentreerde suspensies. De zêta-potentiaal is de elektrische potentiaal die heerst op enige afstand van het deeltjesoppervlak. Flocculatie wordt veroorzaakt door processen die optreden op en nabij het deeltjesoppervlak en die tot gevolg hebben dat de repulsie overwonnen wordt. De zêta-potentiaal wordt door deze processen beïnvloed en is daardoor een belangrijke parameter voor het verklaren van het flocculatiegedrag van suspensies.

Aangezien flocculatie een fysisch-chemisch proces is en de zêta-potentiaal een fysisch-chemische grootheid is, is een gedeelte van dit deel gewijd aan de achterliggende colloïdchemie.

Filtratieprocessen worden bestudeerd met een zogenaamde drukcel, waarmee het mogelijk is de ontwaterbaarheid van slib te bepalen door bepaling van de specifieke filtratieweerstand. Hoe lager de waarde van de specifieke filtratieweerstand hoe beter het slib filtreerbaar is.

Een ander facet van het onderzoek is de bepaling van de ijzerionenconcentratie in het filtraat verkregen door drukfiltratie.

2 DE COLLOIDCHEMISCHE ACHTERGROND VAN HET DEELTJESGRENS-VLAK

2.1 De indeling van het grensvlak [Lyklema, 1978]

Deeltjes in een dispersie hebben een lading door een ongelijkmatige distributie van ionen over het deeltje en de oplossing. Ionen met een tegengesteld ladingsteken worden tot de deeltjes aangetrokken en ionen met hetzelfde ladingsteken worden afgestoten. Het deeltje en de ionenwolk eromheen vormen samen de elektrische dubbellaag. Deze kan in drie gebieden worden verdeeld:

1. De oppervlaktelaag, met een oppervlaktepotentiaal ψ_0 en oppervlakteladingsdichtheid σ_0 .
 2. Een Stern-laag met een potentiaal ψ_s .
 3. De diffuse dubbellaag.
1. De oppervlaktelading wordt alleen bepaald door de mate van dissociatie van het oppervlak. De ionen die door dissociatie van de aan het oppervlak aanwezige moleculen ontstaan en zo de lading van de deeltjes bepalen noemt men potentiaalbepalende ionen. De potentiaal aan dit oppervlak heeft dezelfde waarde als het potentiaalverschil tussen het deeltjesoppervlak en de bulk. In de bulk wordt niets meer gemerkt van de aanwezigheid van geladen deeltjes en is de nettolading nul.

Slibdeeltjes bestaan hoofdzakelijk uit organisch materiaal. Gluconzuur is een van de belangrijkste ionogene groepen die zich aan het slibdeeltjesoppervlak bevindt vanwege de aanwezigheid van geïoniseerde carboxylgroepen. Ionisatie van carboxylgroepen kan als volgt worden weergegeven:



H^+ en OH^- zijn dus de potentiaalbepalende ionen.

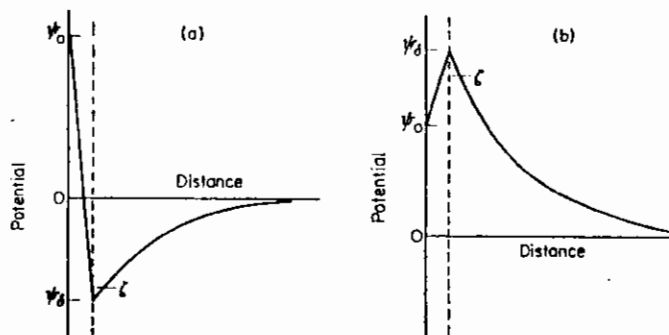
2. De Stern-laag ontstaat doordat ionen een bepaalde grootte hebben en niet tot het oppervlak kunnen naderen waardoor er een ladingsvrije ruimte ontstaat direct na het oppervlak. De grens van de Stern-laag wordt getrokken door het midden van de dichtsnaderende ionen. De dikte van de Stern-laag hangt af van de straal van de ionen en hun hydratisatiestraal.

Ionen die zich in de Stern-laag bevinden zijn behalve aan elektrostatische krachten ook onderhevig aan specifieke adsorptiekrachten. Deze krachten kunnen elkaar versterken of tegenwerken. Het laatste geval treedt op wanneer negatief geladen ionen adsorberen aan een negatief geladen oppervlak. De lading aan de Stern-laag is dan absoluut gezien groter dan de lading aan het oppervlak.

Het kan ook zijn dat tegengesteld geladen ionen zo sterk adsorberen dat de oppervlaktelading meer dan gecompenseerd wordt, zodat de lading aan het Stern-vlak omkeert van

teken (zie figuur 1).

3. In de diffuse dubbellaag spelen alleen elektrostatische krachten en entropische krachten een rol. Deze laatste worden veroorzaakt door de thermische beweging van de ionen, waardoor zij zich homogeen over de oplossing verdelen.

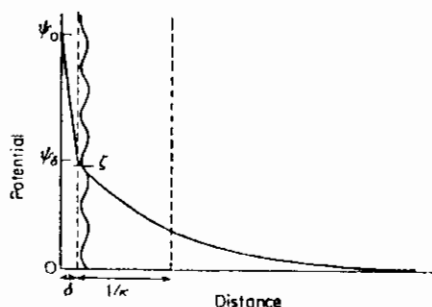


Figuur 1. Het verloop van de potentiaal vanaf het deeltjesoppervlak voor: (a) specifieke adsorptie van tegengesteldgeladen ionen, (b) specifieke adsorptie van gelijkgeladen ionen [Shaw, 1969].

De diffuse dubbellaag speelt een belangrijke rol in de stabiliteit van de deeltjes, omdat zij bij nadering eerst de diffuse dubbellaag zullen ervaren.

De lading van de diffuse dubbellaag heft vanwege de elektroneutraliteit die van het oppervlak en die van de Stern-laag op.

In de diffuse dubbellaag bevindt zich het elektrokinetisch afschuifvlak. Onder invloed van het veld zullen de deeltjes gaan bewegen terwijl de vloeistof stationair blijft. Een laagje vloeistof van enkele molekulen dik aangrenzend aan het deeltjesoppervlak beweegt met de deeltjes mee. Er is dus een afschuifvlak in de vloeistof aanwezig en de potentiaal aan dit elektrokinetisch afschuifvlak is de zêta-potentiaal. Deze zêta-potentiaal is in tegenstelling tot ψ_0 en ψ_δ meetbaar. Meestal wordt de dikte van het afschuifvlak gelijkgesteld aan de dikte van de Stern-laag.



Figuur 2. De relatieve groottes van de verschillende dubbellaagpotentialen [Shaw, 1969].

In figuur 2 is de indeling van het grensvlak schematisch weergegeven met de bijbehorende relatieve groottes van de verschillende potentialen.

Het oppervlak is positief geladen, deze lading wordt gecompenseerd door negatief geladen tegenionen.

2.2 Kwantitatieve beschrijving van de elektrische dubbellaag; De Gouy-Chapman-theorie

Voor de kwantitatieve beschrijving worden de ionen in de dubbellaag beschouwd als puntladingen en het oplosmiddel als een continu medium met een plaatsonafhankelijke diëlektrische constante [Stein, 1988]. Ook wordt aangenomen dat er een overmaat van één soort elektrolyt aanwezig is. Met behulp van deze benaderingen kan een kwantitatieve beschrijving worden gegeven van de elektrische dubbellaag. De wandlading zorgt ervoor dat de elektrische potentiaal in de buurt van het grensvlak (ψ) afwijkt van die in het midden van de oplossing. De ionenconcentraties in de oplossing in de buurt van de geladen wand kunnen worden beschreven door de Boltzmann-vergelijking. Voor de concentratie van de positieve ionen geldt:

$$n_+ = n_{+,0} \exp\left(\frac{z_+ e \psi_0}{kT}\right) \quad [\text{aantal ionen m}^{-3}] \quad (1)$$

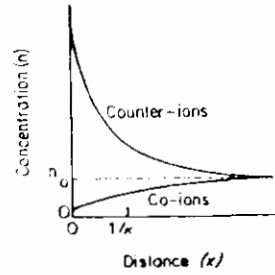
en voor de negatieve ionen geldt:

$$n_- = n_{-,0} \exp\left(\frac{-z_- e \psi_0}{kT}\right) \quad [\text{aantal ionen m}^{-3}] \quad (2)$$

Waarbij:

n_+	= Concentratie positieve ionen	[aantal ionen m ⁻³]
n_-	= Concentratie negatieve ionen	[aantal ionen m ⁻³]
$n_{+,0}$	= Concentratie positieve ionen in de bulk waar de potentiaal gelijk aan nul is	[aantal ionen m ⁻³]
$n_{-,0}$	= Concentratie negatieve ionen in de bulk	[aantal ionen m ⁻³]
z_+	= Valentie positieve ion	[-]
z_-	= Valentie negatieve ion inclusief teken	[-]
ψ_0	= Potentiaal aan de Stern-laag	[V]
e	= Elementair ladingsquantum	[1,6 · 10 ⁻¹⁹ C]
k	= Konstante van Boltzmann	[1,3807 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹]
T	= Temperatuur	[K]

Het verloop van de ionenconcentraties van een symmetrisch elektrolyt vanaf het grensvlak van een geladen deeltje is weergegeven in figuur 3.



Figuur 3. *Het concentratieverloop van negatieve en positieve ionen van een symmetrisch elektrolyt [Shaw, 1969].*

De totale ruimteladingsdichtheid die zich in de buurt van de wand bevindt is de sommatie van de negatieve en de positieve lading. Deze wordt gegeven door de volgende vergelijking:

$$\rho = z_+ e n_+ + z_- e n_- \quad [\text{C m}^{-3}] \quad (3)$$

Het verband tussen de potentiaal op plaats x en de ruimteladingsdichtheid ρ wordt gegeven, in een tweede-orde-differentiaalvergelijking, door de vergelijking van Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4)$$

Waarbij:

ψ	= De elektrische potentiaal	[V]
ϵ_0	= Permittiviteit van het vacuüm	$[8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}]$
ϵ_r	= Relatieve diëlektrische constante van het medium	[-]

Combinatie van de vergelijkingen (1), (2), (3) en (4) levert de Poisson-Boltzmann-vergelijking:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[n_{+,0} z_+ \exp\left(-\frac{z_+ e \psi(x)}{kT}\right) + n_{-,0} z_- \exp\left(-\frac{z_- e \psi(x)}{kT}\right) \right] \quad (5)$$

Aangezien er een overmaat van één soort elektrolyt aanwezig is geldt vanwege de elektro-neutraliteit in de bulk dat $n_{+,0} z_+ = -n_{-,0} z_-$.

Deze factor wordt buiten haakjes gehaald:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e n_{+,0} z_+}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\exp\left(-\frac{z_+ e \psi(x)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{z_- e \psi(x)}{kT}\right) \right] \quad (6)$$

Deze vergelijking is alleen in twee specifieke gevallen analytisch oplosbaar:

1. De Debye-Hückel benadering.
2. De deeltjesgeometrie kan benaderd worden door een vlakke plaat, en het aanwezige elektrolyt is symmetrisch.

1. De Debye-Hückel benadering [Hunter, 1981].

Dit is het geval wanneer $ez\psi_s \ll kT$ zodat de exponentiële term in vergelijking (6) benaderd kan worden door de eerste term van de reeks.

$$\exp\left(-\frac{ze\psi(x)}{kT}\right) \approx 1 - \frac{ze\psi(x)}{kT} \quad (7)$$

Wanneer nu ook nog de Debye-Hückel constante κ wordt ingevoerd dan wordt de vergelijking tot de volgende vorm vereenvoudigd:

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi(x) \quad (8)$$

Waarbij:

$$\kappa^2 = \frac{e^2(n_+ z_+^2 + n_- z_-^2)}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \quad [\text{m}^{-2}] \quad (9)$$

Voor twee verschillende geometrieën, de vlakke plaat- respectievelijk de bolgeometrie is de bovenstaande vergelijking opgelost.

Voor de vlakke plaat wordt de oplossing met behulp van de randvoorwaarden:

$$x=0 \quad \psi = \zeta$$

$$x \rightarrow \infty \quad \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0 \quad \psi \rightarrow 0 \quad (10)$$

$$\psi = \zeta \exp(-\kappa x) \quad [\text{V}] \quad (11)$$

De oorsprong van het potentiaalverloop beschreven met deze formule is het Stern-vlak, waarvan de potentiaal benaderd wordt door de zëta-potentiaal ζ .

Voor een bol wordt eerst vergelijking (8) omgeschreven in bolcoördinaten:

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi(r) \quad (12)$$

En daarna opgelost met de randvoorwaarden:

$$r = a \quad \psi = \zeta$$

$$r \rightarrow \infty \quad \frac{d\psi}{dr} \rightarrow 0 \quad \psi \rightarrow 0 \quad (13)$$

tot:

$$\psi = \zeta \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r-a)) \quad [V] \quad (14)$$

Hierbij is a de straal van de bol plus de dikte van de Stern-laag.

Zoals uit vergelijking (9) blijkt, correspondeert een hoge elektrolytconcentratie met een lage waarde voor κ^{-1} . Een lage waarde van κ^{-1} resulteert volgens de vergelijkingen (11) en (14) in een steil verloop van de elektrische potentiaal-afstandscurve. De reciproke waarde van κ wordt daarom wel de dikte van de elektrische dubbellaag genoemd.

2. De vlakke plaat geometrie + symmetrisch elektrolyt [Stein, 1988].

De wand van het deeltje kan benaderd worden door een oneindig uitstrekkende plaat. De elektrische potentiaal is dan alleen een functie van de afstand tot de wand.

Het in overmaat aanwezige elektrolyt moet symmetrisch zijn voor het verkrijgen van een analytische oplossing, d.w.z. dat $z_+ = -z_- = z$. De vergelijking van de elektrische potentiaal is dan voor ééndimensionale carthesische coördinaten:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{ezn_o}{\epsilon_o\epsilon_r} [\exp(-\frac{ze\psi(x)}{kT}) - \exp(\frac{ze\psi(x)}{kT})] \quad (15)$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking is na het invullen van de randvoorwaarden (10):

$$\psi = \frac{2kT}{ze} \ln \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \quad (16)$$

Hierbij is de term γ :

$$\gamma = \frac{\exp(\frac{ze\zeta}{2kT}) - 1}{\exp(\frac{ze\zeta}{2kT}) + 1} \quad (17)$$

Voor het oplossen van vergelijking (6) bij hoge waarden van ζ en wanneer het elektrolyt niet-symmetrisch is en/of de geometrie niet voldoet aan die van de vlakke plaat zal de vergelijking numeriek moeten worden opgelost.

Is het potentiaalverloop bekend, dan kan met de resultaten de oppervlaktelading berekend worden. Er geldt namelijk voor een deeltje met straal a :

$$\text{lading deeltje} = - \text{lading tegenionen}$$

Bovenstaande bewering kan in formulevorm worden weergegeven als :

$$Q_E = - \int_{r=a}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr \quad [C] \quad (18)$$

Door het invullen van vergelijking (4) voor sferische coördinaten in de bovenstaande formule wordt het verband verkregen tussen de oppervlaktelading en de elektrische potentiaal:

$$Q_E = -4\pi e_r e_o a^2 \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} \quad [C] \quad (19)$$

De oppervlakteladingsdichtheid σ wordt verkregen door de formule voor de oppervlaktelading, te delen door het oppervlak van een bol:

$$\sigma = -e_r e_o \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} \quad [C \text{ m}^{-2}] \quad (20)$$

2.3 De zêta-potentiaal

De zêta-potentiaal is de potentiaal die heerst aan het electrokinetisch afschuifvlak, dat ligt op enige honderste μ -meters vanaf het deeltjesoppervlak. Hierdoor is de potentiaal op verschillende manieren te beïnvloeden :

1. Potentiaal bepalende ionen

Dit zijn de enige ionen die de oppervlaktepotentiaal bepalen, omdat zij tot de vaste stof behoren. Er is een bepaalde concentratie van potentiaal bepalende ionen waarbij zich evenveel negatieve als positieve lading aan het oppervlak bevindt. Het ladingsnulpunt is dan bereikt, deze wordt ook wel "Point of Zero Charge" (PZC) genoemd. De PZC is een stoffeigenschap en een intensieve grootheid, d.w.z. onafhankelijk van de hoeveelheid stof.

2. Indifferent elektrolyt

Indifferente elektrolyten bestaan uit ionen die alleen door elektrostatische krachten tot het

oppervlak worden aangetrokken. Indifferente elektrolyten bestaan uit ionen, die als ladingsdragers worden opgevat. Zij bezitten geen chemische eigenschappen. De concentratie elektrolyt bepaalt de helling van de elektrische potentiaal-afstandscurve. Hoe hoger de elektrolytconcentratie, hoe steiler de curve en hoe lager de zêta-potentiaal.

3. Specifieke adsorptie

Voor specifiek adsorberende ionen gaat binnen een bepaalde afstand vanaf het oppervlak behalve elektrostatische krachten ook een adsorptie-bevorderende kracht gelden. Aangezien de straal van ionen, gehydrateerd of ongehydrateerd, kleiner is dan de afstand vanaf het oppervlak tot het elektrokinetisch afschuifvlak, wordt de zêta-potentiaal hierdoor sterk beïnvloed. Het is niet ongebruikelijk dat bij adsorptie van tegengesteld geladen ionen de zêta-potentiaal omslaat van teken. De concentratie indifferent elektrolyt is van belang voor de mate van specifieke adsorptie. Een hoge elektrolytconcentratie heeft afscherming van de deeltjeslading tot gevolg, waardoor ionen minder snel de aanwezigheid van het deeltje merken. Dit heeft twee effecten:

- a. Tegengesteld geladen specifiek adsorberende ionen worden minder sterk elektrostatisch aangetrokken. De hoeveelheid ionen die zich bevinden binnen de afstand waar de adsorptie bevorderende krachten opereren neemt dan af, en dus ook het aantal ionen dat adsorbeert.
- b. Bij gelijk geladen specifiek adsorberende ionen doet zich het omgekeerde effect voor. Deze kunnen nu dichter tot het oppervlak naderen, waardoor er zich meer ionen in het gebied bevinden waar de adsorptie bevorderende krachten werkbaar worden.

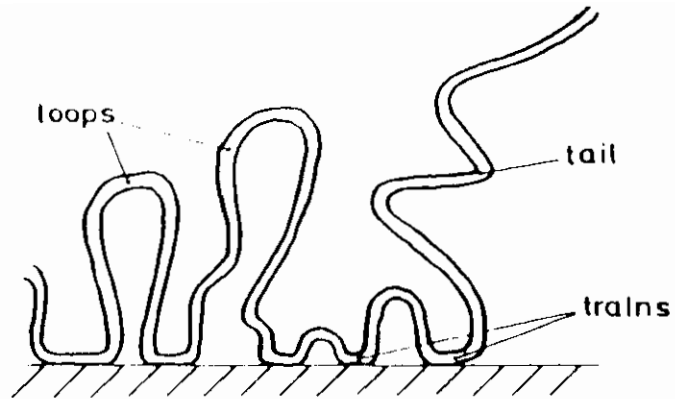
4. Verschuiving van het elektrokinetisch afschuifvlak.

Polymeeradsorptie aan een oppervlak gaat gepaard met de vorming van lussen, treinen en staarten (figuur 4). De uitstekende delen, de lussen en staarten, kunnen van een aanzienlijke hoeveelheid en grootte zijn. In dat geval is de straal van het deeltje toegenomen met een dikte Δ .

Dit resulteert in een verschuiving van het elektrokinetisch afschuifvlak naar een positie behorende bij een deeltje met straal $a + \Delta$.

De grootte en hoeveelheid lussen hangt samen met de ladingsdichtheid van het polymeer en deeltje (zie §3.3).

De zêta-potentiaal daalt naar nul voor adsorptie van ongeladen polymeren en kan omkeren bij adsorptie van tegengesteld geladen polymeren.



Figuur 4. De adsorptie van polymeren gaat vergezeld met de vorming van treinen (trains), lussen (loops) en staarten (tails).

Het punt waar de zêta-potentiaal gelijk aan nul is heet het isoelektrisch punt. Het iso-elektrisch punt (IEP) is maar in één geval gelijk aan de PZC, dit is bij afwezigheid van specifieke adsorptie of verschuiving van het elektrokinetisch afschuifvlak (geval 3 of geval 4).

3 FLOCCULATIETHEORIE VAN NEGATIEF GELADEN DEELTJES VEROORZAAKT DOOR METAALZOUTEN EN POLYELEKTROLYTEN

3.1 Flocculatie en coagulatie

De factor die de stabiliteit van een dispersie bepaalt is de balans tussen de elektrostatische repulsie en de London-van der Waals-attractie.

De interactie-energie van twee gelijk geladen sferische deeltjes kan mathematisch worden beschreven door gebruik te maken van de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) theorie [Verwey en Overbeek, 1948].

De elektrostatische repulsie is gerelateerd aan de elektrische potentiaal.

De definitie van de repulsie-energie is de verandering in de Gibbs-vrije energie wanneer twee geladen deeltjes elkaar naderen van oneindig grote afstand.

Voor twee vlakke platen, elk met een lading $+ze$, die gescheiden zijn door water met elektrolyt, is door Langmuir de volgende vergelijking afgeleid voor de repulsie-energie [Ross en Morrison, 1985]:

$$\Delta G_R^{plane} = \frac{64n_o kT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa H_o) \quad [J \text{ m}^3] \quad (21)$$

met

$$\gamma = \frac{\exp \frac{ze\zeta}{2kT} - 1}{\exp \frac{ze\zeta}{2kT} + 1} \quad (22)$$

κ	= Debije-Hückel constante	$[m^{-1}]$
n_o	= Concentratie ionen in de bulk	$[aantal \text{ ionen } m^{-3}]$
ΔG_R^{plane}	= Repulsie-energie tussen twee vlakke platen per oppervlakte-eenheid	$[J \text{ m}^{-2}]$
H_o	= Afstand tussen de twee vlakke platen	$[m]$

De repulsie-energie wordt nul wanneer de waarde van de zêta-potentiaal gelijk aan nul is.

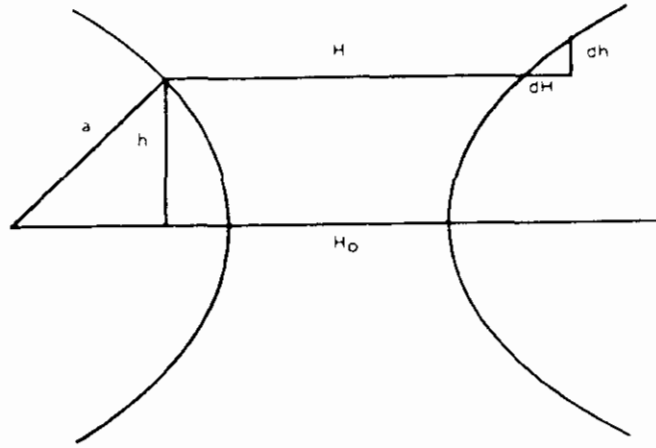
Door Derjaguin is vanuit de vergelijking voor twee vlakke platen de vergelijking van de repulsie-energie tussen twee bolvormige deeltjes elk met straal a afgeleid.

Hierbij wordt de interactie tussen twee deeltjes gereduceerd tot de som van de interacties tussen parallelle wanden bij verschillende scheidingsafstanden (figuur 5).

Dit resulteert in de volgende integraal:

$$\Delta G_R^{sphere}(H_0) = 2\pi \int_0^\infty \Delta G_R^{plane}(H) h dh \quad [\text{J m}^{-2}] \quad (23)$$

$\Delta G_R^{sphere}(H_0)$ = Repulsie-energie tussen twee bollen per oppervlakte-eenheid [J m⁻²]
 H_0 = Kortste afstand tussen twee boloppervlakken [m]
 $2\pi h dh$ = De grootte van de twee tegenover elkaar liggende oppervlakten (zie figuur 5). [m²]



Figuur 5. De Derjaguin benadering voor de interactie van twee bollen met straal a op een afstand H_0 van elkaar.

Na invulling van vergelijking (21) en integratie volgt voor de repulsie-energie tussen twee deeltjes:

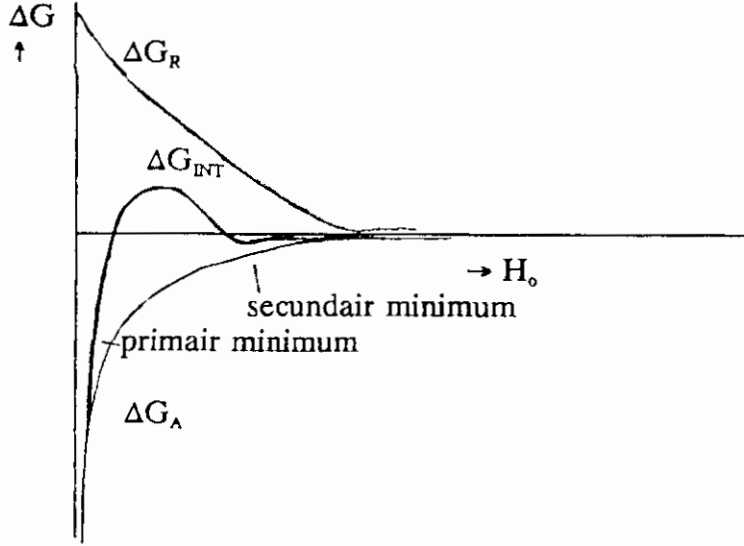
$$\Delta G_R^{sphere} = \frac{16\pi a \epsilon_r \epsilon_0 k^2 T^2 \gamma^2}{n_0 z^2 e^2} \exp(-\kappa H_0) \quad [\text{J m}^{-2}] \quad (24)$$

Zoals al vermeld is wordt de attractie-energie afgeleid met behulp van de London-van der Waals attractie-energie.

De attractie-energie tussen twee deeltjes wordt bepaald door als eerste de attractie-energie tussen twee moleculen te beschouwen.

Aangezien deeltjes bestaan uit een verzameling van moleculen, kan de attractie-energie tussen twee deeltjes berekend worden door de attractie tussen twee moleculen aan de twee grensvlakken te sommeren over alle moleculen aanwezig aan het oppervlak.

Voor twee bolvormige deeltjes met dezelfde straal wordt de formule:



Figuur 6. Weergave van de repulsie-energie ΔG_R , de attractie-energie ΔG_A en de som van deze twee, de interactie-energie ΔG_{INT} . Hierin zijn ook de twee punten weergegeven die het primaire en het secundaire minimum worden genoemd.

$$\Delta G_A^{sphere} = -\frac{A_{121}}{24\pi a^2} \left(\frac{2a^2}{H_o^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{H_o^2} + \ln\left(1 - \frac{4a^2}{H_o^2}\right) \right) \quad [\text{J m}^2] \quad (25)$$

A_{121} = Hamakerconstante, bevat alle materiaalfafhankelijkheid van de vrije energie voor twee deeltjes van materiaal 1 gescheiden van elkaar in medium van materiaal 2. [J]

De totale interactie-energie is nu de som van de elektrostatische repulsie en de attractie:

$$\Delta G_{INT}^{sphere} = \frac{16\pi a e_r e_o k^2 T^2 \gamma^2}{n_o z^2 e^2} \exp(-\kappa H_o)$$

$$-\frac{A_{121}}{24\pi a^2} \left(\frac{2a^2}{H_o^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{H_o^2} + \ln\left(1 - \frac{4a^2}{H_o^2}\right) \right) \quad [\text{J m}^2] \quad (26)$$

In figuur 6 zijn de repulsie- en de attractie-energie en tevens hun totale som weergegeven als functie van de afstand tussen de middelpunten van de twee bollen.

In deze situatie vertoont de totale interactie-energie een maximum en een minimum. Er

kunnen zich natuurlijk ook gevallen voordoen waarbij de repulsie-energie zo hoog is dat alleen bij zeer dichte nadering attractie optreedt en de interactie-energiecurve geen minimum vertoont.

Indien de repulsie-energie zeer laag is, dan kan zich een situatie voordoen waarbij het maximum onder de horizontale as ligt.

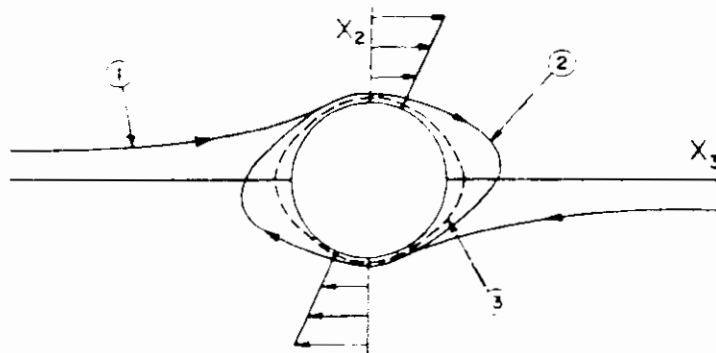
Wordt er in een dispersie van deeltjes met een bepaalde grootte voor de interactie-energie een snelheidsgradiënt aangelegd, dan ontstaan er rond de deeltjes zogenaamde trajectoriën [van de Ven en Mason, 1976].

Trajectoriën zijn stroombanen die deeltjes volgen wanneer zij een ander deeltje naderen. De vorm van een trajectorie wordt bepaald door de interactiekracht tussen twee deeltjes en de snelheidsgradiënt. Er zijn twee soorten trajectoriën: Open en gesloten.

In het geval van de interactie-energiecurve zoals deze is weergegeven in figuur 6, bestaan er twee gesloten trajectoriën; de stabiele en de instabiele limiet-orbit (zie figuur 7).

Hiervan komt de stabiele limiet-orbit overeen met het secundaire minimum in de energiecurve. Het primaire minimum is mathematisch gezien geen minimum maar komt overeen met die energie en afstand waarbij de twee deeltjes elkaar raken.

De instabiele limiet-orbit komt overeen met het maximum in de energiecurve.



Figuur 7. Trajectoriën van een sfeer: (2) de stabiele limiet-orbit; (3) de instabiele limiet-orbit; en (1) de limiterende trajectorie, deze scheidt open trajectoriën van de stabiele gesloten trajectorie (2) [van de Ven en Mason, 1976].

Deze is instabiel omdat een deeltje dat zich bevindt in het maximum altijd zal vallen naar een energetisch gunstiger plaats, het primaire of het secundaire minimum.

De limiterende trajectorie (1) scheidt open trajectoriën van de stabiel gesloten trajectorie.

Wanneer een deeltje, dat zich met zijn centrum bevindt binnen de limiterende trajectorie, een ander als stilstaand beschouwd deeltje nadert dan kunnen er zich twee situaties voordoen:

1. Het deeltje komt terecht binnen de instabiele limiet-orbit. De twee deeltjes zullen elkaar raken en een doublet van twee rakende deeltjes vormen (coagulatie).
2. Het deeltje komt tussen de stabiele en de instabiele limiet-orbit terecht. De twee deeltjes zullen een doublet vormen van twee niet-rakende deeltjes (flocculatie).

Bevindt zich echter het middelpunt van het naderende deeltje buiten de limiterende trajectorie dan zullen de twee deeltjes na botsing uit elkaar gaan.

Het is mogelijk dat het *secundaire minimum* niet voldoende diep is voor de vorming van een stabiele limiet-orbit. In dat geval zullen de deeltjes binnen de instabiele limiet-orbit een doublet vormen en daarbuiten uit elkaar gaan.

De vorm van de trajectorie is echter niet alleen afhankelijk van de interactie-energiecurve maar ook van de aanwezige snelheidsgradiënt, oftewel de afschuifsnelheidsgradiënt dv/dx .

Is de waarde van dv/dx laag dan kan coagulatie of flocculatie plaatsvinden afhankelijk van de waarde van de zêta-potentiaal.

Bij hoge waarden van dv/dx is flocculatie niet langer mogelijk, daar de bij lage dv/dx ontstane doubletten zullen worden stukgeslagen.

De term flocculatie wordt behalve voor het vormen van doubletten in het secundaire minimum, ook toegepast voor het volgende aggregatieproces:

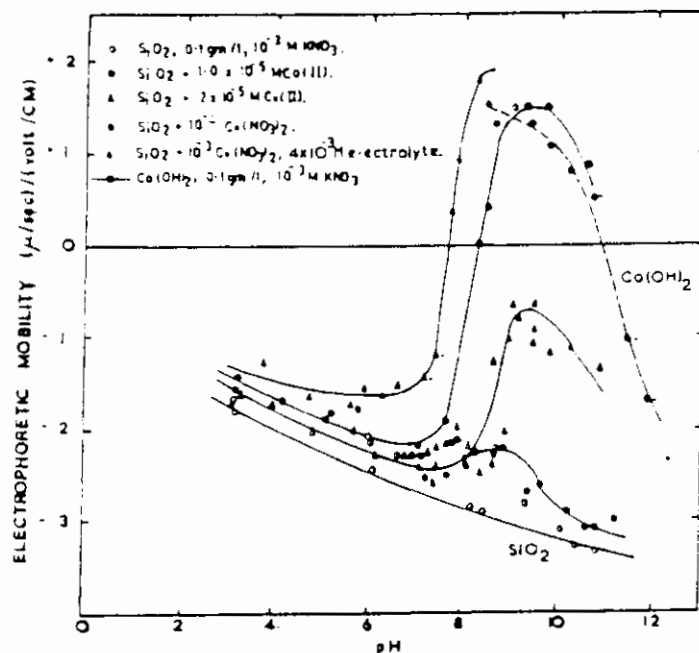
Wordt aan een suspensie een kleine hoeveelheid polymeer toegevoegd dan adsorberen deze aan het oppervlak van een deeltje. Strecking van de polymeerketens tot voorbij de dubbel-laag resulteert in het adsorberen van geadsorbeerd polymeer aan lege plaatsen op andere deeltjes (zie §3.3) [Kusters, 1991].

3.2 Theorie van James en Healy voor verklaring van de ladingsomkeer veroorzaakt door adsorptie van hydrolyseerbare metaalionen [James en Healy, 1972].

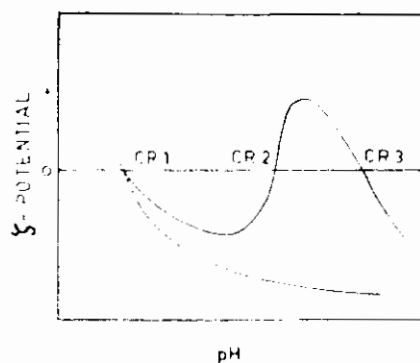
De verandering van de elektroforetische mobiliteit van een negatief geladen metaaloxidedoppervlak door adsorptie van gehydrolyseerde metaalionen is weergegeven in figuur 8. De elektroforetische mobiliteit is evenredig met de zêta-potentiaal. Uit figuur 8 blijkt dat de aanwezigheid van metaalionen in de SiO_2 -dispersie leidt tot een potentiaalomkeer, hetgeen duidt op adsorptie van de positief geladen metaalionen. De aard van deze adsorptie is echter niet simpelweg alleen elektrostatisch. Was dit namelijk wel het geval, dan zou adsorptie optreden zodra positief geladen metaalionen in contact komen met de negatief geladen kwartsdeeltjes. Zoals te zien is in figuur 8 adsorberen de metaalionen niet bij lage pH, terwijl de situatie dan wel gunstig is voor elektrostatische adsorptie. Blijkbaar is er een energieterm die de adsorptie verhindert en deze energieterm houdt direct verband met de pH.

De potentiaalomkeer die veroorzaakt wordt door adsorptie van metaalionen wordt "charge reversal two" (CR2) genoemd. "Charge reversal one" (CR1) komt overeen met de PZC van

de vaste stof. "Charge reversal three" (CR3) is gelijk aan de PZC van het metaalhydroxyde der metaalionen. Op deze twee laatste ladingsomkeren wordt later in dit hoofdstuk teruggekomen. Het doel is allereerst een fysische verklaring te vinden voor het optreden van CR2. In figuur 9 worden de drie potentiaalomkeren getoond.



Figuur 8. De elektroforetische mobiliteit van SiO_2 in aanwezigheid van verschillende toegevoegde concentraties van $\text{Co(NO}_3)_3$ als functie van de pH. Ook is de elektroforetische mobiliteit van neergeslagen Co(OH)_2 weergegeven [James en Healy, 1972].



Figuur 9. De drie potentiaalomkeren van een metaaloxysde veroorzaakt door adsorptie van hydrolyseerbare metaalionen. CR1 komt overeen met de PZC van het metaaloxysde, CR2 wordt veroorzaakt door adsorptie van positief geladen gehydrolyseerde metaalionen en CR3 komt overeen met de PZC van het metaalhydroxyde van het geadsorbeerde metaalion.

De totale arbeid die moet worden verricht om een metaalion te adsorberen aan een vast oppervlak is te splitsen in drie termen:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{coul} + \Delta G^{\circ}_{solv} + \Delta G^{\circ}_{chem} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (27)$$

$$\text{geen adsorptie: } \Delta G_{solv} > |\Delta G_{coul} + \Delta G_{chem}|$$

$$\text{adsorptie} \quad : \quad \Delta G_{solv} < |\Delta G_{coul} + \Delta G_{chem}|$$

Waarbij:

ΔG°_{ads}	= Totale adsorptie-energie	[J mol ⁻¹]
ΔG°_{coul}	= Verandering in coulombse-energie	[J mol ⁻¹]
ΔG°_{solv}	= Verandering in solvatatie-energie	[J mol ⁻¹]
ΔG°_{chem}	= Specifieke adsorptie-bijdrage	[J mol ⁻¹]

Er treedt dus competitie op tussen de adsorptie-bevorderende termen $\Delta G^{\circ}_{coul} + \Delta G^{\circ}_{chem}$ en de adsorptie-remmende term ΔG°_{solv} .

De meest waarschijnlijke interactieterm die adsorptie van de metaalionen kan beletten is de solvatatie. De veranderingen in solvatatie-energie worden uitgedrukt als veranderingen in secundaire en/of primaire hydratatie-energie.

Aangetoond is dat bij adsorptie van metaalionen aan oxyde-oppervlakken de metaalionen minstens door één laag watermoleculen van het oppervlak worden gescheiden. De metaalionen verliezen niet hun primaire hydratatiemantel. De solvatatieterm zal alleen betrekking hebben op het verliezen van de secundaire hydratatiemantel van het metaalion. Een uitdrukking voor de solvatatieterm kan als volgt worden afgeleid:

De vrije energie die nodig is om een elektrisch veld te doen ontstaan in een continu diëlektrisch medium rond een sferisch symmetrisch ion wordt gegeven door de volgende formule:

$$G^{\circ} = \frac{1}{2} \iiint_V X \cdot D dV \quad [\text{J ion}^{-1}] \quad (28)$$

Waarbij:

X = Elektrische veld vector gegeven door:

dV = Volume-element van een bol gegeven door:

$$X = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\rho P^2} \quad (29)$$

$$dV = P^2 \sin\theta dP d\theta d\varphi \quad (30)$$

en:

D = diëlektrische verplaatsingsvector gegeven door:

$$D = \frac{ze}{4\pi P^2} \quad (31)$$

met:

- z = Valentie van het gehydrateerde metaalion ($M(H_2O)_n^{z+}$) [-]
- e = Elementair ladingsquantum [$1.6 \cdot 10^{-19}$ C]
- ϵ_0 = Elektrische permittiviteit van vacuüm [$8.85 \cdot 10^{-12}$ CV⁻¹m⁻¹]
- ϵ_ρ = Diëlektrische constante van het medium op afstand ρ van het ion [-]
- ρ = De afstand vanaf het ion waarbij het medium abrupt verandert van diëlektrische constante. [m]

Wanneer het ion verwijderd wordt vanuit een medium met een ϵ_ρ gelijk aan ϵ_m , en wordt geplaatst in een medium met ϵ_s , kan uit combinatie van de vergelijkingen (28), (29), (30) en (31) worden afgeleid dat de verandering in vrije energie wordt gegeven door [Born, 1920]:

$$\Delta G^o_{solv} = \frac{z^2 e^2}{2(4\pi)^2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{P=\rho}^{\infty} \frac{\sin\theta}{\epsilon_\rho P^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{sf}} - \frac{1}{\epsilon_{si}} \right) d\varphi d\theta dP \quad [\text{J ion}^{-1}] \quad (32)$$

Met behulp van vergelijking (32) werd door Born een benadering afgeleid van de bijdrage van de secundaire hydratatie-energie tot de totale solvatatie-energie van in water opgeloste ionen. Dit gebeurt door de energieverandering te berekenen wanneer een ion met zijn primaire hydratatiemantel vanuit vacuüm verplaatst wordt naar een medium met ϵ_ρ gelijk aan 78,5 (= de diëlektrische constante van water). Dit is dus de energie die geleverd of opgenomen wordt wanneer een secundaire hydratatiemantel wordt gevormd. De eerste laag van watermoleculen rond het ion is elektrisch verzadigd. Dit komt doordat het ion geladen is en er een hoog elektrisch veld rond het ion heerst. De diëlektrische constante van deze primaire hydratatiemantel is gelijk aan die van vacuüm. Als onderste grens voor integratie van de radiale coördinaat wordt de gehydrateerde ionstraal genomen, $P = r_{ion} + 2r_{water}$. Voor grotere waarden van P wordt aangenomen dat de diëlektrische constante een constante waarde heeft van 78,5.

De vergelijking wordt dan:

$$\Delta G_{solv}^{\circ} = - \frac{z^2 e^2}{8\pi(r_{ion} + 2r_w)\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{78,5}\right) \quad [\text{J ion}^{-1}] \quad (33)$$

De waarden van deze secundaire hydratatie-energie zijn altijd negatief, m.a.w. het kost dus energie om een secundaire hydratatiemantel te verwijderen wanneer men van een medium met een hoge waarde voor ϵ naar een medium met een lage waarde voor ϵ verhuist.

Ook neemt de hydratatie-energie toe met toenemende valentie van het gehydrateerde ion. De secundaire solvatatie-energie voor $(M(H_2O)_6)^{n+}$ is dus hoger dan die voor $(M(H_2O)_5OH)^{(n+1)+}$.

De meeste metaaloxiden hebben een lage diëlektrische constante en door het feit dat ze geladen zijn is er een hoog elektrisch veld rond deze deeltjes aanwezig. Ook hier is de eerste laag watermoleculen rond deze deeltjes elektrisch verzadigd met een zeer lage diëlektrische constante. Wanneer er dus adsorptie plaatsvindt van gehydrateerde metaalionen aan een oxyde-oppervlak, moet er arbeid worden verricht om een deel van de secundaire hydratatiemantel van het kation met een hoge diëlektrische constante gelijk aan die van water te vervangen door grensvlakwater met een zeer lage diëlektrische constante.

De grootte van het elektrische veld rond het metaalion hangt af van de lading en de potentiaal aan het oppervlak en de ionensterkte van het medium.

Alleen wanneer de velden hoog genoeg zijn, groter dan 10^8 V m^{-1} , zullen de geadsorbeerde watermoleculen een gehele of een gedeeltelijke elektrische verzadiging ondergaan. In dat geval zal de diëlektrische constante dalen van 78,5 tot ongeveer 6 bij elektrische veldsterkten groter dan 10^9 V m^{-1} . De waarde 6 is empirisch bepaald.

Het verloop van ϵ_x als functie van de afstand vanaf het grensvlak van het metaaloxide wordt gegeven door:

$$\epsilon_x = \frac{\epsilon_{bulk} - 6}{\left(1 + B \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_x^2\right)} + 6 \quad [\text{C V}^{-1} \text{ m}^{-1}] \quad (34)$$

Waarbij:

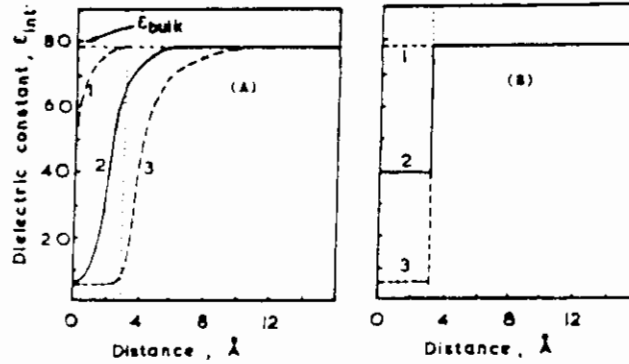
ϵ_{bulk}	= Diëlektrische constante van de bulk	[-]
B	= Constante	$[1.2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}]$
$(d\psi/dx)_x$	= Elektrische veldsterkte van de elektrische dubbellaag bepaald volgens Gouy-Chapman	$[\text{V m}^{-1}]$

Door de kwantisatie van de energie op atoomschaal is het niet onaannemelijk om in de plaats van een continue functie van ϵ_x het grensvlak te verdelen in discrete gebieden en voor elk van die gebieden een constante waarde voor ϵ aan te nemen.

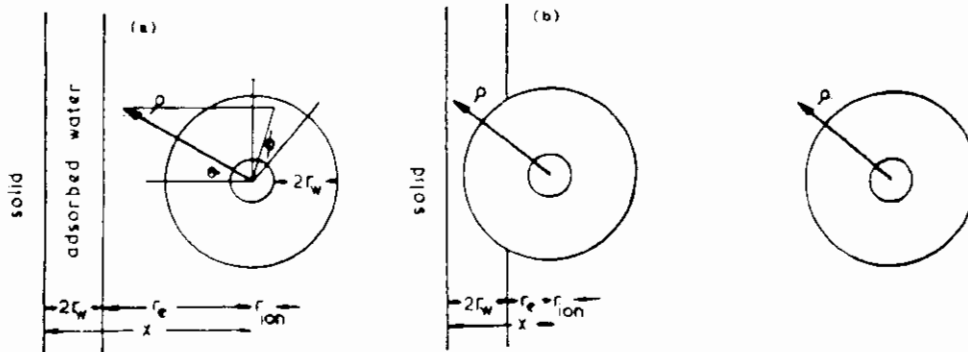
In figuur 10 wordt voor het werkelijke continue verloop en voor het benaderd discontinue

verloop, de diëlektrische constante van water als functie van de afstand, voor verschillende oppervlaktepotentialen getoond.

Een hoge oppervlaktepotentiaal correspondeert met een sterke daling van de diëlektrische constante van de laag watermoleculen, direct naast het oppervlak. De waarde van de diëlektrische constante van de vaste stof moet gezien worden als een horizontale lijn bij negatieve waarden voor de afstand, met een waarde van $\epsilon_{\text{vaste}} < \epsilon_{\text{w}}$.



Figuur 10. De werkelijke continue (A) en de benaderde discontinue (B) voorstelling van de variatie van de diëlektrische constante als een functie van de afstand voor: (1) een oppervlak met een laag elektrisch veld; (2) een oppervlak met een hoog elektrisch veld; (3) een zeer hoog elektrisch veld [James en Healy, 1972].



Figuur 11. Voorstelling van het vast-vloeistof oppervlak met de twee mogelijke locaties waarin een geadsorbeerd ion zich kan bevinden: (a) in de diffuse dubbellaag, (b) in de verzadigde waterlaag aan het oppervlak. Situatie (c) stelt de bulkpositie voor waarvandaan het metaalion verwijderd wordt. Hierbij is r , de afstand vanaf het middelpunt van het gehydrateerde ion tot het grensvlak; r_w = de straal van het ion; r_e = de straal van een watermolecuul [James en Healy, 1972].

Bij het verdelen van het grensvlak in discrete gebieden worden dus drie regionen verkregen:

1. de vaste stof $\epsilon = \epsilon_{\text{vaste}}$
2. de laag van geadsorbeerd water aan het oppervlak $\epsilon = \epsilon_w$

3. water buiten dit oppervlak met $\epsilon = \epsilon_{\text{bulk}}$

Verder wordt aangenomen dat het gehydrateerde metaalion omgeven is door één laag watermoleculen die elektrisch verzadigd is. Buiten deze laag gelden de bulkcondities voor de watermoleculen.

Het gehydrateerde ion heeft dus een straal van $(r_{\text{ion}} + 2r_w)$.

Door deze kunstmatige scheiding in het model van de drie regionen zijn er twee locaties waar het metaalion, na verhuizing uit de bulk, zich kan bevinden ten opzichte van het grensvlak (figuur 11). Deze twee locaties geven twee verschillende paren van integratiegrenzen.

De eerste locatie (a) is waarbij het metaalion vanuit de bulksituatie (c) geplaatst wordt bij de vaste stof, maar waarbij de primaire hydratatiemantel van het ion en het water geadsorbeerd aan de vaste stof elkaar niet overlappen.

In het tweede geval (b) daarentegen bevat de primaire hydratatiemantel van het ion geadsorbeerd water van het grensvlak.

Hierbij wordt aangenomen dat alleen de linkerhelft van het metaal de verandering van situatie ervaart. De rechterhelft ondergaat geen verandering van situatie en blijft in de bulksituatie. Dit heeft tot gevolg dat de verandering in hydratatie-energie alleen betrekking heeft op de linkerhelft van het metaalion.

Voor het eerste geval geldt voor $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = \frac{z^2 e^2}{32 \pi^2 \epsilon_0} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{P=r/\cos\theta}^{(r_c+2r_w)/\cos\theta} \frac{\sin\theta}{P^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{int}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{bulk}}} \right) d\varphi d\theta dP$$

$$+ \frac{z^2 e^2}{32 \pi^2 \epsilon_0} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{P=(r_c+2r_w)/\cos\theta}^{\infty} \frac{\sin\theta}{P^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{solid}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{bulk}}} \right) d\varphi d\theta dP \quad [\text{J ion}^{-1}] \quad (35)$$

In vergelijking (35) staat in de eerste term de verandering van de secundaire hydratatie-energie wanneer de helft van het ion ($0 < \theta < \pi/2$) dat zich bevindt in de positie (c), waar geldt $\epsilon_{\rho} = \epsilon_{\text{bulk}}$, wordt geplaatst in die positie, waar zich van een afstand $\rho = r_c/\cos\theta$ tot afstand $(r_c + 2r_w)/\cos\theta$, een oneindig lange wand bevindt met $\epsilon_{\rho} = \epsilon_{\text{int}}$.

De tweede term geeft het zelfde weer alleen wordt nu de helft van het ion geplaatst in een medium met $\epsilon = \epsilon_{\text{bulk}}$, waar zich een oneindig grote wand bevindt strekkend van $\rho = (r_c + 2r_w)/\cos\theta$ tot ∞ met een $\epsilon_{\rho} = \epsilon_{\text{solid}}$.

De som van deze twee termen vertegenwoordigt dan de verandering in de secundaire solvatatie-energie wanneer de helft van het ion vanuit positie (c) zich geplaatst vindt in locatie (a), waar op afstand $r_c/\cos\theta < \rho < (r_c + 2r_w)/\cos\theta$ zich een medium bevindt met $\epsilon = \epsilon_{\text{int}}$ en waar op afstand $(r_c + 2r_w)/\cos\theta < \rho < \infty$ zich een medium bevindt met $\epsilon = \epsilon_{\text{solid}}$.

De oplossing is:

$$\Delta G^o_{solv} = \frac{z^2 e^2}{32 \pi r_e \epsilon_o} \left(\frac{1}{\epsilon_{int}} - \frac{1}{\epsilon_{bulk}} \right) + \frac{z^2 e^2}{32 \pi (r_e + 2r_w) \epsilon_o} \left(\frac{1}{\epsilon_{solid}} - \frac{1}{\epsilon_{int}} \right) \quad [\text{J ion}^{-1}] \quad (36)$$

Voor het tweede geval geldt:

$$\begin{aligned} \Delta G^o_{solv} = & \frac{z^2 e^2}{32 \pi^2 \epsilon_o} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\arccos r_e / (r_{ion} + 2r_w)} \int_{P=r_{ion} + 2r_w}^{(r_e + 2r_w) / \cos \theta} \frac{\sin \theta}{P^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{int}} - \frac{1}{\epsilon_{bulk}} \right) d\varphi d\theta dP \\ & + \frac{z^2 e^2}{32 \pi^2 \epsilon_o} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=\arccos r_e / (r_{ion} + 2r_w)}^{\pi/2} \int_{P=r_e / \cos \theta}^{(r_e + 2r_w) / \cos \theta} \frac{\sin \theta}{P^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{int}} - \frac{1}{\epsilon_{bulk}} \right) d\varphi d\theta dP \\ & + \frac{z^2 e^2}{32 \pi^2 \epsilon_o} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{P=(r_e + 2r_w) / \cos \theta}^{\infty} \frac{\sin \theta}{P^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{solid}} - \frac{1}{\epsilon_{bulk}} \right) d\varphi d\theta dP \quad [\text{J ion}^{-1}] \quad (37) \end{aligned}$$

In de eerst term staat de verandering in de secundaire solvatatie-energie wanneer een deel van het gehydrateerde metaalion ($0 < \theta < \arccos (r_e / (r_{ion} + 2r_w))$) vanuit de bulk met $\epsilon_{pi} = \epsilon_{bulk}$ geplaatst wordt in een medium ter dikte $2r_w$ met $\epsilon_{pi} = \epsilon_{int}$.

De tweede term houdt in wanneer de rest van de helft van het ion ($\arccos (r_e / (r_{ion} + 2r_w)) < \theta < \pi/2$) vanuit een medium $\epsilon_{pi} = \epsilon_{bulk}$ wordt geplaatst in een medium met $\epsilon = \epsilon_{bulk}$, waar zich een wand bevindt ter dikte $2r_w$ met $\epsilon_{pi} = \epsilon_{int}$.

De laatste term heeft dezelfde betekenis als die van het eerste geval.

De som van deze drie termen is dan de verandering in de secundaire solvatatie-energie wanneer het gehydrateerde metaalion vanuit de bulk gedeeltelijk in de geadsorbeerde waterlaag wordt geplaatst.

De oplossing van de bovenstaande integraal is:

$$\begin{aligned} \Delta G^o_{solv} = & \frac{z^2 e^2}{16 \pi \epsilon_o} \left(\frac{1}{r_{ion} + 2r_w} - \frac{r_e}{2(r_{ion} + 2r_w)^2} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{int}} - \frac{1}{\epsilon_{bulk}} \right) \\ & + \frac{z^2 e^2}{32 \pi \epsilon_o (r_e + 2r_w)} \left(\frac{1}{\epsilon_{solid}} - \frac{1}{\epsilon_{int}} \right) \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (38) \end{aligned}$$

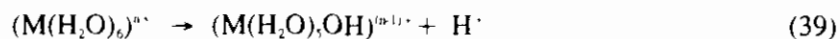
De bovenstaande formules worden geïnterpreteerd voor oxyden met een lage waarde voor ϵ_{solid} , wat het geval is voor niet-geleidende metaaloxiden.

De grootte van de secundaire solvatatie-energie zal dan aanzienlijk zijn.

Dit heeft tot gevolg dat ΔG^o_{ads} een positieve waarde heeft en het dus energetisch ongunstig is

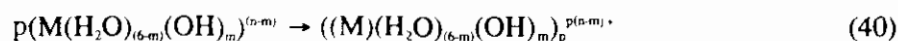
voor het metaalion om te adsorberen.

Verlaging van $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ zodat adsorptie kan plaatsvinden gebeurt door verlaging van de lading van het gehydrateerde ion door hydrolyse:

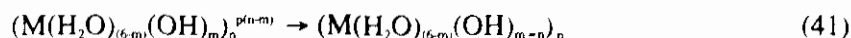


Zoals uit bovenstaande reactievergelijking blijkt is deze reactie pH-afhankelijk. Wanneer bij een lage pH een metaalzout wordt toegevoegd aan een metaaloxyde-dispersie met een lage $\epsilon_{\text{sol}}^{\circ}$ dan vindt er geen adsorptie plaats zolang het gehydrateerde metaalion een hoge lading heeft ($\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} > |\Delta G_{\text{coul}}^{\circ} + \Delta G_{\text{chem}}^{\circ}|$).

Kan er bij een bepaalde pH hydrolyse optreden zodat $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} < |\Delta G_{\text{coul}}^{\circ} + \Delta G_{\text{chem}}^{\circ}|$, dan zal adsorptie plaatsvinden van het gehydrateerde metaalion M:



Deze gevormde laag van gehydrolyseerde metaalionen heeft dezelfde eigenschappen als een metaalhydroxyde. Deze gedachte wordt bewezen door het feit dat er na adsorptie nog een ladingsomkeer optreedt bij een pH die overeenkomt met het ladingsnulpunt van het metaalhydroxyde:



Dit ladingsnulpunt wordt wel in de literatuur "charge reversal three" (CR3) genoemd.

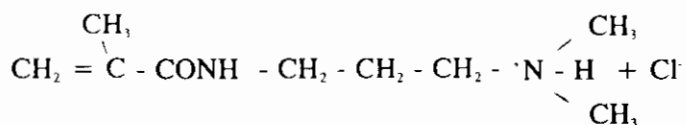
Behalve deze twee potentiaalomkeerpunten is er ook nog een eerste omkeerpunt (CR1). Deze komt overeen met het ladingsnulpunt van het metaaloxyde. De H^+ -ionen zijn namelijk zowel voor het metaaloxyde als voor het gevormde metaalhydroxyde de potentiaalbepalende ionen.

3.3 Flocculatie veroorzaakt door tegengesteld geladen polyelektrolyt

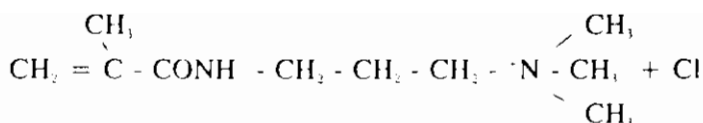
Organisch materiaal zoals slib heeft in water een negatieve oppervlaktelading.

Voor het flocculeren met polyelektrolyt worden dan ook positief geladen polymeren, opgebouwd uit derivaten van methacrylzuuramides, toegepast.

De bouwstenen waaruit het polyelektrolyt bestaat kan een van de twee volgende molecuulstructuren hebben [Röhm, 1991]:



Een tertiair ammoniumzout



Een quartair ammoniumzout

Door dit monomeer met een radicaal te laten reageren wordt de polymerisatie gestart. Het resulterende polymeer heeft als hoofdketen ongeladen C-atomen, en de zijketens bevatten het N⁺-ion.

Er zijn op dit moment drie modellen hanteerbaar die een verklaring geven voor de ontstane flocculatie door toevoeging van tegengesteld geladen polyelektrolyt [Levine en Friesen, 1987]:

1. Ladingsneutralisatie
2. Brugvorming
3. Elektrostatisch plaats model

Elk van de drie modellen zal nader worden toegelicht.

1. Ladingsneutralisatie

Het polyelektrolyt adsorbeert aan het oppervlak totdat alle lading is opgeheven. Er heersen geen repulsiekrachten meer tussen de deeltjes en flocculatie treedt op. In dit geval is er een direct verband tussen de zêta-potentiaal en de snelheid waarmee de deeltjes flocculeren. De polyelektrolytconcentratie waarbij het iso-elektrisch punt bereikt wordt heeft dezelfde waarde als de polyelektrolytconcentratie waarbij optimale flocculatie plaatsvindt.

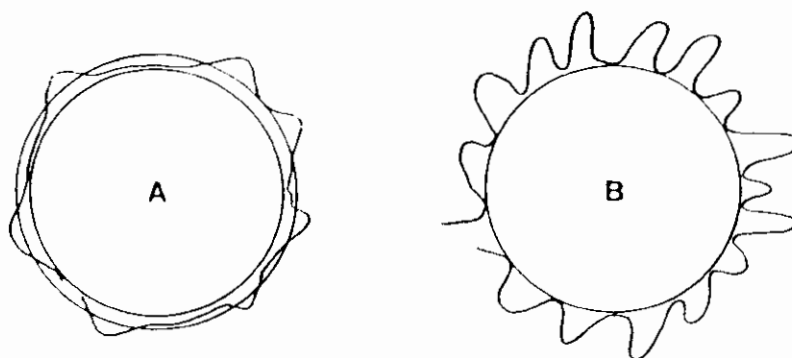
Een additioneel bewijs voor het optreden van dit mechanisme is het feit dat de flocculatiesnelheid bij dit mechanisme gelijk is aan de flocculatiesnelheid door toevoeging van een specifiek adsorberend zout.

Wanneer na het bereiken van het iso-elektrisch punt nog meer polyelektrolyt wordt toegevoegd adsorberen deze op de neutrale deeltjes. Het deeltje krijgt nu weer een nettolading en de elektrostatische repulsie verhindert het optreden van flocculatie. Dit effect wordt restabilisatie genoemd.

2. Brugvorming

De tegengesteld geladen polyelektrolytketens adsorberen aan het deeltjesoppervlak. Hierbij wordt de oppervlakteladingsdichtheid zodanig gereduceerd dat de deeltjes elkaar voldoende dicht kunnen naderen, zodat attractiekrachten tussen de deeltjes operatief kunnen zijn. De ketens geadsorbeerd aan het ene deeltje adsorberen aan de negatieve plekken op het andere deeltje.

Een bewijs en een voorwaarde dat brugging optreedt is de grootte van de polyelektrolytconcentratie bij flocculatie. Deze moet bij een lagere waarde liggen dan de polyelektrolytconcentratie bij ladingsneutralisatie.



Figuur 12. Configuratie van polyelektrolyt geadsorbeerd aan een deeltje in het geval van: (A) polyelektrolyt met een hoge ladingsdichtheid, (B) polyelektrolyt met een lage ladingsdichtheid.

De configuratie van het geadsorbeerde polymeer wordt beïnvloedt door de mate van afstoting tussen de onderlinge ketens. De mate van afstoting wordt door twee factoren bepaald:

- a. De ladingsdichtheid van het polymeer.

Een hoge ladingsdichtheid heeft een grote afstoting tussen de ketens tot gevolg. Het polymeer ligt daardoor het liefst vlak over het deeltje. Een afname van ladingsdichtheid zorgt voor een toename van het aantal lussen (zie figuur 12).

- b. De ionensterkte van de oplossing.

Het effect van de ionensterkte is tweërlei:

- Hoge ionensterkte verlaagt de dikte van de elektrische dubbellaag en schermt de afstotende ketens van elkaar af. Door dit laatste kunnen de ketens meer lussen vormen en daardoor verder de oplossing insteken, zodat brugvorming bevorderd wordt.
- Meer lusvorming betekent meer plaats voor hiervoor nog niet geadsorbeerde polymeerketens. De nettolading van het deeltje kan omkeren en dus is er kans op restabilisatie.

Het effect van de elektrolytconcentratie is dus variabel en niet eenduidig te aan te geven.

3. Elektrostatisch plaats model.

Het is mogelijk dat de ladingsdichtheid van het polyelektrolyt hoger of ongeveer gelijk is aan die van het deeltje. Het gevolg is dat niet alle lading op het polyelektrolyt gecompenseerd kan worden door lading op het deeltje. Er kunnen dan negatief en positief geladen plekken ontstaan op het deeltje.

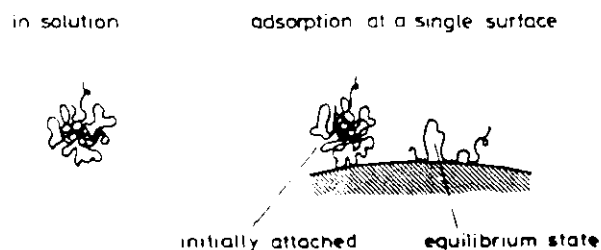
Flocculatie vindt plaats door aantrekking tussen negatief en positief geladen plekken. In dit geval hoeft er geen direct verband te bestaan tussen de polyelektrolytconcentratie waarbij flocculatie optreedt en de zêta-potentiaal.

Welke van deze drie mechanismen plaatsvindt hangt behalve van de ladingsdichtheid en dubbellaagcondities ook af van het tijdsbestek van de volgende drie processen [Pelsers, 1988]:

1. Menging van polymeeroplossing met dispersie
2. Botsingen tussen polyelektrolyt en deeltjes die leiden tot adsorptie
3. Reconformatie van de polymeermoleculen aan het deeltjesoppervlak

Polymeren bevinden zich door turbulenties veroorzaakt door het mengen en de nabijheid van andere polymeren en deeltjes, in een kluwenconfiguratie. Deze configuratie wordt wel 'random coil' genoemd. Aangezien de polyelektrolyten geladen zijn zal er binnen zo'n kluwen een sterke elektrostatische afstoting heersen. Het polymeer zal dan het liefst in een min of meer gestrekte keten liggen, zodat de repulsie geminimaliseerd wordt. De tijd die nodig is voor het polymeer om zich te strekken tot de energetisch gunstigste configuratie, is langer dan de tijd nodig voor adsorptie. De polymeren adsorberen aan het deeltjesoppervlak in een random coil configuratie. In geadsorbeerde toestand zullen zij reconformeren tot hun evenwichtsconfiguratie (zie figuur 13).

4. Het flocculeren van de deeltjes door ladingsneutralisatie, brugvorming of het elektro-statisch plaats model.



Figuur 13. De polymeerketen komt in een kluwenstructuur voor in de oplossing. Zodra het molecuul geadsorbeerd is begint het te reconformeren naar zijn evenwichtstoestand.

De tijd die verstrijkt tussen de processen 2 en 4 ten opzichte van de tijd nodig voor proces 3, bepaalt of er evenwichtsflocculatie of niet-evenwichtsflocculatie optreedt. Deze twee mechanismen worden uitgelegd aan de hand van figuur 14.

Hierin zijn geladen deeltjes weergegeven met een dubbellaagdikte κ , die is aangegeven door een gebroken lijn rond de deeltjes. De afstand van dichtste nadering is $2\kappa^{-1}$, waarmee de uitrekking van de geadsorbeerde polymeerketens wordt vergeleken.

Het flocculatieproces begint met de adsorptie van het polymeer aan de deeltjes. De snelheid van dit proces wordt bepaald door de concentratie polymeer en deeltjes, en door de migratiesnelheid van beide soorten in de oplossing. De migratiesnelheid wordt bepaald door Brownse diffusie en, in geval van aanwezigheid van een snelheidsgradiënt, door de vloeistofbeweging.

Er is een minimale graad van polymeerbedekking nodig wil er flocculatie kunnen plaatsvinden.

Er zijn nu twee gevallen te onderscheiden:

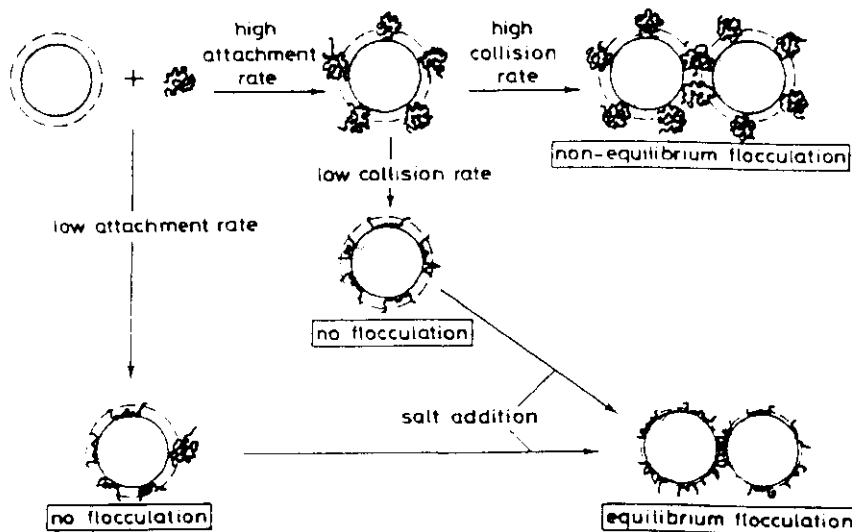
1. Evenwichtsflocculatie

- a. De adsorptiesnelheid van polymeer is langzaam in verhouding tot het reconformatieproces. Hierdoor kunnen de als eerst geadsorbeerde polymeerketens hun evenwichtsconfiguratie bereiken voordat de vereiste bedekking bereikt is.

Deze conformatie heeft bij lage elektrolytconcentratie een uitstrekkung kleiner dan κ^{-1} .

- b. De adsorptiesnelheid van het polymeer is snel maar de botsingssnelheid tussen deeltjes is lager dan de reconformatietijd.

Ook hier zullen de ketens zich uitstrekken over het deeltje voordat flocculatie kan optreden.



Figuur 14. Schematische voorstelling van het flocculatiegedrag van geladen deeltjes door toevoeging van polyelektrolyt [Pelssers, 1988].

Flocculatie treedt op wanneer de repulsie door ladingsneutralisatie wordt opgeheven of wanneer de elektrische dubbellaaag door zouttoevoeging wordt ingedrukt en de polymeerketens de repulsiebarrière kunnen overbruggen.

2. Niet-evenwichtsflocculatie.

Zowel een hoge adsorptiesnelheid als een hoge botsingssnelheid heersen in de oplossing. De ketens krijgen geen tijd om hun evenwichtsconfiguratie te bereiken en blijven als "random coil" geadsorbeerd. Door hun relatief verre uitstrekkung in de oplossing kunnen lange bruggen tussen de deeltjes gevormd worden.

4 THEORETISCHE BEREKENING VAN DE ELEKTRISCHE POTENTIAAL ALS FUNCTIE VAN DE AFSTAND

4.1 Potentiaalverdeling van een bol

De Poisson-Boltzmann-vergelijking, die de elektrische potentiaal beschrijft als functie van de afstand vanaf het deeltjesoppervlak, is slechts analytisch oplosbaar in twee specifieke gevallen (zie §2.2):

1. Het in overmaat aanwezige elektrolyt is symmetrisch en de deeltjesgeometrie kan benaderd worden door een vlakke plaat.
2. De oppervlaktepotentiaal is zeer laag, zodat geldt: $z_i \psi_i e \ll kT$ (de Debye-Hückel-benadering). Bij kamertemperatuur houdt dit in dat $z \psi_i \approx 25$ mV.

Om te onderzoeken of het potentiaalverloop van slib aan één of aan beide gevallen voldoet, wordt het potentiaalverloop van een slibdeeltje numeriek berekend.

De geometrie van een slibdeeltje wordt benaderd door een bol. De Poisson-Boltzmann-vergelijking heeft dan de vorm zoals hieronder is weergegeven:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = - \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (z_+ n_{+0} \exp(-\frac{z_+ e \psi(r)}{kT}) + z_- n_{-0} \exp(-\frac{z_- e \psi(r)}{kT})) \quad (42)$$

Randvoorwaarden:

$$\begin{aligned} r = a \quad \psi &= \zeta \\ r \rightarrow \infty \quad \frac{d\psi}{dr} &\rightarrow 0 \quad \psi \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (43)$$

Om deze formule numeriek op te lossen moet de linkerterm de vorm $d\psi/dr$ hebben, en de rechterterm de variabelen r en ψ bevatten.

Met dat doel wordt in de bovenstaande formule een dimensieloze potentiaal en een dimensieloze afstand ingevoerd [Loeb, Wiersema en Overbeek, 1961]:

$$y = \frac{e \psi}{kT} \rightarrow d\psi = \frac{kT}{e} dy \quad (44)$$

$$x = \frac{1}{\kappa r} \rightarrow dr = \frac{-1}{\kappa x^2} dx \quad (45)$$

Formule (45) wordt nu vereenvoudigd tot de onderstaande vorm:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{(z_+ - z_-)x^4} (\exp(-z_-y) - \exp(-z_+y)) \quad (46)$$

Randvoorwaarden:

$$x_o = \frac{1}{\kappa a} \quad y_o = \frac{e\zeta}{kT}$$

$$x \rightarrow 0 \quad \frac{dy}{dx} \rightarrow 0 \quad y \rightarrow 0 \quad (47)$$

De randvoorwaarde behorende bij de bovengrens van de vergelijking kan gemakkelijk in het programma worden ingevoerd. Voor de benedengrens zijn echter meer definieerbare waarden nodig. Dit houdt in dat de elektrische potentiaal berekend moet worden voor zeer lage waarden van x .

Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de Debye-Hückel-benadering.

Op voldoende grote afstand kan namelijk het potentiaalverloop ook worden beschreven als die van een deeltje met een zeer lage oppervlaktepotentiaal.

Voor dat potentiaalverloop geldt de Debye-Hückel-benadering (zie punt 2):

$$\psi = \zeta \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r-a)) \quad (48)$$

In figuur 15 is voor de werkelijke situatie en voor de Debye-Hückel-benadering het potentiaalverloop weergegeven. Bij hoge waarden van x^{-1} lopen de twee lijnen vrijwel in elkaar over.

Door invulling van de dimensieloze termen (44) en (45) wordt de bovenstaande vergelijking:

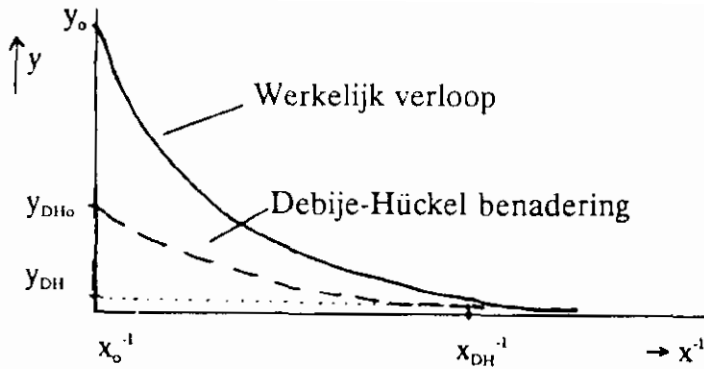
$$y = y_{DH0} \frac{x}{x_o} \exp\left(-\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_o}\right)\right) \quad (49)$$

De waarde van y_{DH0} is echter onbekend. Toch kan een redelijke benadering voor de randvoorwaarde y_{DH} worden gemaakt door bij voldoende hoge waarden voor x^{-1} , $y_{DH0} = y_o$ te stellen. De fout wordt dan zo klein mogelijk gemaakt.

De laatste randvoorwaarde wordt nu:

$$x = x_{DH} \quad y = y_{DH} = y_o \frac{x_{DH}}{x_o} \exp\left(\frac{1}{x_{DH}} - \frac{1}{x_o}\right) \quad (50)$$

Deze randvoorwaarde wordt getoond in figuur 15.



Figuur 15. Het werkelijke verloop van de potentiaal (---) en het verloop van de potentiaal volgens de Debye-Hückel-benadering (---). In de figuur is ook de randvoorwaarde (y_{DH}, x_{DH}) weergegeven.

Voor een bol met straal a geldt voor de oppervlakteladingsdichtheid:

$$\sigma = -\epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} \quad (51)$$

Worden nu de dimensieloze termen (44) en (45) ingevuld, dan krijgt de bovenstaande formule de volgende vorm:

$$\sigma = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{e \kappa a^2} \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_0} \quad (52)$$

Wanneer nu het potentiaalverloop bekend is, zal worden onderzocht of het slijfdeeltje benaderd kan worden door een vlakke plaat in aanwezigheid van een symmetrisch elektrolyt. Ook wordt onderzocht of het verloop benaderd kan worden door de Debye-Hückel-vergelijking.

4.2 De opzet van de berekeningen

Aan de hand van een zêta-potentiaalmeting van slijf onder toevoeging van een ijzerchloride-oplossing, is voor een drietal situaties het potentiaalverloop berekend.

Deze drie situaties zijn de volgende:

1. Voor het potentiaalomkeerpunt na toevoeging van een kleine hoeveelheid ijzerchloride.
2. Vlak voor het potentiaalomkeerpunt.
3. Vlak na het potentiaalomkeerpunt.

Bij de berekening van deze drie gevallen zijn de volgende vereenvoudigingen toegepast:

- Het toegevoegde ijzerchloride is in een zodanige hoeveelheid aanwezig dat het beschouwd kan worden als een overmaat.
De invloed van andere ionen op de dikte van de elektrische dubbellaag wordt zo verwaarloosd.
- Het ijzerion komt alleen voor in ongehydrateerde vorm, dus als Fe^{3+} .
- Voor het potentiaalomkeerpunt vindt er geen chemisorptie plaats van ionen uit de oplossing aan het slibdeeltje. Verandert de zêta-potentiaal van waarde voor het potentiaalomkeerpunt, dan wordt dit alleen veroorzaakt door veranderingen in de waarde van de oppervlaktepotentiaal. De oppervlaktepotentiaal wordt in het programma benaderd door 3 mV op te tellen bij de zêta-potentiaalwaarde die gemeten wordt.
Deze 3 mV is arbitrair gekozen.
- De hoeveelheid opgelost ijzerchloride wordt niet zichtbaar beïnvloed door chemisorptie.
Dit houdt in dat al het ijzerchloride dat toegevoegd is na het optreden van de potentiaalomkeer opgelost is in water en niet voor een groot deel geadsorbeerd is aan slib.
- De straal van de slibdeeltjes blijft constant.
Dit betekent dat de straal niet beïnvloed wordt door chemisorptie of flocculatie.
- De dikte van de Stern-laag wordt benaderd door een afstand van 10^{-10} m.
Dit is de ordegrrootte van een molecuul.

4.3 Het programma

Het computerprogramma dat gebruikt is voor het uitvoeren van deze berekeningen, is geschreven in de programmeertaal Fortran gebruik makend van de sub-routine DO2HAF. Het betreffende programma is opgenomen in appendix B.

Om vergelijking (46) in het programma te kunnen invoeren, wordt deze eerst gelineariseerd door het definiëren van de volgende termen:

$$\begin{aligned}p_1 &= y \\p_2 &= y' \\p_3 &= y''\end{aligned}\tag{53}$$

Het invullen van deze termen in vergelijking (46) geeft de volgende twee lineaire differentiaalvergelijkingen:

$$p_1' = p_2 \quad (54)$$

$$p_2' = p_3 = \frac{1}{(z_+ - z_-)x^4} (\exp(-z_+ p_1) - \exp(-z_- p_1)) \quad (55)$$

Behalve de differentiaalvergelijking worden ook de volgende randvoorwaarden ingevoerd:

$$x = x_{DH} \quad y = y_{DH} \quad \frac{dy}{dx} = \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_{DH}} \quad (56)$$

$$x = x_o \quad y = y_o \quad \frac{dy}{dx} = \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_o} \quad (57)$$

Van de waarden voor de eerste afgeleide wordt een schatting gemaakt. Het totaal aantal waarden dat geschat mag worden is bij n differentiaalvergelijkingen gelijk aan n .

Geëist wordt wel dat deze geschatte waarden niet beide bij dezelfde grenswaarde van x liggen. Dus in dit geval één geschatte randvoorwaarde bij x_{DH} en één geschatte randvoorwaarde bij x_o .

Door gebruik te maken van deze randvoorwaarden wordt met de Runge-Kutta-Merson methode de integratie uitgevoerd van x_{DH} naar x_o . Voor de ware oplossing moet het verschil tussen de berekende waarden van y , en x , en de ingevoerde waarden nul zijn. De ingebouwde Newton methode wordt gebruikt om deze verschillen te reduceren tot nul, dit gebeurt door correcties te berekenen voor de geschatte randvoorwaarden.

Voor verwerking van de resultaten is een SAS-programma geschreven, dat de resultaten in een grafiek weergeeft (zie appendix C).

De grafiek bestaat uit drie curves:

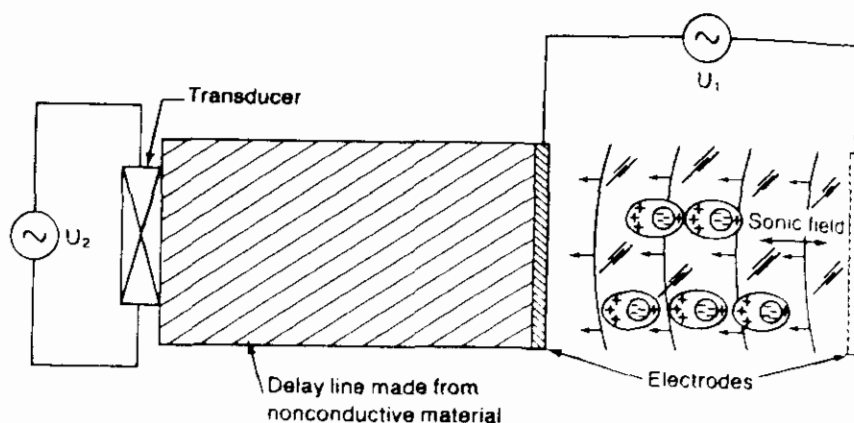
1. Het potentiaalverloop zoals berekend door het programma (vergelijking (46)).
2. Het potentiaalverloop volgens de vlakke plaat geometrie (vergelijking (17)).
3. Het potentiaalverloop volgens de Debye-Hückel-vergelijking (vergelijking (49)).

De Debye-Hückel-vergelijking is in het Fortran-programma ingebouwd, de vergelijking van de elektrische potentiaal voor een vlakke plaat in het SAS-programma.

5 EXPERIMENTELE METHODEN

5.1 Zêta-potentiaal bepaald m.b.v. de MATEC

De zêta-potentiaalmetingen zijn uitgevoerd met een Matec Instruments' Electrokinetic Analysis System. De typische probe waarmee gemeten is, is weergegeven in figuur 16. Het principe van de meting kan in een simpele vorm als volgt worden beschreven [Babchin, Chow, Sawatzky, 1989]. Het colloïdale systeem wordt geplaatst tussen twee elektroden. Dit systeem bestaat uit geladen deeltjes die omgeven zijn door een ionenatmosfeer, met dezelfde totale lading als het deeltje maar tegengesteld van teken. Wordt met behulp van de elektroden een hoog frequent elektrisch veld over de dispersie aangelegd, dan zullen de deeltjes de ene richting uit bewegen en de ionenatmosfeer de andere kant. Het deeltje met zijn ionenwolk is dan te beschouwen als een oscillerende dipool. De som van al deze oscillerende dipolen veroorzaken een golf in de dispersie. De eigenschappen van de gevormde golf hangen samen met de grootte en het gewicht van deeltjes. Zware en grote deeltjes kunnen het alternerend elektrisch veld slechter volgen dan lichte en kleine deeltjes. De ontstane golf wordt door een stuk niet-geleidend materiaal getransporteerd naar een transducer. Deze zet de golf om in een elektrisch signaal met dezelfde frequentie. Het stuk niet-geleidend materiaal moet ervoor zorgen dat de twee kringlopen U_1 en U_2 elkaar niet beïnvloeden.



Figuur 16. Schematische weergave van de ESA-probe. Weergegeven zijn de twee elektrische circuits U_1 en U_2 , gescheiden door een stuk niet-geleidend materiaal, en de transducer die het ontvangen signaal omzet in een elektrisch signaal. De colloïdale dispersie wordt weergegeven door negatief geladen deeltjes omgeven door een positief geladen elektronenwolk.

Het gemeten elektrische signaal is proportioneel met de elektroforetische mobiliteit ($\mu(\omega)$):

$$ESA(\omega) = \phi_v \Delta \rho c G_f \mu(\omega) \quad [N \, m^{-1} \, V^{-1}] \quad (58)$$

Waarbij:

ω	= De opgelegde frequentie	[s ⁻¹]
$ESA(\omega)$	= Grootheid waarvan de absolute waarde gelijk is aan het quotiënt van de acoustische druk en de amplitude van de opgelegde elektrische veldsterkte	[N m ⁻¹ V ⁻¹]
ϕ_v	= De volumeconcentratie van de disperse fase	[-]
$\Delta\rho$	= Het dichtheidsverschil tussen de continue en de disperse fase	[kg m ⁻³]
c	= De geluidssnelheid in de dispersie	[m s ⁻¹]
G_r	= Een correctiefactor voor een gegeven elektrodegeometrie	[-]
$\mu(\omega)$	= De frequentie-afhankelijke elektroforetische mobiliteit	[m ² V ⁻¹ s ⁻¹]

De waarde van de correctiefactor G_r voor elektroden met een vlakke-plaat-geometrie is gelijk aan 1. De volumeconcentratie ϕ_v is van een zodanige grootte dat de deeltjes elkaars aanwezigheid niet bemerken.

De dynamische elektroforetische mobiliteit is gerelateerd aan de zêta-potentiaal volgens [O'Brien, 1988].

$$\mu(\omega) = \frac{e\xi}{\eta} G(\alpha) \quad (59)$$

waarin

$$G(\alpha) = \left(1 - \frac{\frac{i\alpha}{9} \left(3 + \frac{2\Delta\rho}{\rho} \right)}{1 + (1+i)\sqrt{\frac{\alpha}{2}}} \right)^{-1} \quad (60)$$

en

$$\alpha = \frac{\omega a^2}{\gamma} \quad (61)$$

a	= deeltjesstraal	[m]
ν	= kinematische viscositeit van de vloeistof	[m ² s ⁻¹]
ξ	= zêta-potentiaal	[V]
ϵ	= diëlectrische permittiviteit van de suspensie	[CV ⁻¹ m ⁻¹]
ρ	= Dichtheid van de continue fase	[kg m ⁻³]

Informatie over het optreden van flocculatie/coagulatie/coalescentie (het samensmelten van twee druppels) kan behalve via de zêta-potentiaal ook worden verkregen via verandering in de fasehoek.

De fasehoek α is gedefiniëerd als de hoek tussen het aangelegde signaal en het respons-

signaal

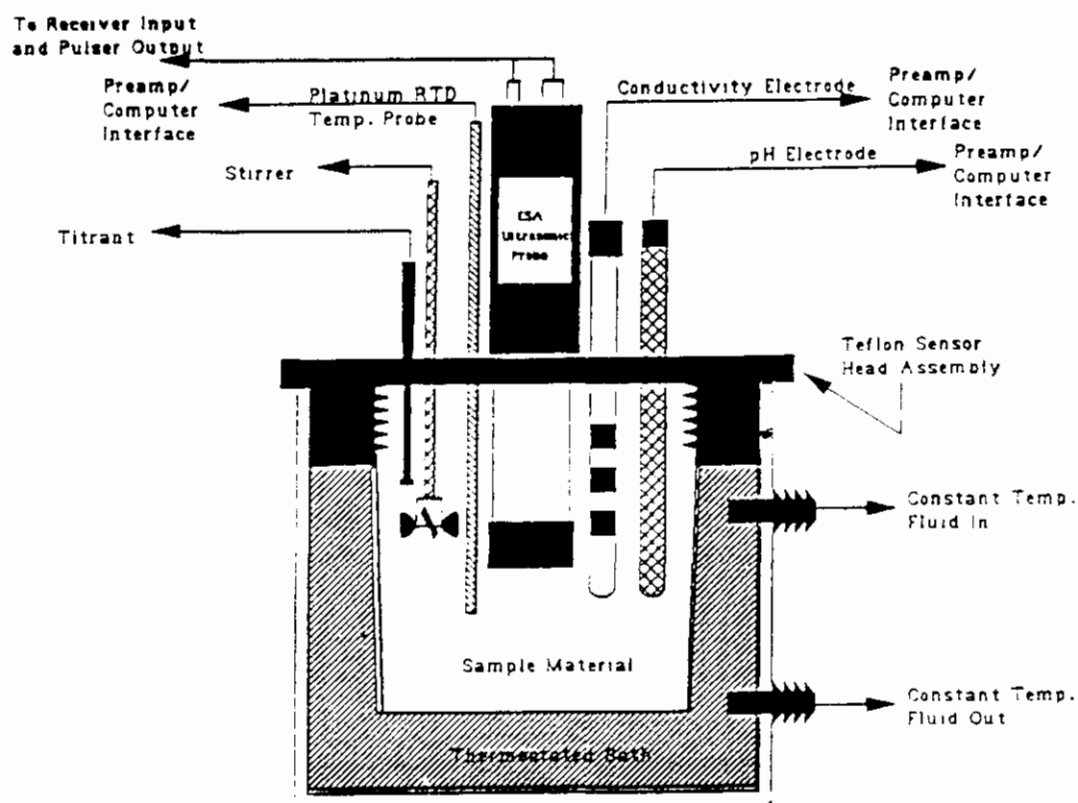
$$\tan \alpha = - \frac{-2 \omega a^2 \rho_{eff}}{9 \eta \left(1 + \frac{a}{\lambda}\right)} \quad (62)$$

waarin:

ρ_{eff}	= effectieve dichtheid van suspensie	[kg m ⁻³]
η	= dynamische viscositeit van de continue fase	[kgs l ⁻¹]
λ	= afstandsterm	[m]

Tijdens het meetproces is alleen de deeltjesstraal variabel. Uit verandering van de fasehoek kan dus direct informatie worden gehaald over het wel of niet optreden van de bovenstaande processen.

Omdat men altijd de verandering in de fasehoek wil weten ten opzichte van het begin van de meting, wordt eerst het monster geijkt zodat $\alpha = 0$.



Figuur 17. Schematische weergave van de meetcel [Matec].

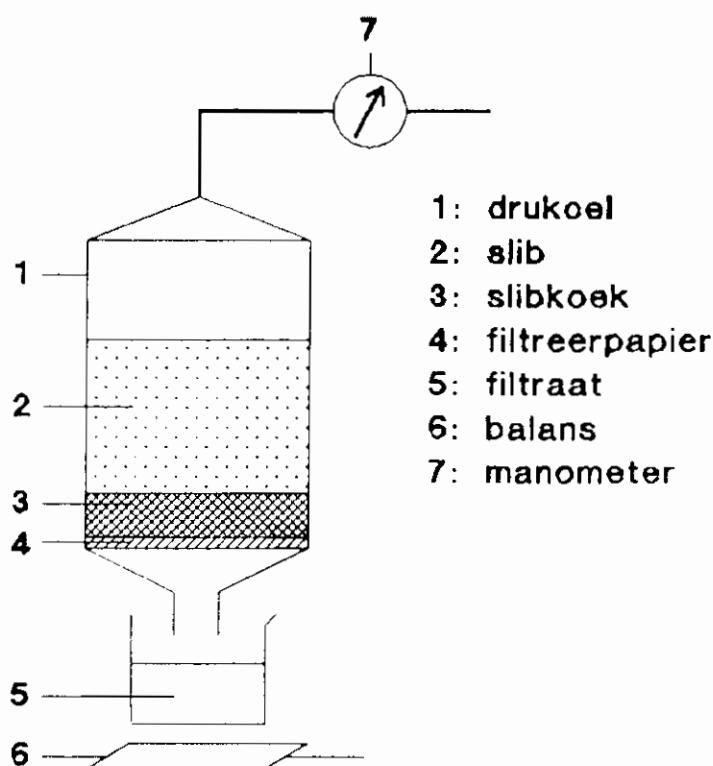
De Matec meetcel is weergegeven in figuur 17. Behalve een ESA-probe bevat de meetcel ook een pH-, een temperatuur- en een geleidbaarheidsmeter plus een automatische titrator.

Via de aan het meetsysteem verbonden computer kan behalve de totale hoeveelheid toe te voegen titrant ook de doseringshoeveelheid en het tijdsinterval tussen doseringen worden ingevoerd.

Zoals uit formule (58) blijkt is de zêta-potentiaal afhankelijk van de deeltjesgrootte, de volumefractie en de dichtheid van de disperse fase. Deze moeten dan ook voordat de meting gestart wordt in de computer worden ingevoerd. Op het beeldscherm verschijnen tijdens de meting grafieken van de gemeten grootheden, uitgezet tegen de dosering titrant.

5.2 Drukfiltratie

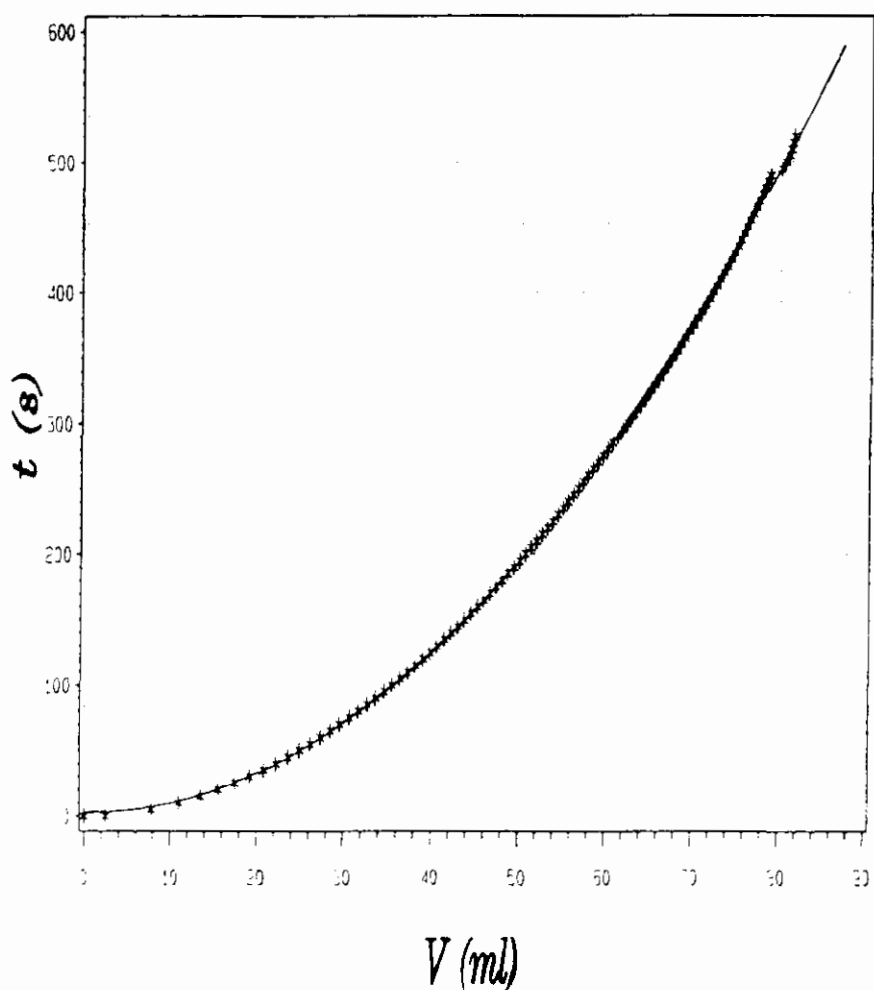
Drukfiltratie wordt uitgevoerd met de zogenaamde drukcel (figuur 18). De belangrijke parameter die bepaald wordt is de specifieke filtratieweerstand α . Deze specifieke filtratieweerstand is evenredig met de stromingsweerstand. Een lage stromingsweerstand betekent dat de vloeistof, water in dit geval, gemakkelijk tussen de deeltjes kan stromen en de filtratie een niet al te lange tijd in beslag neemt. Voor een uitgebreide behandeling van de filtratietheorie wordt verwezen naar DEEL 6: KARAKTERISERING VAN SLIBBEN.



Figuur 18. Schematische weergave van de opstelling waarmee drukfiltratie experimenten worden gedaan.

De specifieke filtratieweerstand wordt als volgt bepaald. Het slib wordt na voorbereiding met flocculant in de drukcel gegoten. Het geheel wordt daarna luchtdicht afgesloten. Vervolgens wordt er een N_2 -druk van 2-3 bar over gezet en is de filtratie gestart. Het filtraat wordt opgevangen in een erlemeyer die op een weegschaal geplaatst is. Deze weegschaal is verbonden met een computer. Deze registreert met een ingesteld tijdsinterval het gewicht van de hoeveelheid opgevangen filtraat. Dit gebeurt aan de hand van een ASYST programma masal(2).asy.

De gemeten gegevens worden daarna omgeschreven in een ASCII-file. Deze file kan worden ingelezen in een SAS-programma. Hier wordt de tijd na omrekening uitgezet tegen de hoeveelheid opgevangen filtraat in volume-eenheden. De grafiek wordt gefit voor een incompressibele koefiltratie. De specifieke filtratieweerstand wordt berekend door de helling te bepalen van de curve t/V vs V . Een voorbeeld van zo'n meting wordt getoond in figuur 19. Horizontaal staat het filtraatvolume uitgezet in ml en verticaal staat de tijd in seconden uitgezet.



Figuur 19. Voorbeeld van een drukfiltratie-experiment. De tijd t is uitgezet tegen het volume opgevangen filtraat V . De fit voor een incompressibele koefiltratie wordt weergegeven door de getrokken lijn.

5.3 De spectrofotometer

Absorptie is het proces waarbij een chemische stof in een transparant medium selectief enkele frequenties van een bundel licht verwijdert. Elk van deze frequenties correspondeert met een energieniveau tussen het energieniveau waarin het molecuul zich bevindt, en het energieniveau waarnaartoe het wordt aangeslagen. Een simplistische weergave van het principe waarop de werking van de spectrofotometer berust, wordt getoond in figuur 20.

Een lichtbundel met een frequentie die overeenkomt met het energieniveau tussen de grondtoestand en de aangeslagen toestand van de te analyseren stof, wordt loodrecht op het monster gericht. Het monster bevindt zich in een transparante cuvet, die zelf geen licht absorbeert met die frequentie.

De intensiteit van de uitgaande lichtbundel wordt gemeten.

Mede aan de hand van dit gegeven wordt de absorptie bepaald met behulp van de wet van Lambert-Beer:

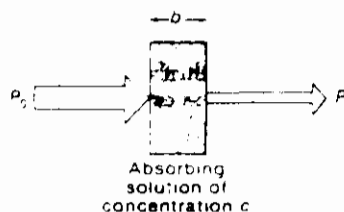
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_m c_m b \quad (63)$$

waarbij:

A	= Absorptie	[-]
I_0	= Intensiteit van het intredende licht	[W m ⁻²]
I	= Intensiteit van het uitgaande licht	[W m ⁻²]
ϵ_m	= Molaire absorptie	[m ² mol ⁻¹]
b	= Weglengte	[m]
c_m	= Molaire concentratie	[mol m ⁻³]

De absorptie is dus een externe grootte en evenredig met de concentratie van de absorberende component.

Een lijn wordt opgesteld door van monsters met een bekende concentratiecomponent de absorptie te meten. Met deze meetmethode kan de concentratie van de component in andere monsters bepaald worden. Om elke invloed van het oplosmiddel op de meting uit te sluiten, wordt met een referentie die alleen uit oplosmiddel bestaat de absorptie op nul gezet. Ten opzichte van deze referentie worden dan de monsters gemeten.



Figuur 20. Weergave van het principe waarop de meetmethode van de spectrofotometer berust.

5.4 De uitgevoerde experimenten

5.4.1 De zêta-potentiaalmetingen

De uitvoering van de Matec-metingen hadden de volgende opzet:

Aan 250 ml slib werd een 25 ml oplossing getitreerd in, afhankelijk van de beschikbare tijd, doseringen van 0,125 ml of 0,0125 ml. Het tijdsinterval tussen twee opeenvolgende doseringen lag rond de halve minuut.

Experimenten zijn uitgevoerd met vers secundair slib van de RWZI Eindhoven, mengslib uit Mierlo, uitgegist slib uit Amsterdam en oxydatieslootslibben afkomstig uit Lage Zwaluwe en Veghel-Uden.

De experimenten met de Matec kunnen verdeeld worden in de volgende drie categorieën:

1. Experimenten met de anorganische flocculanten FeCl_3 en Ca(OH)_2 .
2. Experimenten met hoog kationoogeen polyelektrolyt.
3. Experimenten om de PZC van Eindhoven slib te bepalen.

1. Anorganische flocculanten FeCl_3 en Ca(OH)_2

In het onderstaande schema zijn de uitgevoerde experimenten samengevat:

a. slib + FeCl_3	:	Einddosering variërend van 150 g/kg ds tot 300 g/kg ds. De orde-grootte van de dosering ligt in de buurt van die toegepast in de praktijk [zie appendix A].
b. + KOH	:	Verificatie van de theorie van James en Healy.
c. + HCl	:	Verificatie van de theorie van James en Healy.
d. + Ca(OH)_2	:	Nabootsing van de praktijk [zie appendix A].

Alle experimenten zijn uitgevoerd met hoge roersnelheden (500 s^{-1}), zodat goede menging optrad.

2. Experimenten met hoogkationogene polyelektrolyten.

Deze experimenten zijn gedaan met twee verschillende types polyelektrolyt: KF 945 en KF 975. Het verschil tussen de twee types ligt in het feit dat KF 975 een groter gemiddeld molecuulgewicht heeft dan KF 945. De polymeren werden eerst in water opgelost en vervolgens aan het slib toegevoegd. Na verscheidene experimenten werd de toegevoegde hoeveelheid verlaagd, van de in de praktijk gebruikte hoeveelheid 10 g pe /kg ds, naar 2,5 g pe/kg ds voor KF 975, en voor KF 945 naar 1,0 g pe/kg ds. Behalve de dosering werd ook de roersnelheid drastisch verlaagd.

3. De PZC bepaling van slib.

Het is bekend dat slib uit organisch materiaal bestaat en dat H^+ en OH^- de potentiaalbepalende ionen zijn. Of dit werkelijk het geval is wordt bepaald met de volgende proefopzet:

De PZC is onafhankelijk van de concentratie indifferent elektrolyt, en bij verschillende concentraties van dat elektrolyt zal de PZC steeds bij dezelfde pH liggen. Daarom zijn er twee proeven uitgevoerd. Als eerste werd een HCl-oplossing getitreerd aan gewoon slib, en vervolgens werd HCl getitreerd aan slib waaraan een KCl-oplossing was toegevoegd. Het gebruikte slib was van dezelfde dag.

5.4.2 De drukfiltratiemetingen

De experimenten met de drukfiltratie-opstelling zijn gedaan om een relatie te vinden tussen de metingen gevonden met de Matec en de filtreerbaarheid van slib.

Met deze relatie kan dan een verklaring worden gegeven voor de invloed van verschillende doseringen flocculant op de specifieke filtratieweerstand.

Er zijn alleen experimenten uitgevoerd met de anorganische flocculanten ijzerchloride en kalk.

De opzet is weergegeven in het onderstaande schema.

100 ml slib +	25 $FeCl_3$ g/kg ds	± 200 g $Ca(OH)_2$
	50 $FeCl_3$ g/kg ds	± 200 g $Ca(OH)_2$
	100 $FeCl_3$ g/kg ds	± 200 g $Ca(OH)_2$
	200 $FeCl_3$ g/kg ds	± 200 g $Ca(OH)_2$

Tabel 1. Opzet van de drukfiltratieproeven. Er zijn acht experimenten uitgevoerd met vier verschillende ijzerchloridedoseringen met en zonder kalk.

Er zijn dus in totaal acht experimenten uitgevoerd bij vier verschillende ijzerchloridedoseringen, elk met en zonder kalk. De ijzerchloride-oplossing werd als eerste toegevoegd waarna het mengsel gedurende 15 sec. bij 1000 rpm gemengd werd. Vervolgens werd de dispersie van kalk in water toegevoegd waarna het mengsel gedurende 30 sec. bij 500 rpm geroerd werd.

5.4.3 De metingen van de ijzerionenconcentratie in het filtraat.

Van de drukfiltratiemetingen is het filtraat opgevangen voor de bepaling van het gehalte Fe^{3+} . Hiervoor moesten de ijzerionen worden gecomplexeerd tot een 2,2-bipyridine complex van Fe^{2+} . Aangezien ijzer voornamelijk als Fe^{3+} voorkomt in de oplossing, moet het filtraat eerst bewerkt worden. De volgende stappen werden doorlopen: Als eerste werd 10 ml filtraat gepipeteerd. Van deze 10 ml werd de pH verlaagd, zodat daarna de omzetting van

Fe^{3+} naar Fe^{2+} naar voldoening kon verlopen. Als laatste stap werden alle Fe^{2+} -ionen gebonden in een 2,2-bipyridinecomplex.

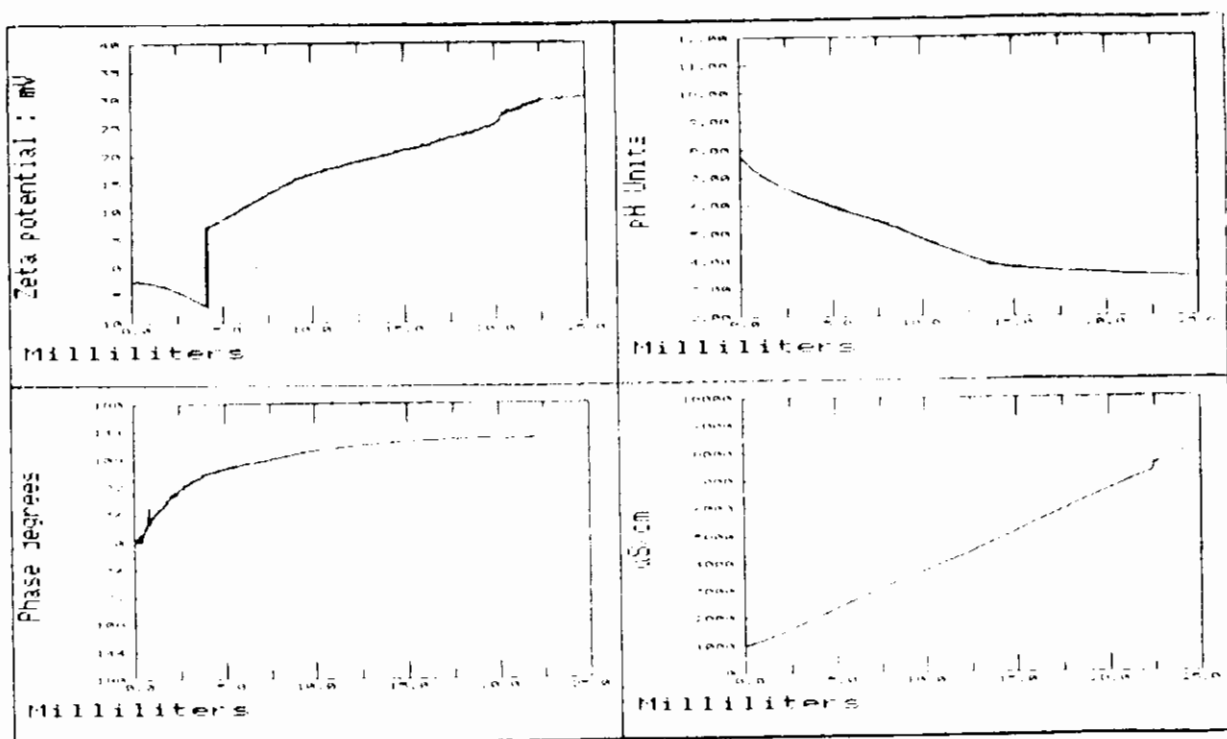
De absorptie werd gemeten met een spectrofotometer bij 523 nm. Bij deze metingen werd als referentie gedemineraliseerd water genomen.

6 RESULTATEN EN DISCUSSIE

6.1 Resultaten van zêta-potentiaalmetingen door toevoeging van anorganische flocculanten

In figuur 21 is een voorbeeld weergegeven van een zêta-potentiaalmeting, zoals deze op het scherm wordt getoond tijdens de titratie, waarbij alleen FeCl_3 aan Eindhoven slib is toegevoegd. In de twee bovenste grafieken staan de zêta-potentiaal respectievelijk de pH als functie van het aantal ml FeCl_3 -oplossing dat is getitreerd. In de onderste twee grafieken staan de fasehoek respectievelijk de conductiviteit uit als functie van het aantal ml FeCl_3 -oplossing dat is getitreerd. Duidelijk te zien is dat bij een dosering van 48 g FeCl_3 / kg ds de zêta-potentiaal omkeert van teken, van negatief naar positief. Na deze potentiaalomkeer neemt de zêta-potentiaal verder toe met de dosering.

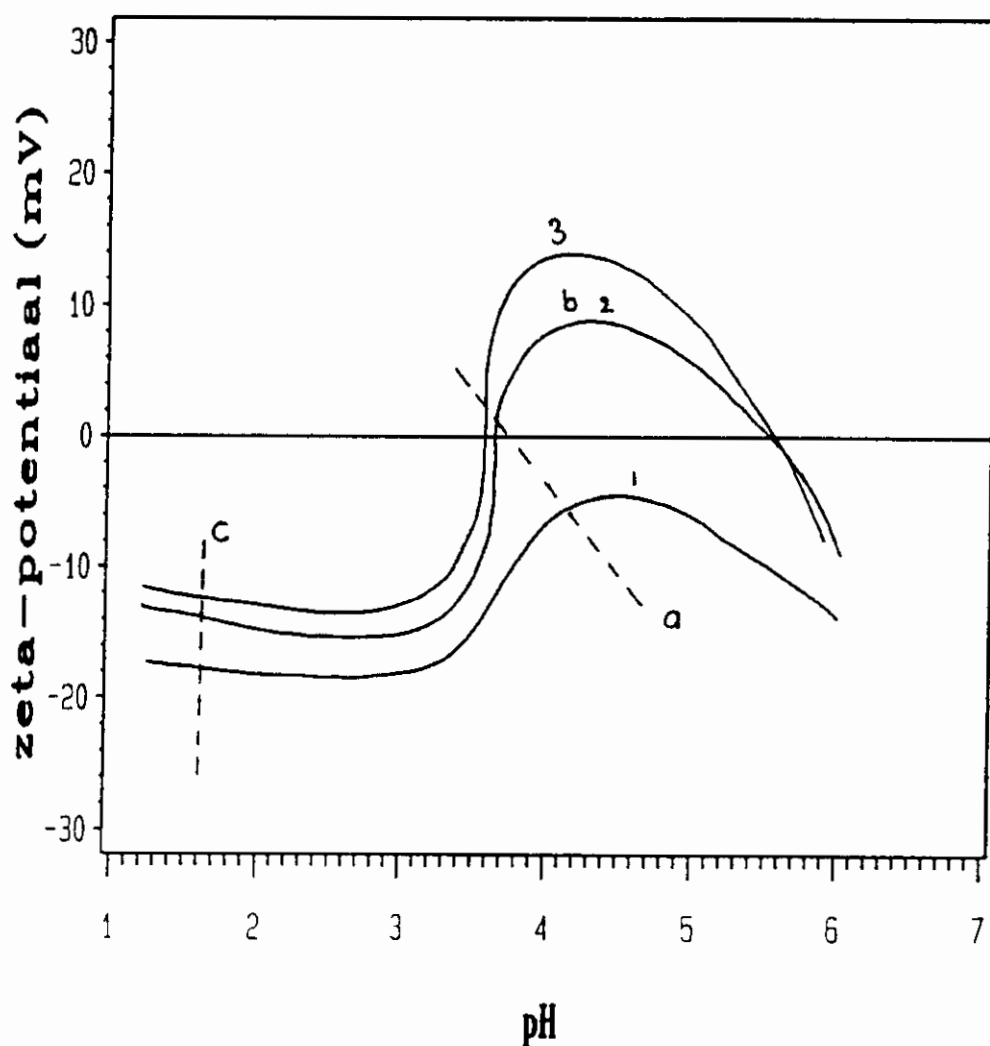
De experimenten met ijzerchloride in combinatie met kaliumhydroxyde (b) en de experimenten van ijzerchloride in combinatie met geconcentreerd zoutzuur (c), zijn uitgevoerd om een zo compleet mogelijk beeld te krijgen van de zêta-potentiaal als functie van de pH, bij verschillende doseringen van ijzerionen.



Figuur 21. Het verloop van de zêta-potentiaal, pH, fasehoek en de geleidbaarheid door toevoeging van een 25 ml ijzerchloride-oplossing, 25 ml komt overeen met 300 g FeCl_3 /kg ds.

Volgens de theorie van James en Healy ziet dit verloop er schematisch uit zoals getoond is in figuur 22. Het verloop van experiment a is aangegeven met de gelijkgenoemde lijn: Stijgende zêta-potentiaal en dosering, en dalende pH. De opzet voor de uitvoering van experiment b is nu de volgende: Als eerste wordt de lijn a gevolgd door een ijzerchlorideoplossing te titreren, totdat de potentiaalomkeer bereikt is. Hierna wordt de pH verhoogd met een KOH-oplossing, de dan te volgen lijn is de lijn van stijgende pH bij een constante hoeveelheid FeCl_3 (lijn b).

De opzet van experiment c is allereerst de pH omlaag te brengen met geconcentreerd zoutzuur, tot een pH-waarde van rond de 2, en vervolgens ijzerchloride te doseren.



Figuur 22. Schematische weergave van de zêta-potentiaal als functie van de pH bij verschillende doseringen metaalzout, volgens de theorie van James en Healy. Hierin komt het verloop a overeen met figuur 21, het verloop van b en het verloop van c komen overeen met de respectievelijke experimenten van ijzerchloride in combinatie met kaliumhydroxyde en van ijzerchloride in combinatie van zoutzuur. De ijzerchlorideconcentratie neemt toe van lijn 1 naar lijn 3.

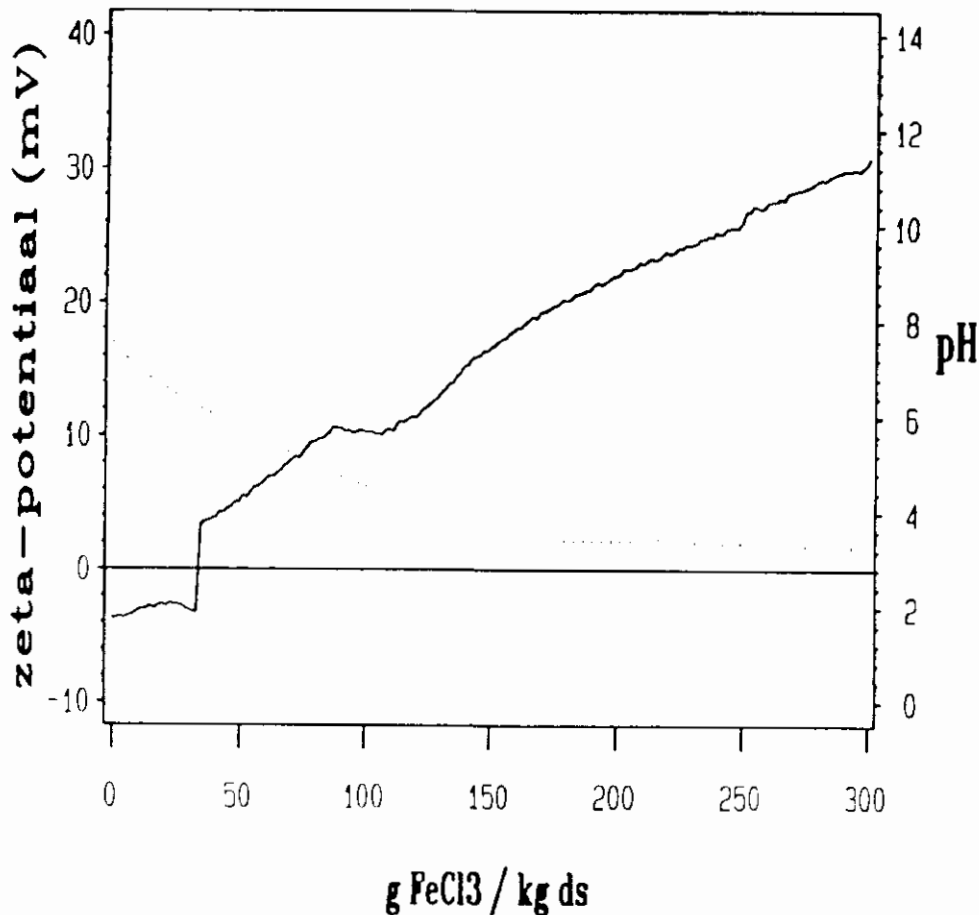
6.2 Verklaring van het flocculatiegedrag van slib door toevoeging van ijzerchloride in combinatie van kalk.

6.2.1 De verklaring van de optredende ladingsomkeren door toevoeging van een FeCl_3 -oplossing aan slib.

De resultaten worden verklaard aan de hand van de theorie van James en Healy [James en Healy, 1972]. In volgorde van relevantie zullen de drie ladingsomkeren worden behandeld, waarover in de theorie wordt gesproken. Dus eerst CR2 ("Charge Reversal 2"), vervolgens CR3, en als laatste CR1.

1. Het potentiaalomkeerpunt veroorzaakt door adsorptie van hydrolyseerbare ijzerionen aan slib (CR2).

In figuur 23 is een meting getoond waarin de invloed is weergegeven, die het toevoegen van een ijzerchloride-oplossing heeft op de zêta-potentiaal en de pH van Eindhoven-slib.

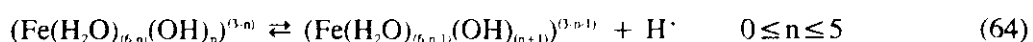


Figuur 23. Het verloop van de zêta-potentiaal (—) en de pH (---) van slib afkomstig van RWZI Eindhoven, door toevoeging van FeCl_3 .

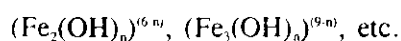
In deze figuur staan verticaal de zêta-potentiaal uit in mV en de pH, horizontaal de dosering FeCl_3 in g FeCl_3 / kg ds. Het verloop van de zêta-potentiaal wordt weergegeven door de getrokken lijn en het verloop van de pH door de stippellijn.

In de figuren 27, 28, 29 en 30 zijn de resultaten gegeven van ESA-metingen verricht aan verschillende slibsoorten, waarbij ijzerchloride is gebruikt als flocculatiemiddel. In deze figuren is het ESA-signaal gegeven als functie van de pH van de slibsuspensie.

De pH-daling wordt voornamelijk veroorzaakt door de lage pH van de ijzerchloride-oplossing. Het oplossen van vast ijzerchloride in water gaat gepaard met hydrolyse van het ijzerion:



Behalve deze enkelvoudige hydrolyseprodukten ontstaan er ook multinucleaire hydrolyseprodukten. De vorm van deze complexen is de volgende:



Ten tweede wordt de pH-daling in mindere mate veroorzaakt door verschuiving van het bovenstaande evenwicht naar rechts, wanneer gehydrolyseerde ijzerionen in een min of meer neutraal medium terecht komen. Dit is bij slib het geval ($\text{pH} \pm 7$).

De zêta-potentiaal omkeer bij een bepaalde ijzerchloridedosering duidt op adsorptie van positief geladen hydrolyseprodukten op de negatief geladen slibdeeltjes. Deze adsorptie heeft alles te maken met de hydrolysegraad van het gehydrateerde metaalion en dus met de pH.

Wil er adsorptie kunnen plaatsvinden dan moet er aan twee eisen worden voldaan:

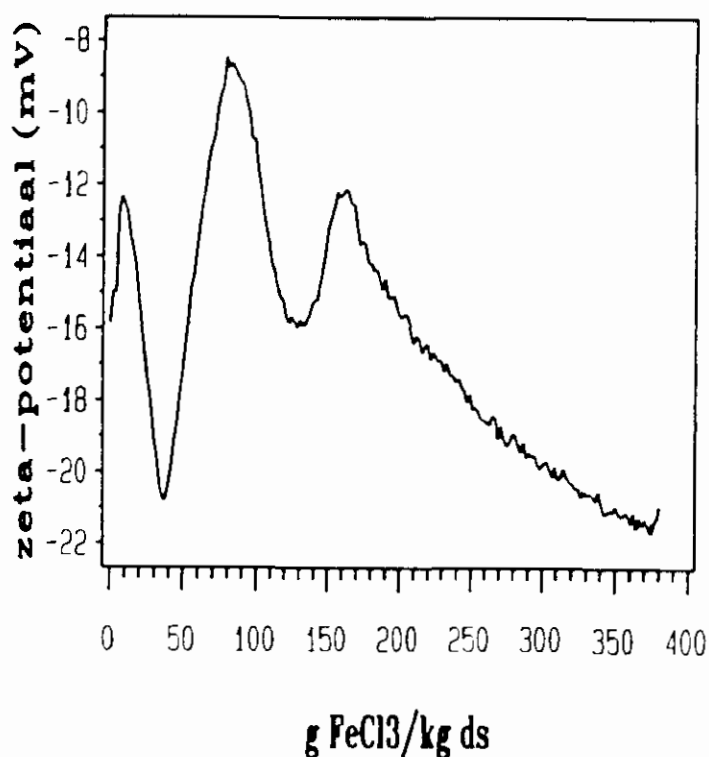
1. Het gehydrolyseerde metaalion moet positief geladen zijn.
2. De term van de secundaire hydratatie-energie moet voldoende verlaagd zijn door hydrolyse, zodat adsorptie een energieleverend proces is geworden.

Gehydrolyseerde metaalionen hebben een sterke neiging tot polymerisatie. De polymeren kunnen bruggen vormen tussen de slibdeeltjes, waardoor flocculatie kan plaatsvinden.

De twee bovengenoemde restricties hebben tot gevolg dat er een pH-regio is waarbinnen adsorptie optreedt, maar waarbuiten niet aan de bovenstaande eisen wordt voldaan. Ligt de pH beneden de onderste grens van het adsorptiegebied dan verhindert de hoge waarde van de secundaire hydratatie-energie adsorptie. Het metaalion komt beneden die grens alleen voor in ongehydrolyseerde vorm, of als eerste hydrolyseprodukt. Het evenwicht (64) ligt geheel links. De secundaire hydratatie-energie is te hoog om overwonnen te worden door de energie leverende term $|\Delta G_{\text{rel}} + \Delta G_{\text{chem}}|$. In figuur 24 is dit effect weergegeven. Voordat aan het

slib FeCl_3 werd gedoseerd, werd met geconcentreerd zoutzuur de pH omlaag gebracht tot 1,5. Tijdens de meting bleef deze constant. Zoals uit de figuur blijkt vindt er geen potentiaalomkeer plaats bij een lage pH, door toevoeging van ijzerchloride. Het resultaat van het experiment, zoals weergegeven in figuur 24, komt niet overeen met hetgeen we verwachten. De pH van het slib is op 1,5 gebracht door titratie met HCl . Deze pH is lager dan de pH behorend bij het iso-electrisch punt ($\text{pH}=2$). De slibdeeltjes zijn bij een pH gelijk aan 1,5 dus positief geladen en dus zal ook de zêta-potentiaal positief zijn. Door toevoeging van HCl zal de zêta-potentiaal dalen en naar nul naderen.

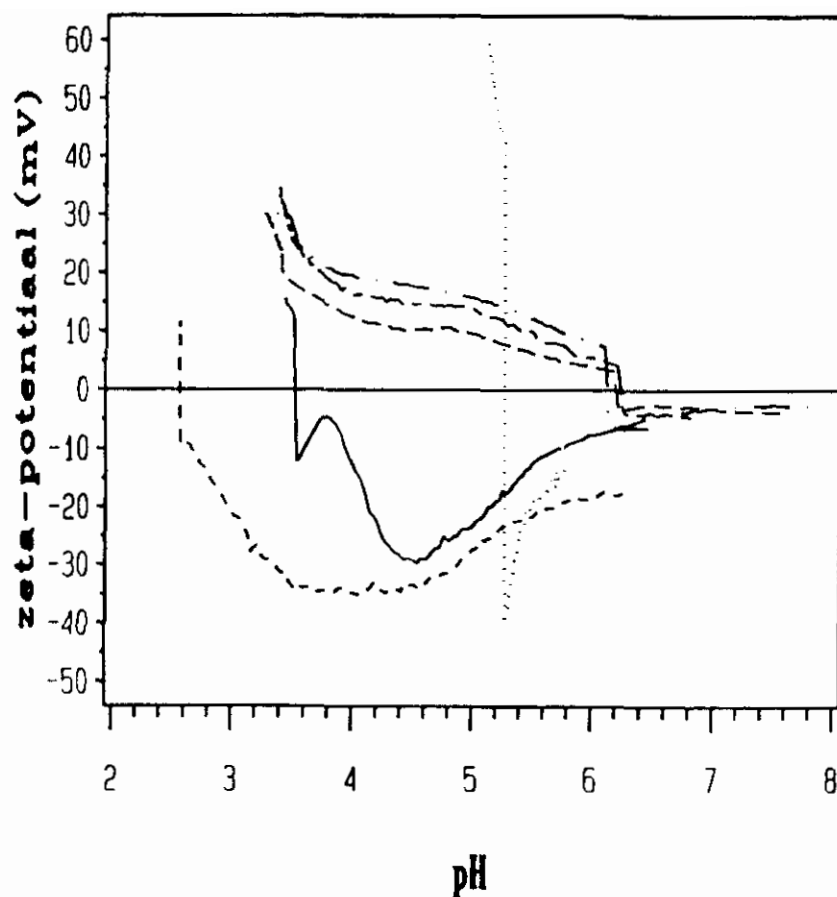
Ligt daarentegen de pH boven de bovengrens van het adsorptiegebied, dan vindt ook geen adsorptie plaats. Dit is te zien in figuur 23, in de regio van 0 tot 40 g $\text{FeCl}_3/\text{kg ds}$ treedt er ondanks de aanwezigheid van ijzerionen geen adsorptie op. Dit gebeurt pas bij lagere pH. De metaalionen zijn in dit gebied zover gehydrolyseerd dat de nettolading van deze ionen negatief is.



Figuur 24. Het verloop van de zêta-potentiaal wanneer na het omlaag brengen van de pH tot 1,5, ijzerchloride wordt gedoseerd.

De elektrostatische repulsie werkt adsorptie tegen, en het slib behoudt zijn negatieve zêta-potentiaal waarde. Door combinatie van de resultaten van verschillende metingen met ijzerchloride is geprobeerd dit pH-gebied vast te stellen.

In figuur 25 is de zêta-potentiaal uitgezet als functie van de pH. In een experiment daalt de pH door toename van de ijzerionenconcentratie.



LEGENDA — 131.8 g FeCl₃ ---- 260.6 g FeCl₃ --- 33.75 g FeCl₃
 - - - 40.75 g FeCl₃ 44.65 g FeCl₃ — 50.25 g FeCl₃

Figuur 25. Het verloop van de zêta-potentiaal als functie van de pH bij verschillende ijzerchloride doseringen. Deze neemt toe van hoge naar lage pH. Onderaan is de dosering in g FeCl₃/kg ds weergegeven waarbij de potentiaalomkeer optreedt.

Onder de figuur staat bij welke lijn welke ijzerdosering hoort waarbij de potentiaalomkeer optreedt. Zoals uit de figuur blijkt is dit gebied veel breder dan uit de theorie zou moeten blijken. Ook is te zien dat een lage pH overeen komt met een hoge ijzerchloridedosering. Hoewel het niet mogelijk is om met deze resultaten de benedengrens van de pH-regio te bepalen, kan wel een indicatie van de bovengrens gegeven worden. Deze ligt rond de 6,2.

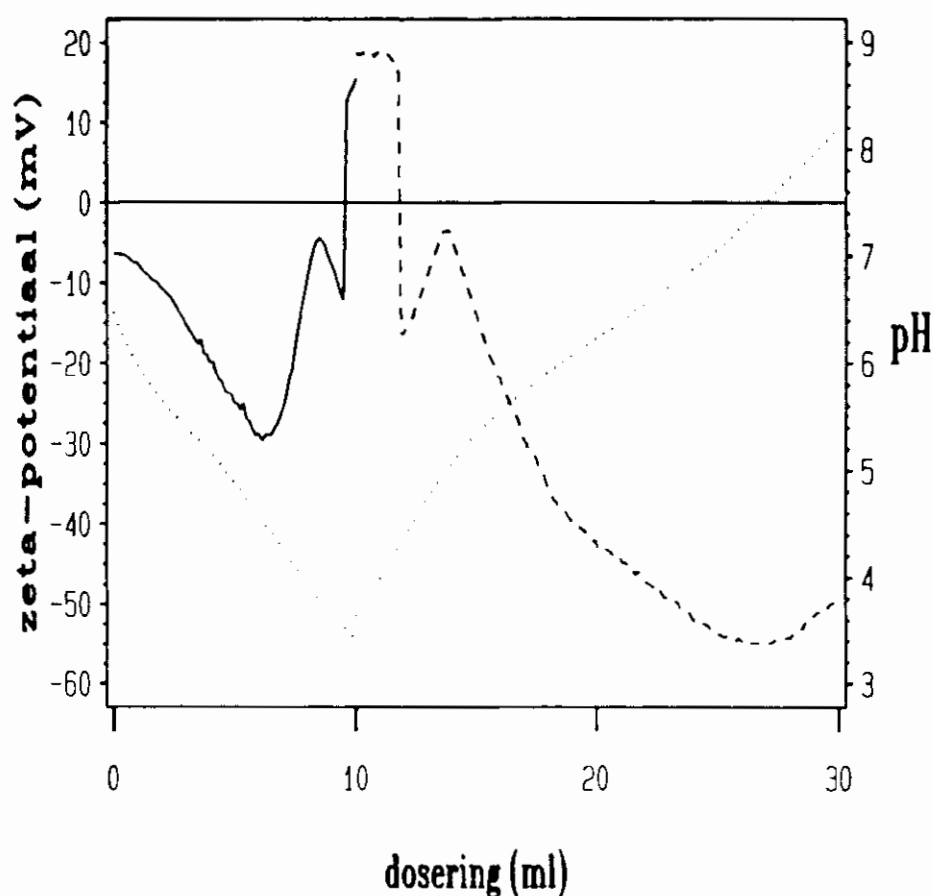
Met behulp van het bovenstaande kan nu een model ontwikkeld worden dat het verloop van de grafiek van figuur 23 verklaart.

In de ijzerchloride-oplossing bevindt zich een scala van gehydrolyseerde ijzerionen, variërend van de vorm $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ tot $\text{Fe}(\text{OH})_3$, waarbij de twee uiterste vormen het minst zullen

voorkomen. Wordt nu ijzerchloride gedoseerd in kleine hoeveelheden aan slib, met een gemiddelde pH-waarde van 6,8, dan zal het evenwicht (64) naar rechts verschuiven. De gehydrolyseerde ijzerionen hebben dan een negatieve lading en adsorptie vindt niet plaats.

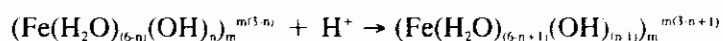
Tijdens de toevoeging daalt de pH en op een gegeven moment heeft deze een zodanige waarde bereikt, dat positief geladen hydrolyseprodukten stabiel zijn.

Deze eerste positief geladen hydrolyse omkeeren hebben een valentie van $1+$. De secundaire hydratatie-energie van deze ionen is absoluut gezien lager dan de term $|\Delta G_{\text{hydr}} + \Delta G_{\text{chem}}|$. Adsorptie wordt nu energetisch gunstig en kan optreden. Zolang dit het geval is blijven gehydrolyseerde metaalionen adsorberen en de zêta-potentiaal stijgt naar hogere positieve waarden. Wanneer echter door de nog steeds dalende pH de eerste positief geladen hydrolyseprodukten verder reageren naar ionen met een hogere positieve lading, zal de adsorptie stoppen. De secundaire hydratatie-energie is nu te hoog geworden voor het optreden van adsorptie.

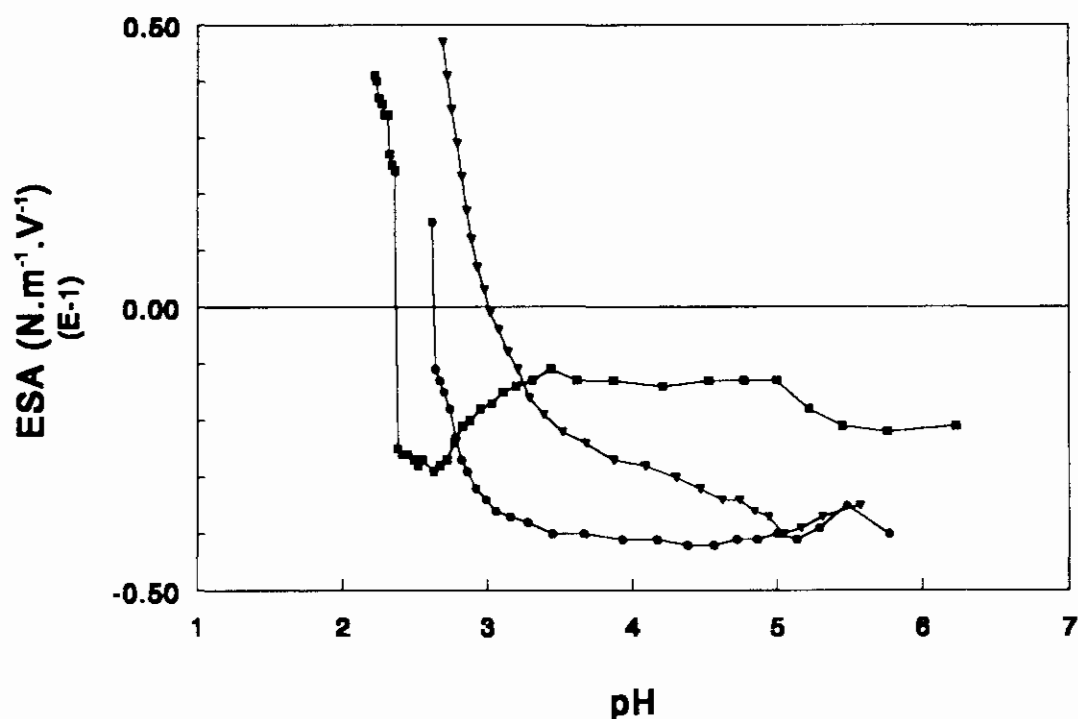


Figuur 26. Het verloop van de pH en de zêta-potentiaal wanneer na dosering van ijzerchloride t/m het potentiaalomkeerpunt wordt overgegaan op kaliumhydroxyde. Hierbij stelt de getrokken lijn de toenemende ijzerdosering voor tot 131.79 g FeCl₃/kg ds. De gebroken lijn geeft het verloop van de zêta-potentiaal weer wanneer wordt overgeschakeld op kaliumhydroxyde. De stippellijn correspondeert met het verloop van de pH tijdens de doseringen.

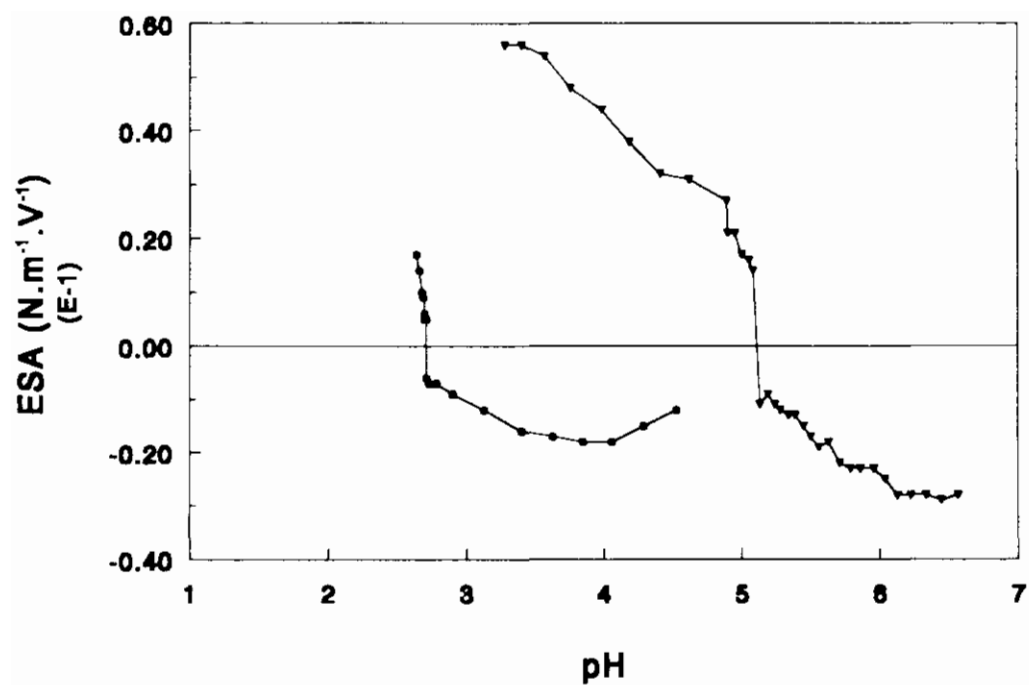
Ondanks dit blijft de zêta-potentiaal, zoals uit figuur 23 blijkt, stijgen. Dit komt doordat de hydrolyse van de geadsorbeerde laag doorgaat:



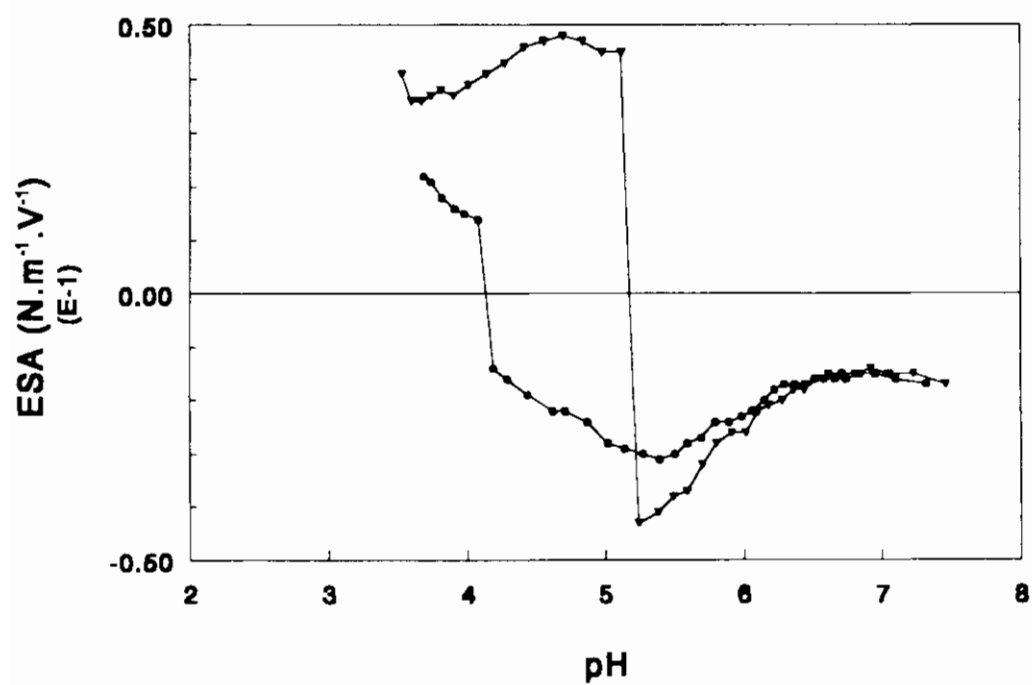
Ondanks dat met deze methode vaak resultaten behaald worden die volgens verwachting zijn, is er naast de in figuur 27 t/m 30 getoonde metingen een groot aantal metingen uitgevoerd, waarbij geen sprake was van een ladingsomkeer, zelfs niet als de pH door FeCl_3 -toevoeging verlaagd werd tot ongeveer 1,5. Bij slib uit Veghel werd zelfs bij geen enkel experiment een ladingsomkeer geconstateerd. De redenen hiervan zijn onduidelijk. Er moet rekening gehouden worden met de hieronder genoemde factoren.



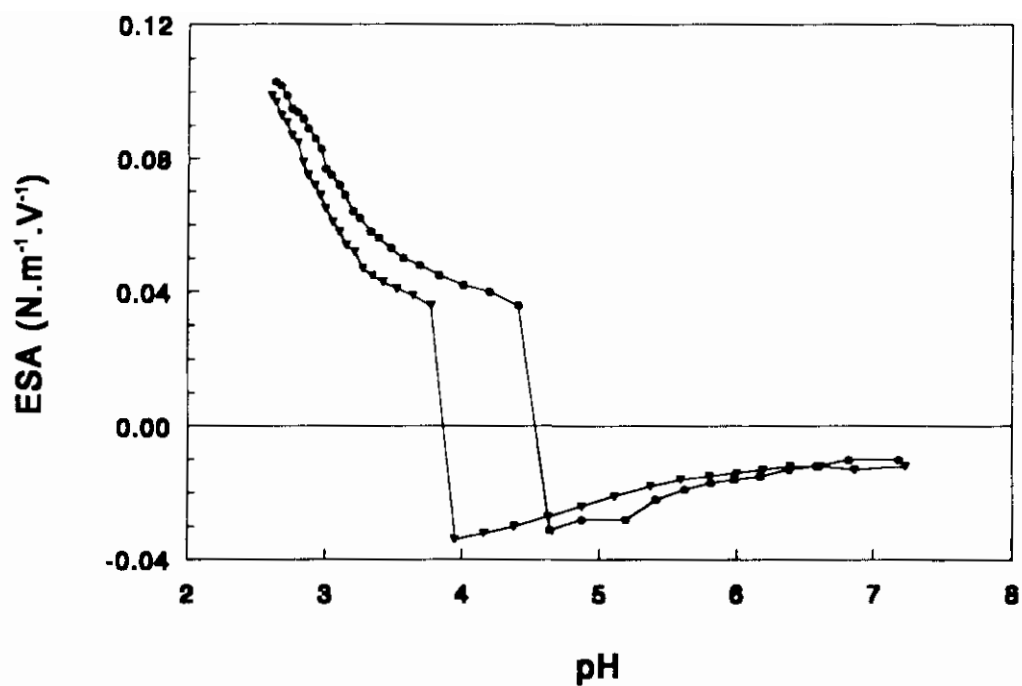
Figuur 27. ESA als functie van de pH bij FeCl_3 -toevoeging (slib uit Mierlo)



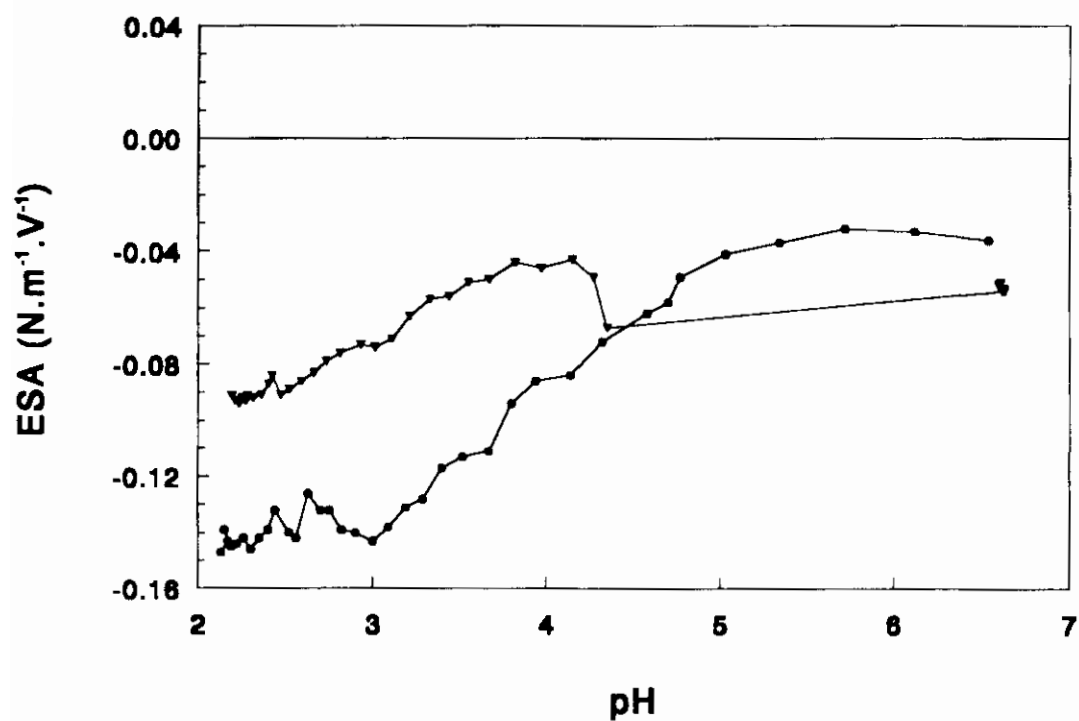
Figuur 28. ESA als functie van de pH bij FeCl_3 -toevoeging (slib uit Eindhoven)



Figuur 29. ESA als functie van de pH bij toevoeging van FeCl_3 (slib uit Amsterdam-oost)



Figuur 30. ESA als functie van de pH bij toevoeging van FeCl_3 (slib uit Lage Zwaluwe)



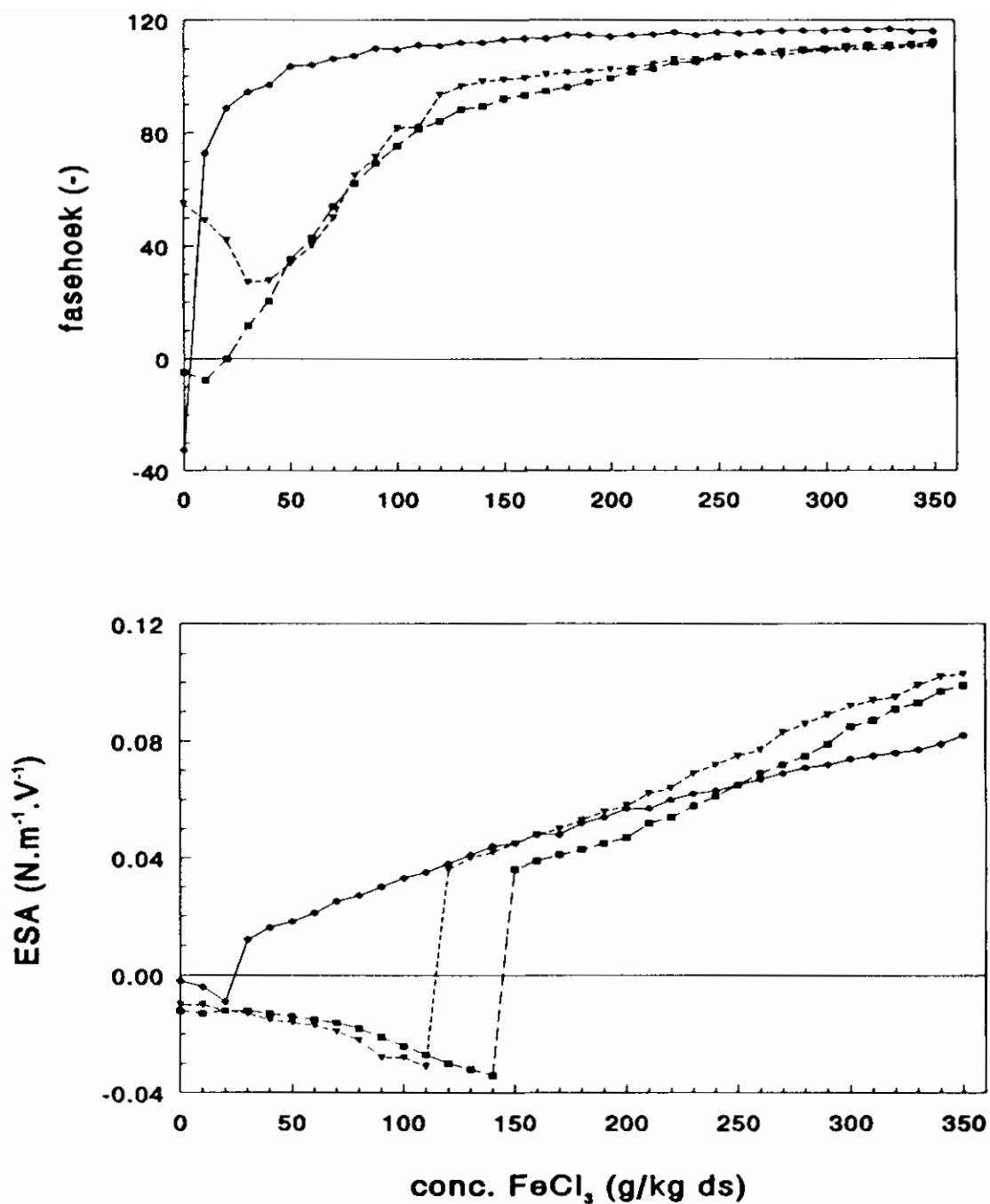
Figuur 31. ESA als functie van de pH bij toevoeging van FeCl_3 (slib uit Veghel)

Bij experimenten met het slib- FeCl_3 systeem zijn er enkele verschijnselen die de metingen verstoren [Bruil, 1993]. De ESA is afhankelijk van een aantal factoren. Ten eerste is de volumefractie van slibdeeltjes in slib vrij klein (ongeveer 1 - 3%). Dit heeft tot gevolg dat de ESA vrij klein is. Ten tweede is het dichtheidsverschil tussen slibdeeltjes en vloeibare fase ook vrij klein (ongeveer 30 kg/m³). Ook dit heeft een kleine ESA tot gevolg. Ten derde neemt door toevoeging van FeCl_3 de zoutconcentratie sterk toe. Dit heeft tot gevolg dat er naast het signaal van de slibdeeltjes met geadsorbeerde gehydrateerde ijzerionen ook het ongewenste elektrolytsignaal een rol speelt. Het elektrolytsignaal wordt veroorzaakt door groeiende Fe^{3+} -complexen. Het slibsignaal en het elektrolytsignaal verschillen onderling (te) weinig.

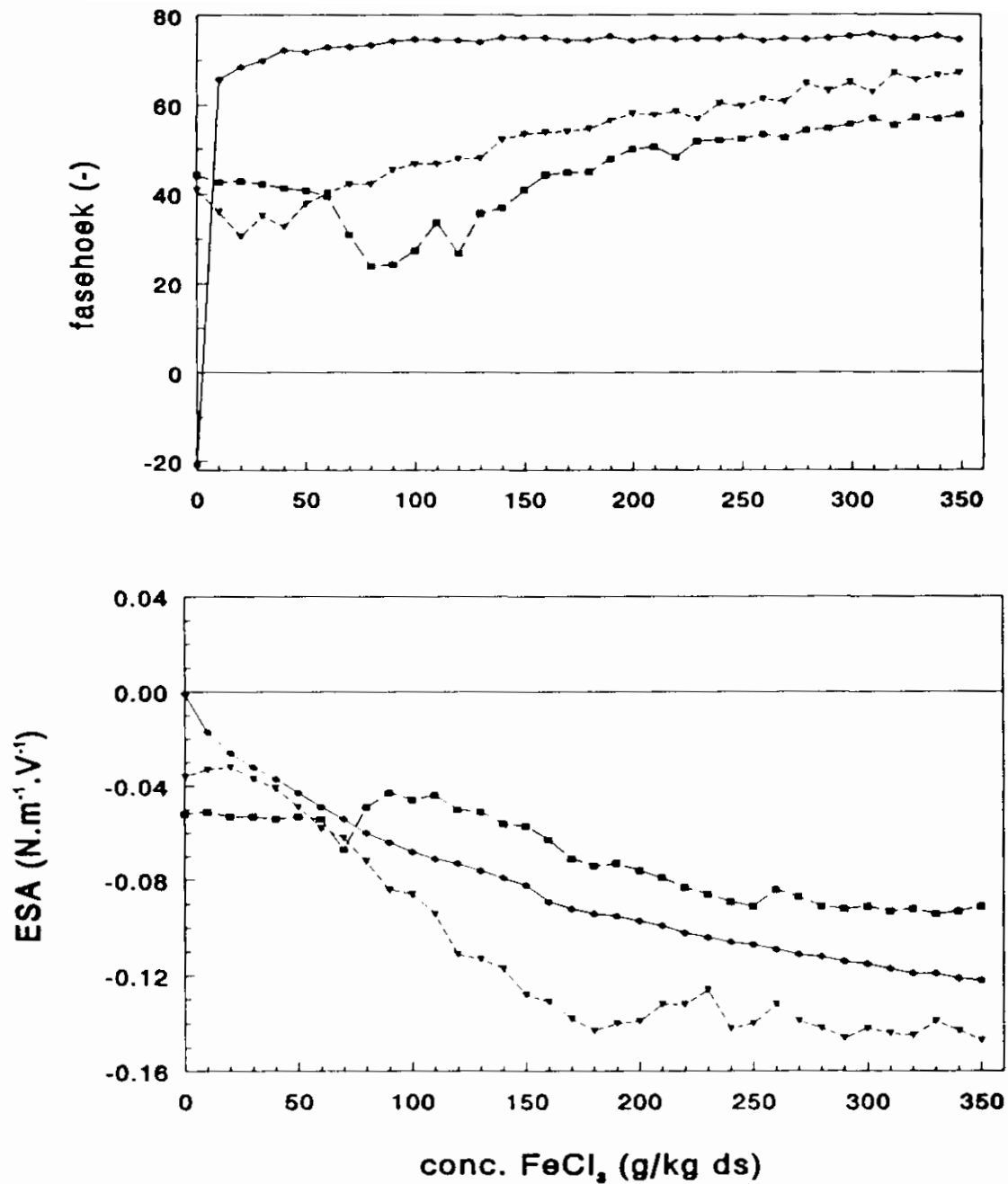
Tijdens de experimenten is te constateren dat de fasehoek langzaam toeneemt. Indien er wordt gemeten aan een zwaar gedispergeerde stof (bijvoorbeeld TiO_2 , $\rho = \text{ca. } 4 \text{ g/m}^3$) en er geen storende hoeveelheden zout aanwezig zijn, blijft de fasehoek ongeveer gelijk aan nul en verandert pas bij een ladingsomkeer [Bruil, 1993]. De toenemende fasehoek bij metingen aan slib is een gevolg van enerzijds het toenemen van de grootte van de slibdeeltjes door adsorptie en flocculatie en anderzijds het elektrolytsignaal. Beide effecten zijn bij dit systeem echter onvermijdbaar [Bruil, 1993].

Er is een aantal experimenten uitgevoerd om de grootte van het elektrolytsignaal ten opzichte van het slibsignaal te vast te stellen. Hierbij is FeCl_3 gedoseerd toegevoegd aan zowel slib als aan gedemineraliseerd water. In figuur 32 en 33 zijn zowel de fasehoek als de ESA als functie van de concentratie FeCl_3 weergegeven. Het elektrolytsignaal is vanaf een bepaalde concentratie van dezelfde orde van grootte als het slibsignaal. Dit is een aanwijzing voor het feit dat bij acoustoforetische metingen met slib zeker niet zonder meer voorbijgegaan mag worden aan dit neveneffect.

Tijdens alle uitgevoerde experimenten valt op dat indien de fasehoek van het elektrolytsignaal (demiwater met FeCl_3) groter wordt dan 90° er zeker een ladingsomkeer plaatsvindt als daarna FeCl_3 aan slib wordt getitreerd. In figuur 32 is een voorbeeld gegeven van een fasehoek van het systeem water- FeCl_3 die groter wordt dan 90°. Er vindt dan ook een ladingsomkeer plaats in het systeem slib- FeCl_3 . In figuur 33 is dit niet het geval. In beide systemen (water- FeCl_3 en slib- FeCl_3) is overigens geijkt op dezelfde stof, namelijk het ongeflocculeerde slib. Het slibsignaal nadert het elektrolytsignaal bij toenemende FeCl_3 -concentratie. Een verklaring hiervoor is nog niet gevonden, maar het is duidelijk dat het elektrolytsignaal niet zonder meer verwaarloosd mag worden. Het is aan te raden om dit punt verder uit te zoeken om zodoende meer zekerheid te krijgen over de juiste interpretatie van de meetresultaten.



Figuur 32. Fasehoek en ESA als functie van de hoeveelheid toegevoegd FeCl_3 (slib uit Lage Zwaluwe). De doorgetrokken lijn geeft het signaal weer van het systeem demiwater- FeCl_3 , de twee streepjeslijnen van het systeem slib- FeCl_3 .



Figuur 33. Fasehoek en ESA als functie van de hoeveelheid toegevoegd FeCl_3 (slib uit Veghel). De doorgetrokken lijn geeft het signaal weer van het systeem demiwater- FeCl_3 , de twee streepjeslijnen van het systeem slib- FeCl_3 .

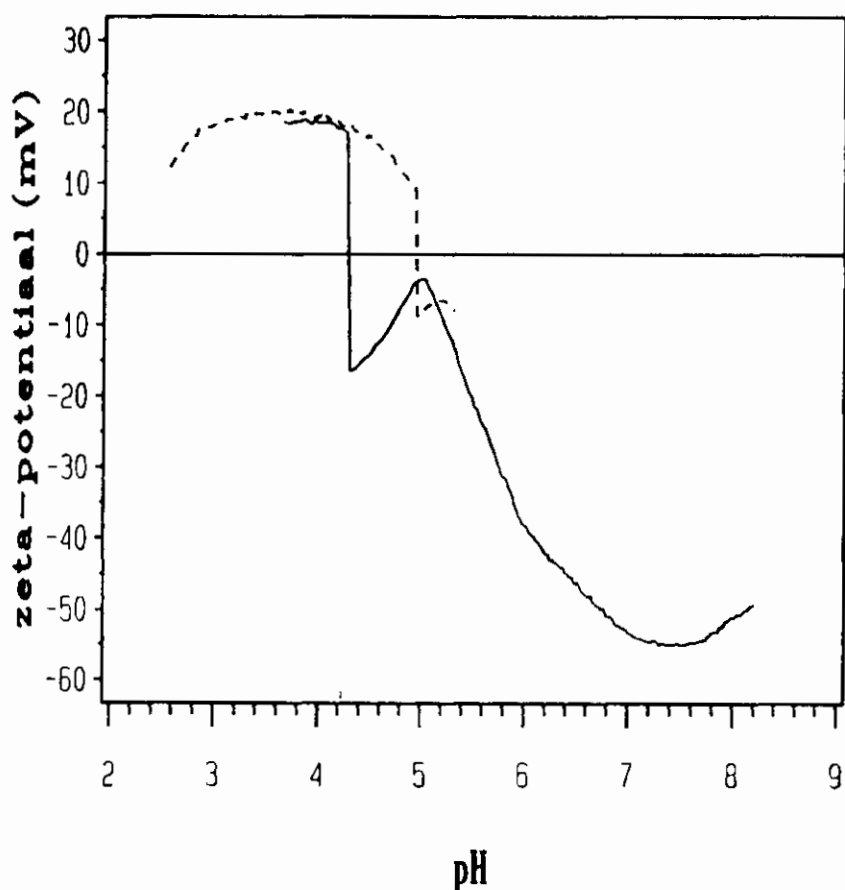
2. Het derde potentiaalomkeerpunt veroorzaakt door het bereiken van de PZC van ijzerhydroxyde.

Een additioneel bewijs voor het verklaren van CR2 door adsorptie van metaalionen met behulp van de theorie van James en Healy, is het optreden van CR3 (van + naar -).

In figuur 26 zijn de resultaten getoond van de metingen die als opzet hadden de verificatie van CR3. Hiervoor werd aan zuiver slib tot en met het potentiaalomkeerpunt ijzerchloride gedoseerd.

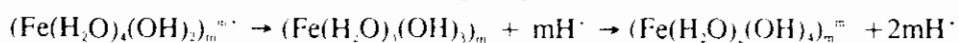
Dit komt overeen met een dosering van 131,79 g FeCl_3 / kg ds. Tijdens de dosering daalt de pH tot ongeveer 3,5. Na het potentiaalomkeerpunt werd overgegaan op het doseren van een kaliumhydroxyde-oplossing. De pH stijgt hierdoor en de zêta-potentiaal keert om naar een negatieve waarde.

De verklaring van het optreden van deze potentiaalomkeer is het volgende: Wanneer de omstandigheden voor de adsorptie van gehydrolyseerde ijzerionen opeens gunstig worden, treedt deze zeer snel op. Er vormt zich dan een mantel van gehydrolyseerde ijzerionen om de slibdeeltjes, en de dispersie is nu wat de oppervlakte-eigenschappen betreft te beschouwen als een ijzerhydroxyde-dispersie.



Figuur 34. Het verloop van de zêta-potentiaal vs de pH door toevoeging van kaliumhydroxyde, nadat de potentiaalomkeer is ingetreden door dosering van ijzerchloride.

Ijzerhydroxyde heeft van zichzelf een ladingsnulpunt door de reactie:

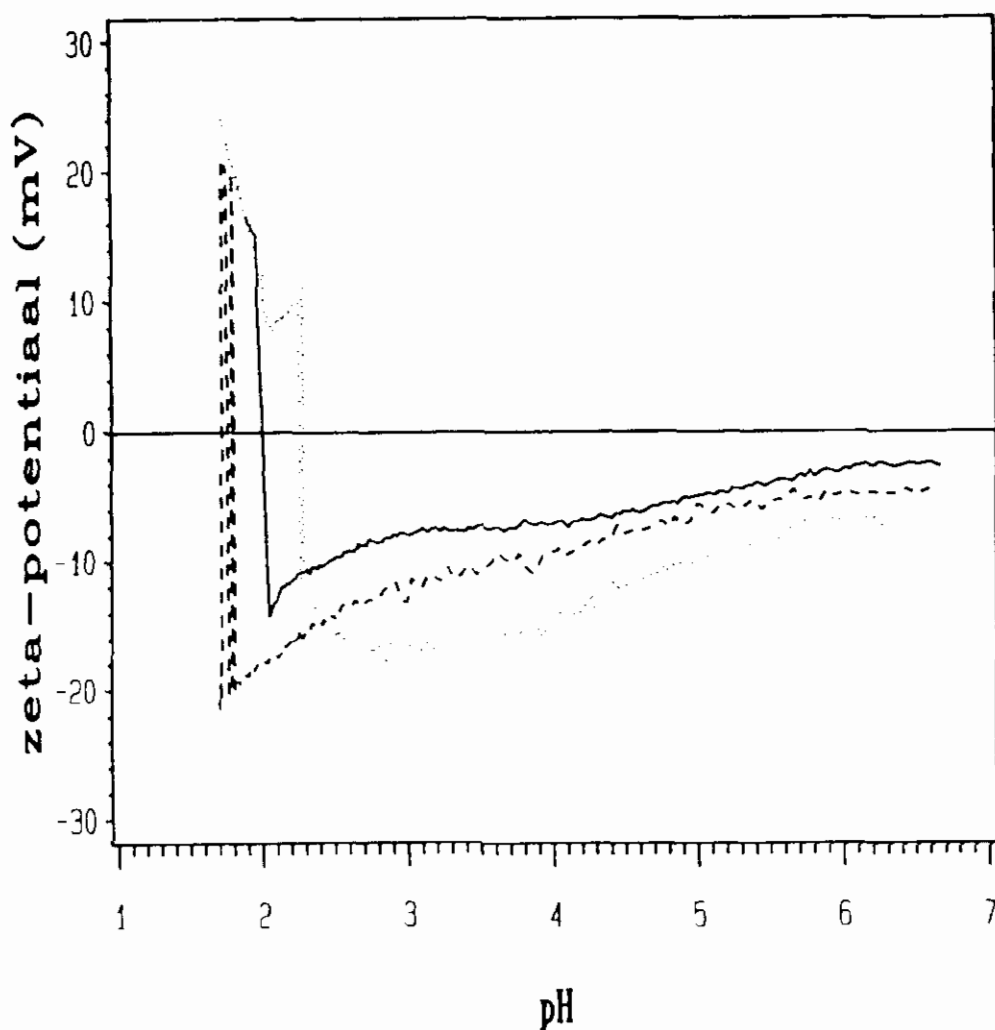


Bij dit punt hoort een bepaalde pH; om een indicatie te krijgen van deze pH zijn voor de twee metingen de pH vs de zêta-potentiaal uitgezet, nadat CR2 is ingetreden.

De ladingsomkeren vinden plaats bij een pH van respectievelijk 4, 2 en 5. Het ladingsnulpunt van ijzerhydroxyde ligt echter bij een pH gelijk aan 8 [Bruil, 1993]. Het verschil in pH kan mogelijk worden toegeschreven aan een niet volledige bedekking van ijzerhydroxyde aan slibdeeltjes.

3. De PZC van Eindhoven slib (CR1)

De resultaten van de HCl-toevoegingen aan slib in afwezigheid en in aanwezigheid van onverschillig elektrolyt worden getoond in figuur 35. Alhoewel de potentiaalomkeerpunten niet allemaal bij dezelfde pH liggen, is er toch een goede reden om aan te nemen dat H^+ en OH^- de potentiaalbepalende ionen zijn. De pH behorende bij de PZC ligt bij een pH van ongeveer 2.



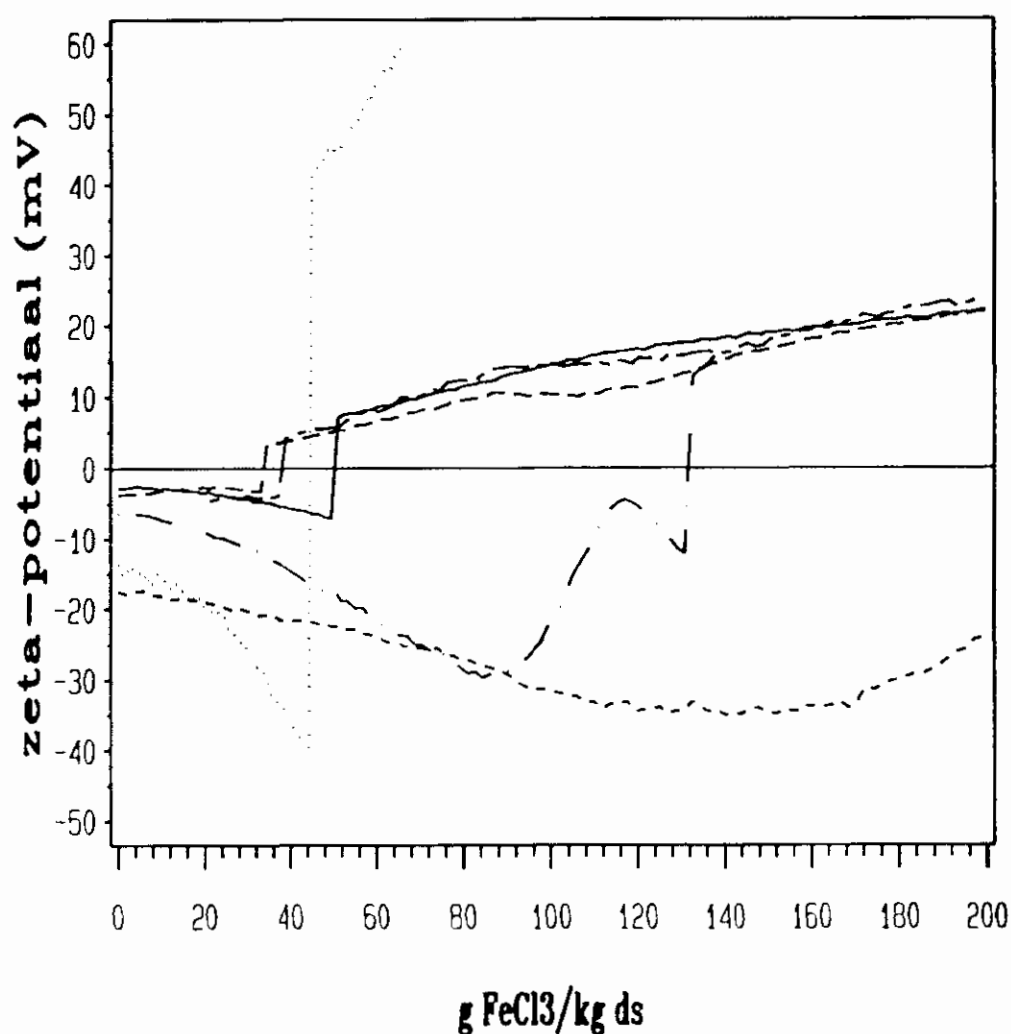
Figuur 35. De bepaling van de PZC van slib door pH-verlaging met HCl. De getrokken lijn komt overeen met een elektrolytconcentratie van 10^{-4} M. De andere twee lijnen zijn gemeten bij zuiver slib.

6.2.2 Het verband tussen de zêta-potentiaalmetingen en de resultaten van de drukfiltratie experimenten en de metingen van de ijzerionenconcentratie in het filtraat.

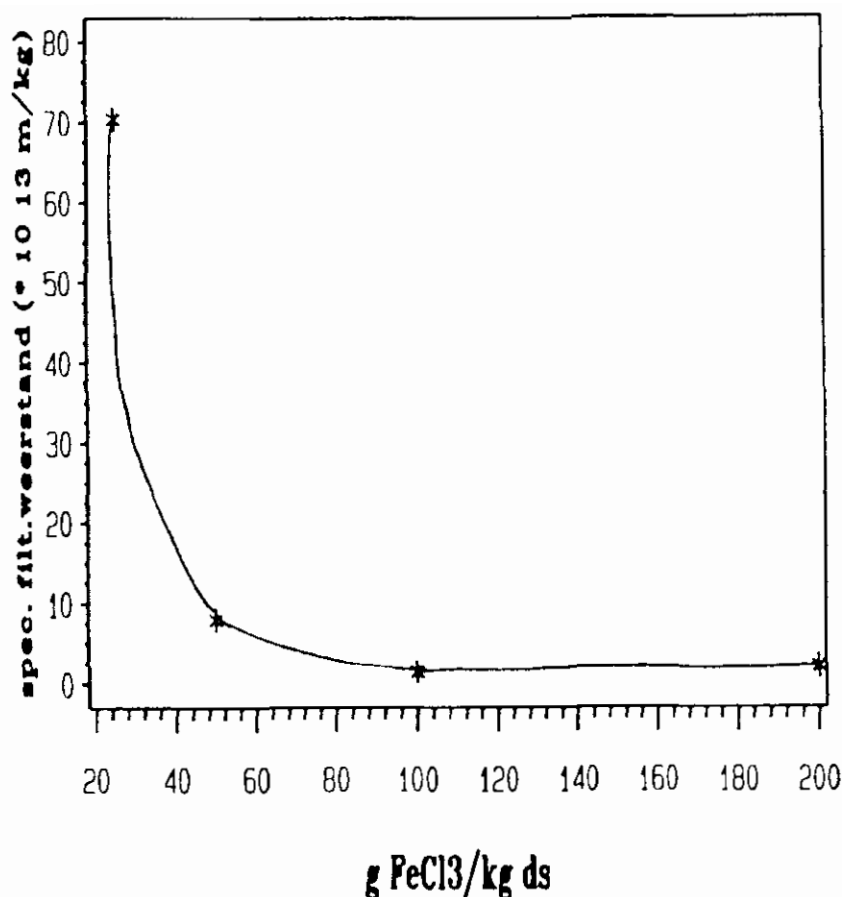
1. Zonder kalktoevoeging.

Voor het verkrijgen van een volledig beeld van het flocculatieproces van slib door toevoeging van ijzerchloride worden de resultaten van de zêta-potentiaalmetingen gecombineerd met de drukfiltratiemetingen en de metingen van de ijzerionenconcentratie in het filtraat.

In figuur 36 zijn van een zestal zêta-potentiaal metingen de resultaten weergegeven. Hierin staat de zêta-potentiaal uit tegen de dosering ijzerchloride. De FeCl_3 -dosering waarbij de potentiaalomkeer optreedt ligt zo rond de 50 g/kg ds.



Figuur 36. De zêta-potentiaal als functie van de dosering ijzerchloride van zes verschillende experimenten met Eindhoven-slib in g FeCl_3 /kg ds.

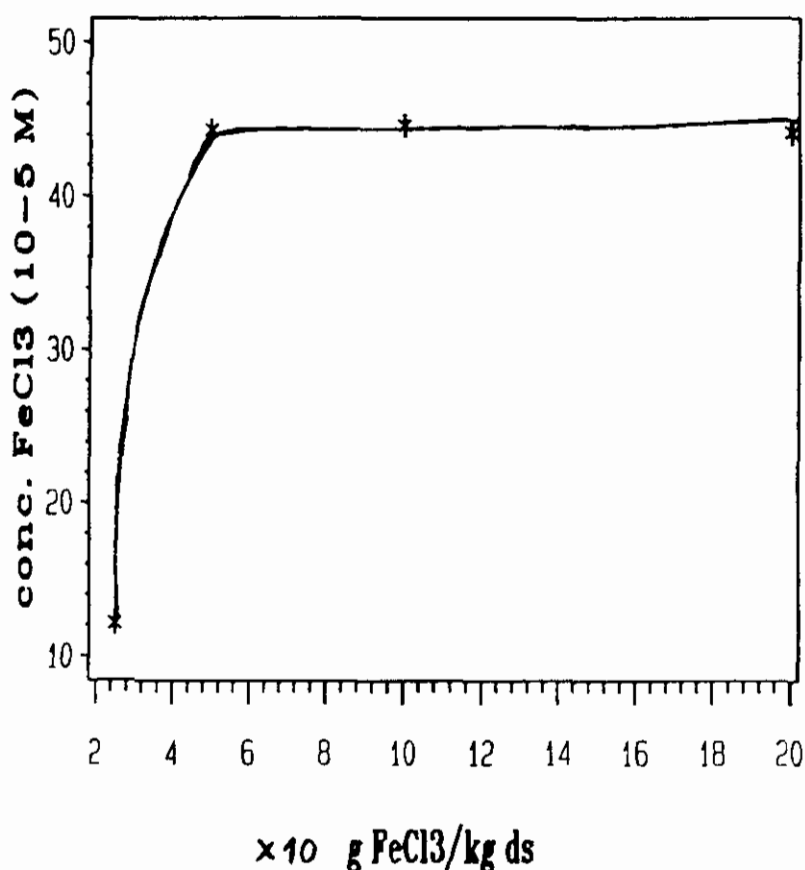


Figuur 37. Het verloop van de specifieke filtratieweerstand bij toenemende ijzerchloridedosering.

Dit punt komt in figuur 37 overeen met een sterke daling van de filtratieweerstand. Adsorptie van gehydrolyseerde ijzerionen veroorzaakt dus flocculatie bij slib. Tijdens flocculatie worden er vlokken gevormd. Er ontstaan grotere kanalen tussen de vlokken, waardoor het watertransport in de filterkoek verbeterd wordt. Dit komt tot uiting in een daling van de specifieke filtratieweerstand. De zëta-potentiaal is echter positief en men zou verwachten dat door de elektrostatische repulsie de dispersie stabiel zou zijn. Dat dit niet het geval is, wordt eventueel veroorzaakt door het verschil in uitvoering tussen de twee soorten experimenten. Bij de voorbehandeling van drukfiltratie wordt de ijzerchloride-oplossing in één keer bijgevoegd, waarna het mengsel intensief geroerd wordt. Het is dan mogelijk dat de slibdeeltjes niet homogeen bedekt worden met de gehydrolyseerde ijzerionen, maar dat er negatieve en positieve plekken ontstaan op de deeltjes. De aantrekking tussen negatieve en positieve plekken veroorzaakt dan flocculatie. Verdere adsorptie van ijzerionen, doordat de pH nog niet bereikt is waarbij adsorptie energetisch ongunstig wordt, zorgt voor een nog verdere filtratieweerstandsdaling. De geadsorbeerde ijzerhydroxyde-complexen polymeriseren en zullen verder de oplossing insteken, waardoor brugvorming tussen deeltjes plaatsvindt. Flocculatie kan optreden ten gevolge van brugvorming.

Uit de metingen van de ijzerionenconcentratie in het filtraat blijkt dat de concentratie Fe^{3+} in het filtraat stijgt rond het potentiaalomkeerpunt naar een limietwaarde. Deze limietwaarde ($44 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) wijst op een soort evenwicht tussen ofwel geadsorbeerd ijzer en het vrije ijzer opgelost in het watermedium, waarbij de laatste de limiterende factor is, of neergeslagen ijzerhydroxyde en het vrije ijzer. Dit is echter zowel inconsistent met het verloop van de filtratieweerstandscurve als met het feit dat ijzerionen bij een pH onder de waarde 7 zeer goed in water oplossen. Het verband tussen de specifieke filtratieweerstand en het zêta-potentiaalverloop, en het verloop van de concentratie ijzerionen aanwezig in het filtraat, kan niet goed verklaard worden met het ontwikkelde flocculatiemodel.

De filtraatmeting bij zeer lage dosering is vrij onnauwkeurig, omdat door de slechte filtreerbaarheid van slib bij die dosering, slibdeeltjes in het filtraat terecht komen, en een versturende factor zijn voor lichtabsorptie.



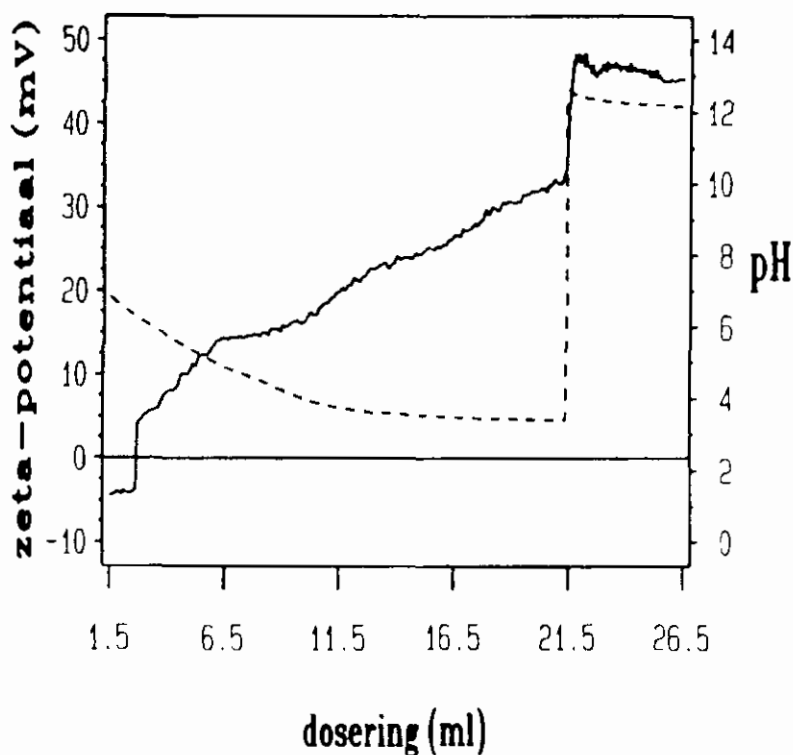
Figuur 38. De concentratie Fe^{3+} in het filtraat bij toenemende ijzerchloride dosering. Geen toevoeging van kalk.

2. Met kalktoevoeging

In de praktijk wordt behalve een ijzerchloride-oplossing ook een behoorlijke hoeveelheid kalkmelk (dispersie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in water) aan het te flocculeren slib toegevoegd.

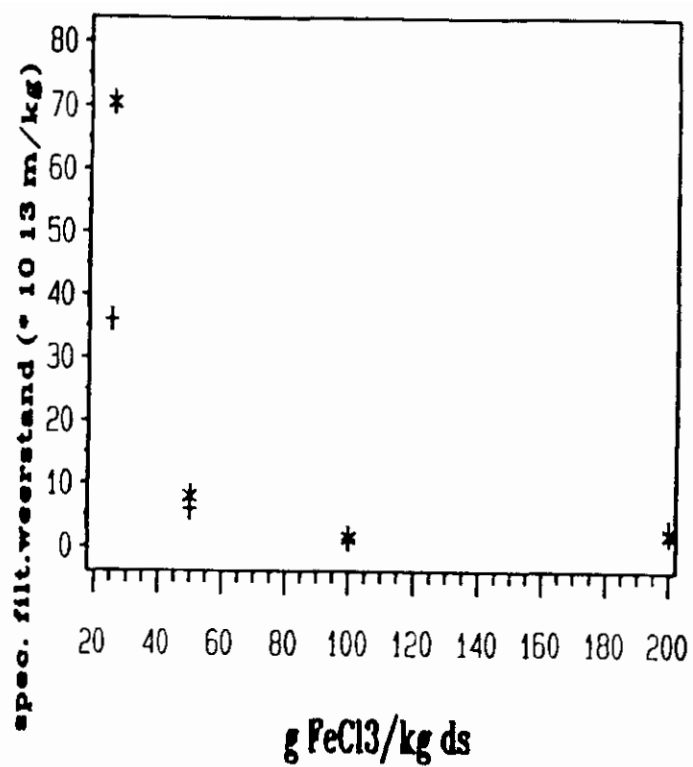
De invloed van zo'n dosering op de zêta-potentiaal wordt getoond in figuur 39. Hier

werd eerst een ijzerchloride-oplossing toegevoegd tot een gehalte van 300 g/kg ds. Vervolgens werd in één keer een dispersie van kalk in water gedoseerd in een hoeveelheid gebaseerd op 350 g/kg ds. Deze plotselinge dosering van een hoeveelheid kalk heeft behalve een zeer sterke pH-stijging een stijging van de zêta-potentiaal tot gevolg. Aangezien het bekend is dat calcium een specifiek adsorberend metaal is, is het mogelijk dat adsorptie-bevorderende krachten adsorptie van calciumionen veroorzaken. Echter er vinden tijdens de kalktoevoeging ook nog andere processen plaats. De pH wordt sterk verhoogd en dit zal tot gevolg hebben dat ijzerhydroxyde zal neerslaan. De laag gehydrolyseerde ijzerionen aan het sliboppervlak kan verder reageren tot negatief geladen produkten. Het is niet bekend in hoeverre deze processen de meting beïnvloeden.

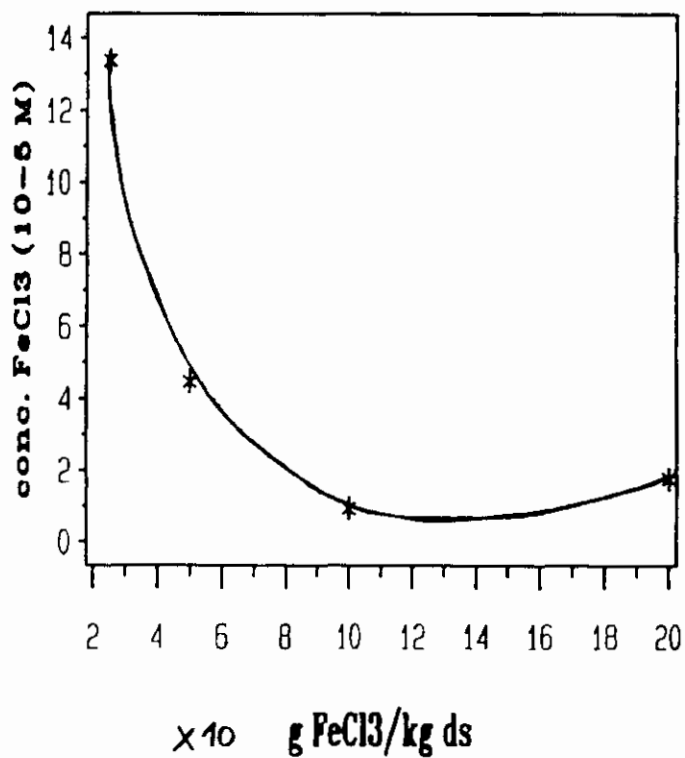


Figuur 39. Het verloop van de zêta-potentiaal (---) en de pH (---) wanneer na een dosering van 300 g FeCl_3 /kg ds in één keer een kalkdispersie wordt toegevoegd. Dit is bij 20 ml, de kalkdosering komt overeen met 350 g Ca(OH)_2 /kg ds.

In figuur 40 zijn de resultaten gegeven van de drukfiltratiemetingen waarin zowel met als zonder toevoeging van Ca(OH)_2 is gewerkt. Te zien is dat de invloed van de toevoeging van Ca(OH)_2 op de specifieke filtratieweerstand nihil is. Wel heeft kalk een merkbaar effect op de concentratie ijzerionen in het filtraat (figuur 41). Deze daalt sterk bij toename van de dosering FeCl_3 . De oorzaak hiervan ligt echter in de sterke pH-verhoging. De toestand is nu ideaal voor het ijzer om neer te slaan als ijzerhydroxyde. Deze vastestofdeeltjes blijven bij filtratie achter in het slib. Ook hier moet in de eerste filtraatmeting met een zekere onnauwkeurigheid rekening worden gehouden.



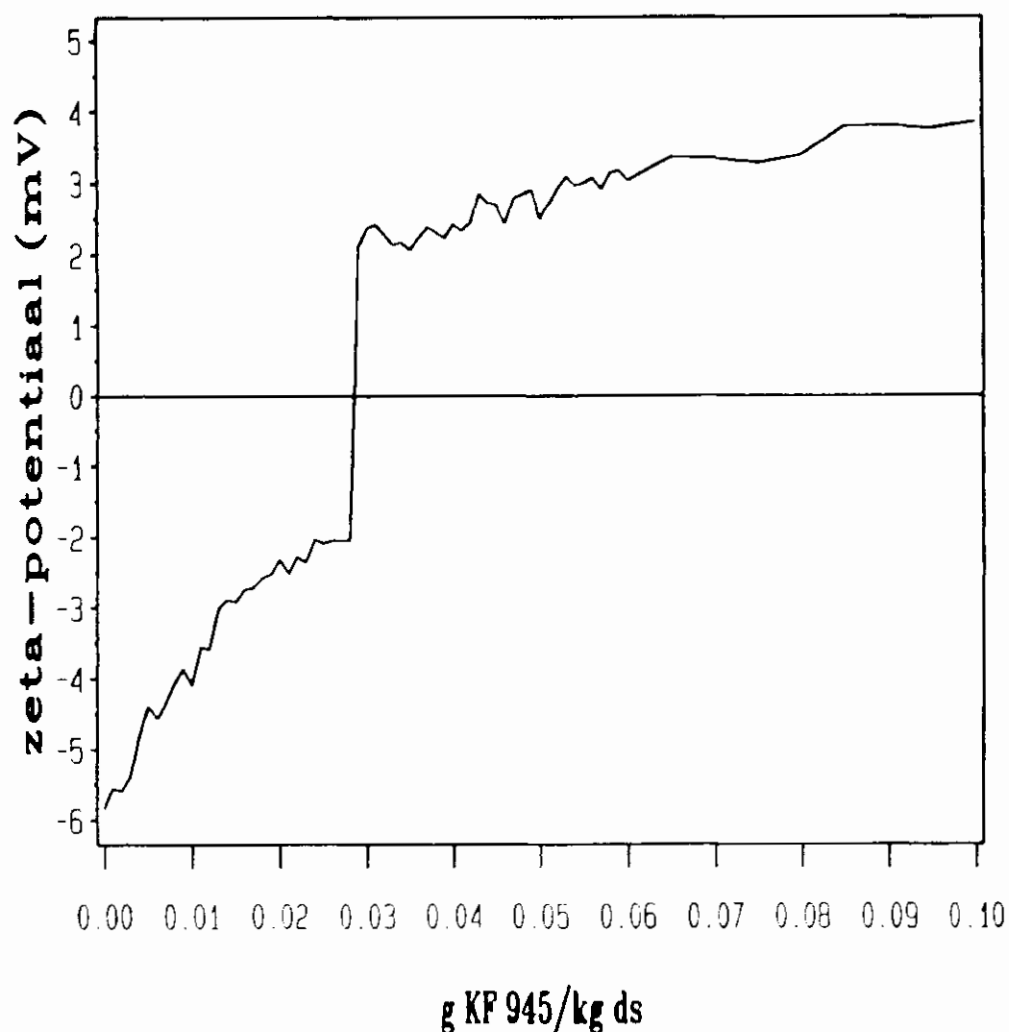
Figuur 40. De specifieke filtratieweerstand bij toenemende ijzerchloridedosering, zonder Ca(OH)₂ (*) en met 200 g Ca(OH)₂/kg ds (+).



Figuur 41. Concentratie van Fe³⁺ in het filtraat bij toenemende ijzerchloridedosering, en een constante dosering van 200 g Ca(OH)₂/kg ds.

6.3 Resultaten van zêta-potentiaalmetingen door toevoeging van polyelektrolyt aan slib.

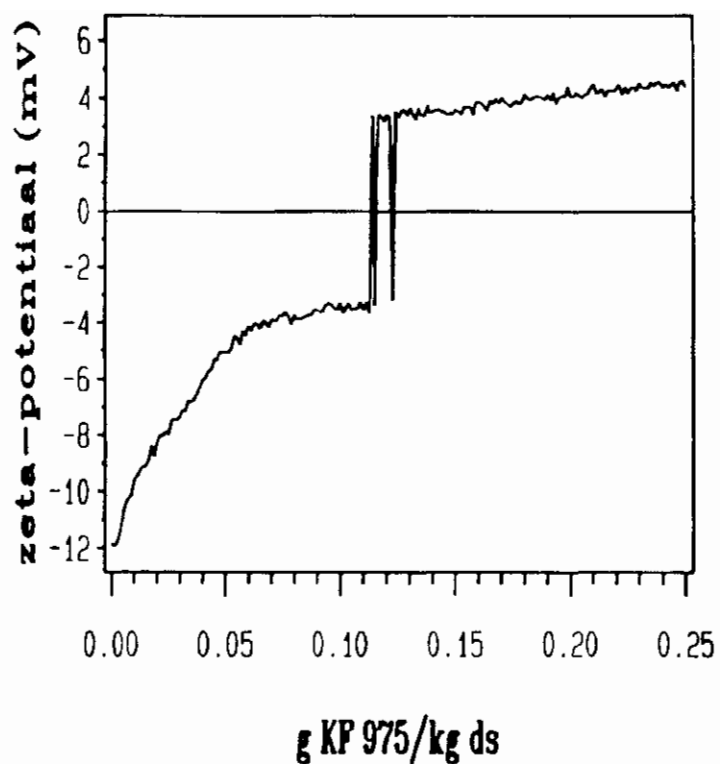
In de figuren 42 en 43 zijn de resultaten weergegeven van de invloed van een toenemende polyelektrolytdosering op de zêta-potentiaal van slib. In beide gevallen treedt er een potentiaalomkeer op. Dit indiceert adsorptie van de positief geladen polymeerketens aan de slibdeeltjes. Na de potentiaalomkeer blijft de zêta-potentiaal vrijwel constant wat duidt op afwezigheid van verdere adsorptie (zie figuur 44 en 45).



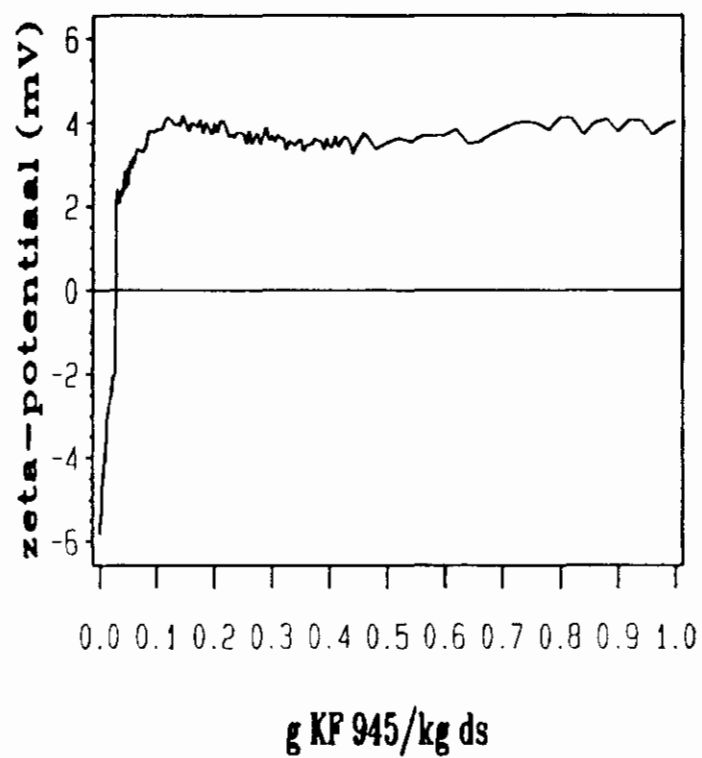
Figuur 42. Het verloop van de zêta-potentiaal onder toevoeging van het polyelektrolyt KF 945.

Dit wordt als volgt verklaard:

In de langzaam roerende dispersie komt in zeer lage hoeveelheden polyelektrolyt binnen. Botst een polymeerketen tegen een negatief geladen slibdeeltje dan adsorbeert het. Vervolgens begint de keten te reconformer en zich dus uit te strekken over het deeltje (evenwichtsconfiguratie). Dit proces kan plaatsvinden vanwege de lange tijd tussen de doseringen, voordat adsorptie optreedt van andere polymeerketens. Deze zouden reconformatie verhinde-



Figuur 43. Het verloop van de zêta-potentiaal onder toevoeging van het polyelektrolyt KF 975.



Figuur 44. Het totale verloop van de zêta-potentiaal onder toevoeging van het polyelektrolyt KF 945. Na de potentiaal omkeer adsorbeert er geen polyelektrolyt meer.

ren door de onderlinge afstoting tussen de ketens. Aangezien er geen zout aan het slib is toegevoegd is de elektrolytconcentratie laag. In de evenwichtsconfiguratie, waarbij de polymeerketens geheel gestrekt zijn over het oppervlak van het deeltje, is de strekkingsgraad dan ook kleiner dan de dikte van de dubbellaag zodat door de elektrostatische repulsie geen flocculatie kan optreden.

Ook verhindert de uitrekking verder adsorptie van de polymeerketens. Want hoewel de nettolading positief is is het onwaarschijnlijk dat er geen negatieve plaatsen op het deeltje aanwezig zijn. De ladingsdichtheid van het polymeer is veel hoger dan die van het deeltje.

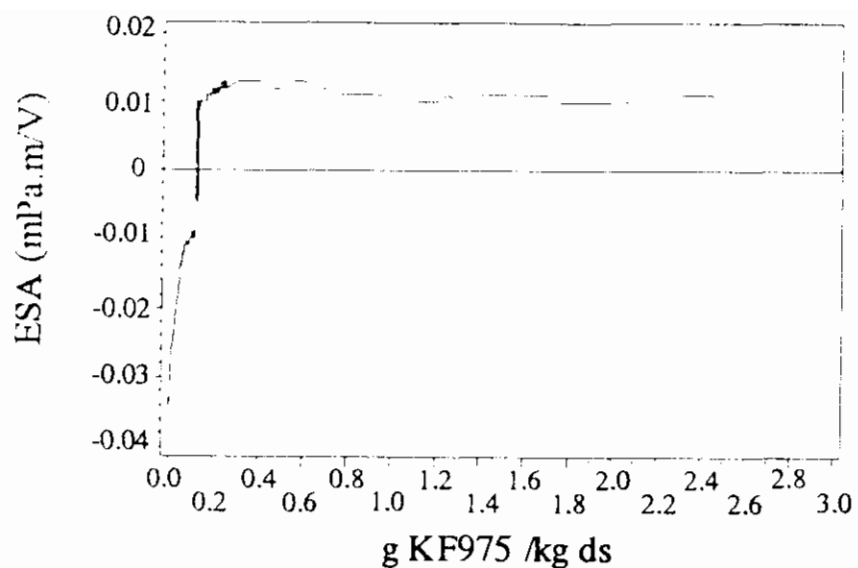
Niet alle lading op het polymeer zal dus gecompenseerd worden met lading op het deeltje. Er ontstaan dus negatief en positief geladen plekken. Bij een grote uitrekking echter zijn de negatieve plaatsen niet groot genoeg voor de polymeerketens om te adsorberen.

Vergelijkt men de twee figuren met elkaar dan valt op dat de dosering waarbij de ladingsomkeer optreedt voor KF 945 een aantal factoren kleiner is dan die voor KF 975. Ook valt op dat de zêta-potentiaal bij KF 975 nog een paar keer terugspringt naar negatieve waarden. Dit wijst op een slechte menging. Deze wordt veroorzaakt door het feit dat de viscositeit van een KF 975 oplossing vele malen hoger ligt (3000 - 6000 mPa s) dan die van een KF 945 oplossing (50 - 200 mPa s).

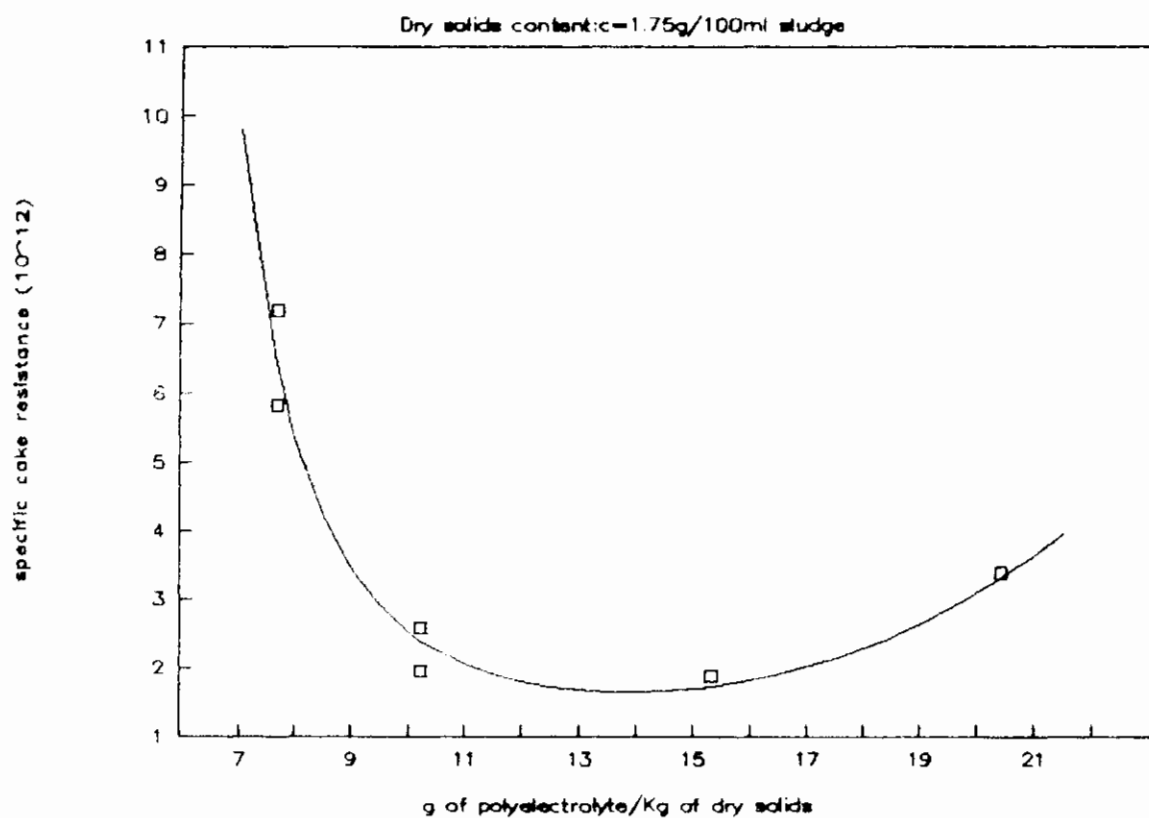
Er is een groot aantal experimenten uitgevoerd met polyelektrolyt als titratiemiddel. Bij een gering aantal experimenten is ladingsomkeer geconstateerd. Dit kan mogelijk worden verklaard door het feit dat er relatief grote slibvlokken worden gevormd die niet door de ESA-sonde kunnen worden gedetecteerd. De slibvlokken dienen de smalle spleet tussen de twee elektroden te passeren om gedetecteerd te kunnen worden.

In de praktijk en bij voorbehandeling voor drukfiltratie-experimenten vindt de dosering van polyelektrolyt anders plaats. Hier wordt in één keer de polyelektrolytoplossing bij het slib gevoegd. Daarbij wordt het mengsel met roersnelheden van 500 rpm gedurende een halve minuut geroerd, voordat het drukfiltratie-experiment uitgevoerd wordt. In figuur 46 is een voorbeeld weergegeven van resultaten van drukfiltratiemetingen met polyelektrolyt KF 945. Hierbij is de berekende gemiddelde specifieke filtratieweerstand uitgezet tegen de concentratie toegevoegd polyelektrolyt. De polyelektrolytdosering waarbij de filtratieweerstand begint te dalen ligt veel hoger dan de dosering nodig voor de potentiaalomkeer. Dit duidt op niet-evenwichtsflocculatie.

Tijdens de menging van polyelektrolyt met het slib bij voorbehandeling voor drukfiltratie-experimenten is er een snelheidsgradiënt aanwezig in de dispersie, die zorgt voor de botsing van polyelektrolyt tegen deeltjes en onderlinge botsingen tussen deeltjes met geadsorbeerd polyelektrolyt. Snelle adsorptie van polymeer aan het slibdeeltje en snelle adsorptie van geadsorbeerd polymeer aan een ander deeltje sluit reformatie uit. De ketens zijn geadsorbeerd in een "random coil" configuratie met een aanzienlijke uitrekking in de oplossing.



Figuur 45. Het totale verloop van de zêta-potentiaal onder toevoeging van het polyelektrolyt KF 975. Ook hier treedt na de potentiaalomkeer geen adsorptie meer op.



Figuur 46. Het verloop van de specifieke filtratieweerstand bij toenemende dosering polyelektrolyt KF 945 $\Delta P=2$ bar.

Hierdoor kunnen zij de repulsiebarrière gemakkelijk overwinnen en adsorberen op negatieve plekken van andere deeltjes. Door de hoge snelheid van dit proces wordt restabilisatie vrijwel uitgesloten.

In het minimum van de filtratieweerstandscurve is de brugvorming tussen de deeltjes wederzijds en zijn de vlokken groter en steviger dan ervoor.

6.4 Het verloop van de elektrische potentiaal van een slibdeeltje als functie van de afstand

In de onderstaande tabel staan de ingevoerde gegevens voor bepaling van het potentiaalverloop van een slibdeeltje met een straal van 10^{-6} m in de drie onderzochte gevallen:

1. Voor het potentiaalomkeerpunt, na toevoeging van zeer weinig elektrolyt.
2. Vlak voor het potentiaalomkeerpunt.
3. Vlak na het potentiaalomkeerpunt.

	1.	2.	3.
ζ [mV]	-15,2	-40,1	41,7
n_{∞} [10^{23} aantal ionen m^{-1}]	1,246	44,903	45,551
n_{cl} [10^{23} aantal ionen m^{-1}]	3,737	134,708	136,653
T [K]	297,1	301	301
$^1\kappa$ [$\times 10^8 m^{-1}$]	1,1478	6,8462	6,8955
$^2\kappa$ [$\times 10^8 m^{-1}$]	1,4056	8,3838	8,4441
y_{∞} [-]	- 0,5927	- 1,5439	1,6051
$^1x_{\infty} * 100$ [-]	0,8711	0,14468	0,14375
$y_{0,01}$ [-]	- 6,122 10^{-7}	- 2,168 10^{-1}	3,546 10^{-1}
$^1x_{0,01} * 100$ [-]	0,7785	0,14607	0,14502
$^1\pm y_{0,01}$ [-]	4 10^{-1}	0	0
$^1\pm x_{0,01}$ [-]	0	0	0
ψ_0 [mV]	-18,2	-43,1	-43,1

Tabel 6.1. De gegevens die werden ingevoerd voor bepaling van het potentiaalverloop van een slibdeeltje met een straal van 10^{-6} m.

- ¹ De waarde van de dikte van de elektrische dubbellaaag berekend voor $FeCl_3$.
- ² De waarde van de dikte van de elektrische dubbellaaag berekend voor het symmetrische elektrolyt $Fe(NH_4)_2$.
- ³ De waarde van x_{∞} en $x_{0,01}$ werd met het getal honderd vermenigvuldigd, omdat bij de waarde van x_{∞} en $x_{0,01}$ het integratie-interval te klein was voor het optreden van convergentie.
- ⁴ De waarde waarmee deze randvoorwaarde kan worden opgeteld, zodat de gebruikte rekenmethode nog net convergeert.
- ⁵ De waarde waarmee het integratie-interval maximaal verlengd kan worden zodat er nog net convergentie optreedt.

Het verloop van de elektrische potentiaal voor de bovenstaande gevallen 1, 2 en 3 als functie van de afstand vanaf het oppervlak wordt getoond in de figuren 47, 48 en 49.

Voor elk van de gevallen is het gehele verloop weergegeven en een uitvergroting van het potentiaalverloop nabij het Sternvlak. Het verloop dat berekend is volgens het programma wordt gekenmerkt door een getrokken lijn.

Het potentiaalverloop dat berekend is door aan te nemen dat het slibdeeltje benaderd kan worden door een vlakke plaat met dezelfde oppervlaktepotentiaal als het bolvormige deeltje, in aanwezigheid van een driewaardig symmetrisch zout, wordt weergegeven door een gebroken lijn. De benadering van Debye-Hückel voor een bolvormig deeltje met dezelfde oppervlaktepotentiaal als die bepaald is door de zêta-potentiaalmeting wordt vertegenwoordigd door een stippellijn.

De verticale lijn op 10^{-10} m afstand van het deeltjesoppervlak stelt het Sternvlak voor. Tussen dit vlak en het deeltjesoppervlak is een ladingsvrije ruimte en het potentiaalverloop is daar lineair.

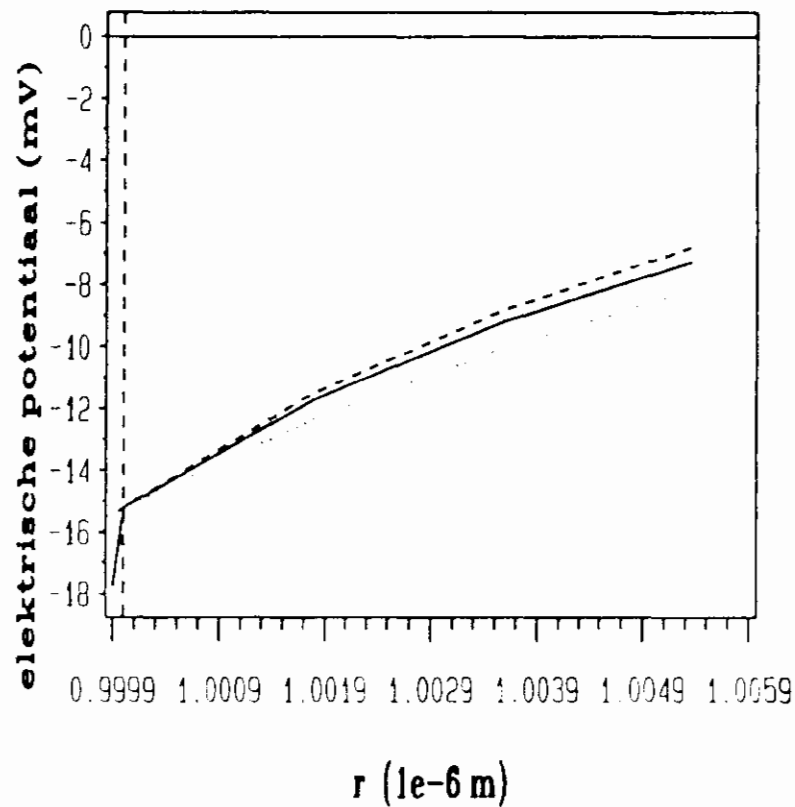
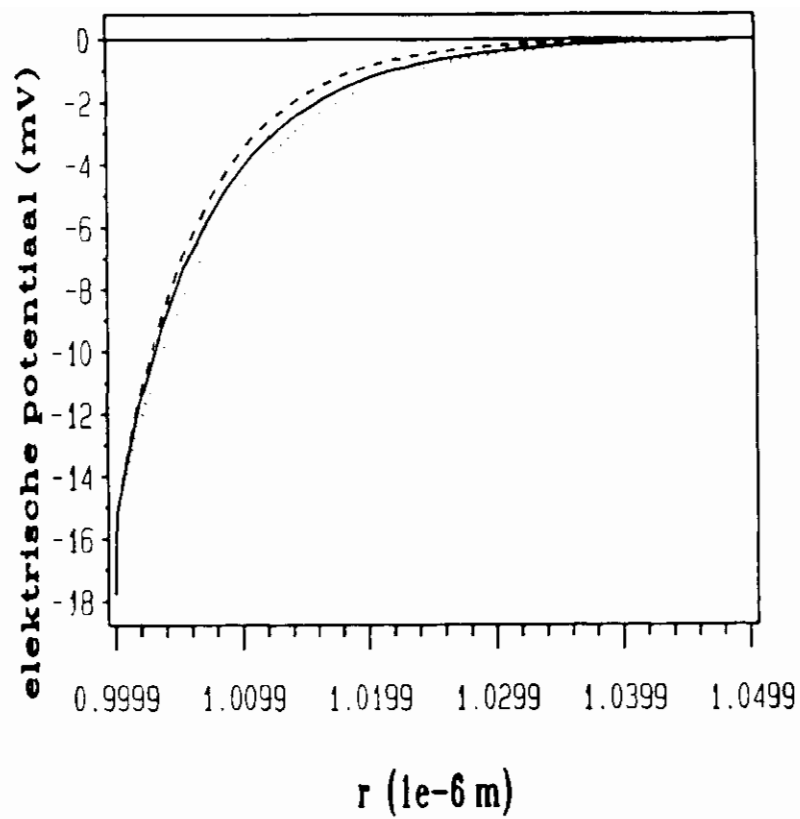
In figuur 47, waar de elektrolytconcentratie laag is, is er geen duidelijke voorkeur voor een benadering van het potentiaalverloop. Het verloop dicht bij het deeltje wordt beter benaderd door het potentiaalverloop zoals die geldt voor een vlakke plaat in aanwezigheid van symmetrisch elektrolyt. Wanneer de potentiaal naar nul nadert voldoet de Debye-Hückel-benadering beter.

In figuur 49 is de situatie weergegeven waar de potentiaal omgekeerd is door adsorptie van positief geladen hydrolyseprodukten van het ijzerion.

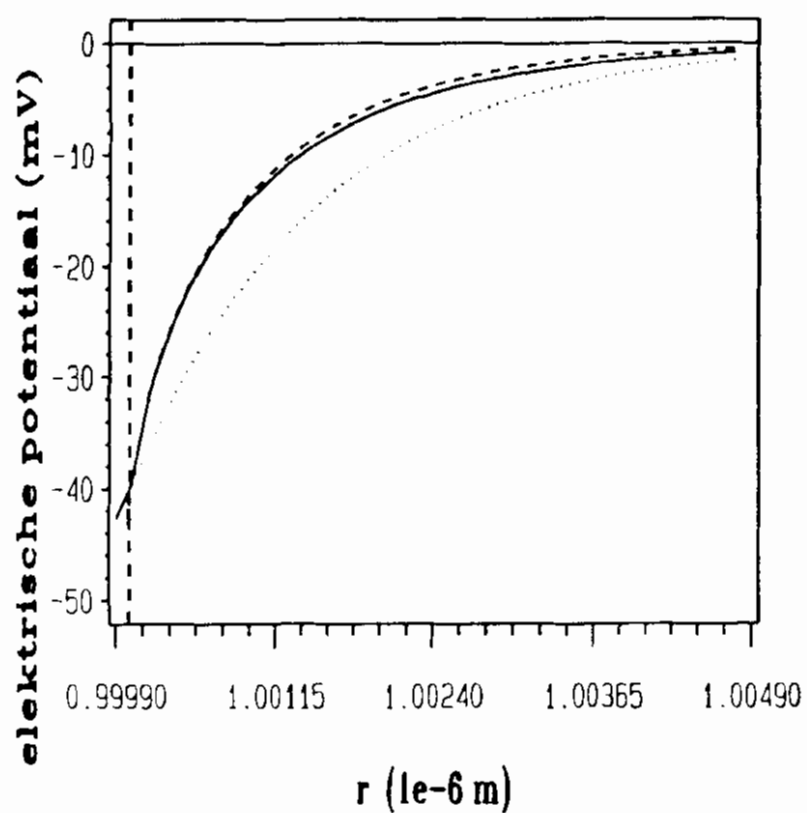
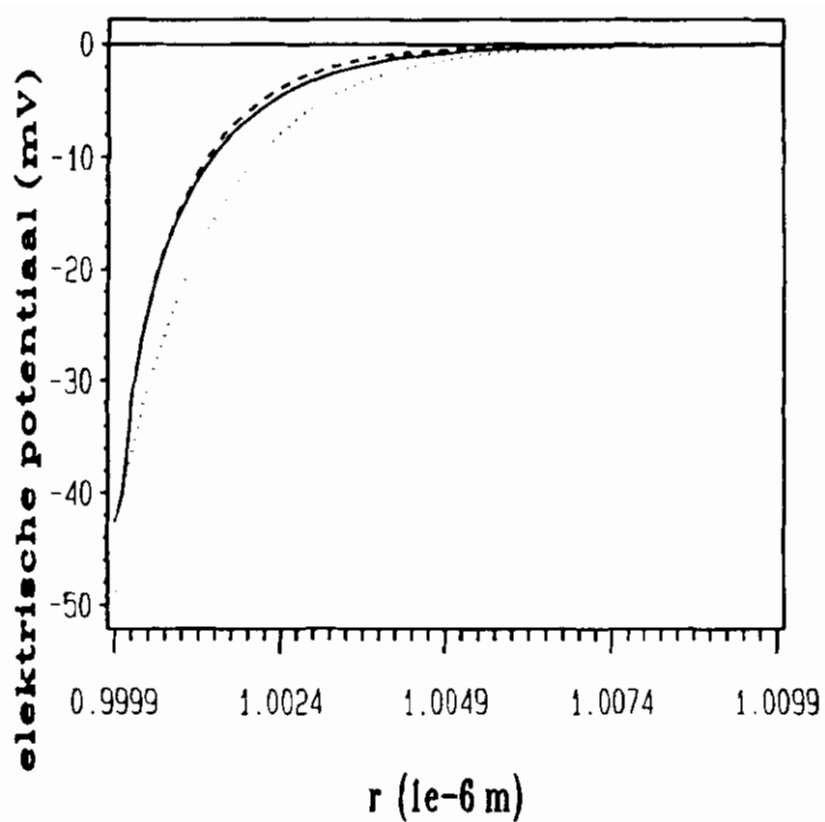
Wanneer de zes figuren met elkaar vergeleken worden is duidelijk te zien dat hoe dunner de elektrische dubbellaag, ofwel hoe hoger de elektrolytconcentratie, hoe beter het slibdeeltje benaderd kan worden door een vlakke plaat. In het eerste geval is de kromtestraal van het slibdeeltje te verwaarlozen.

De randvoorwaarden berekend met de Debye-Hückel-vergelijking zijn optimaal gekozen. Het integratie-interval is zo groot mogelijk gemaakt om de fout te minimaliseren. Het gevolg hiervan is dat toetsing van de invloed van de waarde van y_{DH} op het potentiaalverloop bij die waarde van x_{DH} onmogelijk is. Wel kan worden gezegd dat het bij hogere elektrolytconcentraties realistischer is om de randvoorwaarde te berekenen met de vergelijking voor de vlakke plaat.

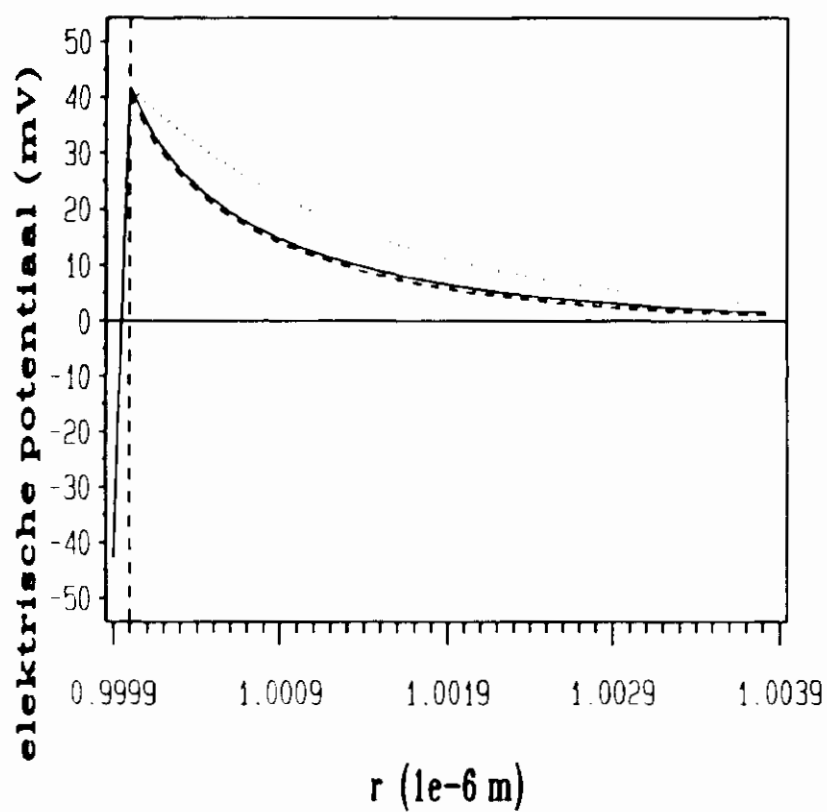
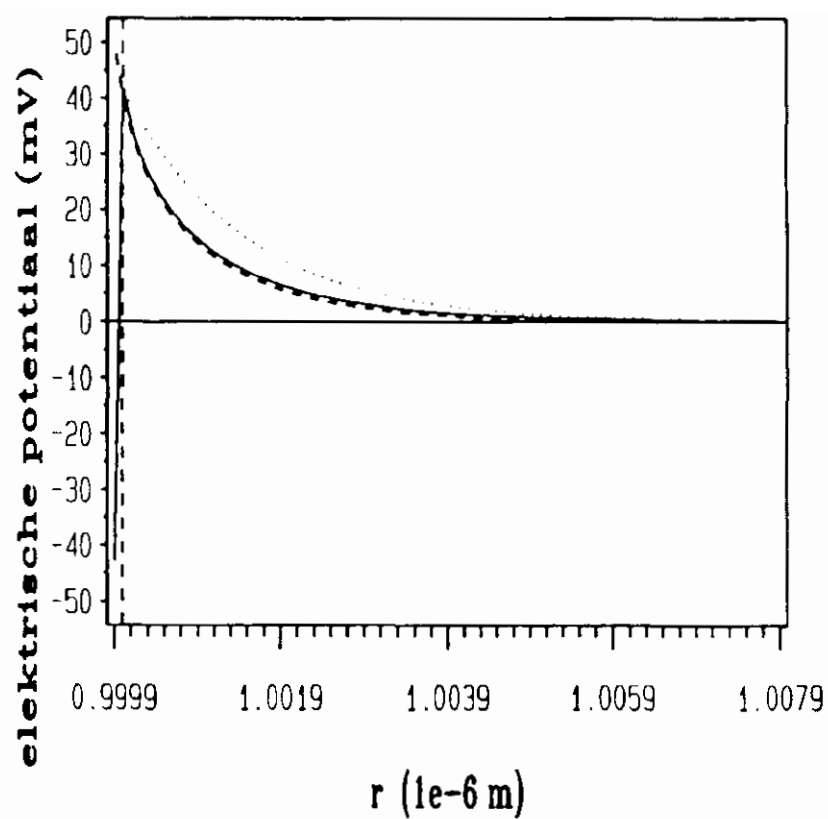
De oppervlakteladingsdichtheid aan het Sternvlak is in 10^{-5} C m² voor situatie 1 -1,3224, voor de situatie vlak voor het potentiaalomkeerpunt is de ladingsdichtheid -41,868 en voor situatie 3., vlak na het potentiaalomkeerpunt, 46,343.



Figuur 47. Het verloop van de elektrische potentiaal als functie van de afstand voor geval 1. Hierbij wordt het verloop berekend via het computerprogramma aangegeven door een getrokken lijn(---), het verloop berekend door aan te nemen dat het slibdeeltje benaderd kan worden door een vlakke plaat in aanwezigheid van een driewaardig symmetrisch elektrolyt, door de gebroken lijn(---), en het verloop voor een bol berekend via de Debye-Hückel-benadering door een stippellijn(...). Het Sternvlak wordt weergegeven door de verticale gebroken lijn op $1,0 \cdot 10^{-6}$ m vanaf het deeltjesoppervlak.



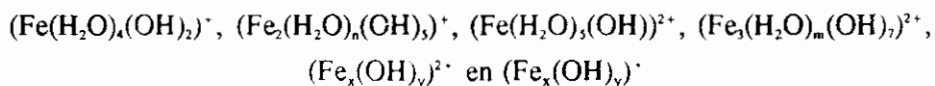
Figuur 48. Het verloop van de elektrische potentiaal als functie van de afstand voor geval twee. In dit geval is aangenomen dat de zêta-potentiaalverandering ten opzichte van geval 1 wordt veroorzaakt door een verandering in de oppervlaktepotentiaal.



Figuur 49. Het potentiaalverloop van het slibdeeltje nadat de zêta-potentiaal is omgekeerd door adsorptie van positief geladen hydrolyseproducten van het ijzerion.

7 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Op basis van de theorie van James en Healy en van eigen experimenten kan worden geconcludeerd dat slib flocculeert wanneer een ijzerchloride-oplossing aan het slib wordt toegevoegd door adsorptie van één- en wellicht ook tweewaardige hydrolyseprodukten. Deze hydrolyseprodukten hebben de volgende vorm:



Deze adsorptie treedt op in een bepaald pH-gebied, waarbij de bovenstaande produkten stabiel zijn.

Is de waarde van de pH hoger dan de bovengrens van het pH-gebied dan komen alleen negatief geladen hydrolyseprodukten voor en werkt de elektrostatische repulsie tussen de negatief geladen slibdeeltjes en de negatief geladen hydrolyseprodukten adsorptie tegen.

Is de waarde van de pH lager dan de benedengrens van het pH-gebied dan komen alleen hoogwaardige positief geladen hydrolyseprodukten voor en is het energetisch ongunstig om te adsorberen. De energieterm die verantwoordelijk is voor het beletten van adsorptie is de energie die geleverd moet worden om een deel van de secundaire hydratatiemantel van het gehydrolyseerde ion te vervangen door watermoleculen aan het slibdeeltje (vergelijking (38)). Deze watermoleculen hebben vanwege het hoge elektrische veld dat dicht bij de geladen deeltjes heerst een veel lagere diëlektrische constante dan de bulkwaarde. Is de waarde van de valentie van het gehydrolyseerde metaalion z hoog genoeg dan kan deze energieterm de adsorptie-bevorderende termen, gebaseerd op elektrostatische aantrekking en een specifieke adsorptieterm, overwinnen. Het metaalion adsorbeert dan niet aan het slibdeeltje.

Aantrekking tussen de delen bedekt met positief geladen gehydrolyseerde ijzerhydroxyde en de onbedekte negatief geladen gedeelten op de slibvlok veroorzaken flocculatie.

De gehydrolyseerde metaalionen hebben een sterke neiging tot polymerisatie. De gevormde polymeren kunnen bruggen vormen tussen slibdeeltjes, waardoor er flocculatie optreedt. De dosering waarbij adsorptie optreedt ligt gemiddeld bij 50 g FeCl_3 /kg ds en komt overeen met een dalende filtratieweerstand. Verdere adsorptie bevordert de brugging tussen de deeltjes, wat resulteert in een snellere flocculatie en stevigere vlokken.

De filtratieweerstand bereikt een limiet wanneer adsorptie gestopt is of wanneer meer adsorptie geen invloed meer heeft op de filtratieweerstand.

Het verband tussen de theorie die het flocculatiegedrag van slib verklaart door toevoeging van ijzerchloride zonder kalk en de experimenteel bepaalde concentratie ijzerionen in het filtraat is nog niet duidelijk. Na het intreden van de adsorptie stijgt de concentratie ijzerionen

in het filtraat plotseling (indien géén kalk wordt toegevoegd), waarna het bij hogere doseringen vrijwel constant blijft. Volgens de theorie zou echter een afname van de ijzerionen concentratie verwacht worden in het pH-gebied waar adsorptie optreedt. Voordat de pH dit gebied bereikt, is er een hoge ijzerionenconcentratie in het filtraat. Wanneer dit pH-gebied gepasseerd is zal de concentratie in het filtraat weer stijgen. Voor het vinden van een verklaring zal hiervoor nog meer onderzoek moeten worden verricht.

De rol die kalk speelt in het flocculatieproces komt niet tot uiting door vergelijking van het verloop van de specifieke filtratieweerstand als functie van de ijzerchloride-dosering bij constante kalkdosering en zonder kalkdosering. De twee curven overlappen elkaar vrijwel helemaal.

De zêta-potentiaal van slib stijgt een aantal mV wanneer kalk er in één keer wordt bijgevoegd. Rekening houdend met de specifieke adsorberende eigenschappen van Ca^{2+} kan dit verklaard worden met het optreden van dit verschijnsel.

De rol van kalk wordt wel duidelijker wanneer de concentratie ijzerionen aanwezig in het filtraat na drukfiltratie. Bij de uitvoering van deze drukfiltratie-experimenten is kalk toegevoegd. De concentratie ijzerionen in het filtraat daalt significant. De verhoging van de pH veroorzaakt een neerslag van ijzerhydroxyde, die achterblijft bij filtratie in de slibkoek.

Het flocculatiemechanisme dat optreedt door toevoeging van hoog kationogeen polyelektrolyt aan slib is een niet-evenwichtsflocculatie. De polymeerketens adsorberen in een klwunconfiguratie aan het slib. Deze klwuns hebben een veel hogere ladingsdichtheid dan de slibdeeltjes, waardoor op de plaats waar deze klwuns geadsorbeerd zijn een hoge positieve lading heerst. Waar daarentegen geen polymeer geadsorbeerd is heerst een negatieve lading. Aantrekking tussen tegengesteld geladen plaatsen van twee deeltjes veroorzaakt flocculatie.

Dit correspondeert met een daling van de specifieke filtratieweerstand. Betere filtratie, wat een daling van de specifieke filtratieweerstand tot een limiet inhoudt, wordt veroorzaakt door meer wederzijdse bruggen.

De dosering polyelektrolyt waarbij de zêta-potentiaal omkeert is lager dan de dosering waarbij de specifieke filtratieweerstand minimaal is. Dit is te wijten aan het verschil in procescondities waaronder de voorbehandeling bij drukfiltratie-experimenten en de zêta-potentiaalmetingen zijn uitgevoerd. In het eerste geval vindt de dosering flocculant in één keer plaats waarna actief gemengd wordt. Dit heeft tot gevolg dat de polymeerketens in een klwunconfiguratie geadsorbeerd zijn. De uitstrekking van de deeltjes is aanzienlijk, zodat flocculatie door brugvorming optreedt.

Ladingsomkeer is slechts in een gering aantal experimenten geconstateerd. Er zijn verschillende redenen hiervoor aan te geven.

Bij de zêta-potentiaalmetingen wordt polyelektrolyt in kleine hoeveelheden toegevoegd met

een lange tijd tussen twee opeenvolgende doseringen. De geadsorbeerde polymeerketens liggen dan uitgestrekt over het deeltje in hun zogenaamde evenwichtsconfiguratie. Deze uitstrekking belemmert verdere adsorptie van andere polymeerketens. Een andere consequentie is het feit dat de deeltjes niet kunnen flocculeren doordat de polymeerketens niet ver genoeg de oplossing in steken om de dubbellaag te overlappen. Een andere reden kan zijn dat de gevormde vlokken niet door de ESA-sonde gedetecteerd kunnen worden.

Voor het vinden van een verband tussen het zêta-potentiaalverloop en het verloop van de specifieke filtratieweerstand als functie van toenemende polyelektrolytconcentratie, moet de zêta-potentiaal gemeten worden onder condities waarbij niet-evenwichtsflocculatie optreedt. In de toekomst kan dit gedaan worden door het polyelektrolyt in één dosering bij het siib te voegen en daarna het geheel gedurende een korte tijd mengen. Tijdens en na deze mengperiode, wanneer het flocculatieproces plaatsvindt, wordt het verloop van de zêta-potentiaal gemeten.

Met een computerprogramma is op numerieke wijze het verloop van de elektrische potentiaal als functie van de afstand voor een bolvormig slibdeeltje bepaald.

Met behulp van de uitkomsten kan worden geconcludeerd dat bij een hoge elektrolytconcentratie ($\approx 0,5 \text{ M}$) het potentiaalverloop benaderd kan worden als die van een vlakke plaat in aanwezigheid van een symmetrisch elektrolyt. De dikte van de elektrische dubbellaag κ^{-1} is in dat geval van een voldoende lage waarde, zodat de kromtestraal van het slibdeeltje verwaarloosd kan worden. De Debye-Hückel-vergelijking volgt het verloop van de potentiaal bij stijgende elektrolytconcentratie steeds slechter. Het verloop van de potentiaal berekend volgens deze vergelijking is niet steil genoeg.

8 SYMBOLENLIJST

A	= adsorptie	$[\text{kg}^2 \text{ m}^2]$ of $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$
a	= straal van een bol	$[\text{m}]$
a'	= dimensieloze afstandsterm	$[-]$
a_δ	= straal van een bol plus de dikte van de Sternlaag	$[\text{m}]$
b	= weglengte	$[\text{m}]$
c	= de geluidsnelheid in de dispersie	$[\text{m s}^{-1}]$
c_m	= molaire concentratie	$[\text{mol m}^{-3}]$
$\text{ESA}(\omega)$	= Quotiënt van de acoustische druk en de amplitude van de opgelegde elektrische veldsterkte	$[\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}]$ of $[\text{kg s}^{-2} \text{V}^{-1}]$
$f(\kappa a)$	= de Henry-functie	$[-]$
G_i	= correctiefactor voor een gegeven elektrodegeometrie, is gelijk aan 1 voor een vlakke plaat elektrode	$[-]$
ΔG_{adh}^0	= totale adsorptie-energie	$[\text{J mol}^{-1}]$
ΔG_{coul}^0	= verandering in de coulombse energie	$[\text{J mol}^{-1}]$
ΔG_{solv}^0	= verandering in solvatatie-energie	$[\text{J mol}^{-1}]$
$\Delta G_{\text{plaat}}^0$	= repulsie energie tussen twee vlakke platen per oppervlakte-eenheid	$[\text{J m}^{-2}]$
$\Delta G_{\text{R}}^{\text{sphere}}$	= repulsie-energie tussen twee bollen per oppervlakte-eenheid	$[\text{J m}^{-2}]$
$\Delta G_{\text{A}}^{\text{sphere}}$	= attractie-energie tussen twee bollen per oppervlakte-eenheid	$[\text{J m}^{-2}]$
$\Delta G_{\text{INT}}^{\text{sphere}}$	= interactie-energie tussen twee bollen per oppervlakte-eenheid	$[\text{J m}^{-2}]$
h	= afstandsterm	$[\text{m}]$
H	= afstand tussen twee oppervlakken	$[\text{m}]$
H_0	= afstand tussen de middelpunten van twee bollen	$[\text{m}]$
I	= intensiteit van het uitredende licht	$[\text{W m}^{-2}]$
I_i	= intensiteit van het intredende licht	$[\text{W m}^{-2}]$
n_i	= concentratie ionen in de bulk indien het elektrolyt symmetrisch is	$[\text{aantal ionen m}^{-3}]$
n_+	= concentratie positieve ionen	$[\text{aantal ionen m}^{-3}]$
n_-	= concentratie negatieve ionen	$[\text{aantal ionen m}^{-3}]$
$n_{+,b}$	= concentratie positieve ionen in de bulk	$[\text{aantal ionen m}^{-3}]$
$n_{-,b}$	= concentratie negatieve ionen in de bulk	$[\text{aantal ionen m}^{-3}]$
P	= afstandsterm	$[\text{m}]$
Q_i	= oppervlaktelading deeltje	$[\text{C}]$
r	= afstand vanaf het middelpunt van het deeltje	$[\text{m}]$
r_{ion}	= ionstraal	$[\text{m}]$
r_w	= straal van een watermolecuul	$[\text{m}]$
r_c	= afstand vanaf het middelpunt van een gehydrateerd ion tot	

	het grensvlakwater	[m]
T	= temperatuur	[K]
V	= volume	[m ³]
x	= afstand vanaf het oppervlak van een vlakke plaat	[m]
x	= dimensieloze afstand	[-]
x_o	= dimensieloze deeltjesstraal	[-]
x_{DH}	= <i>dimensieloze afstand</i>	[-]
y	= dimensieloze elektrische potentiaal	[-]
y_o	= dimensieloze potentiaal aan het Sternvlak	[-]
y_{DH}	= dimensieloze potentiaal berekend met de Debije-Hückel-vergelijking door invulling van x_{DH}	[-]
y_{DHo}	= dimensieloze potentiaal aan het Sternvlak ingevuld in de Debije-Hückel-vergelijking	[-]
z	= valentie	[-]
z_+	= valentie positieve ion	[-]
z_-	= valentie negatieve ion inclusief ladingsteken	[-]

Griekse symbolen.

α	= specifieke filtratieweerstand	[m kg ⁻¹]
β	= fasehoek tussen het aangelegde signaal en het responssignaal	[-]
γ	= dimensieloze term	[-]
δ	= dikte van de Sternlaag	[m]
λ	= afstandsterm	[m]
ϵ_m	= molaire absorptie	[-]
ϵ_{bulk}	= diëlektrische constante van de bulk	[-]
ϵ_{int}	= diëlektrische constante van het grensvlak	[-]
ϵ_{vold}	= diëlektrische constante van de vaste stof	[-]
ϵ_x	= diëlektrische constante op plaats x	[-]
ϵ_ρ	= diëlektrische constante van het medium op afstand ρ van het ion	[-]
$\epsilon_{\rho i}$	= diëlektrische constante van het medium i op afstand ρ van het ion	[-]
$\epsilon_{\rho f}$	= diëlektrische constante van het medium f op afstand ρ van het ion	[-]
ζ	= de zêta-potentiaal	[V]
η	= dynamische viscositeit van de continue fase	[kg s ⁻¹ m ⁻¹]
θ	= variabele hoek in het xz-vlak en het yz-vlak gemeten vanaf de z-as	[-]
κ	= Debije-Hückel-constante ofwel de reciproce waarde voor de dikte van de elektrische dubbellaag	[m ⁻¹]

$\mu(\omega)$	= frequentie-afhankelijke elektroforetische mobiliteit	[m ² V ⁻¹ s ⁻¹]
ρ	= de afstand vanaf het ion waarbij het medium abrupt verandert van diëlektrische constante	[m]
ρ_c	= dichtheid van de continue fase	[kg m ⁻³]
ρ_n	= dichtheid van de disperse fase	[kg m ⁻³]
ρ_r	= ruimteladingsdichtheid	[C m ⁻³]
ρ_{eff}	= effectieve dichtheid	[kg m ⁻³]
$\Delta\rho$	= dichtheidsverschil tussen de continue en de disperse fase	[kg m ⁻³]
σ	= oppervlakteladingsdichtheid	[C m ⁻²]
ϕ	= variabele hoek in het xy-vlak gemeten vanaf de x-as	[-]
ϕ_v	= volumefractie van de disperse fase	[-]
ψ	= elektrische potentiaal	[V]
ψ_n	= oppervlaktepotentiaal	[V]
ψ_s	= potentiaal aan het Sternvlak	[V]
$(d\psi/dx)_s$	= elektrische veldsterkte van de elektrische dubbellaaag bepaald volgens Gouy-Chapman	[V m ⁻¹]
ω	= frequentie	[s ⁻¹]
ν	= kinematische viscositeit van de vloeistof	[m ² s ⁻¹]

Constanten.

A_{121}	= Hamakerconstante	[J]
B	= constante	[1,2 · 10 ⁻¹⁷ m ² V ²]
e	= elementair ladingsquantum	[1,6 · 10 ⁻¹⁹ C]
k	= constante van Boltzmann	[1,38 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹]
ϵ_0	= elektrische permittiviteit van vacuüm	[8,9 · 10 ⁻¹² C V ⁻¹ m ⁻¹]
ϵ_r	= relatieve diëlektrische constante van water	[78,5]

9 LITERATUURREFERENTIES

Babchin A. J., Chow R. S., Sawatzky R. P. *Advances in Colloid and Interface Science*. 30 (1989) 111.

Born M. *Z. Physik*. 1 (1920) 45.

Bruil H., Akzo Amsterdam, Mondelinge en schriftelijke communicatie, 1993.

den Burger, J., Waterschap de Dommel, Mondelinge en schriftelijke communicatie, 1991

Hunter R. J., "Zeta Potential in Colloid Science". Academic Press 1969.

James R. O., Healy T. W. *Journal of Colloid Interface and Science*. 40 (1972) 42, 53, 65.

Kusters K. "The Influence of Turbulence on Aggregation of Small Particles in Agitated Vessels". Proefschrift Technische Universiteit Eindhoven 1991.

Levine S., Friezen W. I., *In* "Flocculation in Biotechnology and Separation Systems". (Y.A. Attia *ed*). Elsevier 1987.

Loeb A. L., Overbeek J. T. G., Wiersema P. H. "The Electrical Double Layer Around a Sphere". The M.I.T. Press 1961.

Lyklema J. *In* "Scientific Basis of Flocculation" (K. J. Ives *ed*). Noordhoff 1978.

Matec Instruments ESA System.

O'Brien, R., "Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles", *J. Fluid. Mechn.*, 190 (1988), 71-86.

Pelssers E. "Single Particle Optical Sizing". Proefschrift Landbouw Universiteit Wageningen 1988.

Röhm. 1991.

Ross S., Morrison I. D. "Colloid Systems and Interfaces". John Wiley & Sons 1988.

Shaw D. J. "Electroforesis". Academic Press 1969.

Stein H., "Colloïdchemie". Technische Universiteit Eindhoven 1988.

Steiner A.E., McLaren D.A., Forster C.F., "The Nature of Activated Sludge Flocs", *Water Research*, 10, (1976) 25-30.

Van de Ven T. G. M., Mason S. G., *Journal of Colloid and Interface Science*. 57 (1976) 505.

Verwey E.J.W. and Overbeek J.Th.G., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam 1948.

APPENDIX A. ONTWATERINGSPROCESSEN BIJ WATERSCHAP DE DOMMEL

[den Burger, 1991]

1. Kamerfilterpersen (batch)

Het slib dat ontwaterd wordt met deze pers is afkomstig uit het conische gedeelte van de buffertank en bevat relatief meer primair slib dan secundair. Het slib dat naar de buffertank gevoerd wordt heeft een droge stofgehalte van ongeveer 3%.

Dit slib wordt ten behoeve van de ontwaterbaarheid geconditioneerd.

De toegepaste flocculanten bij deze persen zijn FeCl_3 , Ca(OH)_2 en AlCl_3 .

Als eerste wordt 40% FeCl_3 of 10% AlCl_3 gedoseerd, met een hoeveelheid FeCl_3 van 100-110 liter per ton ds. Bij rustige mengsnelheden laat men het mengsel gedurende 3 minuten reageren.

Vervolgens wordt 10-20% kalkmelk (Ca(OH)_2 gedispergeerd in water) toegevoegd, dit komt overeen met 350-400 kg per ton ds.

Na een mengtijd van enkele uren gevolgd door een buffering wordt het mengsel gefiltreerd op de filterpersen.

Het uiteindelijke drogestofgehalte is afhankelijk van het aanbod primair- en secundair slib, vooral in de eerste zit een grote variatie. Bij zware regenval is het aanbod primair slib door het schoonspoelen van de riolen hoog en bij droog weer is het aanbod laag. Het uiteindelijke drogestofgehalte varieert tussen de 40 en 50%. Het primaire slib heeft betere ontwateringseigenschappen dan secundair slib.

Bij de kamerfilterpersen wordt een langzame drukopbouw tot 15 bar toegepast, de duur is 2-3 uur..

Voor de verpompings van het slib naar de kamerfilterpersen worden oude membraanpompen toegepast. Deze veroorzaken echter een zodanige afschuiving dat de CST van het slib stijgt afhankelijk van de persdruk.

Voor de dosering van de kalkmelk, polyelektrolyt en slib worden wormpompen toegepast.

2. Zeefhandpersen (continue)

Het slib dat naar deze persen wordt gepompt is afkomstig uit het cilindrische gedeelte van de buffertank en bevat relatief minder primair slib.

De toegepaste flocculanten zijn hoog kationogene polyelektrolyten met een dosering van 4-6 kg per ton ds.

De wijze waarop de aanmaak van het polyelektrolyt en waarop de menging plaatsvindt is van grote invloed op het uiteindelijke resultaat.

Afhankelijk van de meng-energie slib/polyelektrolyt krijgt men grote of kleine vlokken. Grote vlokken geven in het algemeen een lagere eind drogestofgehalte dan kleine vlokken. De grootte van de vlokken wordt puur visueel bepaald.

Het uiteindelijke drogestofgehalte ligt rond de 22%, bij een hogere toegepaste druk rond de 28-30%.

Menging van polyelektrolyt met het slib gebeurt m.b.v. mengkleppen en mengtrommels. Wanneer een te intensieve menging wordt toegepast bij de mengklep verkrijgt men te kleine vlokken, te weinig menging resulteert in een niet homogeen gemengd systeem. Bij de mengtrommel wordt het polyelektrolyt op verschillende plaatsen geïnjecteerd. Beide mengsystemen moeten door de steeds veranderlijke drogestofgehalte van het slib een paar keer per dag opnieuw ingesteld worden. De instelling hiervan op de slibhoeveelheid en de slibsamenstelling is kritisch. Deze manier van werken werkt echter betrouwbaarder dan een automatisch regelingssysteem zoals de floesonde.

3. Centrifuges

Ook hier worden polyelektrolyten toegepast in hoeveelheden van 6-8 kg per ton ds. Het polyelektrolyt wordt, voordat het wordt toegevoerd verdund tot 0,1% en daarna geïnjecteerd.

Centrifuges zullen in de toekomst meer toegepast worden voor de ontwatering van slib.

Polyelektrolyten

De polyelektrolyt-keuze wordt gedaan door de leverancier op basis van laboratorium proeven. Voordat deze keuze in de praktijk wordt toegepast wordt een aantal praktijk proeven uitgevoerd.

De dosering wordt gebaseerd op een uiteindelijke drogestofgehalte van 28-30% en vindt plaats als een emulsie. Het polyelektrolyt wordt geleverd als een gestabiliseerde 50% emulsie van polymeer in parafine. In een tank wordt de polymeer in parafine emulsie omgezet in een polymeer in water oplossing, de concentratie van het polyelektrolyt is dan gedaald tot 0,3%.

Nieuw in de handel is een mengsel van polymeer met natriumaluminaat, de resultaten met deze polyelektrolyten zijn echter niet beter dan met de conventionele.

Dosering van polyelektrolyt.

De mate van ontwatering van slib is sterk afhankelijk van de dosering van pe.

Bij een bepaalde kritische dosering van pe krijgt men een maximale ds gehalte. Aangezien er kleine schommelingen in het slib drogestofgehalte plaats vinden moet de polyelektrolytdosering ook steeds gecorrigeerd worden.

De polyelektrolytdosering kan men regelen via een floctronic/floesonde systeem.

Floctronic:

Op pilot-schaal worden typische druk-tijd ontwateringscurven na optimale flocculatie met polyelektrolyten gemeten. Zo'n curve geeft aan bij welke drukgradiënt de gewenste eind drogestofgehalte te verkrijgen is binnen de kortste tijd. Elke curve vertegenwoordigt dus een speciale filtratie weerstand.

Deze curves moeten bepaald worden voor het slib dat men wil gaan ontwateren.

De meest geschikte druk-tijd ontwateringscurve wordt met een bepaalde standaarddeviatie

in de computer gevoerd.

De computer regelt het pompsysteem in een zelfoptimaliserende methode binnen de voorbepaalde grenzen als volgt:

- de voedingspomp werkt op volle capaciteit om de pers zo snel mogelijk te vullen.
- een speciale drukpomp wordt gereguleerd om de van te voren ingevoerde drukcurve te volgen.

Flocsonde:

De flocculatie wordt geregistreerd en gecontroleerd door een monitor in de by-pass naar de voedingsbuis van de pers.

Het optische signaal dat op de monitor verschijnt vertegenwoordigt de vloggrootte, de vlokstructuur en de vlokverdeling van het slibvolume dat de sensor passeert.

Het gemeten signaal wordt vergeleken met het vereiste signaal.

De gemeten afwijking wordt gebruikt om de flocculatie te registreren door:

- het controleren van de turbulentie veroorzaakt door de mengeenheid.
- het laten toe- of afnemen van het volumedebiet van de polyelektrolyt doseringspomp.

De beste ontwatering wordt verkregen door een combinatie van een floctronic met een flocsonde systeem.

Op de RWZI is geprobeerd te werken met de flocsonde, deze blijkt echter in de praktijk niet goed te werken. Wel ligt de polyelektrolytdosering bij werking met de flocsonde lager dan bij werking zonder de flocsonde. De floctronic wordt niet in Nederland toegepast, wel in Duitsland.

APPENDIX B. HET FORTRANPROGRAMMA VOOR HET BEREKENEN VAN HET POTENTIALVERLOOP VAN EEN BOLVORMIG SLIBDEELTJE

```

c      Berekening van de el. potentiaal als functie van kr
c      voorbeeld slib 15-04-91
c      drogestofgehalte: 1,7%
c      13.23 % FeCl3 toegevoegd (=0.9368 gr FeCl3.6H2O)
c      voor de ladingssomslag: 8.43223*10-3 gr FeCl3
c      zeta-potentiaal: -15.2 mV
c      n+:1.24581*10+23    n-:3.73743*10+23
c      straal:1*10-6 m
c      k:1.14781*10+08
c      y=e*zeta/kbT      x=1/kr*100
c      integer          N, IW, M1
c      parameter        (N=2, IW=3*N+11+17, M1=61)
c      local scalars
c      real*8           TOL, X, X1, A, H, B, Opp
c      A = De waarde van X (I) die hoort bij de uitkomst Y(N,I), = X + (I-1)*H
c      B = De waarde van de dimensiloze el. potentiaal berekend aan de hand van
c      de Debye-Huckel benadering.
c      Opp = De oppervlakteladingsdichtheid.
c      integer          I, IFAIL, J, L
c      local arrays
c      real*8           U(N,2), V(N,2), W(N,IW), Y(N,M1)
c      external subroutines
c      external         D02HAF, DERIV, X04ABF
c      executable statements
c      write (6,*) 'D02HAF Example Program Results'
c      For006.dat is de file waarnaar de resultaten worden weggeschreven, zodat
c      ze later uitgeprint kunnen worden.
c      write (1,*) 'D02HAF Example Program Results'
c      For001.dat is de file gereserveerd door het scherm.
c      call X04ABF(1,6)
c      call X04ABF(1,1)
c      call X04ABF(1,11)
c      do 40 L = 6, 6
c          TOL = 5.0e0*10.0**(-L)
c          write (1,*)
c      For001.dat is de file waarnaar de resultaten worden weggeschreven, zodat
c      later uitgeprint kunnen worden.
c          write (6,*)
c      For006.dat is de file gereserveerd door het scherm
c          write (6,99999) 'Results with TOL = ', TOL
c          write (1,99999) 'Results with TOL = ', TOL
c          U(1,1)=-6.122e-7
c      U(1,1) is de waarde van YDH berekend door de beginvoorwaarde X invullen
c      in de Debye-Huckelvergelijking.
c          V(1,1) = 0.0e0
c          U(1,2) = -0.5927441
c      U(1,2) is de waarde van Y0 bij de randvoorwaarde X1, deze is berekend aan
c      de hand van de gemeten zeta-potentiaal.
c          V(1,2) = 0.0e0
c          U(2,1) = 1.0e-8
c      U(2,1) is de geschatte waarde van de richtingscoefficient in het punt
c      (YDH,X).
c          V(2,1) = 1.0e0
c          U(2,2) = 1.6e3
c      U(2,2) is de geschatte waarde van de richtingscoefficient in het punt
c      (Y0,X1)
c          V(2,2) = 1.0e0
c          X = 0.7785
c          X1 = 0.8712208
c      * set IFAIL to 111 to obtain monitoring information *
c          IFAIL = 11
c
c      call D02HAF(U,V,N,X,X1,TOL,DERIV,Y,M1,W,IW,IFAIL)

```

```

C      write (6,*)
      write (1,*)
      if (IFAIL.EQ.0) then
C      write (6,*) ' X-value and final solution'
      write (1,*) ' X-value and final solution'
      H = (X1-X)/(M1-1)
      do 20 I = 1, M1
          A = X + (I-1)*H
          B = U(1,2)* A/X1* EXP(-100*(1/A-1/X1))
          write (6,99998) I-1, A, B, Y(1,I), Y(2,1)
          write (1,99998) I-1, A, B, Y(1,I), Y(2,I)
          write (11,99998) I-1, A, B, Y(1,I), Y(2,I)
C      File011.dat is de file waarvan de resultaten worden ingelezen bij het
C      runnen van het SAS-programma.
20      continue
          write (11,99998) M1, X1/(1-1e-4), U(1,2)-0.1, U(1,2)-0.1, Y(2,61)
C      Er wordt hier een Stern-laag gecreeerd door een dikte van 1.0e-10 te
C      reserveren. Van de zeta-potentiaal wordt 3 mV afgetrokken als benadering
C      van de oppervlaktepotentiaal.
      else
          write (6,99997) ' IFAIL =', IFAIL
          write (1,99997) ' IFAIL =', IFAIL
      end if
      Opp = -1.292e-7*Y(2,M1)
      write (6,*)
      write (1,*)
      write (6,99996) 'De oppervlakte lading(C) = ',Opp
      write (1,99996) 'De oppervlakte lading(C) = ',Opp
40      continue
      stop
C
99999 format (1X,A,e15.6)
99998 format (1X,I3,1P6E16.6)
99997 format (1X,A,I4)
99996 format (1X,A,1P6E16.6)
      end
C
      subroutine DERIV(X,Z,G)
C      parameters
      integer          N
      parameter        (N=2)
C      scalar arguments
      real*8           X
C      array arguments
      real*8           G(N), Z(N)
C      executable statements
      G(1) = Z(2)
      G(2) = (1e4*(EXP(1*Z(1))-EXP(-3*Z(1))))/(4*(X**4))
      return
      end

```

D02HAF – NAG Fortran Library Routine Document

Note: before using this routine, please read the Users' Note for your implementation to check the interpretation of *bold italicised* terms and other implementation-dependent details. The routine name may be precision-dependent.

1. Purpose

D02HAF solves the two-point boundary-value problem for a system of ordinary differential equations, using a Runge-Kutta-Merson method and a Newton iteration in a shooting and matching technique.

2. Specification

```
SUBROUTINE D02HAF (U, V, N, A, B, TOL, FCN, SOLN, M1, W, IW, IFAIL)
  INTEGER          N, M1, IW, IFAIL
  real            U(N,2), V(N,2), A, B, TOL, SOLN(N,M1), W(N,IW)
  EXTERNAL         FCN
```

3. Description

D02HAF solves the two-point boundary-value problem for a system of n ordinary differential equations in the range a,b . The system is written in the form:

$$y_i' = f_i(x, y_1, y_2, \dots, y_n), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

and the derivatives f_i are evaluated by a subroutine FCN supplied by the user. Initially, n boundary values of the variables y_i must be specified, some of which will be specified at a and some at b . The user must supply estimates of the remaining n boundary values (called parameters below), and the subroutine corrects them by a form of Newton iteration. It also calculates the complete solution on an equi-spaced mesh if required.

Starting from the known and estimated values of y_i at a , the subroutine integrates the equations from a to b (using a Runge-Kutta-Merson method). The differences between the values of y_i at b from integration and those specified initially should be zero for the true solution. (These differences are called residuals below.) The subroutine uses a generalized Newton method to reduce the residuals to zero, by calculating corrections to the estimated boundary values. This process is repeated iteratively until convergence is obtained, or until the routine can no longer reduce the residuals. See Hall and Watt [1] for a simple discussion of shooting and matching techniques.

4. References

- [1] HALL, G. and WATT, J.M. (eds).
Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations.
Clarendon Press, Oxford, 1976.

5. Parameters

- 1: $U(N,2)$ – **real** array.

Input/Output

On entry: $U(i,1)$ must be set to the known or estimated value of y_i at a , and $U(i,2)$ must be set to the known or estimated value of y_i at b , for $i = 1, 2, \dots, n$.

On exit: the known values unaltered, and corrected values of the estimates, unless an error has occurred. If an error has occurred, U contains the known values and the latest values of the estimates.

- 2: $V(N,2)$ – **real** array.

Input

On entry: $V(i,j)$ must be set to 0.0 if $U(i,j)$ is a known value, and 1.0 if $U(i,j)$ is an estimated value to be corrected.

Constraint: precisely n of the $V(i,j)$ must be set to 0.0, i.e. precisely n of the $U(i,j)$ must be known values, and these must not be all at a or all at b .

3: N – INTEGER. Input
On entry: the number of equations, n .
Constraint: $N \geq 2$

4: A – real. Input
On entry: the initial point of the interval of integration, a .

5: B – real. Input
On entry: the final point of the interval of integration, b .

6: TOL – real. Input
On entry: TOL must be set to a small quantity suitable for
 (1) testing the local error in y_i during integration,
 (2) testing for the convergence of y_i at b ,
 (3) calculating the perturbation in estimated boundary values for y_i , which are used to obtain the approximate derivatives of the residuals for use in the Newton iteration.
 The user is advised to check his results by varying TOL.
Constraint: TOL > 0.0.

7: FCN – SUBROUTINE, supplied by the user. External Procedure
 FCN must evaluate the functions f_i (i.e. the derivatives y'_i), for $i = 1, 2, \dots, n$, at a general point x .
 Its specification is:

```

SUBROUTINE FCN(X, Y, F)
  real      X, Y(n), F(n)
  where n is the actual value of N on the call of D02HAF.
1:  X – real. Input
    On entry: the value of the argument,  $x$ .
2:  Y(n) – real array. Input
    On entry: the value of the argument,  $y_i$ , for  $i = 1, 2, \dots, n$ .
3:  F(n) – real array. Output
    On exit: the value of  $f_i$ ,  $x$ , for  $i = 1, 2, \dots, n$ .
  
```

FCN must be declared as EXTERNAL in the (sub)program from which D02HAF is called.
 Parameters denoted as *Input* must not be changed by this procedure.

8: SOLN(N,M1) – real array. Output
On exit: the solution when $M1 > 1$ (see below).

9: M1 – INTEGER. Input
On entry: a value which controls output:
 M1 = 1
 the final solution is not evaluated.
 M1 > 1
 the final values of y_i at interval $(b-a)/(M1-1)$ are calculated and stored in the array SOLN by columns, starting with values y_i at a stored in SOLN($i,1$), for $i = 1, 2, \dots, n$.
Constraint: $M1 \geq 1$.

10: $W(N,IW)$ – *real* array.

Output

On exit: if $IFAIL = 2, 3, 4$ or 5 , $W(i,1)$ contains the solution at the point where the integration fails, for $i = 1, 2, \dots, n$, and the point of failure is returned in $W(1,2)$.

11: IW – *INTEGER*.

Input

On entry: the second dimension of W .

Constraint: $IW \geq 3N + 17 + \max(11, N)$.

12: $IFAIL$ – *INTEGER*.

Input/Output

For this routine, the normal use of $IFAIL$ is extended to control the printing of error and warning messages as well as specifying hard or soft failure (see Chapter P01 for details).

Before entry, $IFAIL$ must be set to a value with the decimal expansion cba , where each of the decimal digits c , b and a must have the value 0 or 1.

$a = 0$ specifies hard failure, otherwise soft failure;

$b = 0$ suppresses error messages, otherwise error messages will be printed (see Section 6);

$c = 0$ suppresses warning messages, otherwise warning messages will be printed (see Section 6).

The recommended value for inexperienced users is 110 (i.e. hard failure with all messages printed).

Unless the routine detects an error (see Section 6), $IFAIL$ contains 0 on exit.

6. Error Indicators and Warnings

Errors detected by the routine:

For each error, an explanatory error message is output on the current error message unit (as defined by X04AAF), unless suppressed by the value of $IFAIL$ on entry.

$IFAIL = 1$

One or more of the parameters V , N , $M1$, IW , or TOL is incorrectly set.

$IFAIL = 2$

The step-length for the integration is too short whilst calculating the residual (see Section 8).

$IFAIL = 3$

No initial step-length could be chosen for the integration whilst calculating the residual.

Note: $IFAIL = 2$ or 3 can occur due to choosing too small a value for TOL or due to choosing the wrong direction of integration. Try varying TOL and interchanging a and b . These error exits can also occur for very poor initial estimates of the unknown initial values and, in extreme cases, because this routine cannot be used to solve the problem posed.

$IFAIL = 4$

As for $IFAIL = 2$ but the error occurred when calculating the Jacobian of the derivatives of the residuals with respect to the parameters.

$IFAIL = 5$

As for $IFAIL = 3$ but the error occurred when calculating the derivatives of the residuals with respect to the parameters.

$IFAIL = 6$

The calculated Jacobian has an insignificant column.

Note: $IFAIL = 4, 5$ or 6 usually indicate a badly scaled problem. The user may vary the size of TOL or change to one of the more general routines D02HBF or D02SAF which afford more control over the calculations.

IFAIL = 7

The linear algebra routine (F02SZF) used has failed. This error exit should not occur and can be avoided by changing the estimated initial values.

IFAIL = 8

The Newton iteration has failed to converge.

Note: IFAIL = 8 can indicate poor initial estimates or a very difficult problem. Consider varying TOL if the residuals are small in the monitoring output. If the residuals are large try varying the initial estimates.

IFAIL = 9, 10, 11, 12 or 13

Indicate that a serious error has occurred in D02SAZ, D02SAW, D02SAX, D02SAU or D02SAV respectively. Check all array subscripts and subroutine parameter lists in calls to D02HAF. Seek expert help.

7. Accuracy

If the process converges, the accuracy to which the unknown parameters are determined is usually close to that specified by the user; the solution, if requested, may be determined to a required accuracy by varying the parameter TOL.

8. Further Comments

The time taken by the routine depends on the complexity of the system, and on the number of iterations required. In practice, integration of the differential equations is by far the most costly process involved.

Wherever it occurs in the routine, the error parameter TOL is used in 'mixed' form; that is TOL always occurs in expressions of the form $TOL \times (1 + |y_i|)$. Though not ideal for every application, it is expected that this mixture of absolute and relative error testing will be adequate for most purposes.

The user is strongly recommended to set IFAIL to obtain self-explanatory error messages, and also monitoring information about the course of the computation. The user may select the channel numbers on which this output is to appear by calls of X04AAF (for error messages) or X04ABF (for monitoring information) – see Section 9 for an example. Otherwise the default channel numbers will be used, as specified in the implementation document. The monitoring information produced at each iteration includes the current parameter values, the residuals and two norms: a basic norm and a current norm. At each iteration the aim is to find parameter values which make the current norm less than the basic norm. Both these norms should tend to zero as should the residuals. (They would all be zero if the exact parameters were used as input.) For more details, the user may consult the specification of D02SAF, and especially the description of the parameter MONIT there.

The computing time for integrating the differential equations can sometimes depend critically on the quality of the initial estimates. If it seems that too much computing time is required and, in particular, if the values of the residuals printed by the monitoring routine are much larger than the expected values of the solution at b , then the coding of the subroutine FCN should be checked for errors. If no errors can be found, an independent attempt should be made to improve the initial estimates. In practical problems it is not uncommon for the differential equation to have a singular point at one or both ends of the range. Suppose a is a singular point; then the derivatives y'_i in (1) (in Section 3) cannot be evaluated at a , usually because one or more of the expressions for f_i give overflow. In such a case it is necessary for the user to take a a short distance away from the singularity, and to find values for y_i at the new value of a (e.g. use the first one or two terms of an analytical (power series) solution). The user should experiment with the new position of a ; if it is taken too close to the singular point, the derivatives f_i will be inaccurate, and the routine may sometimes fail with IFAIL = 2 or 3 or, in extreme cases, with an overflow condition. A more general treatment of singular solutions is provided by the subroutine D02HBF.

Another difficulty which often arises in practice is the case when one end of the range, b say, is at infinity. The user must approximate the endpoint by taking a finite value for b , which is obtained by estimating where the solution will reach its asymptotic state. The estimate can be checked by repeating the calculation with a larger value of b . If b is very large, and if the matching point is also at b , the numerical solution may suffer a considerable loss of accuracy in integrating across the range, and the program may fail with IFAIL = 6 or 8. (In the former case, solutions from all initial values at a are tending to the same curve at infinity.) The simplest remedy is to try to solve the equations with a smaller value of b , and then to increase b in stages, using each solution to give boundary value estimates for the next calculation. For problems where some terms in the asymptotic form of the solution are known, D02HBF will be more successful.

If the unknown quantities are not boundary values, but are eigenvalues or the length of the range or some other parameters occurring in the differential equations, D02HBF may be used.

9. Example

To find the angle at which a projectile must be fired for a given range.

The differential equations are:

$$\begin{aligned} y' &= \tan \phi \\ v' &= \frac{-0.032 \tan \phi}{v} - \frac{0.02v}{\cos \phi} \\ \phi' &= \frac{-0.032}{v^2}, \end{aligned}$$

with the following boundary conditions:

$$\begin{aligned} y = 0, \quad v = 0.5 & \quad \text{at } x = 0, \\ y = 0 & \quad \text{at } x = 5. \end{aligned}$$

The remaining boundary conditions are estimated as:

$$\begin{aligned} \phi = 1.15 & \quad \text{at } x = 0, \\ \phi = 1.2, \quad v = 0.46 & \quad \text{at } x = 5. \end{aligned}$$

We write $y = Z(1)$, $v = Z(2)$, $\phi = Z(3)$. To check the accuracy of the results the problem is solved twice with TOL = 5.0E-3 and 5.0E-4 respectively. Note the call to X04ABF before the call to D02HAF.

9.1. Program Text

Note: the listing of the example program presented below uses *bold italicized* terms to denote precision-dependent details. Please read the Users' Note for your implementation to check the interpretation of these terms. As explained in the Essential Introduction to this manual, the results produced may not be identical for all implementations.

```
*      D02HAF Example Program Text
*      Mark 14 Revised.  NAG Copyright 1989.
*      .. Parameters ..
*      N.B the definition of IW must be changed for N.GT.11
      INTEGER          NOUT
      PARAMETER        (NOUT=6)
      INTEGER          N, IW, M1
      PARAMETER        (N=3, IW=3*N+17+11, M1=6)
*      .. Local Scalars ..
      real              TOL, X, X1
      INTEGER          I, IFAIL, J, L
*      .. Local Arrays ..
      real              U(N,2), V(N,2), W(N,IW), Y(N,M1)
*      .. External Subroutines ..
      EXTERNAL         D02HAF, DERIV, X04ABF
*      .. Executable Statements ..
      WRITE (NOUT,*) 'D02HAF Example Program Results'
      CALL X04ABF(1,NOUT)
```

```

DO 40 L = 3, 4
  TOL = 5.0e0*10.0e0**(-L)
  WRITE (NOUT,*)
  WRITE (NOUT,99999) 'Results with TOL = ', TOL
  U(1,1) = 0.0e0
  V(1,1) = 0.0e0
  U(1,2) = 0.0e0
  V(1,2) = 0.0e0
  U(2,1) = 0.5e0
  V(2,1) = 0.0e0
  U(2,2) = 0.46e0
  V(2,2) = 1.0e0
  U(3,1) = 1.15e0
  V(3,1) = 1.0e0
  U(3,2) = -1.2e0
  V(3,2) = 1.0e0
  X = 0.0e0
  X1 = 5.0e0
  *
  * Set IFAIL to 111 to obtain monitoring information *
  IFAIL = 11
  *
  CALL D02HAF(U,V,N,X,X1,TOL,DERIV,Y,M1,W,IW,IFAIL)
  *
  WRITE (NOUT,*)
  IF (IFAIL.EQ.0) THEN
    WRITE (NOUT,*) ' X-value and final solution'
    DO 20 I = 1, M1
      WRITE (NOUT,99998) I - 1, (Y(J,I),J=1,N)
20    CONTINUE
    ELSE
      WRITE (NOUT,99997) ' IFAIL =', IFAIL
    END IF
40 CONTINUE
  STOP
  *
99999 FORMAT (1X,A,e10.3)
99998 FORMAT (1X,I3,3F10.4)
99997 FORMAT (1X,A,I4)
END
  *
  SUBROUTINE DERIV(X,Z,G)
  *
  .. Parameters ..
  INTEGER          N
  PARAMETER        (N=3)
  *
  .. Scalar Arguments ..
  real             X
  *
  .. Array Arguments ..
  real             G(N), Z(N)
  *
  .. Intrinsic Functions ..
  INTRINSIC        COS, TAN
  *
  .. Executable Statements ..
  G(1) = TAN(Z(3))
  G(2) = -0.032e0*TAN(Z(3))/Z(2) - 0.02e0*Z(2)/COS(Z(3))
  G(3) = -0.032e0/Z(2)**2
  RETURN
END

```

9.2. Program Data

None.

**PUBLIKATIEREELS "TOEKOMSTIGE GENERATIE
RIOOLWATERZUIVERINGSINRICHTINGEN RWZI 2000" ¹**

- 1 "Behandeling van stedelijk afvalwater in de toekomst"
Een haalbaarheidsonderzoek. I. Eindrapport II. Werkrapport
RIZA, TNO-Maatschappelijke Technologie en Witteveen & Bos Raadgevende
ingenieurs
Juli 1986
- 2 "Toekomstige generatie rioolwaterzuiveringsinrichtingen; RWZI 2000"
Onderzoekplan
RIZA, STORA
Januari 1988
- 3 "Jaarverslag 1988"
RIZA, STORA
Maart 1989
- 4 "Slibontwatering; een voorstudie"
TU-Delft, TU-Eindhoven
RWZI 2000 89-01
Januari 1989
- 5 "Knelpunten bij de invoering van defosfatering"
Witteveen & Bos Raadgevende ingenieurs
RWZI 2000 89-02
April 1989
- 6 "Selectieve verwijdering van zware metalen uit ruw rioolwater met behulp van een
magneetsysteem"
Smit-Nymegen, TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 89-03
Oktober 1989
- 7 "Verwijdering van zware metalen uit zuiveringsslib door elektrolyse"
TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 89-04
Oktober 1989

¹ Te bestellen bij:
STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
tel. 030-321199

- 8 "Hydrolyse van zuiveringsslib in combinatie met anaërobe vergisting"
TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 89-05
Oktober 1989
- 9 "Het drogen van zuiveringsslib met het Carver-Greenfieldproces"
TNO-Maatschappelijke Technologie, Witteveen & Bos Raadgevende ingenieurs
RWZI 2000 89-06
December 1989
- 10 "Natte oxydatie van zuiveringsslib met het Vertech-systeem"
TNO-Maatschappelijke Technologie, Witteveen & Bos Raadgevende ingenieurs
RWZI 2000 89-07
December 1989
- 11 "Symposium "RWZI 2000" d.d. 5 oktober 1989"
RIZA, STORA
RWZI 2000 89-08
December 1989
- 12 "Jaarverslag 1989"
RIZA, STORA
RWZI 2000 90-01
Maart 1990
- 13 "AB-Systemen: een inventarisatie"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 90-02
September 1990
- 14 "Vergisting van aëroob gestabiliseerd slib"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 90-03
Augustus 1990
- 15 "Het afleiden van procestechnologische relaties uit bedrijfsgegevens van rwzi's"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 90-04
December 1990
- 16 "Automatische regeling van het slibgehalte in beluchtingstanks"
Adviebureau BKH
RWZI 2000 90-05
September 1990

- 17 "Verkenning Bio-Denitro/Bio-Denipho"
Witteveen & Bos Raadgevende ingenieurs
RWZI 2000 90-06
Juni 1990

- 18 "Linpor-sponsjes als dragermateriaal bij de aërobe zuivering van rioolwater"
TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 90-07
Oktober 1990

- 19 "Jaarverslag 1990"
RIZA, STORA
RWZI 2000 91-01
Maart 1991

- 20 "Deep Shaft-systemen; een inventarisatie"
DHV Raadgend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 91-02
Maart 1991

- 21 "Perspectives for the utilization of membrane-assisted sludge retention in municipal waste water treatment plants"
A feasibility study
RU-Groningen
RWZI 2000 91-03
Juni 1991

- 22 "Jaarverslag 1991"
RIZA, STOWA
RWZI 2000 92-01
Maart 1992

- 23 "Vergisten van zuiveringsslib; een vergelijking tussen thermofiele en mesofiele slibgisting"
Haskoning B.V., RIZA, LU-Wageningen, DHV Water B.V.
RWZI 2000 92-02
Maart 1992

- 24 "First Dutch-Japanese workshop on the treatment of municipal waste water;
8-11 april 1991, Heelsum, The Netherlands. Part I and part II.
RIZA, STOWA, TU-Delft
RWZI 2000 92-03
Maart 1992

- 25 "Biologische fosfaatverwijdering in combinatie met een korrelreactor"
LU-Wageningen, DHV Water B.V.
RWZI 2000 92-04
Augustus 1992
- 26 "Anaërobe behandeling van stedelijk afvalwater in Nederland"
Covernota van het uitgevoerde onderzoek 1976 - 1991
LU-Wageningen, Haskoning B.V.
RWZI 2000 92-05
Mei 1992
- 27 "Vergaande nutriëntenverwijdering op een zeer laagbelaste aktiefslibinstallatie"
Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, Grontmij N.V.
RWZI 2000 92-06
Oktober 1992
- 28 "Ontwikkeling van een slib-op-drager systeem voor de aërobe zuivering van stedelijk afvalwater"
Fase II: Onderzoek naar de processtabiliteit en optimalisatie van het zuiveringsrendement.
TNO-IMW
RWZI 2000 92-07
Oktober 1992
- 29 "Behandeling van stedelijk afvalwater met het schachtreactorsysteem"
V & P Waste Water Management B.V.
RWZI 2000 92-08
Juli 1994
- 30 "Stikstofverwijdering uit interne stromen op rwzi's"
DHV Water B.V.
RWZI 2000 92-09
December 1992
- 31 "Jaarverslag 1992"
RIZA, SIOWA
RWZI 2000 93-01
April 1993
- 32 "Onderzoek demonstratie-installaties magnetische defosfatering"
Envimag B.V.
RWZI 2000 93-02
April 1993

- 33 "Modelvorming en optimalisatie van biologische defosfatering van afvalwater:
Microbiële aspecten"
IU-Wageningen, vakgroep Microbiologie
RWZI 2000 93-03
November 1993
- 34 "Jaarverslag 1993"
RIZA, STOWA
RWZI 2000 94-01
Juli 1994
- 35 "Fundamentele aspecten van slibontwatering"
Deel 1: Samenvattend verslag
Deel 2: Flocculatiemechanismen
Deel 3: Filtratie-expressie modellering
Deel 4: Filtratie expressie experimenten
Deel 5: Slib-water binding
Deel 6: Karakterisering van slibben
Deel 7: Ontwikkeling nieuw CST-apparaat
Deel 8: Congresbijdragen
TU-Eindhoven, Laboratorium voor Scheidingstechnologie
RWZI 2000 94-02
Juli 1994