

Het CZV als maat voor de stookwaarde van zuiveringsslib

Inleiding

Verbranding van zuiveringsslib is een verwerkingsmethode, welke momenteel sterk in de belangstelling staat in Nederland. Bij diverse instanties zijn plannen tot het bouwen van verbrandingsovens in voorbereiding. De waterschappen De Aa, De Dommel en De Maaskant treffen voorbereidingen, welke moeten leiden tot een gezamenlijke slibverbranding in 1992, waarbij het zuiveringsslib van rwzi's in het gebied van Oost-Brabant centraal zal worden verbrand. Voor een goede dimensionering is



T. W. M. WOUDA
Gemeenschappelijke
Technologische Dienst
Oost-Brabant



F. M. BOLEIJ
Gemeenschappelijke
Technologische Dienst
Oost-Brabant

per rwzi inzicht nodig in slibhoeveelheden, droge-stofgehalte, gloeirest van het ontwaterde slib en de warmte die vrijkomt bij verbranding van slib. Omdat weinig gegevens bekend zijn over deze vrijkomende warmte is besloten een onderzoek hiernaar uit te voeren. Achterliggende gedachte hierbij was om te zoeken naar een nieuwe – eenvoudig te hanteren – werkwijze om met redelijke betrouwbaarheid de stookwaarde van slib te bepalen. In deze publikatie worden de belangrijkste resultaten van dit onderzoek samengevat. Allereerst wordt een nadere definitie van de verbrandingswaarde en stookwaarde gegeven. Vervolgens wordt een theoretische relatie gelegd tussen de stookwaarde en een parameter welke in de zuiveringstechnologie veelvuldig wordt gehanteerd: het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV). Daarna wordt deze relatie getoetst aan metingen, die aan zeven verschillende slibsoorten zijn uitgevoerd.

Stookwaarde

Verbranden is een benaming voor het chemische proces, waarbij een stof (chemische verbinding) met zuurstof in contact wordt gebracht, vaak onder omstandigheden van verhoogde temperatuur en/of druk. Hierdoor treden chemische reacties (oxydatie) op, waardoor de oorspronkelijke stof verdwijnt en nieuwe stoffen (verbrandingsprodukten) ontstaan. Bij verbranding van organisch materiaal in een zuurstofrijke omgeving ontstaan onder andere de verbrandingsprodukten kool-

Samenvatting

Verbranden van zuiveringsslib is een sterk aan belangstelling winnende verwerkings-techniek.

Voor goede dimensionering is kennis van samenstelling en thermische eigenschappen van slib noodzakelijk. Over de stookwaarde van slib, die een maat is voor de bij verbranding vrijkomende warmte, zijn niet veel gegevens bekend. Daarom is gezocht naar een eenvoudige en betrouwbare methode om de stookwaarde van slib te voorspellen. Het CZV-gehalte van slib blijkt hiervoor een goede maat.

Voor slib afkomstig van zeven rioolwaterzuiveringsinrichtingen is onderzoek uitgevoerd naar de stookwaarde, het CZV-gehalte en de elementair samenstelling voor de elementen koolstof (C), waterstof (H), zuurstof (O), stikstof (N), fosfor (P) en zwavel (S). De uit de literatuur afgeleide waarde, dat bij verbranding van slib 13 MJ stookwaarde vrijkomt per kg CZV blijkt tot goede overeenkomst met de meetresultaten te leiden. Het onderzoek leidt daarnaast tot de constatering, dat de stookwaarde van slib per kg organische droge stof afneemt, naarmate het slib verder is gestabiliseerd. Het gemeten CZV-gehalte van slib blijkt systematisch hoger uit te vallen dan op grond van de elementair analyse werd berekend. Oorzaak hiervoor moet worden gezocht in de partiële oxydatie, welke optreedt bij indampen (bij 105 °C) van slib, voorafgaand aan de elementair analyse.

dioxyde, zwaveldioxyde, water en as. Bij dit proces komt warmte vrij. De hoeveelheid warmte (uitgedrukt in MJ) is afhankelijk van de hoeveelheid uitgangsmateriaal (kg) die wordt verbrand. De verbrandingswarmte (VW) wordt daarom uitgedrukt in MJ/kg massa. Omdat bij verbranding in een oven temperaturen ver boven 100 °C worden toegepast, ontwijkt het bij de verbranding gevormde water in de vorm van waterdamp. De voor deze verdamping benodigde energie komt derhalve in de praktijk niet als nuttige warmte vrij, indien ze in waterdamp gebonden via de rookgassen uit de schoorsteen verdwijnt. Daarom wordt in het algemeen de verbrandingswarmte verminderd met deze verdampingswarmte. Het resultaat noemt men de stookwaarde (SW), eveneens uitgedrukt in MJ/kg massa. Deze grootheid wordt meestal gehanteerd bij beoordeling van de thermische eigenschappen van stoffen.

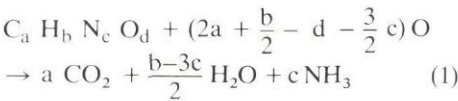
CZV

Bij de bepaling van het CZV wordt eveneens een verbrandingsproces uitgevoerd, waarbij echter de wijze van zuurstoftoevoeging en de fysische omstandigheden verschillen van die bij verbranding onder hoge temperaturen. Ook zijn er wat verschillen in de gevormde verbindingen. Uitgaande van een verbinding opgebouwd uit de elementen koolstof (C), waterstof (H), zuurstof (O) en stikstof (N)

TABEL II – Methoden toegepast bij de stookwaarde-bepaling.

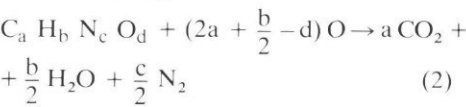
Meting	Bewerking	Resultaat
1 stookwaarde (TNO)	—	SW 1
2 CZV (GTD)	* 13 MJ/kg CZV	SW 2
3 Elementair analyse op C, H, N en O (TNO)	berekening CZV uit relatie (1) * 13 MJ/kg CZV	SW 3

wordt voor de stoichiometrie van de CZV-reactie uitgegaan van:



Stikstofverbindingen worden hierbij niet of nauwelijks geoxydeerd. Eventueel aanwezig nitriet wordt in nitraat omgezet. Ammonium blijft echter onaangetast, terwijl de stikstof, voorkomend in eiwitten als NH₂-groepen ook niet of nauwelijks wordt geoxydeerd. Hieruit moge blijken, dat de in vergelijking (1) voorgestelde NH₃-verbinding na reactie nooit de exacte reactieprodukten kan weergeven.

Bij slibverbranding wordt een iets afwijkende stoichiometrie gehanteerd.



TABEL I.

rwzi	Capaciteit i.e.	Slibbelasting kg BZV _s /kg ds · d.	Slibproductie '86 ton ds/jaar	Slib-stabilisatie	Uitgangssituatie slib bij analyse
Tilburg-Noord	300.000	0,45/0,05	2.500	vers	ingedikt
Tilburg-Oost	200.000	0,15	1.600	uitgegist	ingedikt
Veghel-Uden	200.000	0,07	3.900	aëroob gestab.	ingedikt
Helmond	360.000	0,09	4.500	vers	ingedikt
Eindhoven	750.000	0,12	11.300	vers	zeefbandpers
's-Hertogenbosch	400.000	0,17	4.300	uitgegist	ingedikt
Oijen	300.000	0,08	3.800	vers	zeefbandpers

TABEL III – Elementaire analyse van zuiveringsslib.

		Tilburg-Noord		Tilburg-Oost		Veghel-Uden		Helmond		Eindhoven		Den Bosch		Oijen	
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Gloeirest		18,0	25,8	32,3	31,3	29,6	31,8	36,4	37,8	32,3	28,3	42,3	43,8	19,2	18,8
Koolstof	(C)	43,1	40,8	35,1	37,1	34,7	34,3	35,0	35,2	36,4	40,0	31,1	28,3	43,4	43,5
Waterstof	(H)	6,07	5,70	5,05	5,50	5,08	5,29	4,80	5,12	5,10	6,15	4,39	4,10	6,04	6,66
Stikstof	(N)	5,12	4,21	4,65	4,05	6,52	5,48	3,98	2,65	3,87	3,89	4,10	3,41	5,51	6,64
Zuurstof	(O)	25,7	23,7	25,7	23,8	24,7	24,8	24,0	24,0	24,0	25,2	23,4	20,1	24,8	25,7
Fosfor	(P)	1,74	2,19	2,00	2,56	4,33	4,84	3,23	2,87	2,17	2,17	2,38	2,3	1,75	2,04
Zwavel	(S)	0,69	0,89	1,67	1,25	0,90	0,85	1,02	0,99	1,03	0,95	1,03	0,90	1,46	1,15
Totaal		100,4	103,3	106,5	105,6	105,8	107,4	108,4	108,6	104,9	106,7	108,7	102,9	102,2	104,5
Indamprest		3,4	2,8	2,6	2,8	3,3	2,7	3,3	4,6	22,4	20,2	2,2	2,2	18,3	14,4

Getallen uitgedrukt in % van de droge stof (indamprest = droge stof).

Indamprest uitgedrukt in % van het uitgangsmateriaal.

Het verschil zit in de vorm waarin N reageert. Aangenomen wordt, dat onder de heersende omstandigheden het oxydatiegetal hoger wordt. Van een kwantitatieve omzetting in NO_x-verbindingen wordt echter ook hierbij niet uitgegaan.

Omdat in zuiveringsslib het aandeel stikstof niet groot is (circa 5%), bestaat er weinig verschil in theoretisch zuurstofverbruik tussen beide formules (1) en (2).

Relatie CZV/stookwaarde

Berekening van de bij verbranding van organische stoffen vrijkomende warmte is in principe mogelijk, indien de vormingswarmte van het uitgangsmateriaal en van de verbrandingsprodukten bekend is. Een eenvoudige balans levert dan de verbrandingswarmte per kg uitgangsmateriaal. Zuiveringsslib is echter geen eenduidig gedefinieerde organische stof: noch molecuulformule noch vormingswarmte zijn bekend. Derhalve is in de literatuur gezocht naar mogelijke systematieken bij verbrandingswarmte van organische stoffen van diverse moleculaire samenstellingen en complexiteit. Met name ging de aandacht uit naar een verband tussen de verbrandingswarmte van de uitgangsverbinding en de hoeveelheid benodigde

zuurstof om de verbranding volledig uit te voeren. Met andere woorden: wij zijn uitgegaan van de veronderstelling, dat er een relatie bestaat tussen de hoeveelheid zuurstof welke bij verbranding wordt gebruikt enerzijds en de hoeveelheid warmte die daarbij vrijkomt anderzijds. Bij bestudering van in de literatuur [1] bekende verbrandingswarmten van organische stoffen valt een nauwe correlatie te constateren tussen de verbrandingswarmte van de desbetreffende stof enerzijds en de voor oxydatie benodigde zuurstof anderzijds. Deze correlatie geldt eveneens voor de stookwaarde en zuurstofbehoefte. Voor een steekproef van een twintigtal organische stoffen bleek per kg benodigde zuurstof gemiddeld 13,11 MJ stookwaarde ter beschikking te komen.

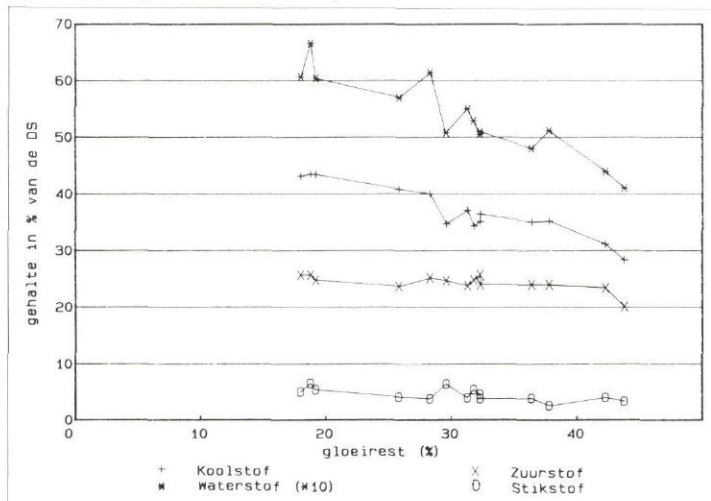
De standaardafwijking in deze reeks bedroeg 6%. Op basis van deze uitkomsten en de aanvaardbare onderlinge spreiding in getallen wordt een arbitraire relatie tussen stookwaarde en CZV-gehalte aangenomen van 13 MJ/kg CZV. Reeds eerder [2, 3] is deze aanname gebruikt bij de berekening van slibverbranding. Deze waarde zal als toetsingscriterium worden gebruikt in het navolgende.

Onderzoek

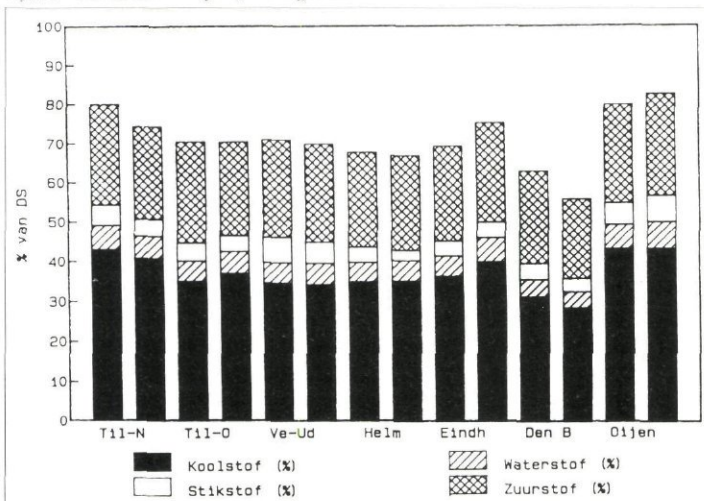
Als voorbereiding op een centrale slibverbranding is door de GTD Oost-Brabant een inventarisatie-onderzoek uitgevoerd voor het slib van de grotere rioolwaterzuiveringsinrichtingen in het gebied van Oost-Brabant. Daarbij ging de aandacht uit naar gegevens over de stookwaarde, het CZV-gehalte en de elementaarsamenstelling van slib. In onderstaande tabel I zijn enkele basisgegevens gepresenteerd, waarbij in het onderzoek vanuit gegaan kon worden. Tevens zijn de globale produktiehoeveelheden aangegeven. Alle rwzi's zijn van het type: actief-slibstelsysteem.

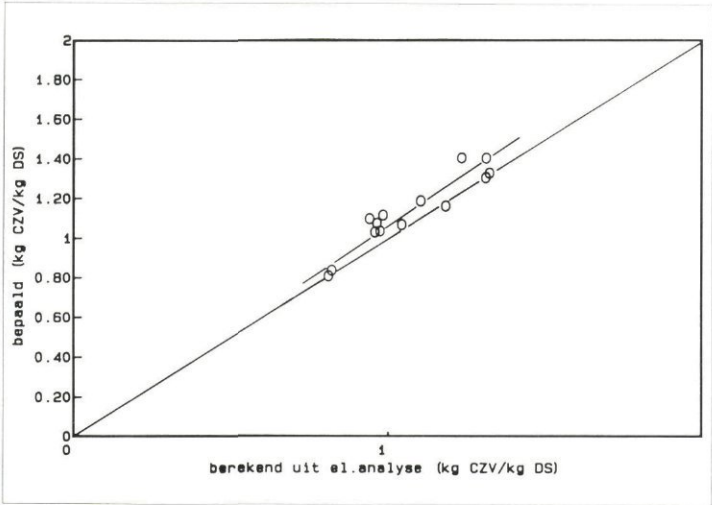
In de periode van juni 1986 tot en met mei 1987 werden maandverzamelmonsters samengesteld en intern op een aantal parameters geanalyseerd. Uit deze maandmonsters zijn vervolgens opnieuw verzamelmonsters samengesteld: één monster per inrichting over de periode juni 1986 tot en met november 1986 en vervolgens december 1986 tot en met mei 1987. De verzamelmonsters werden aan TNO aangeboden voor bepaling van verbrandingswarmte (volgens NEN-ISO 1928) en stookwaarde (methode 1). Van de monsters werd op het centraal laboratorium van de GTD de

Afb. 1 - Relatie gloeirest/elementaire analyse.

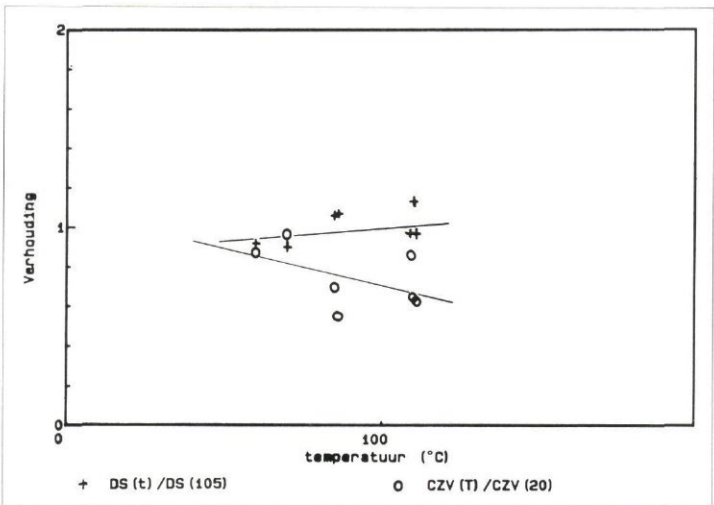


Afb. 2 - Elementaire analyse zuiveringsslib.





Afb. 3 - Relatie CZV bepaald/berekend.



Afb. 4 - Invloed temperatuur op CZV en DS.

CZV-waarde gemeten, waaruit vervolgens de stookwaarde werd berekend (methode 2). Door TNO werden via elementair analyse de gehalten aan koolstof (C), waterstof (H), stikstof (N), zuurstof (O), fosfor (P) en zwavel (S) bepaald. Uit deze elementair samenstelling kan via relatie (1) de theoretische CZV worden berekend. Hieruit kon op een derde wijze de stookwaarde worden bepaald (methode 3). In tabel II zijn deze drie methoden schematisch samengevat.

Bespreking der resultaten
Elementair samenstelling

In tabel III is een overzicht gegeven van de elementair samenstelling van de slibsoorten. Kolom I betreft de monsters van de periode juni - november 1986; kolom II de periode december - mei 1987. Het anorganisch gedeelte van de verbindingen in slib wordt gekarakteriseerd door het gloeirestpercentage. De som van het gloeirestpercentage en die van de 6 elementen is steeds hoger dan 100 %, gemiddeld 105,4 %. Dit vindt zijn oorzaak in het feit, dat enkele elementen (stikstof, fosfor) zowel afzonderlijk zijn bepaald alsook in het percentage voor de gloeirest een aandeel hebben. Er is dus sprake van dubbeltelling.

Bij bestudering van de resultaten valt op, dat bij hogere gloeiresten, de percentages van de elementen lager worden. De afname is

duidelijk voor koolstof, waterstof en stikstof. Voor zuurstof is deze afname relatief minder. (Het waterstofpercentage is x 10 uitgezet, zie afb. 1).

In afb. 2 zijn de gehalten van de macro-elementen C, H, N en O weergegeven. Steeds zijn per rwzi de eerste en tweede reeks naast elkaar gezet. Op basis van deze macro-elementen is een gewogen gemiddelde molecuulformule voor het organisch deel van het slib afgeleid uit de 14 cijferreeksen:

$$C_{9,43} H_{16,4} O_{4,64} N_1 \tag{3}$$

Hierbij is het N-aandeel als basis voor de verhoudingsgetallen gekozen. Het gemiddelde aandeel van deze 4 elementen tot de totale droge stof bedroeg 71,2 %.

Stookwaarde

In tabel IV zijn de thermische eigenschappen van de slibsoorten weergegeven. De eerste rij getallen geeft de door TNO bepaalde verbrandingswarmte. De tweede rij de stookwaarden. De derde rij geeft de CZV-analyse weer, gevolgd door de hieruit berekende stookwaarden. De vijfde rij geeft de, uit de molecuulformule berekende CZV-waarden en de laatste rij de hieruit berekende stookwaarden. Alle waarden op basis van droge stof. Enkele gegevens uit tabel III zijn wat verder grafisch uitgewerkt. In afb. 3 is horizontaal uitgezet de, met behulp van relatie (1), berekende

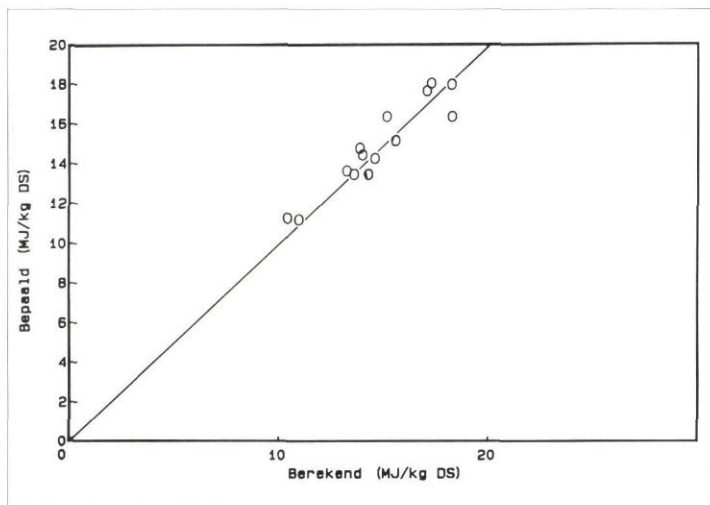
CZV-waarde op basis van de uitkomsten van elementair analyse (5e rij in tabel III); verticaal staat de door de GTD bepaalde CZV-waarde (3e/rij). De getrokken lijn geeft de relatie, waarbij de bepaling circa 7% hoger uitvalt dan de voorspelling.

Opvallend is hierbij, dat er een systematisch hogere CZV-waarde uit de bepaling in het slibmonster wordt geconstateerd in vergelijking met de uit de elementair-analyse berekende waarde. Bij deze analyse is het slib vooraf ingedampt volgens NEN 6620 bij 105 °C. Om inzicht te krijgen in de vraag of er een bevredigende verklaring voor dit verschijnsel is te vinden, is een kort nader onderzoek gepleegd. Van slib werd de indamprest bepaald door, in een onder vacuüm werkende opstelling, bij verschillende temperaturen in te dampen: 60, 70, 85 en circa 110 °C.

Vervolgens werd de indamprest bepaald en vergeleken met de volgens norm (105 °C) bepaalde waarde. Tevens werd de CZV-waarde vastgesteld en vergeleken met de CZV-waarde van het oorspronkelijke slib (bij omgevingstemperatuur). Van het opgevangen condenswater werd ook de CZV-waarde bepaald. Hierdoor kon een totaal CZV-balans worden opgesteld. In afb. 4 zijn de CZV-verhouding (CZV_T/CZV_{20}) en de droge-stofverhouding (ds_T/ds_{105}) als functie van de indamp-temperatuur uitgezet.

TABEL IV – Thermische eigenschappen van zuiveringslib.

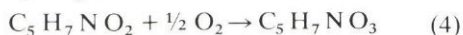
	Tilburg-Noord		Tilburg-Oost		Veghel-Uden		Helmond		Eindhoven		Den Bosch		Oijen		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
VW (TNO, bepaald)	19,3	17,6	15,5	16,3	14,8	14,6	14,5	15,4	15,9	17,6	12,2	12,0	19,4	19,1	MJ/kg d.s.
SW1 (TNO, bepaald)	18,0	16,4	14,5	15,1	13,7	13,5	13,5	14,3	14,8	16,4	11,3	11,2	18,1	17,7	MJ/kg d.s.
CZV (GTD, bepaald)	1,41	1,41	1,08	1,19	1,03	1,04	1,10	1,12	1,07	1,16	0,81	0,84	1,33	1,31	kg/kg d.s.
SW2 (GTD, berekend)	18,3	18,3	14,0	15,6	13,3	13,6	14,3	14,6	13,9	15,2	10,5	11,0	17,3	17,1	MJ/kg d.s.
CZV (el.an., berekend)	1,31	1,23	0,96	1,10	0,96	0,97	0,94	0,98	1,04	1,18	0,81	0,82	1,32	1,31	kg/kg d.s.
SW3 (el.an., berekend)	17,1	16,0	12,5	14,3	12,4	12,6	12,2	12,8	13,5	15,4	10,5	10,7	17,1	17,0	MJ/kg d.s.



Afb. 5 - Relatie stookwaarde bepaald/berekend.

Ondanks de spreiding is een licht stijgende (!) tendens waarneembaar voor de droge-stof-verhouding en een duidelijk afnemende voor de CZV-verhouding. Het eerste verschijnsel zou een toename van massa inhouden. Een theoretische verklaring hiervoor volgt uit de veronderstelling, dat tijdens het indampproces, afhankelijk van de temperatuur, zuurstofopname plaatsvindt in het slib. Deze oxydatie leidt tot massa-toename en CZV-afname (per kg).

Een getallenvoorbeeld ter verduidelijking. Stel een organische verbinding heeft als molecuulformule $C_5 H_7 N O_2$ en neemt als gevolg van indampen bij verhoogde temperatuur (bijvoorbeeld 105 °C) zuurstof op volgens



Uit relatie (4) volgt, dat door de zuurstofopname een massatoename van 14% heeft plaatsgevonden.

Toepassing van relatie (1) op respectievelijk het uitgangspunt $C_5 H_7 N O_2$ en $C_5 H_7 N O_3$ levert in het eerste geval een CZV-waarde van 1,42 kg CZV/kg ds en in het tweede geval 1,12 kg CZV/kg ds, een afname met 21%.

Hoewel de gevonden meetgegevens kwantitatief niet volledig overeenstemmen met deze berekening is hiermee een kwalitatieve verklaring gegeven voor de geconstateerde verschillen tussen CZV-waarde bepaald in nat slib enerzijds en de berekende CZV-waarde uit het (bij 105 °C) gedroogde slib anderzijds.

Tot zover de resultaten van het nader onderzoek.

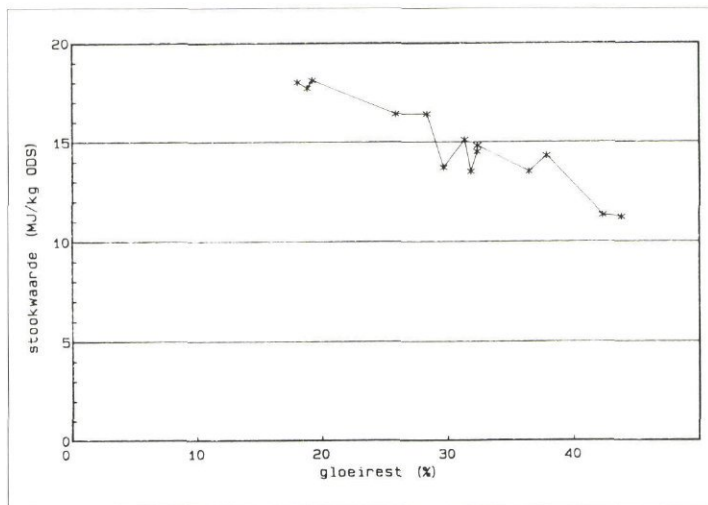
In afb. 5 zijn uitgezet de stookwaarden, berekend uit de CZV-metingen (tabel III, 4e rij) tegen de stookwaarden zoals bepaald door TNO (tabel III, 2e rij). Alle metingen liggen binnen het spreidingsgebied van

± 10% ten opzichte van de voorspelde waarde. De conclusie luidt dan ook, dat de CZV-bepaling, uitgevoerd in het 'natte' slib een zeer aanvaardbare indicatie van de stookwaarde oplevert door de rekenfactor 13 MJ/kg CZV toe te passen.

De invloed van de slibstabilisatie op de stookwaarde

Door slibstabilisatie vinden veranderingen in de slibsamenstelling plaats. Het duidelijkst is dat te constateren door de gloeirest, welke stijgt naarmate het mineralisatieproces zich vollediger heeft voltrokken. Het is duidelijk, dat door stijging van het gloeirestgehalte en daardoor daling van de organische stof-aandeel, ook de stookwaarde uitgedrukt per kg *droge stof* zal dalen. De vraag kan echter worden gesteld of naast dit effect ook de stookwaarde van de *organische stof* verandering ondergaat.

In afb. 6 is het verband tussen gloeirest en stookwaarde (per kg *organische* droge stof!) weergegeven. Duidelijk is een sterke afname bij toenemende gloeirest te constateren.



Afb. 6 - Invloed gloeirest op stookwaarde.

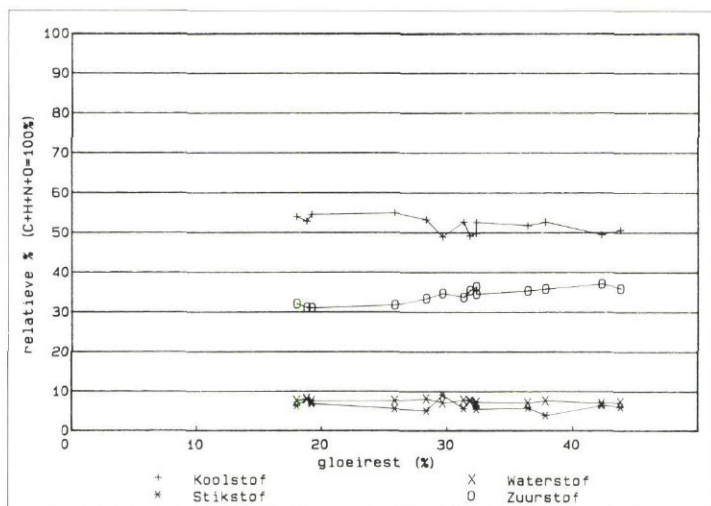
In afb. 7 is de verklaring daarvoor te vinden. Indien de som van de percentages van de macro-elementen C, N, H en O op 100 wordt gesteld, dan zijn de relatieve aandelen per element uitgezet als functie van de gloeirest. Duidelijk blijkt, dat het intrinsieke zuurstof-aandeel stijgt, terwijl dat voor koolstof, waterstof en stikstof daalt. De oxydatiegraad neemt dus toe. Indien een organische stof meer zuurstof bevat, is minder zuurstof nodig voor verbranding en zal minder stookwaarde ter beschikking komen. Deze invloed van het zuurstofgehalte is hier dus analoog aan de eerder genoemde effecten bij indamping.

Conclusies:

Uit het onderzoek naar de mogelijkheid om de CZV-parameter als maatstaf voor de berekening van de stookwaarde van zuiveringsslib te gebruiken kunnen de volgende conclusies worden getrokken.

– De CZV-waarde van zuiveringsslib vormt een goede indicatie voor de CZV-waarde bij slibverbranding. Het hanteren van een factor

• *vervolg op pagina 58.*



Afb. 7 - Relatie gloeirest/elementaire analyse.