

DE INVLOED VAN KATIONEN EN BELUCHTING OP SLIBONTWATERING



RAPPORT

2016

11

DE INVLOED VAN KATIONEN EN BELUCHTING OP SLIBONTWATERING

RAPPORT

2016

11

ISBN 978.90.5773.712.1



stowa@stowa.nl www.stowa.nl

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

PROJECT UITVOERING
David Berkhof, Royal HaskoningDHV
Leon Korving, Aiforo

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Olaf Duin	Waterschap Hollandse Delta
Dirk Koot	Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
Yede van de Kooij	Wetterskip Fryslân
Hans Kuipers	Waterschap Zuiderzeeland
Alex Veltman	Waternet
Mark Vermeulen	Waterschap Rivierenland
Johan Vlot	Waterschap Reest en Wieden
Cora Uijterlinde	STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau
STOWA STOWA 2016-11
ISBN 978.90.5773.712.1

COPYRIGHT Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.

DISCLAIMER Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

Slibontwatering en slibafzet zijn voor de waterschappen belangrijke kostenposten. De kosten voor de noodzakelijke dosering van chemicaliën en polymeren, zijn daar een onderdeel van. Eerder STOWA-onderzoek laat zien dat het ontwateren van slib steeds meer moeite kost waardoor het gebruik van polymeer en daardoor de kosten van ontwatering toenemen. De zuiveringsbeheerders zijn daarom voortdurend op zoek naar mogelijkheden om efficiënter om te gaan met polymeren met behoud van hetzelfde ontwateringsresultaat.

In het onderhavige onderzoek is op lab- en praktijkschaal onderzocht welk effect de dosering van hulpstoffen (kationen) heeft op het noodzakelijke polymeergebruik om dezelfde ontwaterbaarheid te realiseren. De experimenten laten zien dat de dosering van kationen (ijzer, calcium en magnesium) een overwegend positief effect heeft op de totale kosten: de kosten voor de dosering van een kation worden gecompenseerd door een lager gebruik van polymeer. Voor de kationen calcium en magnesium vermindert ook de milieu-impact. Bij gebruik van ijzer is een mogelijke toename van de milieu-impact een aandachtspunt vanwege de hogere milieu-impact score voor ijzerchloride.

Met de resultaten van dit onderzoek kunnen zuiveringsbeheerders het gebruik van polymeren bij slibontwatering optimaliseren en chemicaliën en kosten besparen.

Joost Buntsma, directeur STOWA

SAMENVATTING

OPZET

Onderzoek voor STOWA in 2012 liet zien dat er bij veel waterschappen en bij allerlei soorten zuiveringsprocessen een sterke toename (ongeveer 20%) is van het polymeerverbruik voor de slibontwatering (STOWA, 2012). Literatuur onderzoek laat zien dat kationen en colloïdaal eiwit een belangrijk invloed hebben op de ontwaterbaarheid van zuiveringsslib. Dit onderzoek richtte zich op het verschaffen van meer inzicht in de rol van deze kationen en de invloed van beluchten van slib op de ontwaterbaarheid. Het onderzoek bestond uit twee fases.

- Het uitvoeren van laboratoriumschaal proeven met additie van kationen aan slib en het beluchten van slib.
- Het uitvoeren van proeven op praktijkschaal op de locaties Nieuwgraaf, Beverwijk en Amsterdam West.

LITERATUUR

Er zijn diverse factoren van invloed op de slibontwatering, waaronder de rol van colloïdale deeltjes, beluchting en kationen. Onderzoek in opdracht van de WERF in 2006 liet zien dat de concentratie colloïdale deeltjes een sterke invloed heeft op het polymeergebruik voor conditionering van het slib (Higgins 2006). Deze deeltjes bestaan voornamelijk uit eiwitten en polysachariden. Later onderzoek in 2010 (Novak, 2010) laat zien dat de eiwit deeltjes het grootste deel van het polymeergebruik en de filtratieweerstand bepalen. Dit zelfde onderzoek laat zien dat vergisting van slib zorgt voor een sterke toename van het aantal colloïdale eiwitten, terwijl de concentratie aan polysacharide maar beperkt toeneemt. Door deze toename is meer polymeer nodig voor het neutraliseren van de lading van de slibdeeltjes bij de slibontwatering. Laboratorium onderzoek laat zien dat het zwak gebonden EPS een duidelijker correlatie vertoont met de ontwaterbaarheid van slib dan sterk gebonden EPS.

Divalente kationen als calcium en magnesium spelen een belangrijk rol in de polymere slibmatrix en hebben een positieve invloed op de ontwaterbaarheid doordat zij de negatieve lading van de slibvlokken neutraliseren en tegelijkertijd een brugfunctie vervullen door hun twee waardige lading (divalent cation bridging theory, Sobeck 2002). Monovalente kationen als kalium, natrium en ammonium hebben juist een negatief effect doordat zij deivalente kationen verdringen. Door de enkelvoudige lading is de brugfunctie veel geringer en kan minder negatieve lading worden geneutraliseerd.

Ervaringen met de vorming van struviet in de sliblijn laten zien dat hierdoor de ontwaterbaarheid van slib verbetert waarbij zowel de slibkoek droger wordt als het polymeerverbruik afneemt. Vaak wordt de verwijdering van fosfaat genoemd als oorzaak, maar in de literatuur worden geen mechanismen beschreven die een invloed van oplosbaar fosfaat op de ontwaterbaarheid verklaren. De invloed van het twee waardige magnesium lijkt een logischere verklaring die ook beter past met de eerder beschreven inzichten in de wetenschappelijke literatuur (Shimp 2013).

Over de effecten van een kortdurende beluchting (enkele uren) werd in de literatuur geen duidelijke informatie gevonden. Een dergelijke beluchting vindt veelal wel plaats bij het Airprex proces voor de vorming van struviet. Praktijkervaringen met de Airprex installatie bij Waternet laten zien dat te lang of te intensief beluchten een negatieve invloed heeft op de ontwaterbaarheid (Veltman, 2014).

Fase 1 Laboratorium onderzoek

De testen in het laboratorium hadden als doel het effect te bepalen van het doseren van kationen op de ontwaterbaarheid van uitgegist slib. Vanwege de vergelijkbaarheid en de reproduceerbaarheid van de resultaten is gewerkt aan het opzetten van een standaard procedure voor het aanmaken en toevoegen van de chemicaliën aan het slib en vervolgens het vaststellen van de ontwaterbaarheid.

Bij het onderzoek is gebruik gemaakt van slib van een zuivering waar bio-P en waar chemisch-P slib wordt vergist. Aan het slib zijn hulpmiddelen toegevoegd waarna de invloed op de ontwaterbaarheid wordt bestudeerd. Daarbij wordt de invloed van de ionen Ca, Mg, Fe(II), Fe(III) en krijt onderzocht. De doseringen varieerden tussen 0-20 meq/l. Voor met mengen van het de benodigde chemicaliën en de PE-oplossing is gewerkt met een standaardprocedure. De ontwaterbaarheid is vastgesteld op basis van de volgende methoden:

- Capillary Suction Time;
- Mareco filterpers;
- Streaming current test.

De conclusies van het labonderzoek zijn:

- 1 Experimenten op laboratoriumschaal laten zien dat de dosering van kationen een overwegend positief effect kan hebben op de ontwaterbaarheid van slib.
- 2 Het effect is afhankelijk van het type slib en ook andere invloeden hebben effect op de ontwaterbaarheid. Daarom is niet zeker of er in alle gevallen een positief effect is. Dit zal per slibsoort bekeken moeten worden.
- 3 Driewaardig ijzer gaf bij een voldoende hoge dosering (1 meq/g ds) het grootste positieve effect terwijl het effect bij lagere doseringen juist gering was.
- 4 Calcium en magnesium vertoonden beide een positief effect maar het effect was afhankelijk van het type slib.
- 5 De kosten voor de dosering van een kation wegen op tegen de besparingen die gerealiseerd worden door de verbeterde ontwaterbaarheid. Voor de kationen calcium en magnesium vermindert ook de milieu-impact. Bij gebruik van ijzer is een mogelijke toename van de milieu-impact een aandachtspunt.
- 6 Beluchting van slib leidt tot een verslechtering van de ontwaterbaarheid.

FASE 2 PRAKTIJK ONDERZOEK

In deze tweede fase van het onderzoek is het effect van de additie van kationen op de ontwaterbaarheid van zuiveringsslib op praktijkschaal onderzocht. Dit onderzoek op praktijkschaal is geflankeerd door laboratorium onderzoek om te bepalen in welke mate het laboratorium onderzoek een voorspelling geeft voor veranderingen in ontwaterbaarheid op praktijkschaal.

Het praktijk onderzoek vond plaats op de volgende drie locaties:

- Rwzi Nieuwgraaf: invloed Fe(III) dosering
- Rwzi Beverwijk: invloed Ca en Mg
- Rwzi Amsterdam West: invloed Mg en beluchten

De opzet van de testen is op de drie locaties vergelijkbaar. Om de effecten van de dosering op de ontwaterbaarheid te onderzoeken, wordt na elke verandering in dosering de relatie tussen PE-dosering en DS van het ontwaterde slib vastgesteld. Hiertoe is per te testen situatie bij drie tot vier PE-doseringen het DS gehalte van het ontwaterde slib gemeten.

Tevens is onderzoek uitgevoerd door LeAF naar de EPS structuur van het slib voor en na dosering van de kationen. Op basis van de literatuur wordt verwacht dat een hoger gehalte aan EPS en met name “loosely bound” EPS zorgt voor een slechtere ontwaterbaarheid van het slib.

De drie praktijkproeven laten allen een duidelijk effect zien van de additie van kationen op de ontwaterbaarheid van het slib. Daarmee bevestigen de praktijkproeven de resultaten van het eerdere verkennende labonderzoek. Tijdens de praktijkproeven zijn steeds ook op labschaal ontwateringstesten uitgevoerd. Hoewel deze testen geen kwantitatieve voorspelling geven van de ontwateringsresultaten op praktijkschaal, komen de kwalitatieve bevindingen goed overeen met de resultaten op praktijkschaal. Deze resultaten laten zien dat de labtesten bruikbaar zijn om verschillen in ontwaterbaarheid aan te tonen.

Met de dosering van ijzer werden de grootste effecten waargenomen. Bij de rwzi Nieuwgraaf kon door additie van ijzerzout het PE verbruik met meer dan 50% worden teruggebracht bij een dosering van 1,0 eq/kg ds. Bovendien maakte de dosering van ijzer het mogelijk om het koppel van de centrifuge te verhogen zodat het droge stof gehalte van de met slibkoek toenam van 25% naar 29% ds. Ook bij de verkennende labproeven werden de grootste effecten gemeten bij de additie van ijzer op slib van Kralingseveer en Amstelveen.

Door additie van magnesium kon op de rwzi Beverwijk het PE verbruik met 40% worden teruggebracht bij een dosering van 0,9 eq/kg ds. Het droge stofgehalte van de slibkoek nam met 0,9% toe. Een vergelijkbare dosering met calcium gaf een zelfde verbetering van de droge stof gehalte van de slibkoek, maar de afname van het PE verbruik was minder: 18%.

Op de rwzi Amsterdam West gaf de combinatie van Mg additie (1,2 eq/kg ds) en een lage beluchting een reductie van het PE verbruik van 28%. Het droge stof gehalte van de slibkoek verbeterde maar de toename was niet heel significant. Bij een hogere beluchting was er nog steeds sprake van een vermindering van het PE verbruik ten opzichte van de blanco, maar de vermindering was met 15% wel duidelijk lager. Ook de ontwateringsproeven op labschaal bevestigen deze verschillen in ontwaterbaarheid van deze slibsoorten. Deze resultaten wijzen er op dat beluchting van het slib ongunstig is voor de ontwaterbaarheid. De nadelige effecten van beluchting werden eerder ook aangetoond op labschaal met slib van de rwzi Amstelveen. Vergelijking van ontwateringsresultaten van verschillende locaties is lastig, maar het is opvallend dat op de rwzi Beverwijk zonder beluchting en bij een lagere magnesium dosering een groter effect op de ontwatering werd bereikt dan bij Amsterdam.

Samenvattend zijn de conclusies van dit onderzoek de volgende.

- 1 Experimenten op labschaal en praktijkschaal laten zien dat de dosering van kationen (Fe, Ca, Mg) een overwegend positief effect hebben op de ontwaterbaarheid van slib.
- 2 Het effect van de dosering op de ontwaterbaarheid en de minimale noodzakelijke dosering is afhankelijk van onder andere het type slib, maar ook van andere invloeden. Het is daarom nodig om voor elke slibsoort eerst proeven te doen om positieve effecten aan te tonen. Dit onderzoek laat zien dat proeven op labschaal een goede indicatie geven van kwalitatieve veranderingen in de ontwaterbaarheid. De meest consistente resultaten werden gekregen met de CST test en streaming current titratie. Filtratie-expressie testen (persproeven) kunnen als

enige informatie geven over veranderingen de droogtegraad van de slibkoek, maar laten wel een grote spreiding zien in de meetresultaten. Labproeven zijn echter niet geschikt om een kwantitatieve voorspellingen te doen van de ontwaterbaarheid op praktijkschaal.

- 3 Bij zowel het labonderzoek als de praktijkproeven liet de dosering van (driewaardig) **ijzer** de grootste verbeteringen zien van de ontwaterbaarheid. Bij de praktijkproeven op de rwzi Nieuwgraaf kon door de dosering van ijzer (1 eq/kg ds) het PE verbruik met meer dan 50% worden teruggebracht en nam het droge stof gehalte van de slibkoek toe van 25% naar 29% ds. Deze verbetering van de ontwaterbaarheid geeft een financieel voordeel van ca. 40-70 euro/kg ds.
- 4 De dosering van **magnesium** liet ook op lab en praktijkschaal een positief effect zien op de ontwaterbaarheid van het slib. De labproeven lieten zien dat wel een voldoende hoge dosering (ca. 1 eq/kg ds) nodig was om een positief effect te hebben. Ook de praktijkproef op de rwzi Beverwijk bevestigde de constatering dat een voldoende hoge dosering nodig was. Hier gaf een dosering van 0,9 eq/kg ds een reductie van het PE verbruik van 40% en nam het droge stof gehalte met 0,9% toe. Deze verbetering gaf een financieel voordeel van 13 euro/ton ds.
- 5 Ook de additie van **calcium** liet op labschaal positieve effecten zien op de ontwaterbaarheid van slib. Dit positieve effect werd bevestigd op praktijkschaal op de rwzi Beverwijk. De verbetering van de ontwaterbaarheid was geringer (18% PE reductie). Doordat calcium minder fosfaat verwijdert wordt waarschijnlijk minder extra precipitaten gevormd en daardoor minder extra slib. Hierdoor zou het financiële voordeel van calcium toch vergelijkbaar kunnen zijn met de additie van magnesium.
- 6 Dit onderzoek laat zien dat de **beluchting** van slib een nadelig effect heeft op de ontwaterbaarheid van slib. Dit effect is aangetoond op labschaal en de resultaten op praktijkschaal op de rwzi Amsterdam bevestigen dit effect. Het positieve effect van magnesium op de ontwaterbaarheid van het slib was in Amsterdam minder als er meer belucht werd.
- 7 De kosten voor de dosering van een kation wegen op tegen de besparingen die gerealiseerd worden door de verbeterde ontwaterbaarheid. Voor de kationen calcium en magnesium vermindert ook de milieu-impact. Bij gebruik van ijzer is een mogelijke toename van de milieu-impact een aandachtspunt vanwege de hogere milieu-impact score voor ijzerchloride.

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegestap technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie. Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede van alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

DE INVLOED VAN KATIONEN EN BELUCHTING OP SLIBONTWATERING

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
2	LITERATUUR	2
2.1	De rol van colloïdale deeltjes	2
2.2	Invloed kationen	3
2.3	Beluchten van slib	4
2.4	Invloed struvietvorming	5
2.5	Effecten van krijt	6
3	FASE 1- LABORATORIUM ONDERZOEK	7
3.1	Inleiding	7
3.2	Materiaal en methoden	7
3.2.1	Slibsoorten	7
3.2.2	Chemicaliën	7
3.2.3	Vaststellen ontwaterbaarheid	8
3.2.4	Test procedure	11
3.2.5	Analyses	11
3.2.6	Test met beluchting	12
3.3	Resultaten	13
3.3.1	Verkennde testen	13
3.3.2	Slib	13
3.3.3	Magnesium	13
3.3.4	IJzer (Fe^{2+})	15
3.3.5	IJzer (Fe^{3+})	17
3.3.6	Calcium	18
3.3.7	Krijt	19
3.3.8	Beluchting van slib	20
3.3.9	Analyses filtraat	22

3.4	Discussie labonderzoek	23
3.4.1	Vergelijking van de slibsoorten	23
3.4.2	Invloeden op samenstelling slibwater	25
3.4.3	Effecten kationen	25
3.4.4	Invloed beluchten	29
3.4.5	Milieuimpact analyse en invloed kosten	30
3.5	Conclusies en aanbevelingen labonderzoek	32
3.5.1	Conclusies	32
3.5.2	Aanbevelingen	34
4	FASE 2 - PRAKTIJKONDERZOEK	35
4.1	Inleiding	35
4.2	Opzet flankerend labonderzoek	35
4.3	IJzer additie rwzi Nieuwgraaf	36
4.3.1	Doel	36
4.3.2	Resultaten	39
4.3.3	Conclusies rwzi Nieuwgraaf	44
4.3.4	Aanbevelingen rwzi Nieuwgraaf	45
4.4	Additie van calcium en magnesium op de rwzi Beverwijk	45
4.4.1	Doel	45
4.4.2	Beschrijving rwzi	45
4.4.3	Resultaten	47
4.4.4	Conclusies	52
4.4.5	Aanbevelingen	52
4.5	Invloed magnesium en beluchten op de rwzi Amsterdam-West	53
4.5.1	Doel	53
4.5.2	Beschrijving rwzi	53
4.5.3	Resultaten	54
4.5.4	Conclusies	59
4.5.5	Aanbevelingen	59
5	DISCUSSIE	60
6	CONCLUSIES & AANBEVELINGEN	63
6.1	Conclusies	63
6.2	Aanbevelingen	64
7	REFERENTIES	65
	BIJLAGEN	
1	RESULTATEN VERKENNENDE TESTEN	67
2	RAPPORTAGE EPS ANALYSES LEAF	73

1

INLEIDING

Het ontwateren van zuiveringsslib is een belangrijke kostenpost voor de waterschappen. Onderzoek voor STOWA in 2012 liet zien dat er bij veel waterschappen en bij allerlei soorten zuiveringsprocessen een sterke toename (ongeveer 20%) is van het specifieke polymeerverbruik voor de slibontwatering (STOWA, 2012).

Vanwege deze hoge kosten is het van belang onderzoek te doen om meer inzicht te krijgen in de processen die een rol spelen bij de ontwatering om zodoende de ontwatering te verbeteren en hiermee de kosten voor ontwatering te verlagen. Literatuur onderzoek laat zien dat kationen en colloïdaal eiwit een belangrijk invloed hebben op de ontwaterbaarheid van zuiveringsslib.

Dit onderzoek richtte zich op het verschaffen van meer inzicht in de rol van deze kationen en de invloed van beluchten van slib op de ontwaterbaarheid. Het onderzoek bestond uit twee fases.

In een eerste fase zijn op laboratoriumschaal proeven uitgevoerd met additie van kationen aan slib en het beluchten van slib. De effecten hiervan op de ontwaterbaarheid zijn onderzocht met behulp van diverse ontwateringstesten.

Deze testen dienen als voorbereiding op een tweede fase waarbij de effecten op praktijkschaal zijn uitgetest op de locaties Nieuwgraaf, Beverwijk en Amsterdam West.

2

LITERATUUR

Er zijn diverse factoren van invloed op de slibontwatering. In dit hoofdstuk wordt ingegaan op relevante onderzoeken met betrekking tot de rol van colloïdale deeltjes, beluchting en kationen op de ontwatering. Tevens wordt ingegaan op de rol van struvietvorming en de dosering van krijt en hun invloed op de ontwatering.

2.1 DE ROL VAN COLLOÏDALE DEELTJES

Het ontwateren van slib vereist dat het water goed word afgescheiden van de slibvlokken. Deze afscheiding wordt bemoeilijkt doordat de polymere structuur van deze vlokken veel water kan vasthouden. Bovendien is deze structuur negatief geladen waardoor deeltjes elkaar afstoten en moeilijk agglomereren.

Onderzoek in opdracht van de WERF in 2006 liet zien dat de concentratie colloïdale deeltjes een sterke invloed heeft op het polymeergebruik voor conditionering van het slib (Higgins 2006). Colloïdale deeltjes werden in dit onderzoek gedefinieerd als deeltjes kleiner dan 4 µm. Deze deeltjes bestaan voornamelijk uit eiwitten en polysachariden. Het onderzoek concludeert dat een bepaling van het oplosbare deel van het COD (afkorting: oCOD) in het slibwater een goede maat is voor de concentratie eiwitten en polysachariden. Het oCOD-gehalte kan bepaald worden door het slibmonster te centrifugeren en het supernatant te filtreren over filterpapier met een porie grootte van ca. 4 µm.

Later onderzoek in 2010 (Novak, 2010) laat zien dat de eiwit deeltjes het grootste deel van het polymeergebruik en de filtratieweerstand bepalen. Volgens dit onderzoek zijn vooral de deeltjes tussen 1,5 µm en 30.000 Dalton van belang. De allerkleinste deeltjes (< 30.000 Dalton) dragen nauwelijks bij doordat zij zich gedragen als opgeloste deeltjes.

Dit zelfde onderzoek laat zien dat vergisting van slib zorgt voor een sterke toename van het aantal colloïdale eiwitten, terwijl de concentratie aan polysacharide maar beperkt toeneemt. Door deze toename is meer polymeer nodig voor het neutraliseren van de lading van de slibdeeltjes bij de slibontwatering.

De bacteriën in slib zijn omringd door extracellulaire polymere stoffen (EPS: extracellular polymeric substances). Deze stoffen bestaan uit eiwitten, koolhydraten en humusverbindingen (Sheng 2010). De structuur en de mate waarin EPS aanwezig is heeft invloed op de ontwaterbaarheid van slib maar de correlatie tussen EPS en ontwaterbaarheid is niet altijd even duidelijk (Wilen 2003, Sheng 2010). Daarom is het waarschijnlijk nodig om onderscheid te maken in het type EPS. Sommige onderzoekers stellen voor om onderscheid te maken tussen zwak en sterk gebonden EPS (Li 2007). Laboratorium onderzoek laat zien dat het zwak gebonden EPS een duidelijker correlatie vertoont met de ontwaterbaarheid van slib dan sterk gebonden EPS.

2.2 INVLOED KATIONEN

De Amerikaanse onderzoeksgroep van Novak heeft in de laatste drie decennia veel onderzoek gedaan naar de ontwaterbaarheid van slib. Dit onderzoek laat zien dat kationen in het slib een belangrijke invloed hebben. Divalente kationen als calcium en magnesium spelen een belangrijke rol in de polymere slibmatrix en hebben een positieve invloed op de ontwaterbaarheid doordat zij de negatieve lading van de slibvlokken neutraliseren en tegelijkertijd een brugfunctie vervullen door hun twee waardige lading (divalent cation bridging theory, Sobeck 2002).

Monovalente kationen als kalium, natrium en ammonium hebben juist een negatief effect doordat zij de divalente kationen verdringen. Door de enkelvoudige lading is de brugfunctie veel geringer en kan minder negatieve lading worden geneutraliseerd.

In de jaren negentig toonden Higgins en Novak aan dat door de aanwezigheid van calcium en magnesium meer eiwit gebonden wordt in de slibvlokken en dat dit waarschijnlijk de betere ontwaterbaarheid verklaart (Higgins, 1997a&b). Op basis van hun onderzoek bevelen zij de volgende vuistregels aan:

- De verhouding natrium tot de divalente ionen (Ca en Mg) in het slib moet < 2 zijn (uitgedrukt in meq/l).
- De concentratie calcium en magnesium moet minimaal 0,7-2,0 meq/l zijn voor zowel calcium als magnesium.

De proeven laten verder zien dat de effecten groter zijn als het calcium en magnesium de kans krijgen om ingebouwd te worden in de slibmatrix. Additie van calcium en magnesium aan slib voor de ontwatering had meteen een positief effect, maar het effect was significant groter als de ionen in de voeding van een SBR werd toegevoegd (SBR: sequencing batch reactors). Het slib in een SBR wordt gemengd en belucht.

De conclusies in dit onderzoek zijn vooral gebaseerd op bepalingen van de slibvolumeindex (SVI) en de Cappilairy Suction Time (CST) waarde¹ van het slib. Deze meetmethode geeft vooral informatie over het verwijderen van het vrije water in slib en geen informatie over expressiefase bij de slibontwatering waarbij het water met kracht uit het slib wordt geperst.

Het onderzoek van Novak en Higgins laat verder zien dat mono en divalente ionen reversibel uitgewisseld worden vanuit de polymere slibmatrix. De slechtere ontwaterbaarheid van slib van biologische defosfatering kan mogelijk deels verklaard worden door het vrijkomen van kalium en magnesium bij anaerobe vergisting van het slib. Het vrijkomende magnesium slaat dan vaak neer als struviet (Jardin, 1994) waarna het negatieve effect van het kalium overblijft. Deze verslechtering van de kationen balans kan een verklaring geven voor de slechtere ontwaterbaarheid van biologisch gedefosfateerd slib (Shimp 2013). Ook zonder dit effect verslechtert de ontwaterbaarheid van slib door vergisting. Door de vergisting komt ammonium, kalium en natrium vrij uit de afgebroken biomassa terwijl de concentratie calcium en magnesium ongeveer gelijk blijft (Novak, 2003). Samen met het vrijkomen van colloïdaal eiwit verklaart dit mechanisme de slechtere ontwaterbaarheid van vergist slib.

De slechtere ontwaterbaarheid van vergist slib wordt in de praktijk niet altijd herkend. Dit komt doordat zuiveringen met gistingen vaak ook voorbezinkingen hebben hetgeen een positief effect heeft op de ontwaterbaarheid van het uitgegiste slib. Bovendien hoeft de slechtere

1 CST: capillary suction time. Zie ook beschrijving van de meetmethoden in paragraaf 3.2.3.1.

ontwaterbaarheid niet te leiden tot een nattere slibkoek, maar zal deze wel leiden tot een hoger polymeerverbruik. De invloed van slibgisting op de ontwaterbaarheid van slib is uitgebreider besproken in eerder STOWA-onderzoek (STOWA, 2012).

Trivalente kationen als ijzer en aluminium vertonen een ander gedrag dan calcium en magnesium in het slib (Li 2012). Calcium en magnesium zijn waarschijnlijk vooral gebonden aan de polysacchariden in slib via lectine achtige verbindingen (Novak 2003). Aluminium en ijzer binden zich daarentegen vooral aan eiwitten en minder aan polysacchariden (Novak, 2003, Li 2005, Higgins 2006). Hierdoor kan ijzer de ontwaterbaarheid van slib verbeteren. Proeven op praktijkschaal met vergist slib op twee locaties lieten zien dat een dosering van ongeveer 0,1 kg Fe per kg droge stof het polymeergebruik met 32% kon terugbrengen (Higgins, 2006). Het droge stof gehalte van de koek nam wel iets af door het gebruik van ijzer bij de ontwatering van het (vergiste) slib, terwijl de kwaliteit van het centraat verbeterde.

Vergisting van slib kan het ijzer reduceren naar twee waardig ijzer waardoor het ijzer minder eiwitten bindt en de ontwaterbaarheid achteruit gaat. Een deel van het twee waardige ijzer kan binden met vrij sulfide waardoor nog minder eiwit gebonden wordt (Nielsen, 1998). In Nederland gebruiken onder andere de waterschappen Groot Salland (Zwolle) en Rivierensland (Nijmegen) ijzer(III)chloride voor de verbetering van de ontwatering. Beide waterschappen gebruiken centrifuges en geven aan dat de dosering van ijzer een positief effect heeft op de ontwaterbaarheid.

Voor verbetering van de slibbezinking of voor de verwijdering van fosfaat worden vaak ook chemicaliën in de waterlijn gedoseerd. Dosering in de waterlijn heeft invloed op de slibontwaterbaarheid, maar de mate van beïnvloeding is voor elke rwzi echter anders.

2.3 BELUCHTEN VAN SLIB

Algemeen wordt aangenomen dat anaeroob vergisten leidt tot een verbetering van de ontwaterbaarheid van slib. Gemiddeld heeft gegist slib in Nederland een hoger droge stof gehalte dan ongegist slib, maar het hogere droge stof gehalte kan evengoed verklaard worden door het grote aandeel primair slib dat meevergist wordt (STOWA 2012-46). Verschillende bronnen in de literatuur suggereren echter dat slibgisting de ontwaterbaarheid verslechtert (DWA 2008, Novak 2003, Novak 2010), waarbij het effect op het flocculant verbruik het duidelijkst lijkt. Mogelijk wordt wel een drogere koek verkregen doordat er sprake is van kleinere deeltjes waardoor een betere persing mogelijk is (Mikkelsen 2002).

Anaeroob vergisten van slib leidt tot het vrijkomen van colloïdaal eiwit dat de ontwaterbaarheid verslechtert. Bovendien komt ammonium en kalium vrij dat ook een negatieve invloed heeft op de ontwaterbaarheid. Aerobe afbraak van slib verloopt via een ander mechanisme waarbij veel minder eiwitten vrijkomen. De colloïdale deeltjes bestaan in dit geval vooral uit polysacchariden. Het vrij komen van de polysacchariden gaat bovendien gepaard met het vrijkomen van calcium en magnesium met een positief effect op de ontwaterbaarheid (Novak, 2003).

De redoxpotentiaal van het slib heeft derhalve een significante invloed op de ontwaterbaarheid van het slib. De invloed van anaerobe omstandigheden op slib is deels reversibel en het slib zal deels weer reflocculeren als het slib weer aeroob wordt (Wilén, 2000). Bij langere anaerobe omstandigheden of regelmatige wisseling van anaerobe of aerobe omstandigheden hoopt zich echter materiaal op die niet eenvoudig weer flocculeert.

Bij authotherm thermofiel aeroob vergist slib (ATAD) verbetert beluchting van het slib onder mesofiele condities de ontwaterbaarheid door een reductie van de eiwit en polysacharide concentraties (Murthy, 2000). Ook oxidatie van ammonium en ijzer (van divalent naar trivalent) kan helpen de ontwaterbaarheid te verbeteren. Onderzoek met anaeroob vergist slib in Frankrijk liet zien dat voor dit slib minimaal 5 dagen beluchten nodig was om een verbetering van de ontwaterbaarheid te krijgen. Anderzijds liet onderzoek in Virginia zien dat de ontwaterbaarheid door beluchting aanvankelijk juist afnam, maar uiteindelijk na 30 dagen beluchten toch verbeterde door afbraak van polysachariden (Abu-Orf, 2004).

Over de effecten van een kortdurende beluchting (enkele uren) werd in de literatuur geen informatie gevonden. Een dergelijke beluchting vindt veelal wel plaats bij het Airprex proces voor de vorming van struviet. Doel daarbij is het verhogen van de pH van het slib zodat meer struviet gevormd kan worden. Bovendien wordt hierdoor menging van het slib bereikt. Van het Airprex proces is bekend dat het een positief effect heeft op de ontwaterbaarheid hoewel niet zeker is welk mechanisme deze betere ontwaterbaarheid verklaart (zie ook paragraaf 2.4). Ook de praktijk ervaringen met de Airprex installatie bij Waternet laten zien dat te lang of te intensief beluchten een negatieve invloed heeft op de ontwaterbaarheid (Veltman, 2014).

2.4 INVLOED STRUVIETVORMING

Ervaringen met de vorming van struviet in de sliblijn laten zien dat hierdoor de ontwaterbaarheid van slib verbetert waarbij zowel de slibkoek droger wordt als het polymeerverbruik afneemt. Dit is bijvoorbeeld op praktijkschaal aangetoond bij de slibontwatering in Mönchen Gladbach, Berlijn, Amsterdam West (STOWA 2012-27) en Emmen (STOWA 2012-46). Struviet vorming vindt plaats door het slib kort (enkele uren) te beluchten om de pH te verhogen en de dosering van magnesiumzout (meestal $MgCl_2$). De reden voor de verbeterde ontwatering is nog niet goed verklaard.

De leverancier van het Airprex systeem stelt dat de verbeterde ontwatering komt door een verlaging van het fosfaatgehalte in het slibwater. In de wetenschappelijke literatuur worden echter geen mechanismen beschreven die een invloed van oplosbaar fosfaat op de ontwaterbaarheid verklaren. Bij de vorming van struviet op de rwzi Emmen werd ook geen correlatie gevonden tussen het fosfaatgehalte en de betere ontwatering. Wel nam na het starten van de magnesiumdosering de magnesiumconcentratie langzaam toe en deze toename correleerde goed met de verbetering van de ontwaterbaarheid (STOWA 2012-46).

De invloed van het twee waardige magnesium lijkt daarom een logischere verklaring die ook beter past met de eerder beschreven inzichten in de wetenschappelijke literatuur (Shimp 2013).

De struvietkristallen die gevormd worden kunnen ook werken als een filtratiehulpmiddel bij het ontwateren van slib. De grotere kristallen worden normaal gesproken afgescheiden van het slib, maar deze afscheiding heeft niet een heel hoog rendement. Met name de kleinere kristallen worden niet afgescheiden en gaan mee met het slib naar de slibontwatering. Een vergelijkbaar effect wordt bijvoorbeeld bereikt met het toevoegen van kolengruis aan slib voor de verbetering van de ontwaterbaarheid (Boesten, 2012), maar ook aan andere harde toelagmaterialen als bijvoorbeeld vliegashuis, gips, hout worden positieve effecten toegeschreven (Qi, 2011). De hypothese hierbij is dat de harde deeltjes bij het uitpersen van het slib kanalen ophouden waardoor het water uit het slib kan ontsnappen. Daarnaast kunnen chemische interacties tussen de deeltjes en het slib de werking nog verder verbeteren.

2.5 EFFECTEN VAN KRIJT

Krijt is een zachte en reactieve vorm van calciumcarbonaat. In vergelijking met andere soorten kalksteen die bijvoorbeeld in het Devoon-tijdperk (360-420 miljoen jaar geleden) zijn gevormd, is krijt veel recenter gevormd (70-140 miljoen jaar geleden, in het Krijt-tijdperk). Hierdoor is het zachter en is het chemisch reactiever dan andere kalkstenen.

In Duitsland wordt krijt soms ingezet in rioolwaterzuiveringen om de buffercapaciteit tegen pH-veranderingen te verhogen. Dit is met name van belang als het influent weinig buffercapaciteit voor pH-veranderingen heeft. Hierdoor kan door zuurvorming bij de nitrificatie, door dosering van aluminium of ijzer voor fosfaatbinding of door vorming van vetzuren de zuurgraad in de zuivering te sterk dalen. Een te lage zuurgraad kan de stikstofverwijdering (nitrificatie en denitrificatie) negatief beïnvloeden en bij denitrificatie mogelijk zelfs leiden tot de vorming van lachgas (N_2O) (Kampscheur 2009). Daarnaast kan de vlokstabiliteit negatief beïnvloed worden.

Dosering van krijt kan dergelijke negatieve effecten tegengaan doordat het carbonaat in het krijt de bufferende werking van het water verhoogt. Daarnaast kan het krijt de vlokstructuur verbeteren, waarschijnlijk door een combinatie van verzwaring met niet opgeloste krijtdeeltjes en de toevoeging van calcium.

Normaal gesproken wordt het krijt gedoseerd in de beluchting tot een concentratie van ongeveer 50-200 mg/l beluchtingsvolume, ofwel 0,03 kg $CaCO_3$ /kg droge stof/dag. De dosering van krijt blijkt ook positieve effecten te hebben op de ontwaterbaarheid van het slib. Praktijkproeven in 2008 op een rioolwaterzuivering in Duitsland lieten zien dat door de dosering van krijt het droge stof gehalte in de slibkoek toenam van ongeveer 30% droge stof naar 35% droge stof. Het polymeeerverbruik nam met ongeveer 11% af (Denkert, 2010).

Het krijt werkt hier waarschijnlijk deels als filtratiehulpmiddel en daarnaast zal calcium vrij komen waardoor de ontwaterbaarheid verbetert. Doordat calciumcarbonaat slecht oplosbaar is, zal dit laatste effect alleen voldoende optreden als er voldoende zuur geproduceerd wordt om het calciumcarbonaat op te lossen. Dit zal normaal alleen gebeuren als het krijt in de beluchting wordt gedoseerd.

3

FASE 1- LABORATORIUM ONDERZOEK

3.1 INLEIDING

3.2 MATERIAAL EN METHODEN

De testen in het laboratorium hadden als doel het effect te bepalen van het doseren van kationen op de ontwaterbaarheid van uitgestist slib. Vanwege de vergelijkbaarheid en de reproduceerbaarheid van de resultaten is gewerkt aan het opzetten van een standaard procedure voor het aanmaken en toevoegen van de chemicaliën aan het slib en vervolgens het vaststellen van de ontwaterbaarheid.

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de slibsoorten die gebruikt zijn bij het onderzoek en welke stoffen hieraan zijn toegevoegd. Vervolgens wordt uitgelegd welke ontwateringstechnieken zijn toegepast en op basis van welke procedure het slib hierbij is ontwaterd.

3.2.1 SLIBSOORTEN

Bij het onderzoek is gezocht naar een slib van een zuivering waar bio-P of chemisch-P slib wordt vergist. Voor het bio-P slib is slib gebruikt van rwzi Kralingseveer dat vergist is bij 35 graden met een verblijftijd van 18 - 20 dagen in een labvergister bij RHDHV. De verhouding primair en secundair slib is 30:70% op basis van drogestof. Voor het chemisch-P slib is uitgestist slib gebruikt van rwzi Amstelveen dat vergist is bij 35 graden met een verblijftijd van 20 dagen. Hiervoor is regelmatig uitgestist slib opgehaald. De verhouding primair en secundair slib is 50:50%.

3.2.2 CHEMICALIËN

Aan het slib zijn hulpmiddelen toegevoegd waarna de invloed op de ontwaterbaarheid wordt bestudeerd. Daarbij wordt de invloed van de ionen Ca, Mg, Fe(II), Fe(III) en krijt onderzocht. De doseringen varieerden tussen 0-20 meq/l. De DS gehalten van beide slibsoorten zijn niet geheel gelijk en daarom kan de dosering per g DS variëren tussen de 0 en 0,8 meq per g DS.

3.2.2.1 POLYMEER (PE)

Het type en de dosering van PE speelt een cruciale rol bij de ontwatering. Voor het type PE is het PE gebruikt dat op de betreffende rwzi's in de praktijk wordt toegepast. Er is niet onderzocht wat de invloed is van het toepassen van een ander PE. Voor rwzi Kralingseveer is dit Kemira SD2081 (vertakt polymeer) en voor rwzi Amstelveen is dit Praestol K166. Dit PE is een lineair PE met een relatief hoge kationiciteit. Voorafgaand aan de testen werd een PE-oplossing aangemaakt van 2,5 g PE_{actief}/l. Vanwege de ontwikkeling van de effectiviteit van het polymeer gedurende de tijd, werd het PE 1 uur voorafgaand aan de testen aangemaakt.

De PE-dosering die gebruikt is bij de testen met de Marecopers (zie beschrijving in paragraaf 3.3.3) is belangrijk voor het behalen van een goed ontwateringsresultaat. Er is een minimale hoeveelheid PE nodig om een goede slibvlok te kunnen vormen die stabiel genoeg is om te

kunnen persen. Een verdere toename van de PE-dosering leidt in het algemeen ook tot een toename van het ontwateringsresultaat. Hier zit een optimum in, aangezien een overdosering juist leidt tot een verslechtering van het ontwateringsresultaat. De gekozen PE-dosering is ca 15% hoger dan de minimale benodigde hoeveelheid om een stabiele, goed persbare vlok te krijgen. Hierdoor leidt een verslechtering van de vlok, niet direct tot een situatie waarbij het PE geen (goede) vlok vormt.

3.2.2.2 MAGNESIUM

De stock oplossing voor Magnesium is aangemaakt van vaste $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallen, waarbij demi water is gebruikt als oplosmiddel. De stock oplossing is aangemaakt als 0,1 M oplossing zodat een beperkte hoeveelheid, maar wel goed doseerbaar, kan worden toegevoegd aan het slibmonster.

3.2.2.3 IJZER (Fe^{2+})

De stock oplossing voor Fe^{2+} is aangemaakt van vaste $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallen, waarbij demi water is gebruikt als oplosmiddel. De stock oplossing is aangemaakt als 0,1 M oplossing, zodat een beperkte hoeveelheid, maar wel goed doseerbaar, kan worden toegevoegd aan het slibmonster. Om te voorkomen dat Fe^{2+} geoxideerd wordt is de stockoplossing dagelijks vers aangemaakt. Bij het doseren wordt de vloeistof net boven het oppervlakte van het slibmonster gedoseerd om contact met zuurstof te minimaliseren. Bij het mengen van het slibmonster na toevoegen van het Fe^{2+} is er op toegezien dat de menging niet leidt tot inslag van lucht. De proeven zijn echter niet in volledig zuurstofloze condities uitgevoerd zodat een bepaalde mate van oxidatie van het Fe^{2+} niet kan worden uitgesloten.

3.2.2.4 IJZER (Fe^{3+})

De stock oplossing voor Fe^{3+} is aangemaakt van vaste $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallen, waarbij demi water is gebruikt als oplosmiddel. De stock oplossing is aangemaakt als 0,1 M oplossing zodat een beperkte hoeveelheid, maar wel goed doseerbaar, kan worden toegevoegd aan het slibmonster.

3.2.2.5 CALCIUM

De stock oplossing voor Ca^{2+} is aangemaakt van vaste $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallen, waarbij demi water is gebruikt als oplosmiddel. De stock oplossing is aangemaakt als 0,1 M oplossing zodat een beperkte hoeveelheid, maar wel goed doseerbaar, kan worden toegevoegd aan het slibmonster.

3.2.2.6 KRIJLT

Het gebruikte krijt bestaat voor 90% uit CaCO_3 . Van het krijt is geen stock oplossing te maken vanwege de lage oplosbaarheid van CaCO_3 . Het krijt is daarom direct toegevoegd aan het slibmonster.

3.2.3 VASTSTELLEN ONTWATERBAARHEID

De ontwaterbaarheid wordt vastgesteld op basis van de volgende methoden:

- Capillary Suction Time;
- Mareco filterpers;
- Streaming current test.

3.2.3.1 CAPILLARY SUCTION TIME (CST)

Bij het ontwateren van slib wordt het vrije water en het capillair gebonden water uit het slib geperst. De snelheid waarmee capillair gebonden water uit het slib wordt geperst is een indicatie voor de mate van ontwaterbaarheid van slib. Een test om tijd te meten van het capillaire water is de Capillary Suction Time test. De test is gebaseerd op het meten van de tijd (in seconden) dat het vrije water nodig heeft om over gestandaardiseerd stuk filter papier te vloeien. Hiervoor is een gestandaardiseerde testkit gebruikt. Het slib wordt in een buisje gebracht met een pipet, waarbij steeds dezelfde hoeveelheid slib in het buisje wordt gebracht. In 'Standard Methods' (1995) wordt deze test beschreven.

Deze test wordt algemeen toegepast bij ontwateringsonderzoeken op labschaal. De CST test wordt echter breed bekritiseerd vanwege de onnauwkeurigheid en het gebrek aan correlatie met een full scale ontwatering. In het kader van dit onderzoek is gekozen om deze test wel te gebruiken, omdat er zo snel een onderlinge vergelijking gemaakt kan worden na toedienen van de verschillende kationen en krijt. Vanwege de onnauwkeurigheid is de test minimaal in triplo uitgevoerd. Bij een grote onderlinge afwijking is de test vaker uitgevoerd.

AFBEELDING 1

OPSTELLING CST-TEST MET EEN 304B CST VAN TRITON ELECTRONICS LTD



3.2.3.2 STREAMING CURRENT

Om te bepalen hoeveel PE-oplossing nodig is voordat het slib iso-electrisch punt (neutrale lading) heeft bereikt, zijn testen uitgevoerd met een streaming current detector. Met dit apparaat is de lading in een vloeistof te meten.

Er is tweemaal een SC-detector gehuurd. Gedurende de verkennende testen is allereerst een procedure bepaald om te komen tot reproduceerbare. In het begin bleek dat door toevoeging van PE de lading van de vloeistof juist negatiever werd, waar juist een minder negatieve lading werd verwacht door toevoeging van kationisch polymeer. Na vele testen en veelvuldig contact met de leverancier is de procedure vastgesteld waarbij de resultaten reproduceerbaar zijn. Het verdunnen van zowel slib als PE-oplossing was hierbij van belang.

Het slibmonster is 5 keer verdund en de PE-oplossing is aangemaakt met een concentratie van 0,2 g/l (10 keer verdund ten opzichte van de praktijk). Een aandachtspunt is de menging tussen de gedoseerde PE-oplossing en het slib in het meetbuisje. Het PE wordt pulsgewijs gedoseerd. Door de hoeveelheid per puls te beperken en de tussentijd tussen de pulsen te verlengen, zijn reproduceerbare resultaten behaald.

AFBEELDING 2

OPSTELLING STREAMING CURRENT



3.2.3.3 MARECO PERS

De Mareco-pers is een op maat gemaakte labschaal filtratie-expressie cel. In Afbeelding 3 is een foto van de pers opgenomen. De diameter van de expressiecel is 7 cm en het filter materiaal is een filterdoek dat ook op full scale zeefbandpersen wordt gebruikt.

De procedure is als volgt.

- Een monster van 250 ml of geflocculeerd slib wordt in de compressie cel gebracht. Het vrije water loopt hierbij door het filterdoek.
- Vervolgens wordt een druk van 5-7 bar gebracht op het slib, gedurende 20 minuten.
- Het filtraat wordt opgevangen in een maatcilinder.
- Na afloop wordt de dikte van de slibkoek gemeten, waarna het drogestofgehalte van de koek wordt bepaald.

De testen zijn standaard in duplo uitgevoerd.

AFBEELDING 3

MARECO FILTRATIE-EXPRESSIE CEL



3.2.4 TEST PROCEDURE

Voor met mengen van het de benodigde chemicaliën en de PE-oplossing is gewerkt met een standaardprocedure, welke hieronder staan beschreven.

3.2.4.1 MENGEN VAN HET CHEMICALIËN EN HET SLIB

Bij het mengen van slib en chemicaliën is het van belang om dit goed te doseren, zodat het met het gehele slibmengsel kan reageren. Omdat de mengtijd en -intensiteit een rol spelen is de volgende procedure gevolgd:

- Slib op kamertemperatuur laten komen, aangezien het bewaard wordt in de koelkast;
- 500 ml slib in een 1 liter bekersglas schenken;
- Voeg de gewenste hoeveelheid stockoplossing toe;
- Meng het slib:
 - 2 minuten bij 200 tpm
 - 4 minuten bij 40 tpm.

De menger is zo ingesteld dat de vloeistof goed gemengd wordt, zonder dat er lucht in het mengsel geslagen wordt. Het snelle mixen zorgt voor een goede menging met het slib en het langzame mengen zorgt voor de benodigde reactietijd.

3.2.4.2 MENGEN VAN PE-OPLOSSING EN SLIB

Voor de ontwateringstest wordt per test 250 ml slib ingezet, in totaal 500 ml voor een duplo bepaling. Deze hoeveelheid is verhoogd of verlaagd, afhankelijk van het drogestofgehalte, om te komen tot een optimale koekdikte na ontwatering. Het mengen van de PE-oplossing met het slib is uitermate belangrijk voor het verkrijgen van een optimaal ontwateringsresultaat. Niet alleen tijd van mengen, maar ook de intensiteit spelen hierbij een belangrijke rol. Op basis van eerder onderzoek is een procedure vastgesteld voor het mengen:

- Voeg PE-oplossing toe (1 uur voorafgaand aan de test gemaakt) aan 250 ml slib;
- Mix het PE-slib-mengsel;
 - 15 sec bij 250 tpm
 - 1 min bij 22 tpm;
- Ontwater het slib in de Marecopers.

3.2.5 ANALYSES

3.2.5.1 DROGESTOFGEHALTE VAN HET UITGEGISTE EN ONTWATERDE SLIB

Van zowel het uitgegiste slib als het ontwaterde slib is het drogestofgehalte (DS%) bepaald. Het slib wordt in ceramische kroesjes gebracht en na weging gedroogd bij 105°C. De test methode volgt de standard method zoals beschreven in Standard Methods (1995).

Het drogestofgehalte (DS%) wordt als volgt bepaald:

$$\% \text{ DS} = \frac{(\text{drooggewicht monster+bakje}) - (\text{drooggewicht bakje})}{(\text{natgewicht monster+bakje}) - (\text{drooggewicht bakje})} \times 100$$

3.2.5.2 SAMENSTELLING VAN FILTRAAT EN SLIB

Van het filtraat van de Mareco pers (en bij de praktijkproef van de centrifuges) zijn monsters genomen. Van de gefiltreerde monsters is de concentratie bepaald van de volgende stoffen/elementen:

- $\text{NH}_4\text{-N}$ (NEN 6646)
- $\text{PO}_4\text{-P}$ (NEN-EN-ISO 15681-2)
- Kalium (NEN-EN-ISO 17294-2)
- Natrium (NEN-EN-ISO 17294-2)
- Calcium (NEN-EN-ISO 17294-2)
- Magnesium (NEN-EN-ISO 17294-2)
- IJzer (NEN-EN-ISO 17294-2)

De methode NEN-EN-ISO 17294-2 hanteert ICP-MS als analysemethode.

Tevens is een aantal maal de samenstelling van de droge stof van het slib bepaald. Hierbij zijn met uitzondering van ammonium dezelfde kationen bepaald als in het filtraat (metalen: ontsluiting conform NEN 6961 en meting conform NEN-EN-ISO 17294-2). Aanvullend is het gehalte aan Kjeldahl stikstof bepaald (ontsluiting conform NEN-EN 13342 en meting conform NEN 6646) en totaal fosfor (ontsluiting conform NEN-EN 14672 en meting conform NEN-EN-ISO 15681-2).

De analyses zijn uitgevoerd door een geaccrediteerd laboratorium.

3.2.6 TEST MET BELUCHTING

Een factor die van invloed is op de ontwaterbaarheid, is het gehalte aan colloïdaal eiwit. Het vrije colloïdale eiwit is waarschijnlijk zeer goed aeroob afbreekbaar. Een korte beluchting van het uitgegiste slib zou daarmee een mogelijkheid kunnen bieden om de ontwaterbaarheid van het slib te verbeteren. Daarom zijn verkennende beluchtingstesten met het slib uitgevoerd. Voor het bepalen van de invloed van beluchting op de ontwaterbaarheid is het slib van Amstelveen (chemisch P) belucht bij een zuurstofgehalte van ca 2-4 mg O_2 /l gedurende 1, 2 of 4 uur. Na de beluchting wordt de invloed op de ontwaterbaarheid onderzocht door het de CST van het beluchte slib te bepalen. Tevens wordt, na toevoeging van PE, het beluchte slib ontwaterd met de Marecopers. Deze laatste test is uitgevoerd bij 2 PE doseringen omdat op basis van verkennende testen naar voren kwam dat er meer PE nodig is om een stabiele vlok te krijgen. Vervolgens is de test aangepast op basis van de bevindingen.

Er zijn testen uitgevoerd waarbij de pH is gecorrigeerd naar de beginwaarde door na beluchten en voor de ontwateringstesten HCl toe te voegen.

Voor het bepalen van de verschillende fracties is slib gecentrifugeerd, gescheiden in fracties door het te filtreren over respectievelijk een papier- (4 μm), en een membraanfilter (0,45 μm).

3.3 RESULTATEN

In dit hoofdstuk zijn de resultaten beschreven van het uitgevoerde labonderzoek. Het onderzoek is begonnen met het opzetten van een methode voor het toedienen van de chemicaliën. Toen de methoden en de doseringen waren vastgesteld is in één keer voor beide slibsoorten getest met de verschillende doseringen. Voor zover praktisch haalbaar was zijn de testen per chemicaal aansluitend aan elkaar uitgevoerd.

3.3.1 VERKENNENDE TESTEN

Om de invloed van de dosering van tweewaardige kationen op slib te verkennen zijn er verkennende testen uitgevoerd met de laagste dosering. Op basis van deze verkennende testen is aansluitend per kation de gehele reeks doseringen getest. Dit is gedaan vanwege de onderlinge vergelijkbaarheid van de invloed van de dosering op het ontwateringsresultaat. In dit hoofdstuk worden de resultaten van de verkennende testen besproken, indien er verschillen tussen de metingen zijn of juist als een bepaald effect bij beide testen zichtbaar is. In de bijlage zijn deze resultaten weergegeven.

3.3.2 SLIB

3.3.2.1 BIO-P SLIB

Het slib van rwzi Kralingseveer heeft een gemiddeld drogestof gehalte van 2,85%. Het gehalte organische stof van het slib is 67%. Het uitgestoste slib dat gebruikt is voor de proeven was niet meer dan een week oud.

3.3.2.2 CHEMISCH P SLIB

Er is regelmatig nieuw slib gehaald van rwzi Amstelveen. Het slib heeft een gemiddeld drogestofgehalte van 2,3 %. Het gehalte organische stof van het slib is 70%. Gedurende de proeven is drie keer uitgestoste slib opgehaald.

3.3.3 MAGNESIUM

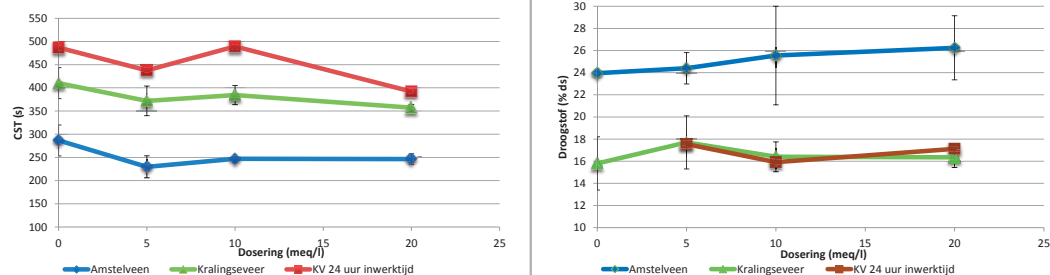
CST

Bij de verkennende testen neemt de CST toe bij het slib van rwzi Amstelveen bij een dosering van 3 meq/l. Een verdere verhoging naar 6 meq/l laat nog steeds een verbetering zien ten opzichte van de blanco, maar het effect vlakkt wel af.

De verkennende testen met het slib van rwzi Kralingseveer laten wel een constante afname zien bij een toename van de dosering. Bij een dosering van 30 meq/l neemt de CST zelfs af tot 70% van de blanco.

In het vervolg onderzoek zijn de doseringen 0, 5, 10 en 20 meq/l getest. In Afbeelding 4 zijn de resultaten grafisch weergegeven. Bij beide slibsoorten neemt de CST af na toevoegen van magnesium. Bij het slib van rwzi Amstelveen slib leidt een verhoging van de dosering van 10 naar 20 meq/l niet tot een verdere verlaging van de CST.

Om te onderzoeken of de inwerktijd van belang is, is een aanvullende test uitgevoerd waarbij het slib na dosering van magnesium gedurende 24 uur bij kamertemperatuur heeft gestaan. Daarna zijn de proeven uitgevoerd. Dit geeft echter een vergelijkbaar beeld: de sterkste toename bij toediening van 5 meq/l en daarna geen (extra) effect.

AFBEELDING 4A CST EN 4B DS% VAN UITGEGIST SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Mg^{2+} 

FILTRATIE-EXPRESSIE

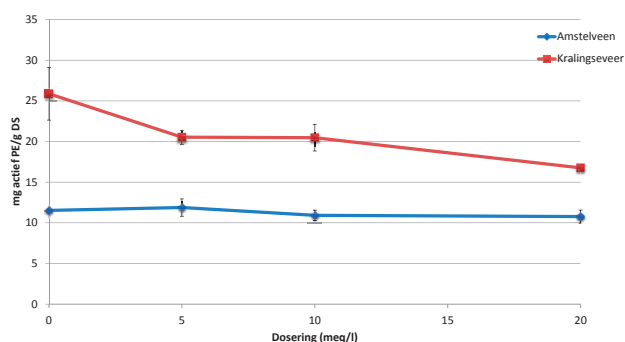
Uit de verkennende testen met het slib van rwzi Kralingseveer kwam naar voren dat een dosering van magnesium tot een toename van het drogestofgehalte van de ontwaterde slibkoek leidt.

De aansluitende testen laten zien dat het drogestofgehalte van slib van rwzi Amstelveen met 24% voor de blanco structureel hoger is dan de 16% van het slib van rwzi Kralingseveer. Op basis van visuele waarneming bij het uitvoeren van de testen, is de gevormde slibvlok na toevoeging van PE bij het slib van rwzi Amstelveen structureel beter dan bij het slib van rwzi Kralingseveer. Verhogen van de dosering leidt bij het slib van rwzi Amstelveen tot een verbetering van het ontwateringsresultaat met een toename van het drogestofgehalte naar 26%. Bij het slib van rwzi Kralingseveer leidt alleen bij een dosering van 5 meq/l tot een verbetering. Een verhoging van de dosering geeft vergelijkbare waarden als de blanco.

PE-VERBRUIK

Op basis van de streaming current testen is een inschatting van het PE-verbruik te maken. Het PE-verbruik is bij het slib van rwzi Kralingseveer hoger dan bij het slib van rwzi Amstelveen. Na toevoeging van magnesium is bij het slib van rwzi Amstelveen een lichte toename in het PE-verbruik te zien. Bij een verdere verhoging neemt het PE-verbruik niet verder af.

Bij het slib van rwzi Kralingseveer is een duidelijke verlaging van PE-verbruik te zien bij een verhoging van de magnesium dosering.

AFBEELDING 5 BENODIGDE PE-DOSERING BIJ SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Mg^{2+} 

3.3.4 IJZER (Fe^{2+})

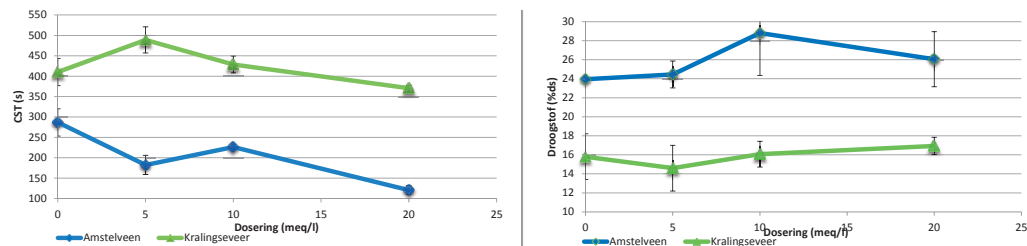
CST

Bij de verkennende testen kwam naar voren dat voor beide slibsoorten de CST na dosering van 5 meq/l slechts niet of zeer beperkt afnam ten opzichte van de blanco.

Op basis van de aansluitende testen komt naar voren dat de CST van het slib van Amstelveen afneemt bij een verhoging van de dosering. Het effect bij een dosering van 5 meq/l is groter van bij 10 meq/l en neemt bij 20 meq/l nog verder toe.

Bij slib van rwzi Kralingseveer leidt een dosering van 5 meq/l juist tot een verslechtering van de CST. De blanco van het slib van rwzi Kralingseveer heeft een afwijkende waarde. Dit beïnvloedt het beginpunt. De test is meerdere malen herhaald op verschillende momenten, maar het algemene beeld blijft gelijk. Een dosering van 10 meq/l geeft een vergelijkbare CST dan de blanco. Een verdere toename van de dosering naar 20 meq/l leidt wel tot een afname van de CST, ook al is deze beperkt. De spreiding in de CST neemt af bij een toename van de dosering.

AFBEELDING 6A CST EN 6B DS% VAN SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Fe^{2+}



FILTRATIE-EXPRESSIE

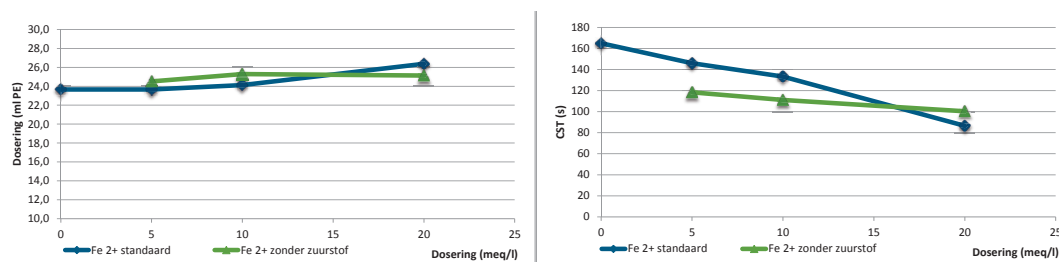
Bij de verkennende testen laat een dosering van ca 5 meq/l bij het slib van rwzi Amstelveen een duidelijke verbetering zien. Het effect bij het slib van rwzi Kralingseveer is zeer beperkt.

Uit de aanvullende testen komt naar voren dat voor beide slibsoorten een verhoging van de dosering van Fe^{2+} leidt tot een toename in het drogestofgehalte van de filtratie-expressie testen. Bij het slib van rwzi Amstelveen is het drogestofgehalte van de dosering bij 5 meq/l vergelijkbaar aan die van de blanco. De dosering van 10 meq/l geeft een duidelijke verbetering, maar wel met een relatief grote foutenmarge.

Fe^{2+} EN ZUURSTOF

Fe^{2+} kan in de aanwezigheid van O_2 worden geoxideerd tot Fe^{3+} . De Fe^{2+} -stockoplossing is daarom dagelijks vers aangemaakt om dit effect te beperken. Er is tevens een test uitgevoerd om te controleren of het effect van Fe^{2+} ook wordt behaald bij een situatie waarbij de test onder zuurstofloze omstandigheden is uitgevoerd. In onderstaande afbeelding zijn de resultaten weergegeven van de CST- en de filtratie-expressietest met en zonder zuurstof.

AFBEELDING 7A CST EN 7B DS% VAN SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Fe^{2+} ONDER ZUURSTOFLOZE EN STANDAARDOMSTANDIGHEDEN (MET ZUURSTOF)



Bij zuurstofloze omstandigheden leidt toename van dosering van Fe^{2+} nauwelijks tot een afname van de CST. Bij dosering van Fe^{2+} onder standaard omstandigheden met zuurstof, is een duidelijke afname van de CST gemeten bij een toename van de dosering van Fe^{2+} .

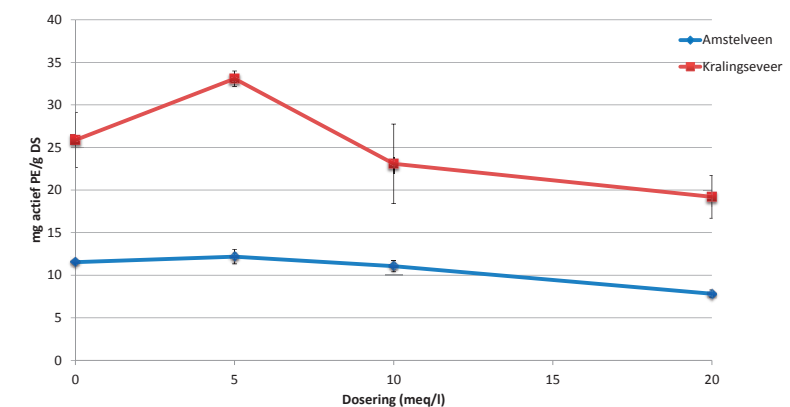
Bij de filtratie-expressietest onder zuurstofloze omstandigheden leidt een verhoging van de dosering van 10 naar 20 meq/l niet tot een verdere toename van het drogestofgehalte. Bij de test onder standaardomstandigheden is deze verdere toename wel te zien.

PE-VERBRUIK

Bij de verkennende test met Fe^{2+} is voor het slib van rwzi Kralingseveer geen verbetering te zien ten opzichte van de blanco. Bij het slib van rwzi Amstelveen is wel een afname te zien in de hoeveelheid PE nodig om te komen tot het iso-elektrisch punt.

De resultaten van de verdiepende testen zijn in de onderstaande grafiek gegeven.

AFBEELDING 8 BENODIGDE PE-DOSERING BIJ SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Fe^{2+}



Een dosering van 5 meq/l Fe^{2+} leidt bij het slib van rwzi Kralingseveer tot een toename van het benodigde PE-verbruik. Bij de verkennende test was bij die dosering geen effect ten opzichte van de blanco. Een verhoging naar 10 en 20 meq/l geeft wel een effect op het PE-verbruik.

Bij het slib van rwzi Amstelveen is geen effect te zien bij een dosering van 5 en 10 meq/l. Bij een verdere verhoging naar 20 meq/l is pas een verbetering te zien.

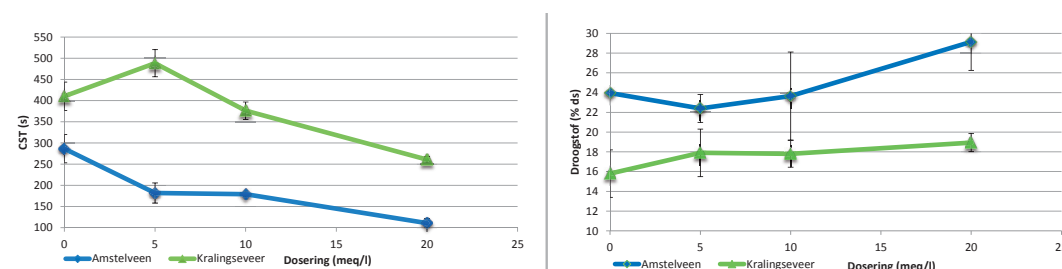
3.3.5 IJZER (Fe^{3+})

CST

Bij de verkennende testen zijn alleen CST- testen met het slib van rwzi Kralingseveer uitgevoerd. Een dosering van 0,5 meq/l leidt niet tot een effect op de CST. Een verhoging van de dosering naar 1,5 en 3 meq/l leidt tot een afname van de CST met ca. 15%.

Bij de verdiepende testen is een relatie te zien tussen de dosering van Fe^{3+} en de gemeten CST. Bij beide slibsoorten leidt een verhoging van de dosering tot een verlaging van de CST. De CST van het slib van rwzi Kralingseveer bij een dosering van 5 meq/l leidt echter tot een toename van de CST waarde ten opzichte van de blanco.

AFBEELDING 9A CST EN 9B 5% VAN SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Fe^{3+}



FILTRATIE-EXPRESSIE

Bij de verkennende testen met het slib van rwzi Kralingseveer is een duidelijke relatie te zien tussen de dosering en het drogestofgehalte van de ontwaterde slibkoek. Een dosering van 1,5 en 3,0 meq/l, leidt tot een drogestofgehalte van respectievelijk 19,7 en 22% (blanco=17%).

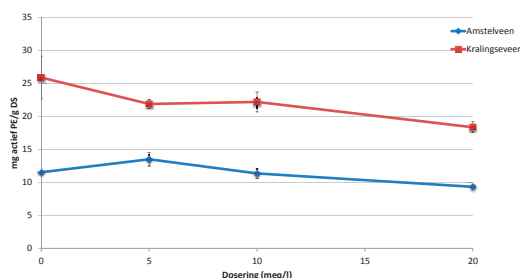
Bij de verkennende testen met de ontwatering met de filtratie-expressie test leidt een verhoging van de dosering van Fe^{3+} tot een verhoging van het drogestofgehalte van de ontwaterd slibkoek. Bij het slib van rwzi Amstelveen is dit effect pas zichtbaar bij de hoogste dosering.

PE-VERBRUIK

Bij de verkennende testen leidt bij een dosering van 5 meq/l bij beide slibsoorten tot een verlaging van het PE-verbruik met ca. 5%.

Bij de verdiepende testen komt op basis van de streaming current testen naar voren dat het benodigde PE-verbruik afneemt na verhoging van de dosering van Fe^{3+} . Het effect bij het slib van rwzi Kralingseveer is het sterkst bij een verhoging van de dosering van 0 naar 5 meq/l en van 10 naar 20 meq/l.

AFBEELDING 10 BENODIGDE PE-DOSERING BIJ SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Fe^{3+}



Dosering van Fe^{3+} leidt bij slib van Amstelveen tot een afname in de benodigde hoeveelheid PE bij een dosering van 20 meq/l. Bij een lagere dosering neemt eerst het PE-verbruik juist toe.

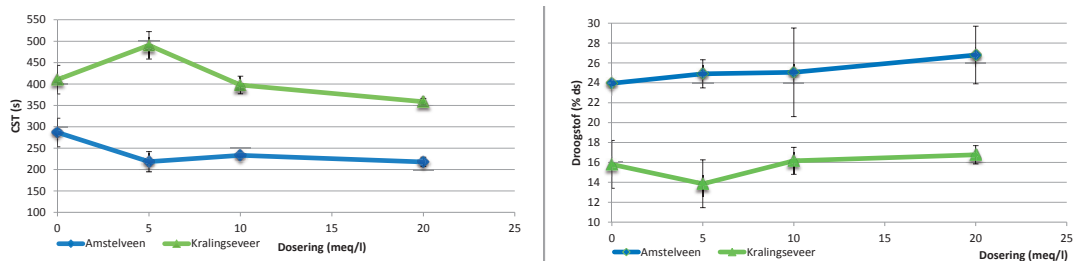
3.3.6 CALCIUM

CST

Bij de verkennende test is met het slib van rwzi Kralingseveer de CST gemeten bij een dosering van ca 5 meq/l. Deze dosering leidde tot een verlaging van de CST met ca. 12%.

Bij de verdiepende testen neemt, na toedienen van 5 meq/ aan het slib van rwzi Kralingseveer, de CST ook toe. Een verhoging van de Ca^{2+} -dosering naar respectievelijk 10 en 20 meq/l verbetert de CST beperkt ten opzichte van de blanco. Bij het slib van rwzi Amstelveen is bij een dosering van 5 meq/l een verbetering te zien, maar een verdere verhoging van de dosering laat niet een verdere afname van de CST zien.

AFBEELDING 11A CST EN 11B DS% VAN SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN Ca^{2+}



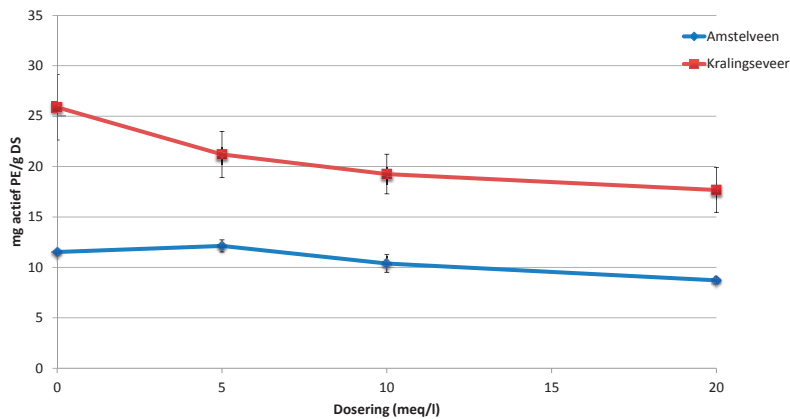
FILTRATIE-EXPRESSIE

Uit de verkennende test komt naar voren dat bij een dosering van ca. 5 meq/l bij het slib van rwzi Kralingseveer het drogestofgehalte van de ontwaterd-slibkoek toeneemt.

Het beeld dat in de resultaten van de filtratie-expressie test van de verdiepende testen naar voren komt is hetzelfde als met de CST testen naar voren komt. Het slib van rwzi Amstelveen is beter ontwaterbaar dan het slib van rwzi Kralingseveer. Dosering van Fe^{3+} bij een concentratie van 5 meq/l leidt bij het slib van rwzi Kralingseveer tot een afname van het drogestofgehalte van de ontwaterde slibkoek. Een verdere verhoging van de dosering naar 10 meq/l geeft een vergelijkbare waarde met de blanco. Een dosering van 20 meq/l laat een duidelijke verbetering zien. Voor het slib van rwzi Amstelveen geldt eenzelfde trend. Bij dit slib is er bij een dosering van 5 meq/l alleen geen afname in het drogestofgehalte, maar juist een lichte toename.

PE-VERBRUIK

Bij het slib van rwzi Kralingseveer neemt het PE-verbruik af bij verhoging van de dosering. Bij het slib van rwzi Amstelveen geeft een dosering van 5 meq/l geen verlaging en zelfs een verhoging naar 10 meq/l heeft beperkt effect. Een verdere verhoging van de dosering naar 20 meq/l leidt wel tot een duidelijk effect.

AFBEELDING 12 BENODIGDE PE-DOSERING BIJ SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN CA^{2+} 

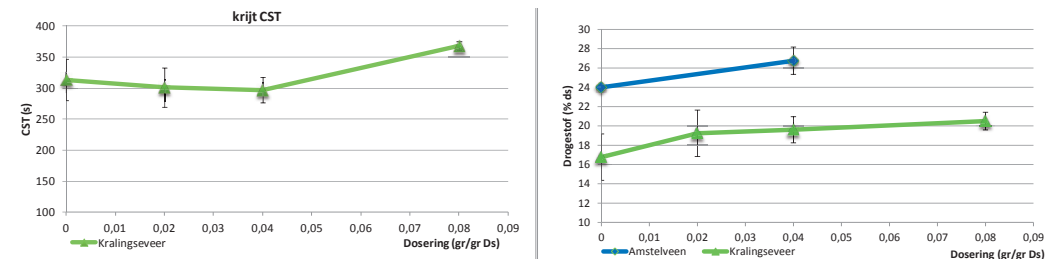
3.3.7 KRIJT

CST

De verkennende test met krijt met het slib van rwzi Kralingseveer laat zien dat de CST bij een dosering van 0,08 g/gDS vergelijkbaar is met de blanco.

Bij de aanvullende testen is een beperkte afname te zien bij het slib van rwzi Kralingseveer. Een dosering van 0,08 g/gDS leidt tot een sterkte toename van de CST, wat duidt op een slechtere ontwaterbaarheid.

AFBEELDING 13A CST EN 13B DS% VAN SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN KRIJT

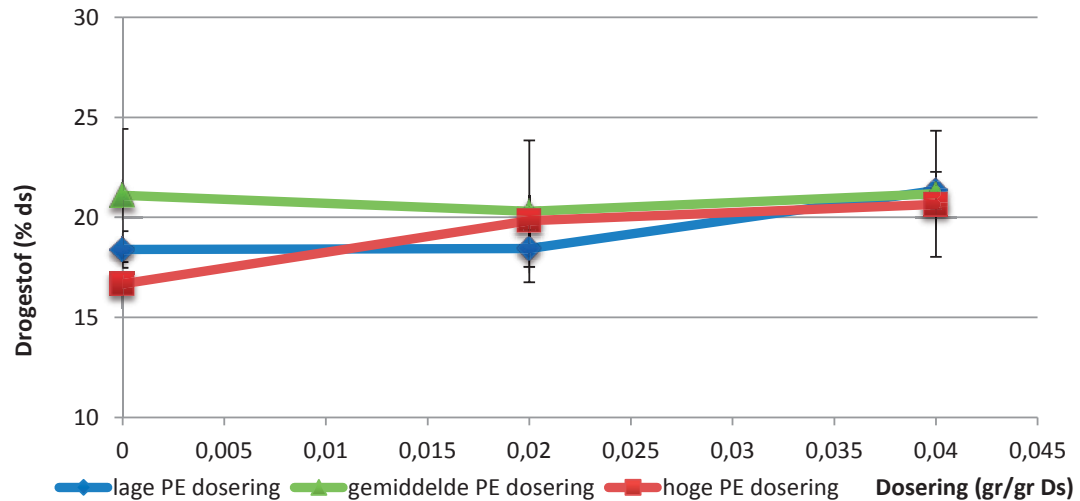


FILTRATIE-EXPRESSIE

Bij de testen met krijt is met het slib van rwzi Kralingseveer gekeken naar diverse doseringen en PE-doseringen. Dosering van krijt leidt tot een verhoging van het drogestofgehalte door toevoeging van het krijt. Als hiervoor gecorrigeerd wordt is nog steeds een relatieve toename te zien ten opzichte van de blanco. De resultaten in de grafiek laten de drogestofwaarden zien, zonder correctie voor additie van krijt.

Bij de testen met de PE-dosering zit veel variatie in de resultaten. Opvallend is het lage drogestofgehalte van de blanco bij de hoge PE-dosering. Dit kan duiden op overdosering van PE, wat leidt tot een afname van de stevigheid van de vlok.

AFBEELDING 14 DS% VAN SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN KRIJT EN VERSCHILLENDE DOSERINGEN PE

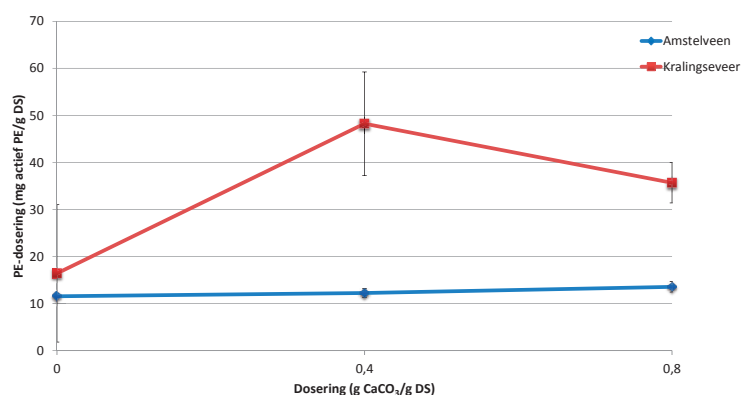


PE-VERBRUIK

Op basis van de verkennende test komt naar voren dat bij een dosering van 0,08 g/DS het polymeerverbruik bij het slib van rwzi Kralingseveer beperkt afneemt. Bij het slib van rwzi Amstelveen is deze afname bijna 10%.

Bij de verdiepende testen is voor het slib van rwzi Amstelveen een beperkte verhoging in het PE-verbruik bepaald na dosering van krijt. Bij het slib van rwzi Kralingseveer is zelfs een sterke toename van het PE-verbruik te zien.

AFBEELDING 15 BENODIGDE PE-DOSERING BIJ SLIB VAN RWZI KRALINGSEVEER EN RWZI AMSTELVEEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN VAN KRIJT

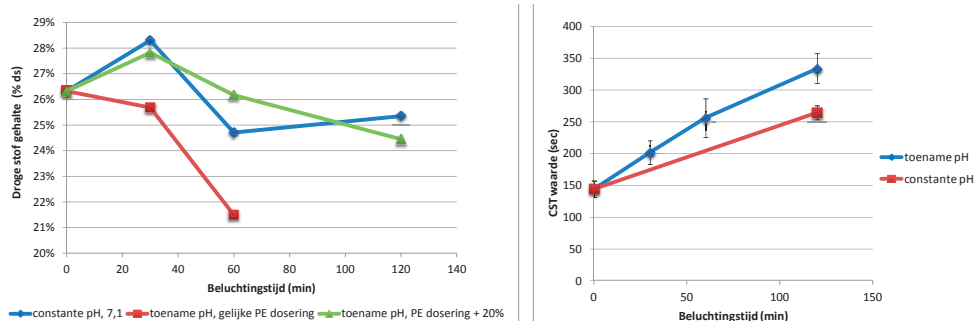


3.3.8 BELUCHTING VAN SLIB

Er zijn diverse beluchtingstesten uitgevoerd met het slib rwzi Amstelveen. Allereerst zijn er verkennende testen uitgevoerd om te beoordelen of beluchten een effect heeft en zo ja, in hoeverre dit effect afhankelijk is van de beluchtingstijd. De CST neemt na beluchten sterk toe. Na 4 uur beluchten is deze bijna verdubbeld. Met dezelfde hoeveelheid PE blijkt dat het slib na 1 uur beluchten nauwelijks meer een vlok vormt. De pH is tijdens het beluchten gestegen van 7,4 naar 8,7.

De test is herhaald waarbij de ontwaterbaarheid is bepaald bij gelijke pH (toevoegen HCl) en met hogere PE-dosering om te komen tot een goede slib/waterscheiding. Het drogestofgehalte van het ontwaterde slib was duidelijk beter dan de blanco. Zowel het verlagen van de pH als het verhogen van de PE-dosering lijken te leiden tot een verbetering van het ontwateringsresultaat na beluchting. De slibkoek was echter relatief dun, waardoor het effect op het drogestofgehalte overschat kan worden. De variatie na twee uur beluchten en de vlokvorming nemen na twee uur beluchten respectievelijk toe en af. Daarom zijn verdere testen uitgevoerd met een maximale beluchtingstijd van 2 uur. De testen zijn deze keer uitgevoerd met een grotere hoeveelheid slib om te komen tot een dikkere slibkoek na ontwatering.

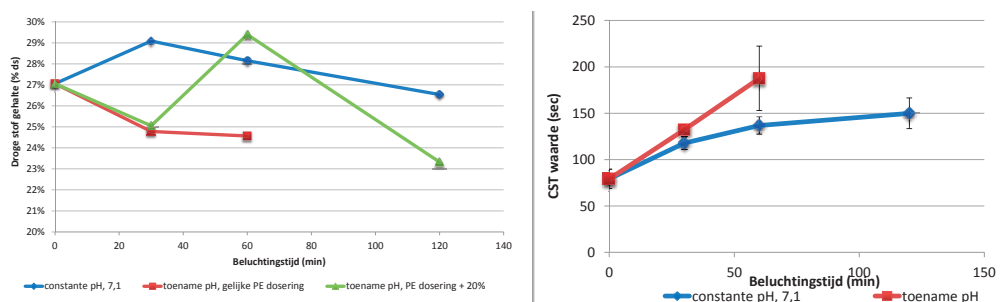
AFBEELDING 16A INVLOED BELUCHTEN OP HET DROGESTOFGEHALTE EN 16B OP DE CST WAARDE VAN HET SLIB EN HET DROGE STOF GEHALTE BEPAALD MET DE MARECO PERS. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARDDEVIATIE IN DE MEETRESULTATEN WEER



In Afbeelding 16 zijn de resultaten van de beluchtingstest weergegeven. Bij 0 minuten geeft een PE-dosering van 11 mg actief PE/ g DS een hele stevige vlok, welke erg goed ontwatert. Dit komt naar voren in een zeer hoog drogestofgehalte van de blanco. Na 30 minuten beluchten is er visueel weinig verandering. Na 60 minuten geeft dezelfde PE-dosering een slechtere vlok, maar is nog wel te persen. pH correctie op het slib na 1 uur beluchten geeft een beter vlok bij dezelfde PE-dosering. Zonder pH correctie, maar met een verhoging van de PE-dosering geeft ook een betere slibvlok. Na 120 minuten geeft een PE-dosering van 11 mg actief PE/g DS onvoldoende vlokvorming. Een verhoging van de PE-dosering met 20% geeft een betere slibvlok dan de slibvlok bij dosering van 11 mg actief PE/g DS na 1 uur beluchten, maar niet optimaal. Correctie van de pH bij gelijkblijvende PE-dosering geeft na 2 uur beluchten nog steeds een goede slibvlok.

De test is herhaald (zie Afbeelding 17), waarbij hetzelfde beeld naar voren komt. Het slib wordt slechter ontwaterbaar op basis van de CST meting. Correctie van pH en verhoging van de PE-dosering leiden na twee uur beluchten tot een kleinere afname van de ontwaterbaarheid. Opvallend is de toename van het drogestofgehalte van de ontwaterd slibkoek na een half uur beluchten en met pH correctie.

AFBEELDING 17A INVLOED BELUCHTEN OP HET DROGESTOFGEHALTE BEPAALD MET DE MARECO PERS EN 16B DE CST WAARDE VAN HET SLIB. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARDDEVIATIE IN DE MEETRESULTATEN WEER



3.3.9 ANALYSES FILTRAAT

Na ontwatering in de filtratie-expressie test is de samenstelling van het filtraat geanalyseerd. In tabel 1 t/m 3 zijn de resultaten weergegeven van het filtraat bij respectievelijk een kationdosering van 5, 10 en 20 meq/l.

TABEL 1 RESULTATEN VAN DE FILTRAATANALYSES BIJ TWEE SLIBSOORTEN BIJ EEN DOSERING VAN 5 MEQ/L

Slib en kation additie ->		Amstelveen						Kralingseveer					
		Blanco	Ca	Krijt	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Blanco	Ca	Krijt	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg
NH ₄ -N	mg/l	579	547	498	551	526	515	721	586	713	685	737	1150
PO ₄ -P	mg/l	54	43	49	36	38	12	190	190	200	160	160	120
Ca	mg/l	72	94	63	60	53	76	20	34	16	17	15	25
Fe	ug/l	67	54	69	86	66	57	180	140	180	350	170	160
K	mg/l	130	130	120	130	130	130	250	250	250	250	250	260
Mg	mg/l	26	22	19	20	17	34	5,1	7	4,6	5,4	4,8	20
Na	mg/l	100	97	95	98	99	100	78	84	79	81	78	86

TABEL 2 RESULTATEN VAN DE FILTRAATANALYSES BIJ TWEE SLIBSOORTEN BIJ EEN DOSERING VAN 10 MEQ/L

Slib en kation additie ->		Amstelveen						Kralingseveer					
		Blanco	Ca	Krijt	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Blanco	Ca	Krijt	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg
NH ₄ -N	mg/l	500	478	485	472	461	483	487	520	484	490	480	487
PO ₄ -P	mg/l	60	18	65	8	12	5,11	150	51	150	84	95	70
Ca	mg/l	58	130	53	64	55	76	19	77	18	16	n.b	27
Fe	ug/l	93	59	73	490	460	110	210	120	200	1300	n.b	150
K	mg/l	130	130	130	140	130	130	220	230	210	230	n.b	230
Mg	mg/l	35	29	24	44	31	96	6,7	12	5,4	7,7	n.b	19
Na	mg/l	500	100	98	100	110	100	70	72	68	72	n.b	77

Voor alle monsters van het slib van Amstelveen is de aluminium concentratie <50 µg/l. In het slib is het gemeten gehalte aluminium 8900 mg/kg.

TABEL 3 RESULTATEN VAN DE FILTRAATANALYSES BIJ TWEE SLIBSOORTEN BIJ EEN DOSERING VAN 20 MEQ/L

Slib en kation additie -> Concentratie		Amstelveen						Kralingseveer					
		Blanco	Ca	Krijt	Fe2+	Fe3+	Mg	Blanco	Ca	Krijt	Fe2+	Fe3+	Mg
NH4-N	mg/l	500	485	485	475	449	485	487	498	n.b.	470	n.b.	460
P04-P	mg/l	60	12	65	0,13	6,9	12	150	100	n.b.	31	n.b.	8,8
Ca	mg/l	58	260	53	84	80	260	19	43	n.b.	23	n.b.	36
Fe	ug/l	93	47	73	26000*	3900*	47	210	98	n.b.	5900*	n.b.	180
K	mg/l	130	140	130	13	130	140	220	220	n.b.	200	n.b.	240
Mg	mg/l	35	38	24	310	44	38	6,7	6,3	n.b.	11	n.b.	44
Na	mg/l	500	100	98	100	110	100	70	70	n.b.	69	n.b.	80

* = de waarden zijn hoger dan de verwachte concentratie.

3.4 DISCUSSIE LABONDERZOEK

3.4.1 VERGELIJKING VAN DE SLIBSOORTEN

Voor de proeven is gewerkt met twee verschillende slibsoorten. Beide soorten betreffen vergist slib en verschillen vooral in de wijze van fosfaatverwijdering. Het slib van de rwzi Kralingseveer betreft overwegend slib van biologische defosfatering, terwijl het slib van de rwzi Amstelveen overwegend chemisch gedefosfateerd is. Tabel 4 vergelijkt de kenmerken van beide slibsoorten. De tabel laat zien dat vooral het ijzergehalte in het slib van Amstelveen duidelijk hoger is dan in het slib van Kralingseveer als gevolg van de chemische fosfaatverwijdering. Verder zijn er geen grote verschillen in de totale samenstelling van de droge stof van het slib.

De tabel laat zien dat het ontwateringsresultaat voor het slib van Kralingseveer duidelijk slechter is dan dat van Amstelveen. Dit slechtere resultaat past in het algemeen beeld dat biologisch gedefosfateerd slib slechter ontwatert dan slib dat chemisch gedefosfateerd is (STOWA, 2012).

De analyse van het slibwater laat zien dat vooral het fosfaat en kalium gehalte significant hoger is dan bij het slib van Amstelveen. Dit wordt veroorzaakt door het vrijkomen van polyfosfaat uit de celmassa tijdens de vergisting. Opvallend is ook dat het magnesium en calcium gehalte in het slibwater van Kralingseveer lager is dan bij het slib van Amstelveen. Dit terwijl het totale calcium en magnesium gehalte in de droge stof van het slib van Kralingseveer juist licht hoger is. Het magnesium komt tegelijk met het polyfosfaat vrij uit de celmassa en slaat dan waarschijnlijk in de gisting al neer als struviet. Dit mechanisme is eerder in de literatuur beschreven (Jardin, 1994) en in paragraaf 2.2 besproken. Mogelijk dat ook een deel van het calcium neerslaat als calciumfosfaat. Verder valt ook het hogere ijzergehalte op in het slibwater van Kralingseveer, terwijl de ijzerconcentratie in het totale slibmonster juist lager is.

In hoofdstuk 2 wordt onderzoek (Higgins, 1997) beschreven waarin wordt geconcludeerd dat de Ca en Mg concentratie minimaal 0,7 tot 2,0 meq/l moeten zijn voor een goede ontwatering. Bovendien zou de concentratie van beide ionen ongeveer gelijk moeten zijn. Op grond van deze vuistregel is het gehalte aan Mg in het slibwater van Kralingseveer aan de lage kant en voldoet het Ca gehalte maar net. Het gehalte aan Ca en Mg in het slib van Amstelveen ligt boven de minimum concentratie van 0,7 meq/l.

TABEL 4 VERGELIJKING SLIB KRALINGSEVEER EN AMSTELVEEN

Parameter	Eenheid	Kralingseveer		Amstelveen	
		Serie 1	Serie 2	Serie 1	Serie 2
Ontwateringsresultaat labproeven					
Droge stof Mareco	% van koek	15,1	15,8	19,0	24,0
CST	ml	382	410	344	287
PE obv streaming current titratie	mg PE/kg ds	22	28	11	12
Slubsamenstelling					
Indamprest	% ds	n.b.	3,1	n.b.	2.3
N	g/kg ds		76		73
P	g/kg ds		42		36
Ca	g/kg ds		34		30
Mg	g/kg ds		9,6		6,7
Fe	g/kg ds		28		73
K	g/kg ds		12		6,8
Na	g/kg ds		3,4		4,8
Al	g/kg ds		8,9		-
Slibwater (filtraat Mareco pers)					
NH4	mg N/l	721	487	579	500
PO4	mg P/l	190	150	54	60
Ca	mg/l	20	19	72	58
Mg	mg/l	5	7	26	35
Fe	ug/l	180	210	67	93
K	mg/l	250	220	130	130
Na	mg/l	78	70	100	100
Al	mg/l	-	<0,05	-	-
Kentallen kationen (Higgins, 1997)					
Ca	meq/l	1,0	0,9	3,6	2,9
Mg	meq/l	0,4	0,6	2,1	2,9
Verhouding Ca/Mg	meq/meq	2,4	1,6	1,7	1,0
Verhouding Na/(Ca+Mg)	meq/meq	2,4	2,0	0,8	0,8

Hetzelfde onderzoek concludeert ook dat de ontwaterbaarheid verslechtert als verhouding natrium ten opzichte van de divalente kationen (Ca & Mg) groter is dan 2. Deze verhouding is ook voor het slib van Amstelveen duidelijk gunstiger dan voor het slib van Kralingseveer.

3.4.2 INVLOEDEN OP SAMENSTELLING SLIBWATER

De additie van alle kationen (Ca, Mg, Fe) leidt tot een sterke verlaging van het fosfaatgehalte in het slibwater. Het slib van Amstelveen heeft relatief weinig vrij fosfaat: 1,9 mmol/l en bij een additie van 10 meq/l wordt dit gehalte met 70-85% gereduceerd. Daarmee is vrijwel alle fosfaat neergeslagen en leidt verdere additie van kationen niet tot een verdere verlaging van het fosfaatgehalte. Ook bij het slib van Kralingseveer wordt het fosfaatgehalte verlaagd door de additie van de kationen. Per meq kationen is de verlaging van het fosfaatgehalte groter dan bij Amstelveen slib doordat er meer vrij fosfaat beschikbaar is (4,8 mmol/l). Hierdoor leidt een additie van 20 meq/l nog tot een verdere verlaging van het fosfaatgehalte, terwijl dit bij het slib van Amstelveen geen effect meer heeft. Grofweg geldt de volgende volgorde voor de effectiviteit van het kation in de verlaging van het fosfaatgehalte: $Mg > Fe > Ca$ (op basis van mol/l te doseren kation).

De additie van kationen zorgt ook voor een verlaging van het ammoniumgehalte in het slib van Amstelveen. De verlaging bedraagt 1-3 mmol/l bij een additie van 10 meq/l. Deze reductie is ongeveer stoichiometrisch met de reductie van het fosfaatgehalte hetgeen kan wijzen op de precipitatie van struviet. De ammoniumreductie is echter ook te zien bij de additie van Fe en Ca zonder dat hierbij het gehalte aan magnesium in het slibwater afneemt.

Bij het slib van Kralingseveer is het effect van de kation-additie op het ammoniumgehalte minder duidelijk. Bij hogere addities gaat uiteindelijk ook hier het ammoniumgehalte afnemen.

De additie van Mg, Fe en Ca zorgt voor een toename van het gehalte van deze kationen in het slibwater. Voor Mg en Ca is er een duidelijk verschil tussen het slib van Amstelveen en Kralingseveer. Voor het slib van Amstelveen eindigt 40-70% van de toegevoegde kationen in het slibwater, terwijl bij het slib van Kralingseveer slechts 0-20% van het toegevoegde Ca en Mg in het slibwater terecht komt. Dit bevestigt het vermoeden dat deze ionen samen met het fosfaat een neerslag vormen. Bij het slib van Kralingseveer is het gehalte aan vrij fosfaat immers hoger en wordt ook een grotere reductie van het fosfaatgehalte gevonden.

De additie van krijt heeft nauwelijks effect op de samenstelling van het slibwater. Dit laat zien dat het krijt waarschijnlijk weinig reactief is onder deze omstandigheden.

3.4.3 EFFECTEN KATIONEN

De volgende paragrafen beschrijven de algemene trends die in de proeven werden gevonden voor de additie van de kationen. In algemene zin laten de resultaten vrij veel spreiding zien, waardoor het trekken van conclusies bemoeilijkt wordt. In eerste instantie zijn verkennende testen uitgevoerd om ervaring op te doen en daarna zijn uitgebreidere testen gedaan in een verdiepende fase. In de volgende paragrafen worden de resultaten van de beide testseries in kwalitatieve zin besproken om zo een indruk te krijgen van de algemene trend in de resultaten.

3.4.3.1 INVLOED MAGNESIUM

Tabel 5 vat de resultaten van de proeven met Mg additie in kwalitatieve zin samen. Hoewel er veel spreiding in de individuele resultaten is, wijzen de resultaten op een verbetering van de ontwaterbaarheid door de toevoeging van magnesium. In de eerste testserie werd er vooral voor het slib van Kralingseveer een duidelijk effect waargenomen. In de tweede test serie is dit effect minder groot. Hierbij speelt echter mee dat de ontwateringsresultaten van de blanco proef met de Mareco pers een zeer grote spreiding gaven. Hierdoor wordt het moeilijk sterke conclusies te trekken over het effect van de additie van magnesium.

Ondanks de duidelijke verschillen in slibsoort en samenstelling van het slibwater heeft de additie van Mg bij beide een effect op de ontwaterbaarheid. Dit wijst er op dat het mechanisme waarschijnlijk meer omvat dan de precipitatie van struviet. Het gehalte aan vrij fosfaat in het slibmonster van Amstelveen is immers significant lager. Het effect van de Mg-additie op de ontwaterbaarheid van het slib van Amstelveen is wel minder groot dan het effect op het slib van Kralingseveer.

Voor het slib van Kralingseveer zijn ook proeven gedaan om te controleren of de reactietijd van Mg met het slib van belang is. Deze proeven laten geen duidelijk verschil zien met de reactietijd van enkele minuten die bij de meeste proeven is gehanteerd.

TABEL 5

SAMENVATTING EFFECT MG-ADDITIE

	CST	Droge stof	PE-verbruik
Amstelveen			
Verkennde testen	+	geen data	++
Verdiepende testen	+	+	0/+
Kralingseveer			
Verkennde testen	++	++	++
Verdiepende testen	+	+/-	++

Legenda:

++/- duidelijk verschil: t-toets geeft aan dat er met 85% betrouwbaarheid sprake is van een verschil.

+/- verschil: gemiddelden verschillen meer dan de standaard deviatie van de metingen.

0/+ of 0/- klein verschil: gemiddelden verschillen, maar de spreiding in de meetresultaten is erg groot.

0 geen verschil

3.4.3.2 INVLOED CALCIUM

De onderstaande tabel vat de resultaten van de proeven met calcium addities samen. De uitgebreidere proeven in de tweede fase laten een duidelijk effect zijn op het droge stof gehalte van de slibkoek van Amstelveen. Door de additie van 20 meq/l aan Ca nam het droge stof gehalte van de slibkoek toe van 24,0% naar 26,8%. Voor Mg werd een vergelijkbare toename geconstateerd (tot 26,1%) maar was de variatie in de meetresultaten groter, waardoor het effect met Mg minder significant is.

TABEL 6

SAMENVATTING EFFECT CA-ADDITIE

	CST	Droge stof	PE-verbruik
Amstelveen			
Verkennde testen	geen data	0/+	geen data
Verdiepende testen	+	++	+
Kralingseveer			
Verkennde testen	+	+	geen data
Verdiepende testen	+	0/+	++

Bij het slib van Kralingseveer heeft de additie van Ca in de tweede uitgebreidere testserie vooral een effect op het benodigde polymeerverbruik. Het effect op het droge stof gehalte van de slibkoek is minder duidelijk. Ook voor Mg werd bij dit slib in de uitgebreidere tweede testserie geen duidelijk effect gemeten op het droge stof gehalte, maar wel op het benodigde polymeerverbruik.

Voor beide slibben lijken de addities van Ca en Mg derhalve vergelijkbare effecten te hebben. Dit wijst er op dat het mechanisme voor de werking van deze ionen vergelijkbaar lijkt.

3.4.3.3 INVLOED IJZER

De effecten van de additie van zowel twee- als driewaardig ijzer zijn in de onderstaande tabel samengevat. Beide kationen hebben in het algemeen een positief effect op de ontwaterbaarheid. Daarbij heeft driewaardig ijzer duidelijk een sterker effect dan tweewaardig ijzer. Dit effect is des te sterker doordat minder ijzer hoeft te worden gedoseerd om een vergelijkbare dosering te krijgen, uitgedrukt in meq/l.

Proeven met het tweewaardig ijzer onder strikt zuurstofloze condities laten een geringer effect zien op de ontwaterbaarheid dan de proeven met tweewaardig ijzer onder normale omstandigheden. Dit resultaat wijst erop dat de werking van driewaardig ijzer sterker is dan de werking van het tweewaardige ijzer.

Opvallend aan de resultaten is dat voor beide ijzersoorten de ontwaterbaarheid bij te lage doseringen in sommige proeven juist verslechtert, terwijl deze bij hogere concentraties juist duidelijk beter wordt. Kennelijk spelen hier tegenstrijdige mechanismen een rol en is het belangrijk de juiste dosering te bepalen.

TABEL 7 SAMENVATTING EFFECT FE(II) & FE(III)-ADDITIE

	CST	Droge stof	PE-verbruik
Effect twee-waardig ijzer, Fe(II)			
Amstelveen			
Verkennde testen	0	++	+
Verdiepende testen - 1	++	0/+	+ (bij 20 meq/l)
Verdiepende testen - 2	++	++	geen data
Verdiepende testen - 2, geen O ₂	0/+	++	geen data
Kralingseveer			
Verkennde testen	0	0/+	+
Verdiepende testen	+ (bij 20 meq/l)	0	+ (bij 20 meq/l)
Effect drie-waardig ijzer, Fe(III)			
Amstelveen			
Verkennde testen	geen data	++	+
Verdiepende testen	++	+ (bij 20 meq/l)	+ (bij 20 meq/l)
Kralingseveer			
Verkennde testen	+	++	0
Verdiepende testen	++ (> 10 meq/l)	++	++

3.4.3.4 INVLOED KRIJT

De tabel geeft een overzicht van de kwalitatieve resultaten voor de proeven met krijt additie aan het slib. De resultaten laten een wisselend beeld zien. Zo werd bij de oriënterende proeven een licht positief effect gemeten op de ontwaterbaarheid van het slib van Kralingseveer. Bij de verdiepende proeven werd geen verbetering gevonden en was er een tendens tot een verslechtering van het ontwateringsresultaat. Met name werd er een sterke toename van het PE-verbruik gemeten.

De resultaten voor het slib van Amstelveen zijn iets positiever, maar ook hier verschillen de resultaten van de oriënterende proeven en de verdiepende proeven. Eerst werd een positief effect op het PE verbruik gemeten en later juist een positief effect op het droge stof gehalte van de slibkoek. Het polymeerverbruik nam daarbij licht toe.

TABEL 8

SAMENVATTING EFFECT KRIJT-ADDITIE

	CST	Droge stof	PE-verbruik
Amstelveen			
Verkennde testen	geen data	0/+	++
Verdiepende testen	0/+	++	-
Kralingseveer			
Verkennde testen	0	+	0/+
Verdiepende testen	0/-	0/-	--

3.4.3.5 ONDERLINGE VERGELIJKING KATIONEN

Het onderzoek laat zien dat de additie van kationen in algemene zin een positief effect heeft op de ontwaterbaarheid. Voor de kationen Ca en Mg werden vrijwel geen resultaten gevonden die een negatief effect op de ontwaterbaarheid lieten zien. Voor de beide ijzerzouten werd bij lagere doseringen soms wel een negatief effect gevonden. Een toename van de dosering leidde echter uiteindelijk wel tot een verbetering van de ontwaterbaarheid. Voor de additie van krijt werden nauwelijks effecten gemeten. De analyses op het slibwater laten zien dat het krijt nauwelijks effect heeft op de ionen-samenstelling van het slibwater en waarschijnlijk dus nauwelijks oplost.

Een vergelijking tussen de verkennende testen en de verdiepende testen laat zien dat de effecten op de ontwaterbaarheid niet altijd hetzelfde zijn bij dezelfde slibsoort en hetzelfde kation. Soms werd voor een eerste monster een verbetering van het polymeergebruik gevonden en vervolgens werd met een later monster juist een verbetering van het droge stof gehalte van de slibkoek gevonden. Proeven met hetzelfde slibmonster laten wel een consistent beeld zien, hoewel ook hier de spreiding in de resultaten soms groot was.

Op basis van de resultaten van de verdiepende proeven kan de volgende rangorde voor het effect van de kationen op de ontwateringsparameters worden bepaald.

Slib Amstelveen

CST:	Fe(III) < Fe(II) < Ca < Mg < blanco & krijt
Droge stof:	Fe(III) > Fe(II) > Ca & Mg > blanco & krijt
PE verbruik:	Fe(III) < Ca < Fe(II) < Mg < blanco & krijt

Slib Kralingseveer

CST:	Fe(III) << Fe(II), Ca & Mg < blanco & krijt
Droge stof:	Fe(III) > Fe(II), Ca, Mg, blanco & krijt
PE verbruik:	Mg < Ca < Fe(III) < Fe(II) < blanco & krijt

De rangorde is gebaseerd op de grootste dosering (20 meq/l). Deze indeling laat zien dat drie-waardig Fe de grootste effecten heeft op de ontwaterbaarheid. Het is dan wel nodig dat de juiste dosering gekozen wordt. In veel gevallen trad er bij lagere doseringen van de ijzerzouten juist een verslechtering van het ontwateringsresultaat op. De effecten van Ca en Mg addities zijn ongeveer vergelijkbaar, waarbij Ca een beter effect lijkt te hebben bij het slib van

Amstelveen en Mg een iets beter effect heeft bij het slib van Kralingseveer. De toevoeging van krijt heeft weinig effect. Mogelijk dat dosering van krijt in de waterlijn wel tot een (lage termijn) effect leidt.

Lange termijn effecten van de additie van kationen op de ontwaterbaarheid van slib kunnen met de uitgevoerde testen niet worden aangetoond. Onderzoek door Higgins (1997) laat zien dat additie van calcium en magnesium in het influent van een SBR-systeem een sterker effect heeft dan de additie aan in het slib, vermoedelijk doordat de kationen dan beter worden geïntegreerd in de slibmatrix. De analyses op het slibwater laten zien dat een significant percentage van de toegevoegde kationen in het slibwater terecht komen. Opvallend was dat de toevoeging van ijzer zelfs leek te leiden tot het vrijmaken van ijzer uit de slibmatrix.

Als de kationen in de praktijk toegevoegd worden voor de slibontwatering zal een significant deel van de kationen via het centraat/filtraat van de slibontwatering retour gaan naar de waterlijn. Hierdoor kan het effect van de kationen additie in de praktijk groter zijn dan nu in deze labproeven kan worden aangetoond. Vermoedelijk speelde een dergelijk effect ook een rol bij de langzame verbetering van de slibontwatering in Emmen als gevolg van de additie van Mg voor de vorming van struviet (zie ook paragraaf 2.4) Deze langzame verbetering ging gepaard met een langzame stijging van de Mg concentratie in het slib, vermoedelijk door ophoping via de waterlijn.

In deze labproeven werd een beperkt effect van de additie van krijt waargenomen. In Duitse installaties wordt het krijt in de waterlijn toegevoegd om verzuring van het slib tegen te gaan. In een dergelijke situatie kan krijt mogelijk wel een positief effect hebben op de ontwaterbaarheid omdat dan een deel van het calcium uit het krijt in oplossing kan gaan. De proeven met vrij calcium laten immers wel een positief effect zien op de ontwaterbaarheid. Door de opzet van de uitgevoerde labproeven heeft het krijt echter onvoldoende gelegenheid om in oplossing te gaan waardoor met deze labtesten weinig effecten gemeten werden. Dit wijst er op dat de krijtdeeltjes in ieder geval niet helpen als filtratie hulpmiddel tegen het sluiten van de poriën bij de ontwatering van het slib, zoals wel bij gruisontwatering wordt geconstateerd.

In de winterperiode is de mogelijkheid dat de samenstelling van het afvalwater verandert door het gebruik van strooizout op de wegen dat vervolgens afspoelt naar de rwzi. De testen zijn uitgevoerd in de zomer, en naar dit effect is niet nader onderzoek gedaan.

3.4.4 INVLOED BELUCHTEN

De proeven met het beluchten van het slib laten een verslechtering van de ontwaterbaarheid zien. Deze verslechtering kan tegengegaan worden door de resulterende pH verhoging te neutraliseren en de PE-dosering te verhogen. Bij de proeven met een kortdurende beluchting (ca. 30-60 minuten) werd dan soms juist een droge slibkoek verkregen.

De sterke verslechtering van de ontwaterbaarheid is enigszins opvallend omdat bijvoorbeeld ook belucht wordt bij het Airprex systeem voor de vorming van struviet in het slib (voor menging en pH-verhoging). Bij dit systeem wordt juist een duidelijke verbetering van de ontwaterbaarheid geconstateerd. Kennelijk compenseert de magnesiumdosering hier voor de negatieve effecten van de beluchting op de ontwaterbaarheid van het slib.

De opzet van de proef is mogelijk te klein om het effect van o.a. afschuifkrachten goed in te kunnen schatten. Dit kan in het vervolgonderzoek verder onderzocht worden.

3.4.5 MILIEUIMPACT ANALYSE EN INVLOED KOSTEN

Dit onderzoek heeft laten zien dat de additie van kationen een verbetering van de ontwaterbaarheid kan opleveren. Deze verbetering uit zich soms in een verlaging van het polymeer gebruik en in andere gevallen in een drogere slibkoek. Beide effecten betekenen een economisch voordeel die moet opwegen tegen de kosten van de additie van de kationen.

Tabel 9 zet de kosten en de milieu-impact van de verschillende kationen af tegen de positieve lading die deze zouten kunnen leveren (uitgedrukt in equivalenten, 1 mol twee-waardige lading = 2 equivalent). De milieu-impact is hier gebaseerd op de Gross Energy Requirement (GER). Dit is het totale energie verbruik dat nodig is om het zout te produceren. Voor meer informatie over dit kental wordt verwezen naar STOWA rapport 2012-06. De GER waarden moeten wel met enige voorzichtigheid worden benaderd omdat de onnauwkeurigheid vermoedelijk vrij groot is. Deze waarde is gebaseerd op aannames over de gemiddelde productiewijze. Chemicaliën kunnen vaak echter op verschillende manieren worden gemaakt, soms ook met gebruik van reststoffen. Voor specifieke situaties kan de GER waarden dan ook wezenlijk anders zijn.

TABEL 9 VERGELIJKING PRIJZEN EN MILIEU-IMPACT KATIONEN

Zout	Molgewicht	Kation lading eq/kg zout	Prijs ¹		GER ²	
	g/mol		euro/ton zout	euro/keq	MJ/kg zout	MJ/eq
MgCl ₂	95	21	260	12	3,9	0,2
CaCl ₂	111	18	317	18	2 - 5	0,1-0,3
FeCl ₃	162	18	395	21	41	2,2
FeSO ₄	152	13	370	28	3,4	0,3

1 Tarieven gebaseerd op actuele inkooprijzen incl. BTW bij waterschappen in 2014, prijs CaCl₂ obv www.icis.com.

2 GER-waarden obv STOWA rapport 2012-06. GER waarde voor CaCl₂ afgeschat obv GER waarden HCl en CaCO₃.

De tabel laat zien dat MgCl₂ het goedkoopste kation levert als de kosten uitgedrukt worden per equivalent van de lading. De milieu-impact van MgCl₂, CaCl₂ en FeSO₄ is laag en ongeveer vergelijkbaar. De milieu-impact van FeCl₃ is relatief hoog in vergelijking met de andere kationen.

De keuze van het beste zout is uiteindelijk echter vooral afhankelijk van het effect dat het zout heeft op de verbetering van de ontwaterbaarheid. De reductie van het PE verbruik (GER waarde ca. 86 GJ/kg voor poeder en ca. 133 GJ/kg voor emulsie) heeft daarbij ook een belangrijke milieu-impact. Dit onderzoek laat zien dat het beste kation slibafhankelijk kan zijn. Zo lijkt de additie van Ca geschikter voor het slib van Amstelveen en Mg geschikter voor het slib van Kralingseveer. Daarom is het van belang om voor elke situatie een afweging te maken voor het meest geschikte kation voor de verbetering van de ontwaterbaarheid.

Om een indruk te krijgen van de effecten van de kation additie op de kosten en milieu-impact voor de slibverwerking is een hypothetisch voorbeeld doorgerekend (Tabel 10). In het rekenvoorbeeld wordt uitgegaan van een slibproductie van 8.000 ton droge stof per jaar. In de uitgangssituatie wordt een ontwateringsresultaat bereikt van 20% droge stof bij een PE-verbruik van 15 g actief/kg droge stof. Het te ontwateren slib heeft een droge stof gehalte van 3%. Aangenomen wordt dat het kation met een concentratie van 20 meq/l in het slib wordt gedoseerd. Dit komt overeen met een dosering van 0,6 meq/kg ds voor de twee-waardige kationen en 0,4 meq/kg ds voor Fe(III). Deze dosering komt goed overeen met de dosering van Mg die bijvoor-

beeld bij de proeven met het Airprex systeem bij Waternet werd gehanteerd (STOWA 2012-20). Bij deze proeven werd een dosering van het kation gehanteerd van 0,6 – 1,0 meq/g ds (Mg/P ratio: 1,2 - 2,0 mol/mol). Op de rwzi Zwolle wordt voor de ontwatering van het slib in de centrifuges Fe gedoseerd in een concentratie van 0,4 – 0,5 meq/g ds en ook deze dosering past bij deze uitgangspunten.

Voor alle zouten is in het rekenvoorbeeld aangenomen dat zij een vergelijkbaar effect hebben op de ontwaterbaarheid, namelijk een verhoging van het droge stof gehalte met 1% ds en een verlaging van het PE-verbruik met 20%. In de praktijk zullen de zouten niet dezelfde effecten hebben, maar door de uniforme berekening ontstaat wel een beter inzicht in de onderlinge verschillen tussen de zouten.

Het rekenvoorbeeld laat zien dat de additie van kationen kan leiden tot een besparing op de ontwateringskosten door een reductie van het PE-verbruik en de kosten voor afvoer van het slib. Voor de kosten van de slibverwerking is er vanuit gegaan dat een drogere slibkoek ook minder slibverwerkingskosten betekent. Dit is niet voor alle slibverwerkers het geval. Verder kunnen positieve effecten ontstaan doordat door de additie van de kationen de retourvracht van fosfaat via het filtraat/centraat minder wordt. Deze effecten zijn niet meegenomen in de berekening.

TABEL 10 REKENVOORBEELD EFFECT KATION ADDITIE. ALLE PRIJZEN ZIJN INCLUSIEF BTW. VOOR DE KOSTEN VAN DE SLIBAFVOER IS GEREKEND MET 80 EURO/TON INCL. BTW EN VOOR PE MET 4 EURO/KG ACTIEF, INCL. BTW. VOOR 8000 TON DROGE STOF (= CA. 360.000 IE)

Parameter	Eenheid	Nulsituatie	FeCl ₃	MgCl ₂	CaCl ₂
Verbruiken					
Slibkoek	% slibkoek	20%	21%	21%	21%
PE verbruik	g PE/kg ds	15	12	12	12
DS	ton/jaar	8.000	8.000	8.000	8.000
Koek	ton/jaar	40.000	38.095	38.095	38.095
PE	ton actief/jaar	120	96	96	96
Kation	ton zout/jaar	-	288	254	296
Kosten					
PE	euro/jaar	480.000	384.000	384.000	384.000
Afvoer slib	euro/jaar	3.200.000	3.048.000	3.048.000	3.048.000
Kation	euro/jaar	-	113.900	66.000	94.700
Totaal	euro/jaar	3.680.000	3.545.900	3.498.000	3.526.700
Besparing	euro/jaar		134.100	182.000	153.300
Milieu-impact					
GER PE	GJ/jaar	10.200	8.200	8.200	8.200
GER kation	GJ/jaar	-	11.800	900	1.000
GER totaal	GJ/jaar	10.200	20.000	9.100	9.200
GER specifiek	GJ/ton ds	1,3	2,5	1,1	1,2

Voor Mg en Ca zorgt de additie van deze kationen ook voor een reductie van de milieu-impact. De milieu-impact van FeCl₃ weegt echter zwaarder dan het gebruik van PE. Een drogere slibkoek kan ook positieve milieueffecten met zich meebrengen bij de slibverwerking. Verder zorgt de additie van kationen voor een verlaging van de retourvracht van fosfaat naar de waterlijn. Hierdoor wordt daar bespaard op de inzet van bijvoorbeeld ijzer of aluminiumzouten voor de binding van fosfaat. Deze effecten zijn niet meegenomen in de berekening.

3.5 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN LABONDERZOEK

3.5.1 CONCLUSIES

Op labschaal is in dit onderzoek het effect van de kationen Ca, Mg, Fe(II) en Fe(III) op de ontwaterbaarheid van slib onderzocht. Het onderzoek liet een grote spreiding in de meetresultaten zien waardoor de interpretatie van de resultaten bemoeilijkt wordt. Kennelijk zijn er ook andere belangrijke invloeden (slibkwaliteit, slibbehandeling, schaal van de proeven) op de resultaten van de gehanteerde meetmethode.

Niettemin wijzen alle resultaten op een positief effect van de additie van de kationen op de ontwaterbaarheid van slib. Voor de kationen Ca en Mg werden vrijwel geen resultaten gevonden die een negatief effect op de ontwaterbaarheid lieten zien. Voor de beide ijzerzouten werd bij lagere doseringen soms wel een negatief effect gevonden. Een verdere toename van de ijzerdosering (tot 20 meq/l, ca. 1 meq/g ds) leidde echter wel tot een verbetering van de ontwaterbaarheid. Bij deze hogere dosering was de ontwaterbaarheid met Fe(III) dan vrijwel altijd beter dan de ontwaterbaarheid met Ca en Mg zouten.

In het onderzoek is gewerkt met twee slibsoorten: slib van Amstelveen en slib van Kralingseveer. Beide soorten betreffen vergist slib en verschillen vooral in de wijze van fosfaatverwijdering. Het slib van de rwzi Kralingseveer betreft overwegend slib van biologische defosfatering, terwijl het slib van de rwzi Amstelveen overwegend chemisch gedefosfateerd is. Het slib van Kralingseveer ontwaterde duidelijk slechter dan het slib van de Amstelveen. Hoewel de Ca en Mg concentratie van de droge stof in het slib ongeveer vergelijkbaar waren, bevatte het slibwater van Kralingseveer te weinig Ca en Mg ten opzichte van vuistregels die in de literatuur beschreven worden. Bovendien was de verhouding Na ten opzichte van Ca en Mg ongunstig.

Hoewel de beide slibben verschillend reageerden op de additie van de kationen, verbeterde de ontwaterbaarheid bij beide slibsoorten als gevolg van de kation additie. Wel had Ca een groter effect dan Mg op het slib van Amstelveen en omgekeerd had Mg een groter effect op het slib van Kralingseveer. De dosering van Fe(III) had bij beide slibben het grootste effect mits een voldoende hoge dosering gekozen werd. Bij lagere doseringen leidde de dosering van Fe soms juist tot een verslechtering van de dosering.

Het onderzoek heeft zich vooralsnog beperkt tot laboratoriumonderzoek. Hierdoor kunnen secundaire effecten niet meegenomen worden. Zo liet het onderzoek zien dat een significant deel van de kationen in het slibwater terecht komt. In de praktijk komen deze kationen via het centraat/filtraat van de slibontwatering weer in de waterlijn terecht. Het literatuur onderzoek laat zien dat het effect van de kationen additie sterker is als deze aan het influent van de zuivering worden toegevoegd. Dit effect kon tijdens de labproeven niet worden meegenomen.

Een oriënterende economische analyse laat zien dat de additie van kationen kan leiden tot kostenbesparingen door een verminderd verbruik van PE en afvoer van een drogere slibkoek. De besparing op het PE-verbruik leidt bij gebruik van Ca en Mg ook tot een verlaging van de milieu-impact. Als ijzerzouten gebruikt worden, bestaat de kans dat de milieu-impact juist toeneemt. De precieze gevolgen dienen per slibontwatering te worden vastgesteld omdat de resultaten gevoelig zijn voor de gehanteerde aannames en effecten op de ontwaterbaarheid.

In het onderzoek is ook het effect van een kortdurende beluchting (1-4 uur) van het slib op de ontwaterbaarheid onderzocht. Deze proeven laten een duidelijke verslechtering van de ontwaterbaarheid zien. Door compensatie van de pH-verhoging en verhoging van het PE-verbruik kan dit effect enigszins worden geneutraliseerd en bij kortdurende beluchtingen werd dan een drogere slibkoek gekregen. Deze resultaten wijzen erop dat de beluchting die soms wordt toegepast bij bijvoorbeeld Airprex installaties voor de vorming van struviet de gewenste verbetering van de ontwaterbaarheid negatief kan beïnvloeden.

Samenvattend zijn de conclusies van het labonderzoek de volgende:

- 1 Experimenten op laboratoriumschaal laten zien dat de dosering van kationen een overwegend positief effect kan hebben op de ontwaterbaarheid van slib.
- 2 Het effect is afhankelijk van het type slib en ook andere invloeden hebben effect op de ontwaterbaarheid. Daarom is niet zeker of er in alle gevallen een positief effect is. Dit zal per slibsoort bekeken moeten worden.
- 3 Driewaardig ijzer gaf bij een voldoende hoge dosering (1 meq/g ds) het grootste positieve effect terwijl het effect bij lagere doseringen juist gering was.
- 4 Calcium en magnesium vertoonden beide een positief effect maar het effect was afhankelijk van het type slib.

- 5 De kosten voor de dosering van een kation wegen op tegen de besparingen die gerealiseerd worden door de verbeterde ontwaterbaarheid. Voor de kationen calcium en magnesium vermindert ook de milieu-impact. Bij gebruik van ijzer is een mogelijke toename van de milieu-impact een aandachtspunt.
- 6 Beluchting van slib leidt tot een verslechtering van de ontwaterbaarheid.

3.5.2 AANBEVELINGEN

Het labonderzoek laat zien dat de additie van kationen een positieve invloed kan hebben op de ontwaterbaarheid van slib. Daarom wordt aanbevolen dat waterschappen bij een slechte ontwatering ook een dergelijke additie overwegen. Dit geldt zeker voor zuiveringen waarbij biologisch gedefosfateerd wordt. Hierbij wordt nu al vaak de additie van Mg overwogen voor de winning van struviet. De additie van Ca, Mg of Fe voor de slibontwatering kan echter ook bij zuiveringen met chemische defosfatering een positief effect hebben.

De labproeven laten nog wel veel spreiding zien in de resultaten, waardoor het moeilijk is om de effecten op praktijkschaal te voorspellen. Dit geeft aan dat nog niet alle invloeden op de ontwaterbaarheid van het slib bekend zijn. Gezien de kosten en de milieu-impact die samenhangen met de ontwatering van het slib is het aan te bevelen om de kennis over de mechanismen die een rol spelen bij de ontwatering verder te verdiepen.

Samengevat leidt dit onderzoek tot de volgende aanbevelingen over het effect van kationen op de ontwatering van zuiveringsslib.

- 1 De additie van kationen (Ca, Mg, Fe(III)) voor het verbeteren van de ontwaterbaarheid van slib is te overwegen.
- 2 De additie van kationen kan ook voor zuiveringen die gebruik maken van chemische defosfatering overwogen worden.
- 3 Per locatie dient apart vastgesteld te worden of er inderdaad sprake is van een voldoende positief effect om de additie te rechtvaardigen.
- 4 Verder onderzoek naar de mechanismen die een rol spelen bij de ontwatering is van belang om zo betere voorspellingen te kunnen doen over de diverse invloeden op de ontwaterbaarheid van slib.

4

FASE 2 - PRAKTIJKONDERZOEK

4.1 INLEIDING

In deze tweede fase van het onderzoek is het effect van de additie van kationen op de ontwaterbaarheid van zuiveringsslib op praktijkschaal onderzocht. Dit onderzoek op praktijkschaal is ook geflankeerd door laboratorium onderzoek om zo te bepalen in welke mate het laboratorium onderzoek een voorspelling geeft voor veranderingen in ontwaterbaarheid op praktijkschaal.

Het praktijk onderzoek vond plaats op de volgende drie locaties:

- Rwni Nieuwgraaf: invloed Fe(III) dosering
- Rwni Beverwijk: invloed Ca en Mg
- Rwni Amsterdam West: invloed Mg en beluchten

In de volgende paragrafen worden de resultaten per locatie besproken.

De opzet van de testen is op de drie locaties vergelijkbaar. Om de effecten van de dosering op de ontwaterbaarheid te onderzoeken, wordt na elke verandering in dosering de relatie tussen PE-dosering en DS van het ontwaterde slib vastgesteld. Hiertoe is per te testen situatie bij 3-4 PE-doseringen het DS gehalte van het ontwaterde slib gemeten.

In onderstaande tabel is een overzicht gegeven van de geteste situaties per locatie. De eerste periode is getest om de huidige situatie vast te leggen. Aansluitend is gevarieerd in dosering, beluchting of type kation.

TABEL 11 OVERZICHT VAN DE GETESTE SITUATIES OP DE VERSCHILLENDE RWZI'S

Locatie	Periode A	Periode B	Periode C
RWZI Nieuwgraaf	Geen dosering	Dosering Fe hoog	Dosering Fe laag
RWZI Beverwijk	Dosering Mg (hoog/normaal)	Geen dosering	Dosering Ca
RWZI Amsterdam-West	Dosering Mg en lage beluchting	Dosering Mg en hoge beluchting	Geen dosering en geen beluchting

4.2 OPZET FLANKEREND LABONDERZOEK

Gedurende de praktijkproeven zijn monsters genomen van het slib en het centraat. Van deze monsters is het gehalte van de kationen Mg, Ca, K, Na en Fe bepaald. Voor de centraat monsters zijn aanvullend het ammonium en fosfaat gehalte bepaald. Van het slib is aanvullend het gehalte aan Kjeldahl stikstof en totaal fosfor bepaald. De gehanteerde methoden zijn beschreven in paragraaf 3.2.5.2).

Daarnaast zijn slibmonsters genomen van slib voor en na de behandeling met kationen. De kationen additie vond steeds op praktijkschaal plaats. Van deze monsters is de ontwaterbaarheid wordt vastgesteld op basis van de volgende methoden (zie ook beschrijving in paragraaf 3.2.3):

- 1 Capillary Suction Time;
- 2 Mareco filterpers;
- 3 Streaming current test.

Tevens is onderzoek uitgevoerd door LeAF naar de EPS structuur van het slib voor en na dosering van de kationen. Op basis van de literatuur (zie ook paragraaf 2.1) wordt verwacht dat een hoger gehalte aan EPS en met name “loosely bound” EPS zorgt voor een slechtere ontwaterbaarheid van het slib.

LeAF heeft het aandeel “loosely bound” en “tightly bound” EPS bepaald in het slib. Met name “loosely bound” EPS kan volgens de literatuur (Li, 2007) een maat kan zijn voor ontwaterbaarheid van het slib. Het verschil tussen beide soorten EPS is gebaseerd op een verschil in extraheerbaarheid van het EPS. Het EPS gehalte wordt uitgedrukt als een TOC-waarde. Daarnaast kan onderscheid gemaakt worden tussen een fractie die vooral uit eiwitten bestaat (uitgedrukt als BSA-equivalenten), een fractie die vooral uit humuszuren bestaat en een fractie die uit polysaccharides bestaat (uitgedrukt als glucose-equivalenten). Voor een gedetailleerde beschrijving van de gevolgde methode wordt verwezen naar de rapportage van LEAF in bijlage 2.

4.3 IJZER ADDITIE RWZI NIEUWGRAAF

4.3.1 DOEL

Het doel van de testen is het effect aan te tonen van een dosering van ijzerchloride op de ontwateringsresultaten van de bestaande centrifuge. Uitgangspunt hierbij is de machine zo te laten draaien als deze ook tijdens normaal bedrijf wordt bedreven.

4.3.1.1 BESCHRIJVING RWZI

RWZI Nieuwgraaf is een laag belaste zuivering met verregaande stikstof- en biologische fosfaatverwijdering. Voor aanvullende fosfaatverwijdering wordt Fe-zout gedoseerd. De dosering tijdens de testperiode was slechts een aantal liter per uur. De ontwerpcapaciteit van RWZI Nieuwgraaf is 259.000 i.e. à 54g BZV met een RWA-piek van 15.500 m³/uur.

Het primaire slib wordt met behulp van gravitaire indikkers ingedikt tot ongeveer 3,0-4,0%, het secundaire slib wordt door drie bandindikkers ingedikt tot ongeveer 6,0-6,5%. De slibgistinginstallatie uit twee gelijke parallelle gistingstanks (totaal 6.520 m³). De verblijftijd is ongeveer 20 dagen. De gistingstanks worden gemengd met behulp van biogasinblazing via lansen. De temperatuur in de gisting wordt op ca. 35 °C gehouden.

4.3.1.2 CENTRIFUGE

De testen zijn uitgevoerd met centrifuge 1. Deze is van Alfa Laval, type NX4850. Het uitgangspunt is om tijdens de testen geen wijzigingen te doen aan de regeling van de centrifuge. Het koppel wordt ingesteld en met het verschiltoerental wordt hier naartoe gestuurd. Er zijn geen wijzigingen aangebracht aan doseerpunt, toerental of keerschijfhoogte.

4.3.1.3 SLIB

De testen zijn uitgevoerd met uitgegist slib van rwzi Nieuwgraaf. Het slib wordt naar de centrifuge gepompt vanuit een uitgegist slibbuffer, waardoor de samenstelling geen grote schommelingen vertoont. In onderstaande tabel is de samenstelling van het slib weergegeven.

TABEL 12

SAMENSTELLING VAN HET UITGEGISTE SLIB TIJDENS DE TESTWEEKEN

	DS%	OS%
Week 21	3,0	69%
Week 22	3,0	69%
Week 23	2,9	68%

4.3.1.4 PE

Op de rwzi wordt gedraaid met PE C82090 met een dosering van 25 g actief PE/kg DS. Voorafgaand aan de test is de relatie tussen PE en ontwateringsresultaat bepaald. Een PE-dosering lager dan 22 g actief/kg DS leidde tot een sterke verslechtering van de centraatkwaliteit. Een dosering hoger dan 27,5 g actief/kg DS was niet mogelijk zonder een verhoging van de aanmaakconcentratie van de aangemaakte PE-oplossing (1,0% actief).

AFBEELDING 18

TIJDELIJKE DOSERING VAN HET RUWE PE SD2081 TIJDENS DE PROEVEN



Op basis van verkennende labproeven van de PE-leverancier Kemira is het PE SD2081 geselecteerd om in combinatie met ijzer te doseren. Dit PE heeft een lagere kationiciteit dan C82090.

Voor de referentie situatie (zonder ijzerdosering) is ook de relatie tussen PE-dosering en ontwateringsresultaat bepaald. Hierbij is begonnen bij een lage dosering waarbij het centraat net schoon bleef. Van daaruit is de dosering stapsgewijs verhoogd. PE wordt gedoseerd op het moment het slib in de centrifuge wordt gebracht.

4.3.1.5 DOSERINGEN IJZER

De initiële dosering is vastgesteld op een dosering van 3 l FeCl_3 oplossing/ m^3 slib. Deze dosering komt overeen met een dosering van 1,0 eq/kg DS (31 meq/l slib). Aansluitend is deze dosering verlaagd naar respectievelijk 2,5 en 2 liter FeCl_3 -opl. per m^3 slib. Dit komt overeen met een dosering van respectievelijk 0,85 en 0,7 eq/kg DS (respectievelijk 26 en 21 meq/l). Deze doseringen zijn iets hoger dan de hoogste doseringen die zijn getest bij het initiële labonderzoek (20 meq/l slib). De dosering voor Nieuwgraaf was zo gekozen dat er voldoende ijzer beschikbaar is voor binding van het fosfaat (uitgaande van een Me/P verhouding van 1,5).

AFBEELDING 19

TIJDELIJKE DOSERING VAN IJZERCHLORIDE



De FeCl_3 oplossing (40 gew%) is gedoseerd vanuit een IBC met een bestaand station voor chemicaliëndosering voorzien van debietmeting. Het doseerpunt is in de versnijder, net voor de slibpomp. Op deze manier werd de benodigde mengenergie ingebracht. Het gedoseerde ijzer bleek de meting van de debietmeter van de slibtoevoer te beïnvloeden. Daarom is de pomp op een vast toerental gezet bij de proeven met ijzerdosering.

4.3.1.6 KOPPEL

Op basis van een eerdere test op een andere rwzi kwam naar voren dat een lager koppel mogelijk een beter ontwateringsresultaat gaf. In de referentiesituatie (zonder ijzerdosering) is daarom ook bij een lager koppel getest. Hieruit kwam geen onderling verschil naar voren. Daarom is getest met een koppel van 12 kN.

Om te zien wat het maximaal droge stofgehalte is, is in een aanvullende test beoordeeld wat de invloed is van een verhoging van het koppel op het droge stofgehalte van het ontwaterde slib. Het koppel is verhoogd van 12 naar 17 Nm in stappen van elk 1 Nm. Als vergelijking is deze testopzet ook toegepast op de referentiesituatie (C82090 en geen ijzer). Een verhoging van het koppel van 14 naar 15 Nm leidde in de referentiesituatie tot een sterke verslechtering van de centraatkwaliteit.

4.3.1.7 TESTOPZET

De focus lag op het onderzoeken van het effect van de ijzerdosering op de ontwaterbaarheid van het slib. Om de effecten van de dosering op de ontwaterbaarheid te onderzoeken, wordt per fase in het onderzoek ook de relatie tussen PE-dosering en DS van het ontwaterde slib vastgesteld. Hiertoe is per te testen dosering bij 3-4 PE-doseringen het DS gehalte van het ontwaterde slib gemeten.

In de eerste week is de ontwaterbaarheid gemonitord in de huidige situatie (geen dosering ijzer). In deze week is een test uitgevoerd om de referentiesituatie vast te leggen. Er is een PE-curve bepaald bij het huidige PE en bij het geselecteerde PE voor dosering met ijzer.

Aansluitend is gestart met een dosering van 3 l ijzer/ m^3 slib, waarbij de PE-dosering is verlaagd totdat het centraat 'zwart' werd. Van hieruit is de PE-dosering weer verhoogd om de relatie PE-dosering en DS% van het ontwaterde slib te kunnen inschatten. Vervolgens is de ijzerdosering verlaagd naar 2,5 l/ m^3 met gelijk blijvend PE-verbruik. De PE-dosering is stapsgewijs verhoogd en daarna is de dosering van ijzer verder verlaagd naar 2,0 l/ m^3 .

Tot slot is een test uitgevoerd bij met een verhoging van het koppel om het maximale drogestofgehalte van het ontwaterde slib te kunnen bepalen.

4.3.2 RESULTATEN

4.3.2.1 RESULTATEN ONTWATERING OP LABSCHAAL

Tijdens de praktijk proef zijn monsters van het slib genomen voor en na ijzer additie op praktijkschaal. In deze monsters is het ijzer dus op praktijkschaal toegevoegd. Op laboratoriumschaal is vervolgens de ontwaterbaarheid van deze monsters vastgesteld.

TABEL 13

RESULTATEN ONTWATERINGSPROEVEN OP LABSCHAAL ($\pm$ -WAARDEN ZIJN STANDAARD DEVIATIES)

	Blanco	0,7 eq Fe/kg ds	1,0 eq Fe/kg ds
pH	7,1	6,7	6,7
CST (s)	468 $\pm$ 52	283 $\pm$ 23	254 $\pm$ 9
PE verbruik obv streaming current titratie (g actief/kg ds))			
C82090 (n=2)	24,0 $\pm$ 1,6	21,0 $\pm$ 0,2	19,3 $\pm$ 1,2
SD2081 (n=2)	24,5 $\pm$ 0,2	20,6 $\pm$ 1,2	18,9 $\pm$ 1,8
Persproeven			
C82090 20 g actief/kg ds (n=2)	17,3 $\pm$ 1,8		
C82090 17 g actief/kg ds (n=2)	17,9 $\pm$ 1,7	18,2 $\pm$ 0,4	18,0 $\pm$ 0,3
C82090 15 g actief/kg ds (n=2)	18,2 $\pm$ 1,1		19,1 $\pm$ 0,5

Met name de CST en polymeertitraties bevestigen het verschil in ontwaterbaarheid tussen de monsters met en zonder ijzeradditie. Het verschil in ontwaterbaarheid komt het duidelijkst naar voren uit de CST bepaling. Ook is er minder PE nodig om de lading in het slib te neutraliseren. Uit de persproeven komt een verschil in ontwaterbaarheid minder duidelijk naar voren.

4.3.2.2 EFFECT FE-ADDITIE OP SAMENSTELLING CENTRAAT EN SLIB

Tabel 14 en Tabel 15 geven de resultaten van de analyses van de monsters van het centraat en het slib. Voor het centraat is ook de verhouding monovalente en divalente kationen weergegeven en de verhouding Ca en Mg. Volgens de literatuur (Higgins 1997) moet voor een goede ontwatering de verhouding monovalent/divalent (M/D ratio) bij voorkeur kleiner dan 2 zijn. De verhouding Ca en Mg zou volgens deze zelfde theorie in de buurt van 1 moeten liggen (zie ook paragraaf 2.2).

De analyses van het centraat laten zien dat de additie van ijzer zorgt voor de volgende veranderingen:

- Het fosfaatgehalte in de blanco monsters was ongeloofwaardig laag. Testen door Kemira voor deze proef laten zien dat een Fe/P verhouding van 1,4 – 2,0 nodig is om het fosfaat neer te slaan. De verhoging van de dosering van 2 naar 3 l Fe-oplossing/m³ zorgt voor een extra Fe dosering van 3,3 mmol/l. Hierdoor neemt het fosfaatgehalte af met 0,9 mmol/l. Dit komt overeen met een Fe/P verhouding van 3,7.
- Het gehalte opgelost Mg neemt toe door de dosering van Fe. Mogelijk dat de Fe dosering struviet in oplossing laat gaan of dat Fe uitgewisseld wordt tegen Mg in de slibmatrix.
- Daarentegen neemt het gehalte opgelost Ca af door de dosering van Fe. Opvallend genoeg is de afname geringer bij een hogere Fe dosering.

- De verandering in de Mg en Ca concentraties door de Fe dosering zorgen er voor dat de verhouding Ca/Mg sterk afneemt van 7,6 tot ongeveer 1.
- Het gehalte Na in het centraat neemt licht toe door de Fe dosering. Het K gehalte laat een zeer sterke stijging zien. Mogelijk wordt het K verdrongen uit de slibmatrix.
- De verschuivingen in de kation samenstelling leidden niet tot een verlaging van de M/D ratio bij de lagere Fe dosering, maar wel bij de hogere Fe dosering.

De analyses van de samenstelling van het slib laten de volgende veranderingen zien:

- Het fosfor gehalte neemt iets af. Bij de analyse wordt waarschijnlijk alle P in het slib en het slibwater bepaald. Door de dosering van Fe-zout neemt het gehalte droge stof iets toe door de vorming van Fe-zouten. Hierdoor neemt de P-concentratie iets af.
- Het gehalte Fe in het slib neemt toe en de toename komt goed overeen met de dosering van Fe.
- Het gehalte Ca en Mg neemt iets af. Deze afname wordt net als voor P waarschijnlijk veroorzaakt door de vorming van extra droge stof.

TABEL 14 SAMENSTELLING CENTRAAT TIJDENS DE PRAKTIJKPROEVEN OP DE RWZI NIEUWGRAAF

Parameter	Eenheid	Blanco 4/6/2015		0,7 eq Fe/kg ds 3/6/2015		1,0 eq Fe/kg ds 3/6/2015	
		Gemiddelde (n=2)	St.dev.	Gemiddelde (n=2)	St.dev.	Gemiddelde (n=2)	St.dev.
Ammonium	mg N/l	- *		646	±18	674	±14
Ortho-Fosfaat	mg P/l	- *		140	±0	56	±1
Ca	mg/l	77	±1	41	±1	64	±4
Fe	mg/l	0,1	±0,0	2,0	±0,2	3,8	±0,5
K	mg/l	31	±2	360	±14	310	±14
Mg	mg/l	6,2	±0,4	31	±1	39	±1
Na	mg/l	125	±7	135	±7	135	±7
Kationen ratio's							
Mono/Divalent (Na+K)/(Mg+Ca)	eq/eq	1,4	±0,1	3,3	±0,1	2,2	±0,2
Ca/Mg	eq/eq	7,6	±0,4	0,8	±0,0	1,0	±0,0

* De ammonium en fosfaatwaarden van dit monster gaven een onbetrouwbaar zeer laag resultaat en zijn daarom niet opgenomen in de tabel (NH4: 0,8 mg N/l, PO4: 5 mg P/l). Extra metingen in september en januari geven voor de P concentratie een range van 125-330 mg P/l (4 waarden) en voor ammonium een waarde van 660 mg N/l).

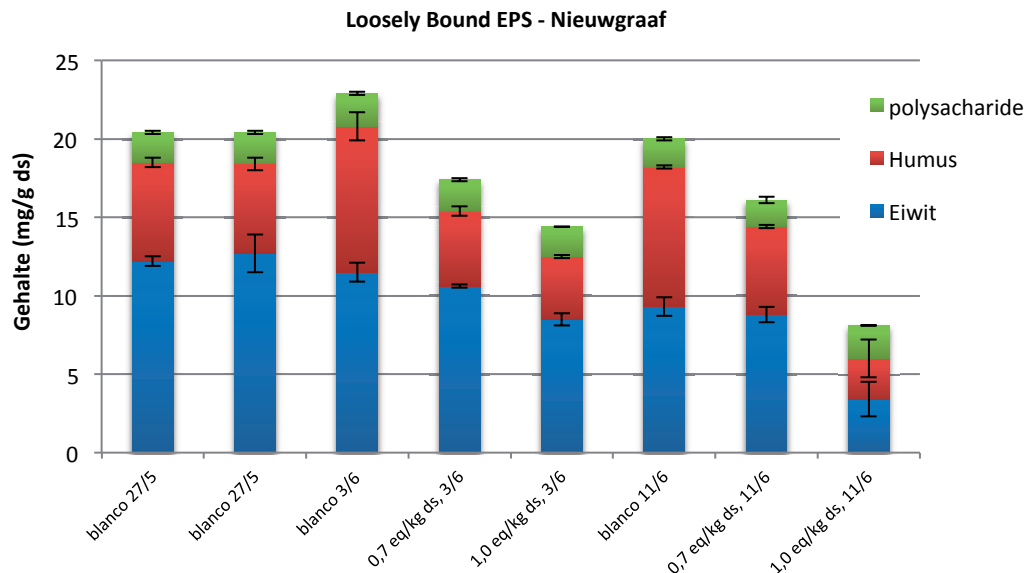
TABEL 15 SAMENSTELLING SLIB TIJDENS DE PRAKTIJKPROEVEN

Parameter	Eenheid	Blanco 4/6/2015		0,7 eq Fe/kg ds 3/6/2015		1,0 eq Fe/kg ds 3/6/2015	
		Gemiddelde (n=2)	St.dev.	Gemiddelde (n=2)	St.dev.	Gemiddelde (n=2)	St.dev.
Droge stof	%	2,8	±0,1	2,9	±0,0	3,1	±0,1
N-Kj	g/kg ds	83	±0	77	±4	74	±1
P	g/kg ds	38	±4	33	±1	34	±1
Ca	g/kg ds	28	±1	26	±0	26	±0
Fe	g/kg ds	14	±1	27	±1	36	±2
K	g/kg ds	13	±0	13	±1	13	±1
Mg	g/kg ds	7,9	±0,4	6,2	±0,4	6,5	±0,1
Na	g/kg ds	4,9	±0,1	4,8	±0,1	4,7	±0,1

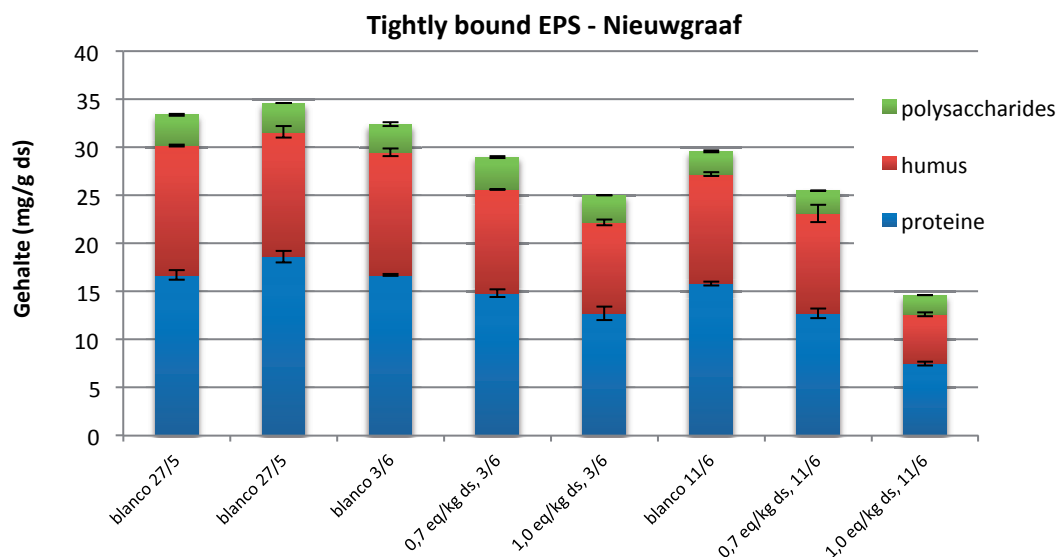
4.3.2.3 EFFECTEN OP EPS

Afbeelding 20 en Afbeelding 21 geven de resultaten van deze analyse weer. De achterliggende waarden zijn opgenomen in Tabel 16. De analyses laten zien dat de ijzer additie een duidelijk meetbaar effect heeft op beide EPS soorten. Het effect is daarbij het sterkst bij de “loosely bound” EPS. Er blijkt ook een verband tussen de ijzerdosering en het EPS gehalte: meer ijzer verlaagt het EPS gehalte meer. De ijzer additie verlaagt vooral de eiwit fractie en in mindere mate ook de humus fractie van het EPS.

AFBEELDING 20 EFFECT FE-ADDITIE OP LOOSELY BOUND EPS



AFBEELDING 21 EFFECT FE-ADDITIE OP TIGHTLY BOUND EPS



TABEL 16 RESULTATEN EPS ANALYSES SLIBMONSTERS RWZI NIEUWGRAAF

	EPS Extract	TOC (mg/g DS)	stdev	BSA-eq. (eiwit) (mg/g DS)	stdev	Humuszuren (mg/g DS)	stdev	Glucose-eq. (mg/g DS)	stdev
blanco 27/5	Loosely-bound	16,6	1,3	12,2	0,3	6,3	0,3	1,9	0,1
	Tightly-bound	24,4	0,4	16,7	0,5	13,5	0,1	3,2	0,1
blanco 27/5	Loosely-bound	16,1	0,3	12,7	1,2	5,7	0,4	2	0,1
	Tightly-bound	24,9	0,1	18,6	0,6	13	0,6	3	0
blanco 3/6	Loosely-bound	16,8	0,4	11,5	0,6	9,3	0,9	2,1	0,1
	Tightly-bound	23,6	0,2	16,7	0,1	12,8	0,4	2,9	0,2
0,7 eq Fe/kg ds, 3/6	Loosely-bound	14,2	0,3	10,6	0,1	4,8	0,3	2	0,1
	Tightly-bound	23,5	1,5	14,8	0,4	10,8	0	3,4	0,1
1,0 eq Fe/kg ds, 3/6	Loosely-bound	11,7	0,2	8,5	0,4	4	0,1	1,9	0
	Tightly-bound	19,8	0,5	12,7	0,7	9,5	0,3	2,8	0
blanco 11/6	Loosely-bound	14,7	0,9	9,3	0,6	8,9	0,1	1,8	0,1
	Tightly-bound	21	0	15,8	0,2	11,4	0,2	2,4	0,1
0,7 eq Fe/kg ds, 11/6	Loosely-bound	12,6	0,2	8,8	0,5	5,6	0,1	1,7	0,2
	Tightly-bound	19,2	0,4	12,7	0,5	10,4	0,9	2,4	0
1,0 eq Fe/kg ds, 11/6	Loosely-bound	7,8	0,1	3,4	1,1	2,6	1,2	2,1	0
	Tightly-bound	10,9	0	7,5	0,2	5,1	0,2	2	0

4.3.2.4 RELATIE POLYMEERGEBRUIK EN DROGE STOF RESULTAAT OP PRAKTIJKSCHAAL

Afbeelding 22 vat de resultaten samen van de ontwateringsresultaten die bij de praktijkproef zijn bereikt. Om verschillen tussen de testdagen en de verschillende situaties te onderscheiden is de data gegroepeerd in verschillende datasets die apart herkenbaar zijn.

In de figuur zijn twee doorgetrokken lijnen weergegeven. Deze lijnen laten zien wanneer de kosten van de ijzerdosering (respectievelijk 0,7 en 1,0 eq/kg ds) opwegen tegen de verbetering in het ontwateringsresultaat. Voor de slibverwerkingskosten is daarbij uitgegaan van een tarief van 60 euro/ton slibkoek (excl. BTW).

De afbeelding laat een spreiding zien in polymeerverbruik en daardoor ontwateringsresultaat. Deze spreiding is deels bewust gecreëerd om zo het effect van lagere of hogere polymeerdoseringen te onderzoeken.

Normaal gesproken wordt op de rwzi Nieuwgraaf het polymeer C82090 van Kemira gebruikt. Op advies van Kemira is er voor gekozen om in combinatie met de ijzerdosering het polymeer SD2081 van Kemira te gebruiken. De grafiek laat zien dat het ontwateringsresultaat van C82090 (dataset 0) en SD2081 (dataset 1 en 12) zonder ijzerdosering niet heel sterk van elkaar verschilt. Met SD2081 is het gemiddelde verbruik iets hoger maar dit geeft ook een gemiddeld iets drogere slibkoek.

Door de dosering van ijzer neemt het polymeergebruik duidelijk fors af. De verbetering in het ontwateringsresultaat uit zich vooral in een lager polymeergebruik. De droogte graad van de slibkoek blijft ongeveer gelijk.

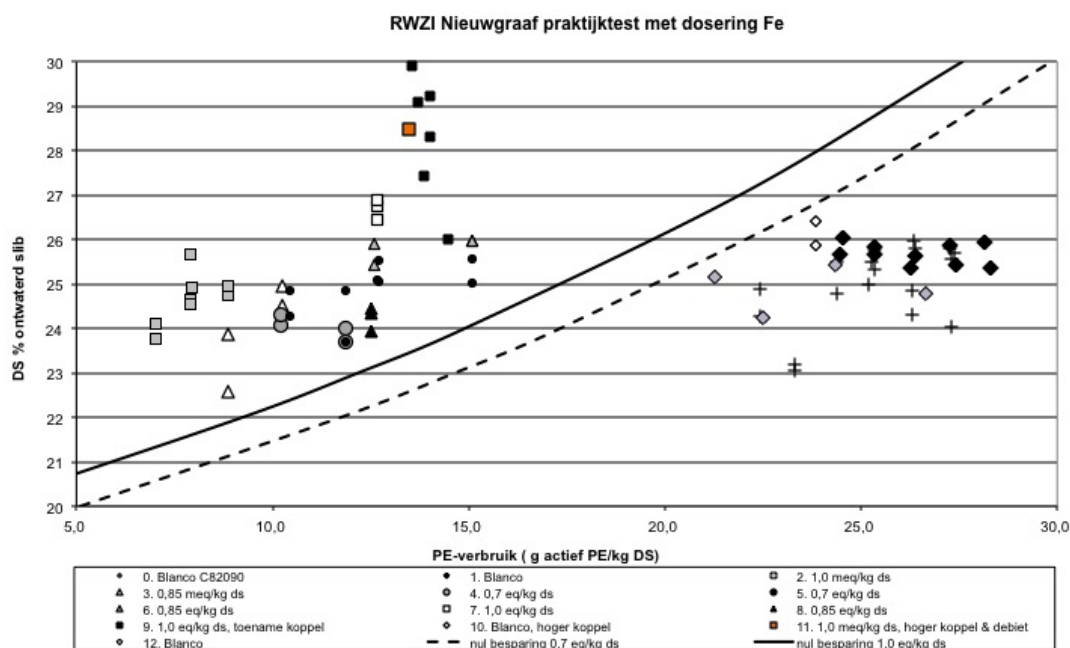
Om te onderzoeken of een hoger droge stof verkregen kan worden is op het eind van de proef onderzocht of een hoger koppel nog een beter resultaat kan geven (dataset 9 in de figuur). Hierbij is het koppel in stappen verhoogd van 1 kNm verhoogd van 12 kNm naar 17 kNm. Bij het hoogste koppel was de vulling van de centrifuge door de droge slibkoek niet meer voldoende en daarom is vervolgens het voedingsdebiet verhoogd van 12 naar 17 m³/h. Bij dit hogere debiet kon nog steeds een zeer goed ontwateringsresultaat worden bereikt.

Ook voor de situatie zonder ijzerdosering is het effect van het verhogen van het koppel onderzocht (dataset 10). Zonder ijzerdosering kon het koppel niet verder dan tot 14 kNm worden verhoogd.

TABEL 17 EFFECT VERHOGEN KOPPEL OP ONTWATERINGSRESULTAAT

	SD2081, 1,0 eq/kg ds en 12 m ³ /h doorzet (dataset 9 in figuur)						Idem, 17 m ³ /h (dataset 11)
Koppel (kNm)	12	13	14	15	16	17	19
PE-verbruik (g actief/kg ds)	14,5	13,8	14,0	14,0	13,7	13,6	14,5
Droge stof slibkoek (%ds)	26,0	27,4	29,2	28,3	29,1	29,9	28,5

AFBEELDING 22 ONTWATERINGSRESULTATEN PRAKTIJKPROEF NIEUWGRAAF. DE VERSCHILLENDE SYMBOLEN GEVEN VERSCHILLENDE DAGEN EN CONDITIES WEER. ALLEEN PROEF 0 IS MET PE C82090 UITGEVOERD (SYMBOL: +). ALLE ANDERE RESULTATEN ZIJN MET PE SD 2081



De gemiddelde waarden voor de verschillende datasets zijn in Tabel 18 samengevat. In de tabel is ook het financiële effect van de ijzerdosering weergegeven. Daarbij is er vanuit gegaan dat de rwzi Nieuwgraaf jaarlijks 3.180 ton droge stof per jaar produceert en dat de slibverwerkingskosten 60 euro/ton, excl. BTW bedragen. Bij gebruik van ijzer is rekening gehouden met extra slibproductie door de productie van chemisch slib.

De tabel laat zien dat de grootste besparing wordt bereikt bij een ijzerdosering van 3 l Fe/m³. Jaarlijks levert dit een besparing op van 136.000 euro/jaar. Lagere ijzerdoseringen leiden tot een lagere besparing.

Doordat de ijzerdosering een verhoging van het koppel van de centrifuge mogelijk maakt kan de besparing nog verder verhoogd worden tot 180.000 – 210.000 euro/jaar. Hier zal wel een extra energieverbruik tegenover staan dat niet is meegenomen in de berekening. Deze toename is echter beperkt, maar kon tijdens de test niet vastgesteld worden door de grove schaalverdeling van de stroommeter.

TABEL 18 FINANCIËEL EFFECT IJZERDOSERING OP RWZI NIEUWGRAAF (3.180 TON DS). DE KOLON DATASET VERWIJST NAAR DE DATAPUNTEN IN DE VOORGAANDE AFBEELDING

Situatie	Data set	PE verbruik	Slib koek	Kosten (euro/jaar, incl. BTW)					GER hulpstoffen
		g/kg ds	%DS	Slibafvoer	PE	Fe	Totaal	Besparing	GJ/kg ds
Referentie									
C82090	0	25,3	25,0	912.500	378.600	-	1.291.100		2,2
SD 2081	1	26,3	25,7	899.900	394.200	-	1.294.100	3.000	2,2
SD 2081	12	23,7	24,9	925.300	354.300	-	1.279.600	11.400	2,0
Met ijzerdosering en PE SD 2081									
0,7 eq/kg ds	4	11,0	24,0	978.000	165.300	46.900	1.190.100	101.00	4,1
0,7 eq/kg ds	5	12,5	24,9	945.500	187.628	46.900	1.180.000	111.000	4,2
0,85 eq/kg ds	3	9,6	24,0	986.000	143.043	58.600	1.187.600	103.500	4,8
0,85 eq/kg ds	6	13,8	25,8	919.900	207.153	58.600	1.185.700	105.400	5,1
0,85 eq/kg ds	8	12,5	24,3	977.700	187.046	58.600	1.223.400	67.700	5,0
1,0 eq/kg ds	2	8,0	24,7	964.300	120.167	70.300	1.154.800	136.300	5,4
1,0 eq/kg ds	7	12,7	26,7	895.300	189.664	70.300	1.155.300	135.800	5,8
Effect verhogen koppel									
17 kNm	9	13,6	29,9	799.400	202.800	70.300	1.072.500	218.600	5,9
19 kNm & hoger debiet	11	13,5	28,5	839.200	201.700	70.300	1.111.200	179.900	5,9

4.3.3 CONCLUSIES RWZI NIEUWGRAAF

De resultaten van deze praktijkproef laten een positief resultaat zien van de ijzer additie op de ontwaterbaarheid van het slib van Nieuwgraaf. De verbetering van de ontwaterbaarheid resulteert zonder verdere maatregelen vooral in een verlaging van het polymeer gebruik met meer dan 50%. De ijzeradditie maakt het echter ook mogelijk om het koppel van de centrifuge te verhogen en hiermee kon het droge stof gehalte van de slibkoek nog verder worden verhoogd.

De extra kosten van de ijzer additie wegen op tegen de verlaging van het polymeerverbruik en leiden tot een jaarlijkse besparing van ongeveer 130.000-140.000 euro. Door verhoging van het koppel van de centrifuge kan de besparing nog verder oplopen tot 180.000 – 210.000 euro/jaar.

De verbetering van de ontwaterbaarheid was ook te constateren met de uitgevoerde laboratorium proeven. Hiermee draagt dit onderzoek bij aan het krijgen van vertrouwen in labproeven als voorspelling voor resultaten op praktijkschaal. Het duidelijkst verbeterde de CST waarde van het slib en verder werd een duidelijke verlaging van het EPS gehalte door de ijzer

additie gemeten. Titratie met polymeer op labschaal wees ook uit dat er minder polymeer nodig was voor ladingneutralisatie, maar het effect was op labschaal minder groot dan het effect op praktijkschaal. Op praktijkschaal werd zonder verhoging van het koppel geen verbetering van de ontwaterbaarheid gevonden en ook op labschaal werd met de persproeven geen duidelijke verbetering waargenomen.

4.3.4 AANBEVELINGEN RWZI NIEUWGRAAF

Op basis van deze resultaten wordt aanbevolen de ijzer dosering op rwzi Nieuwgraaf te handhaven. Kemira beveelt daarbij wel aan om in plaats van ijzerchloride over te gaan op ijzer(III) sulfaat omdat hierdoor eventuele chloride corrosie van de centrifuge voorkomen wordt.

4.4 ADDITIE VAN CALCIUM EN MAGNESIUM OP DE RWZI BEVERWIJK

4.4.1 DOEL

Doel van de proeven op de rwzi Beverwijk was het onderzoeken van de effecten van Mg en Ca zouten op de ontwaterbaarheid. Doordat beide kationen op deze lokatie onderzocht zijn kan het effect van beide kationen met elkaar vergeleken worden.

4.4.2 BESCHRIJVING RWZI

RWZI Beverwijk is een laag belaste zuivering met verregaande stikstof- en biologische- fosfaat-verwijdering. De ontwerpcapaciteit van RWZI Beverwijk is 351.000 i.e. à 136g TZV met een RWA-piek van 9.670 m³/uur.

Het primaire slib wordt met behulp van gravitaire indikkers ingedikt tot ongeveer 3,0-4,0%, het secundaire slib wordt door drie bandindikkers ingedikt tot ongeveer 6,0-6,5%. De zuivering heeft een grote gisting met een inhoud van 4600 m³ en een kleinere gisting met een warm en een koud gedeelte met een inhoud van elk 1800 m³. De verblijftijd is ongeveer 20 dagen. De temperatuur in de gisting wordt op ca. 35 °C gehouden.

Naast het slib van de eigen zuivering wordt ook slib vergist van externe locaties. Tevens wordt extern uitgestist slib op de rwzi aangeleverd en in de uitgestistslibbuffer gepompt, waarna het samen met het interne slib wordt ontwaterd.

4.4.2.1 CENTRIFUGE

De testen zijn uitgevoerd met twee centrifuges van het merk AlfaLaval, type G2-90. Het uitgangspunt is om tijdens de testen geen wijzigingen te doen aan de regeling van de centrifuge. Het koppel wordt ingesteld en met het verschiltoerental wordt hier naartoe gestuurd. Er zijn geen wijzigingen aangebracht aan doseerpunt, toerental of keerschijfhoogte.

4.4.2.2 SLIB

Het slib wordt naar de centrifuge gepompt vanuit een uitgestist slibbuffer. De afstand tussen deze buffer en de centrifuge is ca. 400 meter. In principe vertoont de samenstelling geen grote schommelingen. Wel is het effect van een aanpassing van de dosering vertraagd door de lange aanvoerleiding. In onderstaande tabel is de samenstelling van het slib weergegeven.

TABEL 19

SAMENSTELLING VAN HET UITGEGISTE TEST TIJDENS DE TESTWEEKEN

	DS%	OS%
Slib met Mg	3,5	70%
Slib zonder dosering	3,4	69%
Slib met Ca	3,6	69%

4.4.2.3 PE

Op de rwzi wordt gedraaid met PE SNF 213S. De concentratie van de PE-oplossing is 0,3%actief. Bij alle testen is gebruik gemaakt van hetzelfde PE. PE wordt gedoseerd op het moment het slib in de centrifuge wordt gebracht.

4.4.2.4 TESTOPZET

In de uitgestit slibbuffer worden de chemicaliën gedoseerd vanuit IBC's. De dosering vindt plaatst met een constant debiet. De specifieke dosering (als mg/kg DS) is hierdoor afhankelijk van de hoeveelheid slib dat via de slibbuffer wordt verwerkt. De kationen worden in de buurt van een menger gedoseerd om zodoende voldoende mengenergie in te brengen.

Gemiddeld wordt 55 liter per uur aan de buffer gedoseerd en is de verwerking bij twee centrifuges 17 m³/h. Dit komt neer op een dosering van 3 liter per m³ slib gedoseerd. Voor de MgCl₂ oplossing (28 gew%) komt dit neer op een dosering van ca. 21 meq/l of 0,62 eq/kg ds. Tijdens de eerste test is door verstopping van de toevoerleiding getest met maar 1 centrifuge, waardoor de dosering ca 50% hoger lag: 32 meq/l of 0,93 eq/kg ds.

Aansluitend aan de dosering is de buffer geheel leeggehaald en gereinigd, waarna de situatie is getest zonder dosering van chemicaliën. Tot slot is gestart met de dosering van 40% oplossing van calciumchloride bij een dosering van 3 liter per m³ slib. Dit komt neer op een specifieke dosering van 31 meq/l of 0,90 eq/kg ds.

4.4.2.5 TESTOPZET

In de eerste week is de ontwaterbaarheid gemonitord in een situatie met een verhoogde Mg-dosering van ca. 4,5 l/m³ doordat centrifuge tijdelijk was uitgevallen. In de tweede week is de test herhaald, waarbij beide centrifuges continue gedraaid hebben. Hierdoor was de gemiddelde dosering 3 l MgCl₂ oplossing/m³. Om het effect van de dosering in te kunnen schatten is ook getest zonder dosering. Voorafgaand hieraan is de gehele slibbuffer leeggehaald en schoongemaakt. Aansluitend aan de blanco test is gestart met de dosering van 3 l CaCl₂ oplossing/m³.

Per te testen situatie is een PE-curve bepaald bij het huidige PE door de PE-dosering stapsgewijs aan te passen. De PE-dosering is verlaagd totdat het centraat 'zwart' werd, wat duidt op een onderdosering. Om de bovengrens te bepalen is de dosering verhoogd totdat het centraat te veel ging schuiven door over dosering van PE.

Tot slot is een test uitgevoerd bij met een verhoging van het koppel om het maximale drogestofgehalte van het ontwaterde slib te kunnen bepalen.

4.4.3 RESULTATEN

4.4.3.1 RESULTATEN ONTWATERING OP LABSCHAAL

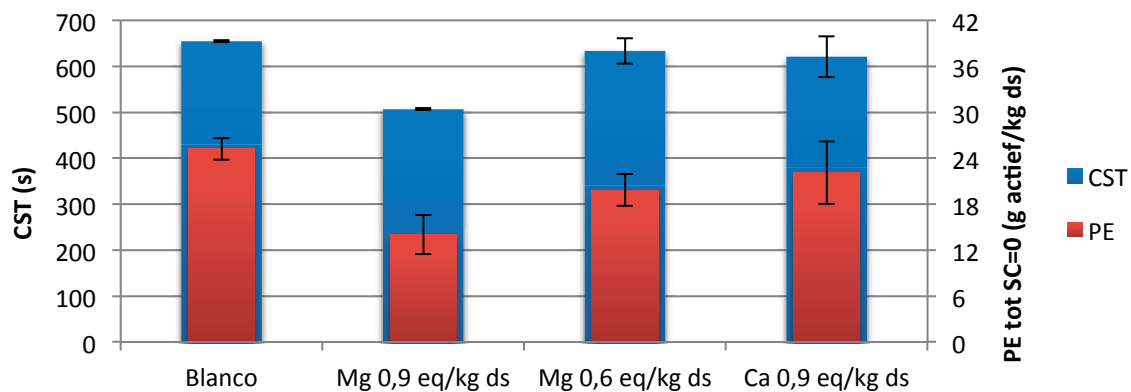
Tijdens de praktijk proef zijn monsters genomen van slib waaraan ofwel Mg ofwel Ca was gedoseerd. Tevens zijn blanco monsters genomen op dagen dat geen van beide kationen werd gedoseerd.

TABEL 20 RESULTATEN ONTWATERINGSPROEVEN OP LABSCHAAL ($\pm$ -WAARDEN ZIJN STANDAARD DEVIATIES)

	Blanco	Mg 0,6 eq/kg ds	Mg 0,9 eq/kg ds	Ca 0,9 eq/kg ds
pH	7,4	7,2	7,1	7,3
CST (s)	655 $\pm$ 2	634 $\pm$ 28	507 $\pm$ 2	621 $\pm$ 44
PE verbruik obv streaming voltage titratie (g actief/kg ds)	25 $\pm$ 1	20 $\pm$ 2	14 $\pm$ 3	22 $\pm$ 4
Persproeven				
Ontwateringsresultaat (%ds)	12,4 $\pm$ 0,2	15 $\pm$ 4	13,4 $\pm$ 0,2	geen data
Gehanteerde PE dosering (g/kg ds)	20	17	17	

De ontwateringstesten op labschaal wijzen op een verbetering van de ontwaterbaarheid door de dosering van Mg en in iets minder mate ook door Ca (zie Tabel 20 en Afbeelding 23). Het effect is het meest significant bij de hogere dosering van Mg. Bij deze hoge Mg dosering was de CST waarde duidelijk lager en was ook veel minder PE nodig om de lading in het slib te neutraliseren. Ook liet het slib zich met minder PE beter persen met een drogere slibkoek tot gevolg. Bij de lagere dosering van Mg en bij Ca was er ook sprake van een verbetering, maar is er wel veel de spreiding in de meetresultaten.

AFBEELDING 23 RESULTATEN ONTWATERINGSTESTEN OP LABSCHAAL VOOR SLIB VAN BEVERWIJK. DE LINKERAS GEEFT DE RESULTATEN VOOR DE CST TEST, DE RECHTERAS DE RESULTATEN VOOR DE PE TITRATIE



4.4.3.2 EFFECT MG EN CA-ADDITIE OP SAMENSTELLING CENTRAAT EN SLIB

De onderstaande tabellen geven de samenstelling van het centraat en het slib bij verschillende doseersituaties. De monsters voor de hoge Mg dosering zijn door ontbrekende monsterflessen niet genomen waardoor geen analyses beschikbaar zijn voor deze situatie.

De monsters zijn verspreid over een grotere periode genomen en dit bemoeilijkt de interpretatie van de resultaten. Niettemin laat de analyse van de slib en centraat monsters enkele duidelijke veranderingen zien:

- Door de dosering van Mg en Ca neemt het fosfaat gehalte in het centraat af, waarschijnlijk door vorming van struviet, dan wel calciumfosfaat. De afname van het fosfaatgehalte is groter bij Mg dan bij Ca en is er minder nodig om een mol P te verwijderen (Me/P is ca. 5 mol/mol bij Mg en 17 bij Ca). Het totale fosfor gehalte in het slib per kg droge stof neemt iets af. De afname kan gedeeltelijk verklaard worden uit de toename van het gehalte droge stof.
- De dosering van Mg en Ca leidt tot een sterke toename van het Mg en Ca gehalte in het centraat. Opvallend is dat bij dosering van Mg ook het Ca gehalte toeneemt en bij de dosering van Ca ook het Mg gehalte toeneemt. Mogelijk is hier sprake van uitwisseling tussen Ca en Mg in de EPS structuur van de slibvlokken.
- Door de dosering van Ca of Mg neemt het gehalte aan Ca of Mg in het slib toe. De toename van het Mg gehalte in het slib (+8 mg/kg ds) komt goed overeen met de hoeveelheid gedoseerd Mg (7,6 g/kg ds). Bij Ca is de toename ook ca. 8 mg/kg ds, maar dit is veel minder dan de hoeveelheid gedoseerd Ca (18 mg/kg ds). Dit zou er op kunnen wijzen dat de feitelijke calcium dosering lager is geweest dan ingesteld.
- De dosering van Mg en Ca leidt tot een toename van het K gehalte in het centraat. Mogelijk is dit het gevolg van uitwisseling van Mg/Ca met K in de EPS van het slib. Opvallend genoeg neemt het totale gehalte aan K en Na in het slib iets toe. Wellicht wordt ook K en Na toegevoegd tegelijk met de dosering van het Mg of Ca zout.
- Door de dosering van Mg of Ca verbetert de verhouding mono en divalente kationen. De verbetering is het grootst voor Ca. Zonder dosering was er wel al meer Ca dan Mg beschikbaar. Dit zou er op kunnen wijzen dat er voor dit slib meer behoefte is aan dosering van Mg dan aan Ca. Volgens de literatuur zou de verhouding van beide ionen immers ongeveer evenredig moeten zijn. Door de dosering van Ca neemt het overschot aan Ca alleen maar toe.

TABEL 21

SAMENSTELLING CENTRAAT TIJDENS DE PRAKTIJKPROEVEN OP DE RWZI BEVERWIJK

Parameter	Eenheid	Blanco	Mg	Ca
		16/9	0,6 eq/kg ds 7/9	0,9 eq/kg ds Gem 22&23/9
Ammonium	mg N/l	1100	1100	1300
Ortho-Fosfaat	mg P/l	240	56	165 ±21
Ca	mg/l	32	50	99 ±1
Fe	mg/l	5,2	1,7	2,8 / 12*
K	mg/l	290	340	335 ±7
Mg	mg/l	12	20	18 ±1
Na	mg/l	140	170	155 ±7
Ratio's kationen				
Mono/Divalent (Na+K)/(Mg+Ca)	eq/eq	5,2	3,9	2,3
Ca/Mg	eq/eq	1,6	1,5	3,3

TABEL 22

SAMENSTELLING SLIB TIJDENS DE PRAKTIJKPROEVEN OP DE RWZI BEVERWIJK

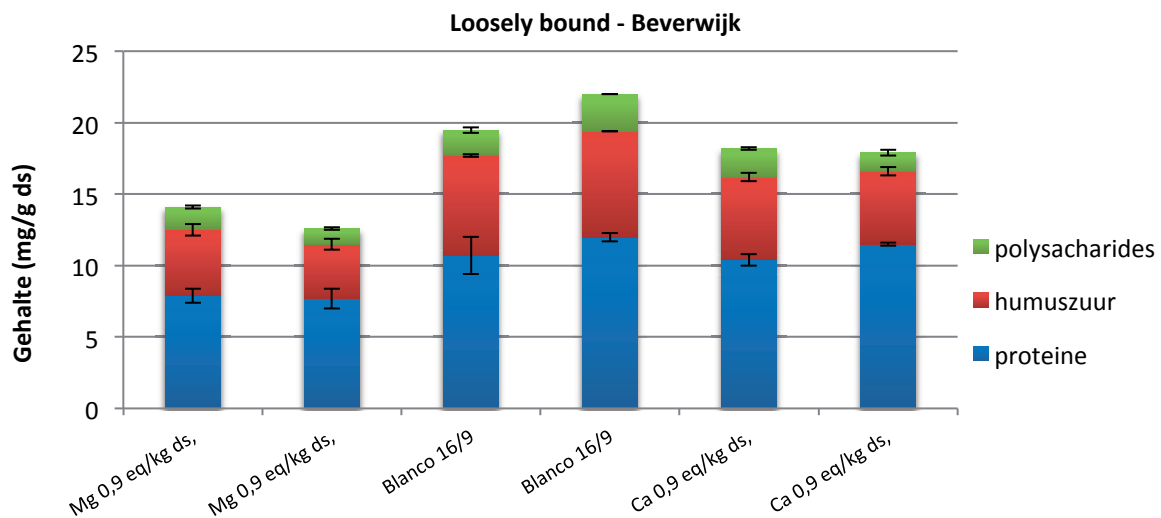
Parameter	Eenheid	Blanco	Mg 0,6 eq/kg ds 7/9	Ca 0,9 eq/kg ds Gem 22&23/9
		16/9		
Droge stof	%	3,5	3,6	3,7 ±0,1
Gloeirest	%	30	34	31 ±0
N-Kj	g/kg ds	100	100	90 ±0
P	g/kg ds	37	34	34 ±0
Ca	g/kg ds	24	23	32 ±1
Fe	g/kg ds	38	34	39 ±1
K	g/kg ds	9	12	11 ±0
Mg	g/kg ds	4	12	5,0 ±0,1
Na	g/kg ds	4	6	4,6 ±0

4.4.3.3 EFFECTEN OP EPS

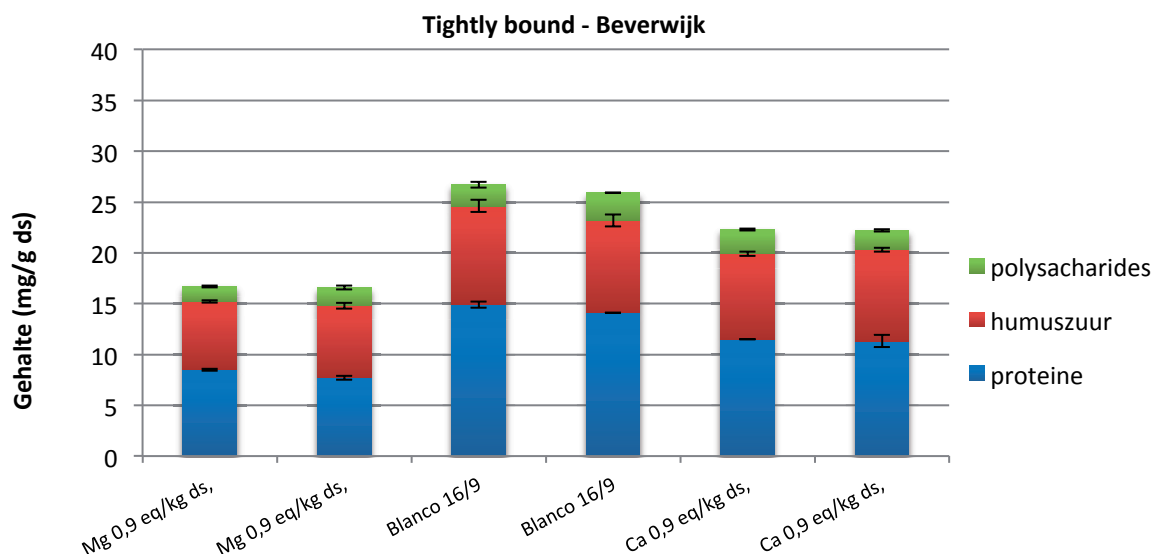
De grafieken en de tabel laten de resultaten zien van EPS analyse die door LeAF zijn uitgevoerd op een aantal slibmonsters waaraan op praktijkschaal Mg of Ca is toegevoegd. De resultaten laten vooral voor Mg een sterke vermindering van het extraheerbare EPS gehalte zien. De afname is zichtbaar voor zowel het “loosely bound” als het “strongly bound” EPS. Zowel het gehalte aan eiwitten als polysaccharides neemt af. Ook bij de Ca additie neemt het EPS gehalte af, maar deze afname is minder sterk dan bij Mg.

AFBEELDING 24

EFFECT MG EN CA-ADDITIE OP LOOSELY BOUND EPS BEVERWIJK



AFBEELDING 25 EFFECT MG EN CA-ADDITIE OP TIGHTLY BOUND EPS BEVERWIJK



TABEL 23 RESULTATEN EPS ANALYSES SLIBMONSTERS RWZI BEVERWIJK

	EPS Extract	TOC (mg/g DS)	stdev	BSA-eq. (eiwit) (mg/g DS)	stdev	Humuszuren (mg/g DS)	stdev	Glucose-eq. (mg/g DS)	stdev
Mg 0,9 eq/kg ds, 27/8	Loosely-bound	13,0	0,1	7,9	0,5	4,6	0,4	1,6	0,1
	Tightly-bound	12,3	0,2	8,5	0,1	6,7	0,1	1,5	0,1
Mg 0,9 eq/kg ds, 27/8	Loosely-bound	11,6	0,6	7,7	0,7	3,8	0,4	1,1	0,1
	Tightly-bound	12,8	0,9	7,7	0,2	7,1	0,3	1,8	0,2
Blanco 16/9	Loosely-bound	16,0	1,4	10,7	1,3	7,0	0,1	1,8	0,2
	Tightly-bound	17,5	0,6	14,9	0,3	9,7	0,6	2,1	0,3
Blanco 16/9	Loosely-bound	19,4	1,3	12,0	0,3	7,4	0	2,6	0
	Tightly-bound	15,8	0,1	14,1	0	9,1	0,6	2,7	0
Ca 0,9 eq/kg ds 23/9	Loosely-bound	16,2	0	10,4	0,4	5,8	0,3	2,0	0,1
	Tightly-bound	17,0	0,7	11,5	0	8,4	0,2	2,4	0,1
Ca 0,9 eq/kg ds 23/9	Loosely-bound	16,0	0,5	11,5	0,1	5,1	0,3	1,3	0,2
	Tightly-bound	16,7	0,9	11,3	0,6	9,0	0,2	1,9	0,1

4.4.3.4 RELATIE POLYMEERGEBRUIK EN DROGE STOF RESULTAAT OP PRAKTIJKSCHAAL

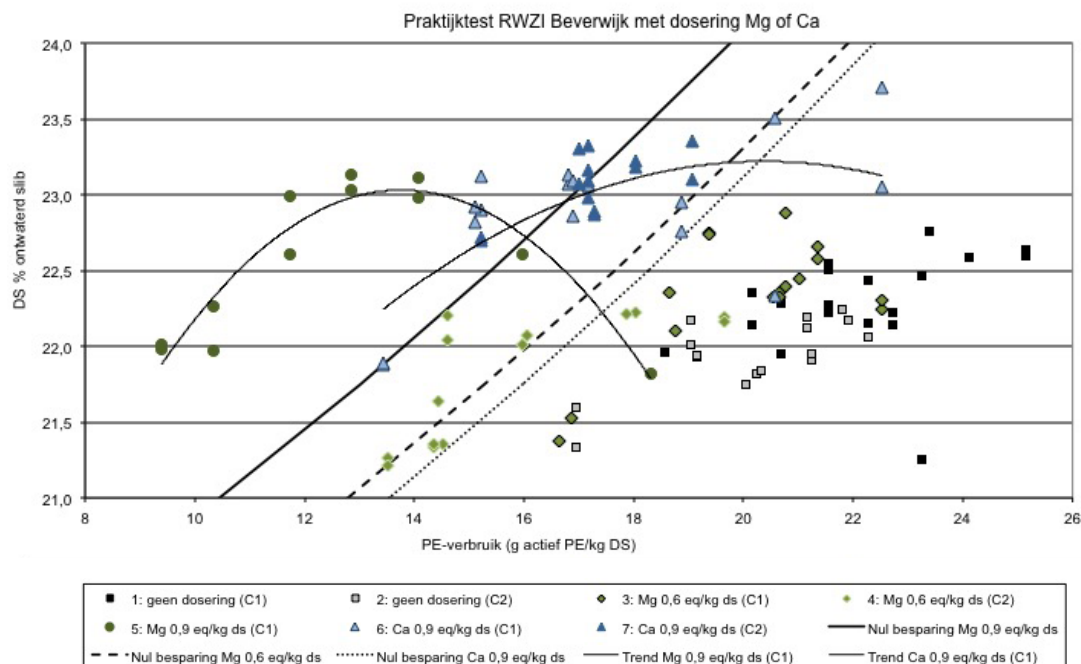
Afbeelding 26 vat de resultaten samen van de ontwateringsresultaten die bij de praktijkproef zijn gerealiseerd. Om verschillen tussen de testdagen en de verschillende situaties te onderscheiden is de data gegroepeerd in verschillende datasets die apart herkenbaar zijn.

In de figuur zijn drie lijnen lijnen weergegeven. Deze lijnen laten zien wanneer de kosten van de Mg of Ca dosering opwegen tegen de verbetering in het ontwateringsresultaat. De referentie is het gemiddelde resultaat van de ontwateringstesten zonder additie. Voor de slibverwerkingskosten is uitgegaan van een tarief van 60 euro/ton slibkoek (excl. BTW). Voor de dosering van Mg is aangenomen dat het verwijderde fosfaat struviet vormt en daardoor leidt tot een toename van de slibproductie. Voor de dosering van Ca is aangenomen dat het verwijderde fosfaat brushiet ($\text{CaHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) vormt en dat daardoor meer slib wordt geproduceerd.

De afbeelding laat een spreiding zien in polymeeerverbruik en daardoor ontwateringsresultaat. Deze spreiding is deels bewust gecreëerd om zo het effect van lagere of hogere polymeedoseringen te onderzoeken. De resultaten voor de hoge Mg dosering laten duidelijk zien dat een te hoge PE dosering leidt tot slechtere ontwateringsresultaten.

AFBEELDING 26

RESULTATEN PRAKTIJKTEST OP DE RWZI BEVERWIJK MET DOSERING VAN MG EN CA ZOUT. (C1 = CENTRIFUGE 1 EN C2 = CENTRIFUGE 2)



De praktijktesten laten zien dat een Mg dosering van 0,6 eq/kg ds leidt tot een beperkte verbetering van de ontwatering. Deze verbetering weegt echter niet op tegen de extra kosten voor de dosering van het Mg en de extra slibproductie als gevolg van de vorming van struviet. Tabel 24 geeft het financiële effect weer gebaseerd op de gemiddelde resultaten bij deze dosering en de blanco situatie. Netto nemen de kosten bij deze dosering toe met ongeveer 51.000 euro/jaar.

Een verdere verhoging van de Mg dosering tot 0,9 eq/kg ds geeft wel een duidelijke verbetering van de ontwatering. Deze verbetering uit zich vooral in een forse verlaging van het PE verbruik. Door deze verlaging ontstaat er een netto financieel voordeel van 66.000 euro/jaar. Voor deze inschatting is het gemiddelde droge stof gehalte gebruikt van alle ontwateringsresultaten bij deze dosering. Deze resultaten laten echter een duidelijk optimum zien bij een PE dosering van 13 g/kg ds. Bij deze dosering wordt een slibkoek verkregen met een droge stof gehalte van 23% droge stof. Bij dit ontwateringsresultaat is de netto besparing zelfs 96.000 euro/jaar.

De toevoeging van Ca bij een dosering van 0,9 eq/kg ds geeft ook een verbetering van de ontwatering. De afname van het PE verbruik is echter geringer, maar wel worden gemiddeld hogere droge stof gehalten gehaald. De centraat analyses laten zien dat minder fosfaat verwijderd wordt en daarom is voor Ca de extra slibproductie lager ingeschat. Hierdoor ontstaat er voor Ca een extra financieel voordeel waardoor er ook voor de dosering van Ca een duidelijk netto financieel voordeel ontstaat van 62.000 euro/jaar. Deze conclusie is echter zeer afhankelijk van de aanname over het lot van het doseerde calcium. Als aangenomen wordt dat het restant van het Ca neerslaat in de vorm van calciumcarbonaat neemt het financiële voordeel af tot 20.000 euro/jaar.

TABEL 24 FINANCIËEL EFFECT DOSERING VAN CA EN MG OP RWZI BEVERWIJK (5000 TON DS/JAAR). DE KOLOM "DATA SET" VERWIJST NAAR DE DATAPUNTEN IN DE VOORGAANDE AFBEELDING

Situatie	Data set	PE verbruik	Slib koek	Kosten (euro/jaar, incl. BTW)					GER hulpstoffen
		g/kg ds	%DS	Slibafvoer	PE	Me	Totaal	Besparing	GJ/kg ds
Referentie									
Geen dosering	1, 2	21,0	22,1	1.807.500	483.000	-	2.290.500		1,8
Met Mg dosering									
0,6 eq/kg ds Mg	3, 4	17,8	22,0	1.894.400	408.500	38.500	2.341.400	-/- 50.900	1,6
0,9 eq/kg ds Mg	5	12,6	22,5	1.877.400	289.600	57.800	2.224.800	65.700	1,2
Met Ca dosering									
0,9 eq/kg ds Ca	6, 7	17,3	23,0	1.750.800	398.800	79.400	2.229.000	61.500	1,6

4.4.4 CONCLUSIES

De resultaten van deze praktijkproef laten een positief effect zien van de additie van Mg op de ontwaterbaarheid van het slib van Beverwijk. De resultaten laten wel zien dat de additie groot genoeg moet zijn om een positief effect te bereiken. Bij een additie van 0,6 eq/kg ds is de verbetering minimaal, terwijl er bij een additie van 0,9 eq/kg ds een duidelijk effect merkbaar is. Bij deze dosering was het PE verbruik 40% lager dan de referentie en bovendien werd een drogere slibkoek verkregen (+0,9% ds). Deze conclusie op praktijkschaal wordt ondersteund door de ontwateringsproeven op labschaal. Ook hier was er alleen een duidelijk effect op de CST en het PE verbruik bij de hogere Mg dosering.

In vergelijking met de dosering van Mg heeft Ca bij een vergelijkbare dosering (op basis van ladingequivalenten) een geringer effect op de ontwaterbaarheid. Het PE verbruik was 18% lager bij een drogere slibkoek (+0,9% ds). Toch ontstaat er ook bij de dosering van Ca een financieel voordeel. Dit voordeel is echter wel afhankelijk van aannames over de extra slibproductie door de Ca dosering. Aandachtspunten bij de resultaten voor Ca is wel dat de aangenomen Ca dosering niet werd bevestigd door de analyse van de slibmonsters na Ca additie. Deze analyses suggereren dat de daadwerkelijke dosering in de praktijk lager is geweest dan de ingestelde waarde.

De dosering van Mg en Ca laat duidelijke veranderingen zien in het (extraheerbare) EPS gehalte van de monsters. Net als bij de dosering van Fe treedt de verandering op bij zowel het "loosely bound" als het "tightly bound" EPS. De vermindering bij Mg en Ca vindt vooral plaats bij de humusachtige bestanddelen en daarnaast de eiwitten. Ook bij de dosering van Fe op de rwzi Nieuwgraaf werd de sterkste verandering waargenomen bij de humuszuur fractie, gevolgd door de eiwitfractie.

4.4.5 AANBEVELINGEN

Op basis van deze resultaten wordt aanbevolen de Mg dosering op rwzi Beverwijk te handhaven bij een dosering van 0,9 eq/kg ds.

4.5 INVLOED MAGNESIUM EN BELUCHTEN OP DE RWZI AMSTERDAM-WEST

4.5.1 DOEL

Hierbij ligt de focus op het onderzoeken van het effect van de combinatie van Mg-additie en beluchten en vorming van struviet. Het beluchten van het slib zorgt voor de benodigde menging in de Airprex reactor en voor een pH verhoging door het strippen van CO₂. In het algemeen wordt aangenomen dat een hogere pH gunstig is voor de vorming van struviet. Te veel beluchten kan echter een nadelig effect hebben op de ontwaterbaarheid van het slib.

4.5.2 BESCHRIJVING RWZI

RWZI Amsterdam-West is een actiefslib-installatie met biologische fosfaat- en stikstofverwijdering op basis van het mUCT-principe. De ontwerpcapaciteit van RWZI Amsterdam-West is 814.800 i.e. à 54 g TZV met een RWA-piek van 30.000 m³/uur.

Het primaire slib wordt met behulp van gravitaire indikkers ingedikt tot ongeveer 3,0-4,0%, het secundaire slib wordt door drie bandindikkers ingedikt tot ongeveer 6,0-6,5%. De zuivering heeft drie gistingstanks met een volume van elk 11.000m³. De verblijftijd is ongeveer 20 dagen. De temperatuur in de gisting wordt op ca. 35 °C gehouden.

Naast het slib van de eigen zuivering wordt ook slib vergist van externe locaties. Tevens wordt extern uitgestist slib op de rwzi aangeleverd en in de uitgestistslibbuffer gepompt, waarna het samen met het interne slib wordt ontwaterd.

4.5.2.1 CENTRIFUGE

De testen zijn uitgevoerd met twee centrifuges van het merk Alfa Laval, type G2-90. Het uitgangspunt is om tijdens de testen geen wijzigingen te doen aan de regeling van de centrifuge. Het koppel wordt ingesteld en met het verschiltoerental wordt hier naartoe gestuurd. Er zijn geen wijzigingen aangebracht aan doseerpunt, toerental of keerschijfhoogte.

4.5.2.2 SLIB

Het slib wordt naar de centrifuge gepompt vanuit een uitgestist slibbuffer. De afstand tussen deze buffer en de centrifuge is ca. 400 meter. In principe vertoont de samenstelling geen grote schommelingen. Wel is het effect van een aanpassing van de dosering vertraagd door de lange aanvoerleiding. In onderstaande tabel is de samenstelling van het slib weergegeven.

TABEL 25

SAMENSTELLING VAN HET UITGESTISTE TEST TIJDENS DE TESTWEEKEN

	Datum	DS%	OS%
Blanco (proef maximale beluchting)	9/10/2015	3,5	69,2
Slib na Airprex (proef maximale beluchting)	9/10/2015	3,6	68,6
Blanco (proef minimale beluchting)	15/10/2015	3,5	67,7
Slib na Airprex (proef minimale beluchting)	15/10/2015	3,8	65,4
Blanco (proef bypass Airprex)	15/12/2105	3,1	71,7

Het droge stof gehalte tijdens de laatste proef met bypass van de Airprex is opvallend lager dan tijdens de eerdere proeven met minimale en maximale beluchting. Dit monster was veel later genomen dan de eerdere monsters. Door problemen met de besturing van de Airprex installatie was het niet mogelijk om de proef met de bypass van de Airprex eerder uit te voeren.

4.5.2.3 PE

Op de rwzi wordt gedraaid met PE SNF 213S. De concentratie van de PE-oplossing is 0,3%^{actief}. Bij alle testen is gebruik gemaakt van hetzelfde PE. PE wordt gedoseerd op het moment het slib in de centrifuge wordt gebracht.

4.5.2.4 DOSERING MAGNESIUM

Het uitgegiste slib wordt naar de struvietreactor gepompt, waarbij in het eerste tank 3,5 l/m³ 28% MgCl-oplossing wordt gedoseerd en in de tweede tank 2,2 l/m³, in totaal dus 5,7 l/m³. Deze dosering is gehandhaafd bij zowel de hoge als de lage beluchting. Dit komt neer op een specifieke dosering van 40 meq/l of 1,2 eq/kg ds. In de situatie waarbij de struvietreactor is gebypassed, is geen magnesium gedoseerd.

4.5.2.5 BELUCHTING

De struvietreactor bestaat uit twee tanks. Tank 1 wordt belucht. Dit kan met een kleine (45 kW) en met een grote (75 kW) blower. De testen zijn beide uitgevoerd met de grote blower, waarbij de minimale beluchting is getest bij een setpoint van 31% (948 m³/h) en de maximale beluchting bij een setpoint van 90% (1.417 m³/h). Het doel van de hogere beluchting is het verhogen van de pH om zodoende een betere struvietproductie te krijgen. Volgens opgave van de leverancier stijgt de pH ca 0,2 eenheden door deze toename in luchtdebiet. Dit komt overeen met de gemeten pH verschillen tussen beide situaties.

4.5.2.6 TESTOPZET

Het uitgegiste slib wordt voor ontwatering verwerkt in een struvietreactor. Deze reactor bestaat uit twee compartimenten, waarbij het eerste compartiment wordt belucht. In het eerste compartiment wordt MgCl₂ gedoseerd. De beluchting in het eerste compartiment kan worden gevarieerd door de blower te regelen. Het doel van de test was het aantonen van de invloed van beluchting van het uitgegiste slib op de ontwaterbaarheid ervan. De lage beluchting is de reguliere bedrijfssituatie voor de locatie. Bij de reguliere situatie is getest wat de invloed is van een verandering van de PE-dosering op de ontwatering van het slib. Bij een situatie met een schoon centraat zijn ook nog aanvullende testen om de invloed te bepalen van een ander koppel.

Twee dagen voorafgaand aan de test met de hoge beluchting is het ingaande luchtdebiet verhoogd met gelijkblijvende MgCl₂-dosering. Hierbij is de testopzet herhaald om zodoende de invloed van de PE-dosering en koppel te kunnen vergelijken met die van de lage beluchting. Tot slot is er getest zonder beluchting en zonder dosering. Hiervoor is het slib gebypassed aan de struvietreactor.

4.5.3 RESULTATEN

4.5.3.1 RESULTATEN ONTWATERING OP LABSCHAAL

Tijdens de proeven met minimale en maximale beluchting zijn slibmonsters genomen van het slib voor en na de Airprex. De ontwaterbaarheid van deze monsters is vervolgens op lab-schaal onderzocht. De resultaten zijn opgenomen in onderstaande tabel en figuur.

De gegevens van de monsters laten zien dat de maximale beluchting zorgt voor een beperkte pH verhoging. Voor maximale struviet vorming zou een hogere pH wellicht gewenst zijn. Bij de minimale beluchting neemt de pH zelfs iets af, waarschijnlijk door de dosering van het iets zure MgCl₂. De beluchting compenseert dit kennelijk niet. In beide situaties is er sprake van een toename van het droge stof gehalte, waarschijnlijk door vorming van struviet.

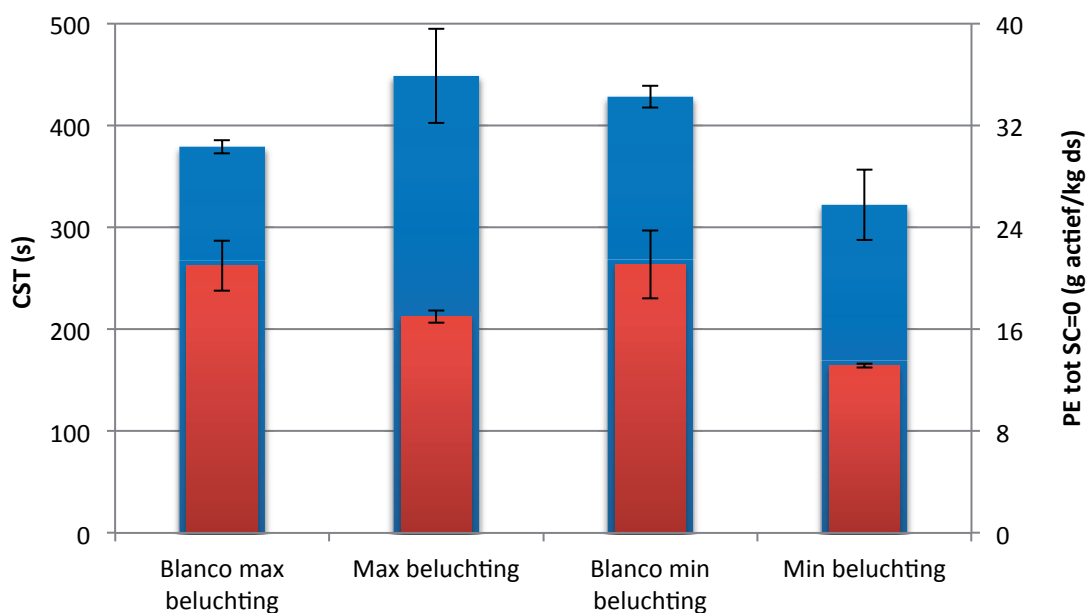
De ontwateringsproeven op labschaal laten zien dat de Airprex installatie voor zowel de minimale als de maximale beluchting zorgt dat er minder PE nodig is voor neutralisatie van de lading in het slib. Bij de minimale beluchting is wel duidelijk minder PE nodig dan bij de maximale beluchting. De CST waarde laat voor de maximale beluchting een verslechtering zien terwijl deze bij de minimale beluchting juist verbeterd.

De CST proeven en de PE titratie wijzen er derhalve op dat een minimale beluchting gunstiger is voor de ontwaterbaarheid. De persproeven geven een minder duidelijk en iets tegengesteld beeld. Bij de maximale beluchting wordt juist wel een hoger droge stof gehalte wordt bereikt bij een lagere PE dosering. Bij de minimale dosering kan de persing ook gebeuren met minder PE, maar is het droge stof gehalte niet wezenlijk beter.

TABEL 26 RESULTATEN ONTWERINGSPROEVEN OP LABSCHAAL ($\pm$ -WAARDEN ZIJN STANDAARD DEVIATIES)

	Blanco max. beluchting	Maximale beluchting	Blanco min. beluchting	Minimale beluchting
Datum	9/10	9/10	15/10	15/10
pH	7,0	7,2	7,0	6,9
Gehalte droge stof	3,5	3,6	3,5	3,8
CST (s) (n=3)	379 $\pm$ 7	449 $\pm$ 46	428 $\pm$ 11	322 $\pm$ 34
PE verbruik obv streaming voltage titratie (g actief/ kg ds) (n=3)	21 $\pm$ 2	17 $\pm$ 1	21 $\pm$ 3	13 $\pm$ 0,2
Persproeven				
13,0 g actief/kg ds	14	-	-	-
11,5 g actief/kg ds	14	22	18	-
9,5 g actief/kg ds	-	19	-	17
7,5 g actief/kg ds	-	18	-	16

AFBEELDING 27 RESULTATEN ONTWERINGSPROEVEN OP LABSCHAAL VOOR MONSTERS VAN DE RWZI AMSTERDAM W. LINKERAS: CST RESULTATEN, RECHTERAS: PE TITRATIE TOTDAT DE STREAMING VOLTAGE NUL IS



4.5.3.2 EFFECTEN OP SAMENSTELLING CENTRAAT EN SLIB

De onderstaande tabellen geven de samenstelling van het centraat en het slib bij verschillende situaties.

De analyses laten de volgende veranderingen zien

- Het Mg gehalte in het slib neemt toe met ongeveer 10,5 (hoge beluchting) tot 12,5 g/kg ds. Deze toename komt redelijk goed overeen met de dosering van 14 g/kg ds.
- De dosering van Mg leidt tot een toename van de Mg concentratie in het centraat. In het monster van de lage beluchting wordt een zeer hoge Mg concentratie gemeten: deze waarde wijkt af van andere bepalingen door Waternet bij vergelijkbare omstandigheden. Normaal ligt de Mg concentratie tussen 50 en 100 mg/l en gemiddeld rond de 70 mg/l. De Mg concentratie van het monster bij de hoge beluchting past in dit beeld. Dit betekent dat ongeveer 5% van het gedoseerd Mg via het centraat retour gaat naar de waterlijn.
- De dosering van Mg leidt tot een sterke verlaging van de fosfaat concentratie. Voor elke mol P die verwijderd wordt, slaat ca. 5 mol Mg neer in het slib. Deze verhouding komt overeen met de verhouding die ook bij Beverwijk werd gevonden.
- De concentratie Ca en K in het slib neemt toe door de dosering van Mg. Een vergelijkbaar effect werd gevonden bij het slib van Beverwijk. Mogelijk vindt uitwisseling plaats met Mg in de slibmatrix.
- Door de dosering van Mg zout verbetert de verhouding mono/divalente ionen in het centraat tot een waarde in de buurt van 1. In het onbehandelde slib was er verder in verhouding meer Ca dan Mg. Door de dosering van Mg verbetert de verhouding Ca/Mg naar een waarde in de buurt van 1.

TABEL 27

SAMENSTELLING CENTRAAT TIJDENS DE PRAKTIJKPROEVEN OP DE RWZI AMSTERDAM W

Parameter	Eenheid	Blanco 15/12	Lage beluchting 16/12	Hoge beluchting 15/10 (n=2)
Ammonium	mg N/l	840	810	775 ±7
Orho-Fosfaat	mg P/l	260	7	44 ±3
Ca	mg/l	65	78	100 ±15
Fe	mg/l	17	3	27 ±8
K	mg/l	280	320	305 ±7
Mg	mg/l	25	160	63 ±11
Na	mg/l	120	140	140 ±0
Ratio's kationen				
Mono/Divalent (Na+K)/(Mg+Ca)	eq/eq	2,3	0,8	1,4 ±0,2
Ca/Mg	eq/eq	1,6	0,3	1,0 ±0,0

De grafieken en de tabel laten de resultaten zien van EPS analyse die door LeAF zijn uitgevoerd op een aantal slibmonsters voor en na de Airprex installatie bij verschillende beluchtings-intensiteiten. De EPS bepalingen laten zien dat door de Airprex installatie het gehalte aan extraheerbaar EPS duidelijk afneemt. De afname is het grootst voor de situatie dat minder belucht wordt. In deze situatie neemt zowel de humus als de eiwit fractie af. Bij de maximale beluchting is er ook een afname van het EPS gehalte, maar deze is geringer en beperkt zich tot de humusfractie.

TABEL 28

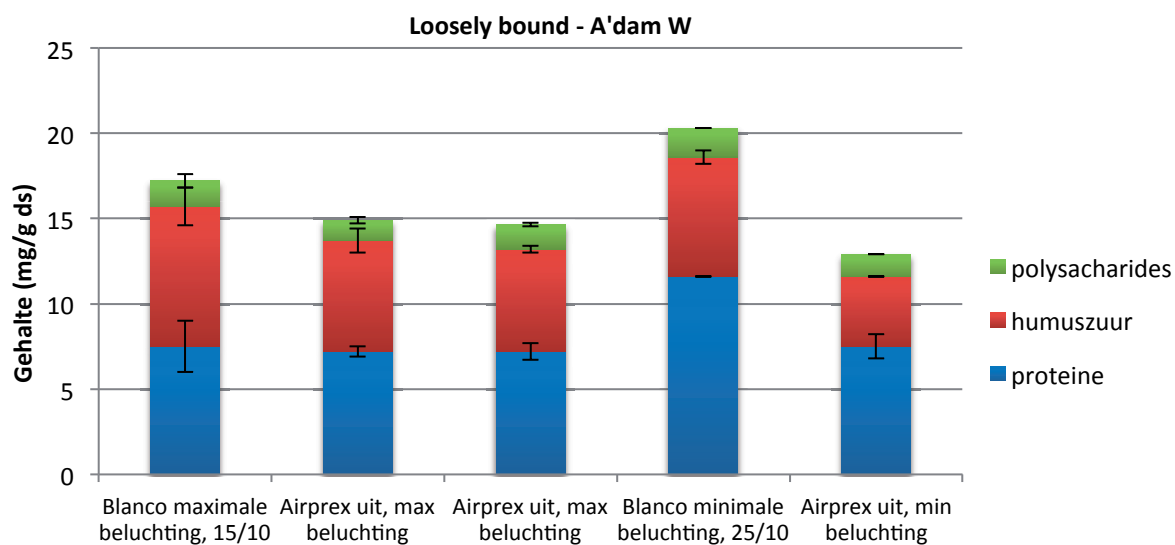
SAMENSTELLING SLIB TIJDENS DE PRAKTIJKPROEVEN OP DE RWZI AMSTERDAM W

Parameter	Eenheid	Blanco 15/12	Lage beluchting 16/12	Hoge beluchting 15/10 (n=2)
Droge stof	%	3,0	3,5	3,4 ±0,1
N-Kj	g/kg ds	90	80	85 ±7
P	g/kg ds	39	38	35 ±1
Ca	g/kg ds	21	22	27 ±1
Fe	g/kg ds	13	15	18 ±1
K	g/kg ds	11	12	13 ±1
Mg	g/kg ds	4,5	18	16 ±0
Na	g/kg ds	3,7	4,4	5,2 ±3

Effecten op EPS samenstelling

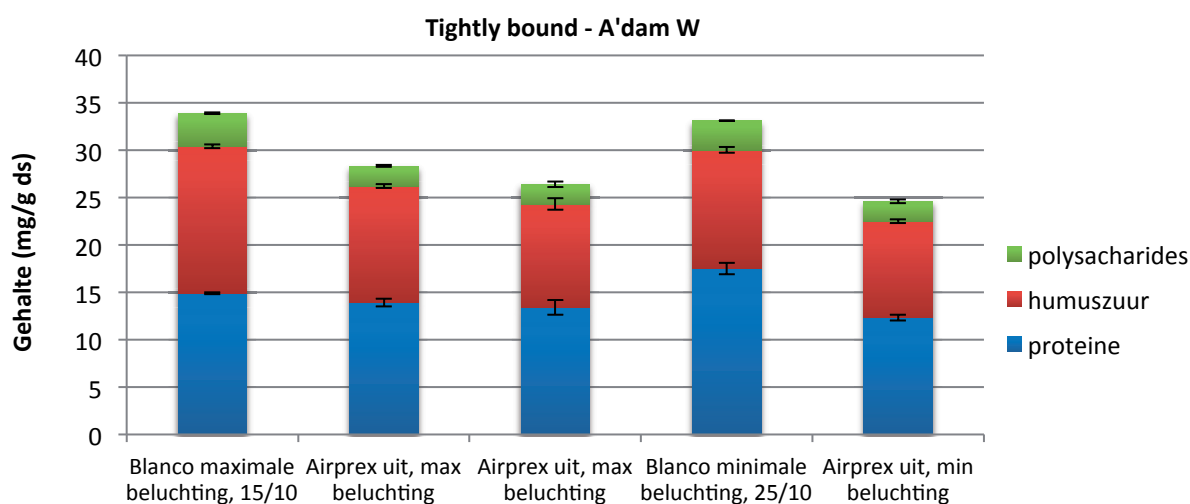
AFBEELDING 28

EFFECT BELUCHTING EN MG ADDITIE (1,2 EQ/KG DS) OP LOOSELY BOUND EPS VOOR AMSTERDAM WEST



AFBEELDING 29

EFFECT BELUCHTING EN MG ADDITIE (1,2 EQ/KG DS) OP TIGHTLY BOUND EPS VOOR AMSTERDAM WEST



TABEL 29 RESULTATEN EPS ANALYSES SLIBMONSTERS RWZI AMSTERDAM WEST

	EPS Extract	TOC (mg/g DS)	stdev	BSA-eq. (eiwit) (mg/g DS)	stdev	Humuszuren (mg/g DS)	stdev	Glucose-eq. (mg/g DS)	stdev
Voor Airprex 15/10	Loosely-bound	12,7	1,9	7,5	1,5	8,2	1,1	1,5	0,4
	Tightly-bound	27,6	0	14,9	0,1	15,5	0,2	3,5	0,1
Airprex uit, max beluchting, 15/10	Loosely-bound	11,2	1,9	7,2	0,3	6,5	0,7	1,2	0,2
	Tightly-bound	20	0,4	13,9	0,4	12,3	0,2	2,1	0,1
Airprex uit, max beluchting, 15/10	Loosely-bound	10,8	0,5	7,2	0,5	6	0,2	1,44	0,1
	Tightly-bound	17,5	0,6	13,4	0,8	10,9	0,6	2,1	0,3
Voor Airprex 25/10	Loosely-bound	17	1,6	11,6	0	7	0,4	1,7	0
	Tightly-bound	24,3	0,2	17,5	0,6	12,5	0,3	3,1	0
Airprex uit, min beluchting, 25/10	Loosely-bound	10,8	0,2	7,5	0,7	4,1	0	1,3	0
	Tightly-bound	17,5	0,1	12,3	0,3	10,2	0,2	2,1	0,2

4.5.3.4 RELATIE POLYMEERGEBRUIK EN DROGE STOF RESULTAAT OP PRAKTIJKSCHAAL

Afbeelding 30 vat de resultaten samen van de ontwateringsresultaten die bij de praktijkproef zijn gerealiseerd. Om verschillen tussen de testdagen en de verschillende situaties te onderscheiden is de data gegroepeerd in verschillende datasets die apart herkenbaar zijn.

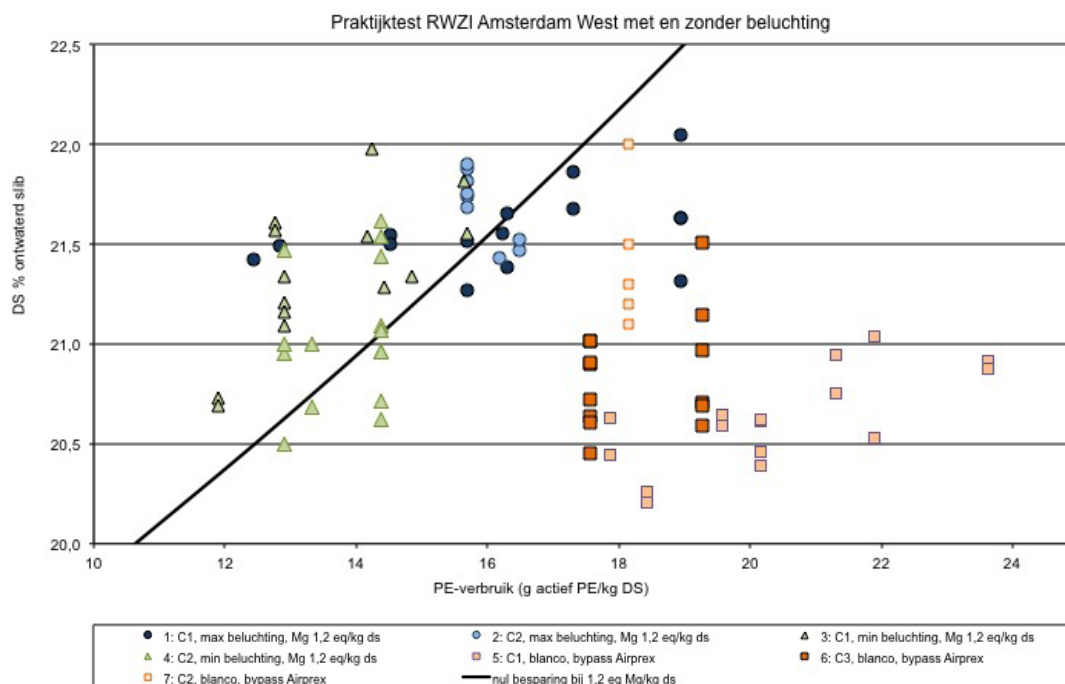
De lijn in de figuur geeft de combinatie van droge stof gehalte en PE verbruik waarbij de verbetering van de ontwatering ten opzichte van de blanco situatie (gemiddelde alle punten) precies opweegt tegen de kosten voor de dosering van Mg (1,2 eq/kg). Voor de slibverwerkingskosten is uitgegaan van een tarief van 60 euro/ton slibkoek (excl. BTW). Voor de dosering van Mg is aangenomen dat het verwijderde fosfaat struviet vormt en daardoor leidt tot een toename van de slibproductie. Er is aangenomen dat de Airprex installatie 50% van het gevormde struviet verwijderd. Kosten voor de beluchting of opbrengsten uit het struviet zijn niet meegenomen in deze berekening, evenmin als kapitaalkosten voor de Airprex installatie. Besparingen op de dosering van ijzer in de waterlijn door de Airprex zijn ook niet meegenomen.

De afbeelding laat een spreiding zien in polymeerverbruik en daardoor ontwateringsresultaat. Deze spreiding is deels bewust gecreëerd om zo het effect van lagere of hogere polymeerdoseringen te onderzoeken.

De praktijktesten laten zien dat de Airprex installatie zorgt voor een duidelijke verbetering van de ontwaterbaarheid. De lagere beluchting leidt tot een grotere besparing op het PE verbruik dan de situatie met de maximale beluchting. De hogere beluchting geeft wel gemiddeld een (iets) drogere slibkoek. Een aandachtspunt is wel dat de resultaten voor de blanco situatie zijn gebaseerd op een lager droge stof gehalte (zie Tabel 25), waardoor een relatief hoog specifiek verbruik berekend wordt.

Tabel 30 geeft het financiële effect weer gebaseerd op de gemiddelde resultaten voor de verschillende scenario's. De tabel laat zien dat de grootste besparing wordt bereikt bij de lagere beluchting. Kosten voor beluchting of opbrengsten van struviet zijn in deze berekening niet meegenomen.

AFBEELDING 30 RESULTATEN PRAKTIJKTESTEN MET DE AIRPREX REACTOR VOOR STRUVIETPRODUCTIE OP DE RWZI AMSTERDAM WEST
(C1 = CENTRIFUGE 1, C2 = CENTRIFUGE 2, C3 = CENTRIFUGE 3)



TABEL 30 FINANCIËEL EFFECT DOSERING MG EN BELUCHTING OP DE RWZI AMSTERDAM WEST (17.000 TON DS/JAAR). DE KOLOM "DATA SET" VERWIJST NAAR DE DATAPUNTEN IN DE VOORGAANDE AFBEELDING

Situatie	Data set	PE verbruik	Slib koek	Kosten (euro/jaar, incl. BTW)					GER hulpstoffen
		g/kg ds	%DS	Slibafvoer	PE	Me	Totaal	Besparing	GJ/kg ds
Referentie									
Geen dosering	5,6,7	18,9	21,0	5.888.400	1.481.100	-	7.369.500		1,6
Met Mg dosering (1,2 eq/kg ds)									
Minimale beluchting	3, 4	13,7	21,2	5.957.700	1.072.100	241.900	7.271.700	97.800	1,6
Maximale beluchting	1, 2	16,1	21,6	5.853.000	1.260.600	241.900	7.355.500	14.000	1,4

4.5.4 CONCLUSIES

De resultaten van deze praktijkproef laten een duidelijk positief effect zien van de Airprex installatie (Mg additie en beluchten) op de ontwaterbaarheid van het slib van Amsterdam West. Op praktijkschaal was de verbetering het grootst bij een minimale beluchting van het slib. Deze verbetering uitte zich vooral in een verlaging van het PE verbruik met 28%. Bij een hogere beluchting nam het PE verbruik met 15% af. Wel werd een (iets) drogere slibkoek verkregen. De situatie met lagere beluchting is vanuit financieel oogpunt het gunstigst.

De resultaten op labschaal bevestigen de resultaten op praktijkschaal. Op labschaal was bij een lage beluchting minder PE nodig om de lading in het slib te neutraliseren en was de CST waarde het laagst. Ook de EPS analyses laten voor dit slib de laagste EPS gehalten zien.

4.5.5 AANBEVELINGEN

Op basis van de resultaten van deze testen wordt aanbevolen de Airprex installatie te bedrijven met een minimale beluchting als het doel is de kosten voor ontwatering te minimaliseren. Wel kan deze minimale beluchting leiden tot een geringere struviet productie doordat niet de optimale pH bereikt wordt voor de vorming van struviet. Dit aspect is in deze studie niet onderzocht.

5

DISCUSSIE

De drie praktijkproeven laten allen een duidelijk effect zien van de additie van kationen op de ontwaterbaarheid van het slib. Daarmee bevestigen de praktijkproeven de resultaten van het eerdere verkennende labonderzoek. Tijdens de praktijkproeven zijn steeds ook op labschaal ontwateringstesten uitgevoerd. Hoewel deze testen geen kwantitatieve voorspelling geven van de ontwateringsresultaten op praktijkschaal, komen de kwalitatieve bevindingen goed overeen met de resultaten op praktijkschaal. Deze resultaten laten zien dat de labtest bruikbaar zijn om verschillen in ontwaterbaarheid aan te tonen.

Met de dosering van ijzer werden de grootste effecten waargenomen. Bij de rwzi Nieuwgraaf kon door additie van ijzerzout het PE verbruik met meer dan 50% worden teruggebracht bij een dosering van 1,0 eq/kg ds. Bovendien maakte de dosering van ijzer het mogelijk om het koppel van de centrifuge te verhogen zodat het droge stof gehalte van de met slibkoek toenam van 25% naar 29% ds. Ook bij de verkennende labproeven werden de grootste effecten gemeten bij de additie van ijzer op slib van Kralingseveer en Amstelveen.

Door additie van magnesium kon op de rwzi Beverwijk het PE verbruik met 40% worden teruggebracht bij een dosering van 0,9 eq/kg ds. Het droge stofgehalte van de slibkoek nam met 0,9% toe. Een vergelijkbare dosering met calcium gaf een zelfde verbetering van de droge stof gehalte van de slibkoek, maar de afname van het PE verbruik was minder: 18%.

Op de rwzi Amsterdam West gaf de combinatie van Mg additie (1,2 eq/kg ds) en een lage beluchting een reductie van het PE verbruik van 28%. Het droge stof gehalte van de slibkoek verbeterde maar de toename was niet heel significant. Bij een hogere beluchting was er nog steeds sprake van een vermindering van het PE verbruik ten opzichte van de blanco, maar de vermindering was met 15% wel duidelijk lager. Ook de ontwateringsproeven op labschaal bevestigen deze verschillen in ontwaterbaarheid van deze slibsoorten. Deze resultaten wijzen er op dat beluchting van het slib ongunstig is voor de ontwaterbaarheid. De nadelige effecten van beluchting werden eerder ook aangetoond op labschaal met slib van de rwzi Amstelveen. Vergelijking van ontwateringsresultaten van verschillende locaties is lastig, maar het is opvallend dat op de rwzi Beverwijk zonder beluchting en bij een lagere magnesium dosering een groter effect op de ontwatering werd bereikt dan bij Amsterdam. Opvallend is ook dat er een relatie lijkt tussen de intensiteit van de beluchting en het droge stof gehalte na de Airprex. Bij minimale beluchting is er een toename van 10% te zien van het droge stof gehalte van het in de Airprex behandelde slib. Bij maximale beluchting is deze toename slechts 3%. De hypothese is dat het gevormde struviet bij de maximale beluchting beter wordt gescheiden van het slib door meer turbulentie. Het struvietgehalte in het slib is niet gemeten.

Ook vanuit financieel oogpunt zijn de effecten van de dosering van ijzer op de rwzi Nieuwgraaf het grootst. De verbetering van de ontwatering geeft een besparing van ongeveer 43 euro/ton ds tot zelfs 69 euro/ton ds bij verhoging van het koppel van de centrifuge. De gevonden effecten op de rwzi Beverwijk door de additie van magnesium komen overeen met een

besparing van 13 euro/ton ds. Dit is nog steeds een interessante besparing, maar wel lager dan op de rwzi Nieuwgraaf. De additie van calcium geeft op Beverwijk een vergelijkbare besparing als de dosering van magnesium. Hoewel de ontwaterbaarheid door het calcium minder sterk verbetert, heeft calcium het mogelijke voordeel dat er minder extra droge stof wordt geproduceerd en dit heeft een gunstig effect op de besparing. De aanname voor de geringere extra droge stof productie is gebaseerd op de waarneming dat door additie van calcium minder fosfaat wordt verwijderd.

De gevonden besparing is het kleinst op de rwzi Amsterdam West: ca. 6 euro/kg ds. Deze kosten zijn alleen gebaseerd op de operationele kosten voor de inkoop van het kation en de voordelen door de verandering van de ontwatering. Eventuele voordelen van de winning van struviet en besparingen op dosering van ijzerzouten in de waterlijn zijn niet meegenomen in de berekeningen. Een ander voordeel is dat de Airprex reactor leidt tot een stabiel resultaat in de ontwatering. Op basis van de test waarbij de Airprex werd gebypassed, was er een sterke fluctuatie te zien in het zwevend stof gehalte van het centraat, zonder dat er instellingen gewijzigd werden. Dit effect is verder niet meegenomen in de kostenberekeningen.

In de kostenberekeningen is steeds aangenomen dat een vermindering van het slibvolume door verhoging van het droge stof gehalte leidt tot een recht evenredige reductie van de kosten voor slibeindverwerking. Afhankelijk van de contracten of de relatie met de slibeindverwerking kan de daadwerkelijke besparing op de slibverwerking door een drogere slibkoek soms lager uitvallen.

De gevonden verbeteringen in de ontwaterbaarheid door de additie van kationen worden waarschijnlijk veroorzaakt door de brugfunctie die deze kationen vervullen in de EPS matrix. Om deze reden zijn bij de praktijkproeven ook analyses uitgevoerd naar het EPS gehalte van de verschillende slibsoorten. Deze EPS analyses laten zien dat het gehalte aan extraheerbaar EPS afneemt wanneer kationen aan het slib gedoseerd worden. Bij zowel ijzer, magnesium als calcium is er dan een afname te zien in het EPS gehalte en dan met name de humusfractie en de eiwitfractie. Waarschijnlijk zorgt de additie van de kationen voor een betere binding van het EPS waardoor de EPS bestanddelen moeilijker extraheerbaar worden. Deze veranderingen bevestigen de rol die de kationen spelen in beïnvloeding van de EPS matrix en daarmee de rol van deze EPS matrix op de ontwaterbaarheid van het slib.

In sommige publicaties over het positieve effect van struvietvorming op de ontwaterbaarheid van slib wordt de verwijdering van fosfaat benoemd als oorzaak voor de verbetering. Inderdaad laten ook deze proeven zien dat de additie van kationen het fosfaatgehalte in het slibwater terugbrengt. Opvallend is wel dat de molverhouding kation per mol verwijderd fosfaat relatief groot is (ca. 4-5). Dit betekent dat de slibmatrix naar verhouding meer kationen opneemt dan fosfaat. Dit doet vermoeden dat de additie van de kationen een grotere rol speelt dan de afname van het fosfaat gehalte. De labproeven lieten bovendien zien dat additie van kationen ook effect heeft bij slib van Amstelveen dat een laag fosfaatgehalte in het slibwater had (50-60 mg/l). Verder laten bijvoorbeeld de proeven op Beverwijk zien dat een minimale dosering van Mg nodig is om een positief effect te hebben. Ook op de rwzi Amsterdam heeft men de ervaring dat men Mg moet overdoseren (ten opzichte van het beschikbare fosfaat) om een positief effect te bereiken. Waarschijnlijk bindt het kation eerst met het beschikbare vrije fosfaat, voordat het beschikbaar is voor versterking van de EPS matrix. Dit betekent dat fosfaat weliswaar een rol speelt bij de verbetering van de ontwaterbaarheid, maar dat het toch vooral het kation is dat de verbetering veroorzaakt.

PRAKTISCHE ASPECTEN

Op basis van het uitgevoerde onderzoek komt naar voren dat het te verwachte effect van chemicaliëndosering per locatie kan verschillen. Er zal daarom per locatie ingeschat moeten worden wat het te verwachten effect is en welke dosering nodig is om een bepaald effect te bereiken. Locaties met een hoog PE verbruik komen als eerste in aanmerking voor verkennend onderzoek. Vaak zullen dit locaties zijn met biologische fosfaatverwijdering.

Een indicatieve inschatting is mogelijk op basis van CST metingen eventueel aangevuld met andere labtesten. Dit onderzoek laat zien dat een CST meting goed geschikt is om verschillen in ontwaterbaarheid als gevolg van kationen additie te onderscheiden. De meting is echter niet geschikt om een voorspelling te doen van de ontwaterbaarheid (droge stof gehalte, PE verbruik). Daarom is ook altijd een praktijktest nodig waarbij het effect (op korte termijn, gedurende enkele dagen) beoordeeld kan worden op basis van de ontwateringsresultaten van de praktijkinstallatie.

Op een locatie waar chemicaliën gedoseerd worden is de aanbeveling om de dosering in relatie tot het effect regelmatig te checken. De plaats waarop chemicaliën worden gedoseerd is van belang voor de te verwachten (neven)effecten, waaronder invloed op debietmeters net na een doseerpunt. De dosering van ijzerzouten kan bijvoorbeeld een effect hebben op de uitslag van een elektromagnetische debietmeting.

Indien de resultaten van een test bekend zijn, is op basis van de droogtegraad van de slibkoek en de specifieke dosering van PE en chemicaliën een kosten/baten analyse te maken.

6

CONCLUSIES & AANBEVELINGEN

6.1 CONCLUSIES

Samenvattend zijn de conclusies van dit onderzoek de volgende.

- 1 Experimenten op labschaal en praktijkschaal laten zien dat de dosering van kationen (Fe, Ca, Mg) een overwegend positief effect hebben op de ontwaterbaarheid van uitgestist slib. De betere ontwaterbaarheid uit zich het sterkst in een verlaging van het polymeerverbruik, hoewel in bepaalde situaties ook een drogere slibkoek wordt verkregen.
- 2 Het effect van de dosering op de ontwaterbaarheid en de minimale noodzakelijke dosering is afhankelijk van onder andere het type slib, maar ook van andere invloeden. Het is daarom nodig om voor elke slibsoort eerst proeven te doen om positieve effecten aan te tonen. Dit onderzoek laat zien dat proeven op labschaal een goede indicatie geven van kwalitatieve veranderingen in de ontwaterbaarheid. De meest consistente resultaten werden gekregen met de CST test en streaming current titratie. Filtratie-expressie testen (persproeven) kunnen als enige informatie geven over veranderingen in de droogtegraad van de slibkoek, maar laten wel een grote spreiding zien in de meetresultaten. Labproeven zijn echter niet geschikt om een kwantitatieve voorspellingen te doen van de ontwaterbaarheid op praktijkschaal.
- 3 Bij zowel het labonderzoek als de praktijkproeven liet de dosering van (driewaardig) **ijzer** de grootste verbeteringen zien van de ontwaterbaarheid. Bij de praktijkproeven op de rwzi Nieuwgraaf kon door de dosering van ijzer (1 eq/kg ds) het PE verbruik met meer dan 50% worden teruggebracht en nam het droge stof gehalte van de slibkoek toe van 25% naar 29% ds. Deze verbetering van de ontwaterbaarheid geeft een financieel voordeel van ca. 40-70 euro/kg ds.
- 4 De dosering van **magnesium** liet ook op lab en praktijkschaal een positief effect zien op de ontwaterbaarheid van het slib. De labproeven lieten zien dat wel een voldoende hoge dosering (ca. 1 eq/kg ds) nodig was om een positief effect te hebben. Ook de praktijkproef op de rwzi Beverwijk bevestigde de constatering dat een voldoende hoge dosering nodig was. Hier gaf een dosering van 0,9 eq/kg ds een reductie van het PE verbruik van 40% en nam het droge stof gehalte met 0,9% toe. Deze verbetering gaf een financieel voordeel van 13 euro/ton ds.
- 5 Ook de additie van **calcium** liet op labschaal positieve effecten zien op de ontwaterbaarheid van slib. Dit positieve effect werd bevestigd op praktijkschaal op de rwzi Beverwijk. De verbetering van de ontwaterbaarheid was geringer (18% PE reductie). Doordat calcium minder fosfaat verwijdert wordt waarschijnlijk minder extra precipitaten gevormd en daardoor minder extra slib. Hierdoor zou het financiële voordeel van calcium toch vergelijkbaar kunnen zijn met de additie van magnesium.
- 6 Dit onderzoek laat zien dat de **beluchting** van slib een nadelig effect heeft op de ontwaterbaarheid van slib. Dit effect is aangetoond op labschaal en de resultaten op praktijkschaal op de rwzi Amsterdam bevestigen dit effect. Het positieve effect van magnesium op de ontwaterbaarheid van het slib was in Amsterdam minder als er meer belucht werd.
- 7 De kosten voor de dosering van een kation wegen op tegen de besparingen die gerealiseerd worden door de verbeterde ontwaterbaarheid. Voor de kationen calcium en magnesium vermindert ook de milieu-impact. Bij gebruik van ijzer is een mogelijke toename van de milieu-impact een aandachtspunt vanwege de hogere milieu-impact score voor ijzerchloride.

- 8 EPS analyses lieten zien dat de doseringen kationen een duidelijke invloed had op het gehalte aan extraheerbaar EPS. Dit resultaat wijst er op dat de kationen de EPS structuur versterken en is daarmee in lijn met de theorie dat kationen een rol spelen in de binding van het EPS.

6.2 AANBEVELINGEN

- 1 Samengevat leidt dit onderzoek tot de volgende aanbevelingen over het effect van kationen op de ontwatering van zuiveringsslib.
- 2 De additie van kationen (Ca, Mg, Fe(III)) voor het verbeteren van de ontwaterbaarheid van slib is te overwegen. Dit onderzoek laat de grootste effecten zien voor de dosering van ijzer. Nadeel kan zijn dat fosfaat dan niet wordt teruggewonnen. Ook de milieu-impact van de productie van ijzerchloride is mogelijk hoger dan het gebruik van magnesium of calciumchloride.
- 3 De additie van kationen kan ook voor zuiveringen die gebruik maken van chemische defosfatering overwogen worden.
- 4 Bij de realisatie van installaties voor de winning van struviet is de verwachte verbetering van de ontwaterbaarheid een belangrijk onderdeel van de business case. Maximalisatie van de struviet productie vergt pH verhoging van het slib en dit wordt vaak door beluchting gedaan. Dit onderzoek laat zien dat beluchting van het slib juist een nadelig effect kan hebben op de ontwaterbaarheid. Alternatieve manieren van pH verhoging (bv met magnesium hydroxide) zijn daarom wellicht geschikter. Gebruik van natronloog is echter af te raden omdat de introductie van het monovalente natrium een negatief effect op de ontwaterbaarheid kan hebben.
- 5 Per locatie dient apart vastgesteld te worden of er inderdaad sprake is van een voldoende positief effect om de additie te rechtvaardigen. Dit onderzoek laat zien dat proeven op labschaal een goede eerste indicatie kunnen geven.
- 6 Verder onderzoek naar de mechanismen die een rol spelen bij de ontwatering is van belang om zo betere voorspellingen te kunnen doen over de diverse invloeden op de ontwaterbaarheid van slib.

7

REFERENTIES

- Abu-Orf, M., & Muller, C. (2004). Innovative technologies to reduce water content of dewatered municipal residuals. *Journal of Residuals Science & Technology*, 1(2), 83–91.
- Afman, M., Bijleveld, M., & Mulder, M. (2012). *GER-waarden en milieu- impactscores productie van hulpstoffen in de waterketen*. STOWA 2012-06, ISBN 978.90.5773.548.6
- Boesten, M., Poiesz, W., Reus, D. de, & Haijer, A. (2012). Gruisontwatering biedt nieuw perspectief op verbeteren slibverwerking. *H2O*, (22), 34–37.
- Denkert, R., & Schulte, P. (2010). *Zusammenfassung - Aufstockung der Saeurekapazitaet und Einstellung des Kalk-Kohlensaeure-Gleichgewichtes durch Dosierung von alkalischen Additiven in die biologische Stufe einer Klaranlage* (16 pagina's). Publicatie van Damman.
- DWA. Kennwerte Der Klärschlammwässerung, Merkblatt DWA-M 383, 2008. ISBN 978-3-941089-29-7
- Higgins, M. J., Chen, Y.-C., & Murthy, S. N. (2006). *Understanding factors affecting polymer demand for conditioning and dewatering* (p. 112). WERF & IWA Publishing, ISBN 1-84339-726-9
- Higgins, M. J., & Novak, J. T. (1997a). Dewatering and Settling of Activated Sludges : The Case for Using Cation Analysis Dewatering The sludges : and case settling for using of activated analysis cation. *Water Environment Research*, 69(2), 225–232.
- Higgins, M. J., & Novak, J. T. (1997b). The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results. *Water Environment Research*, 69(2), 215–224.
- Jardin, N., & Popel, H. (1994). Phosphate release of sludges from enhanced biological P-removal during digestion. *Water Science and Technology*, 30(6), 281–292.
- Kampschreur, Marlies J., et al. "Nitrous oxide emission during wastewater treatment." *Water research* 43.17 (2009): 4093-4103.
- Korving, L. (2012). *Trends in slibontwatering* (p. 108). STOWA 2012-46, ISBN 978.90.5773.577.6
- Li, J. (2005). Effects of Fe(III) on floc characteristics of activated sludge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(3), 313–319. doi:10.1002/jctb.1169
- Li, X. Y., & Yang, S. F. (2007). Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research*, 41(5), 1022–30. doi:10.1016/j.watres.2006.06.037
- Li, H., Wen, Y., Cao, A., Huang, J., Zhou, Q., & Somasundaran, P. (2012). The influence of additives (Ca²⁺, Al³⁺, and Fe³⁺) on the interaction energy and loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge and their flocculation mechanisms. *Bioresource Technology*, 114, 188–194. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.043

- Mikkelsen, Lene Haugaard, and Kristian Keiding. "Physico-Chemical Characteristics of Full Scale Sewage Sludges with Implications to Dewatering." *Water Research*, 36, no. 36 (2002): 2451–62.
- Murthy, S., Novak, J., & Holbrook, R. (2000). Optimizing dewatering of biosolids from autothermal thermophilic aerobic digesters (ATAD) using inorganic conditioners. *Water Environment Research*. 72 (6), 714-721
- Nielsen, P. H., & Keiding, K. (1998). Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulfide. *Water Research*, 32(2), 313–320. doi:10.1016/S0043-1354(97)00235-2
- Novak, J. T. (2010). The Role of Organic Colloids in Dewatering. *Drying Technology*, 28(7), 871–876. doi:10.1080/07373937.2010.490499
- Novak, J. T., Sadler, M. E., & Murthy, S. N. (2003). Mechanisms of floc destruction during anaerobic and aerobic digestion and the effect on conditioning and dewatering of biosolids. *Water Research*, 37(13), 3136–3144. doi:10.1016/S0043-1354(03)00171-4
- Qi, Y., Thapa, K. B., & Hoadley, A. F. a. (2011). Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 373–384. doi:10.1016/j.cej.2011.04.060
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q., & Li, X.-Y. (2010). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances*, 28(6), 882–894. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.08.001
- Shimp, G. F., Barnard, J. L., & Bott, C. B. (2013). Seeking to Understand and Address the Impacts of Biological Phosphorus Removal on Biosolids Dewatering. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2013(9), 5668–5685. doi:10.2175/193864713813716309
- Sobeck, D. C., & Higgins, M. J. (2002). Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation. *Water Research*, 36(3), 527–538. doi:10.1016/S0043-1354(01)00254-8
- Veltman, 2014, persoonlijke communicatie
- Wilén, B. M., Jin, B., & Lant, P. (2003). The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties. *Water Research*, 37, 2127–2139. doi:10.1016/S0043-1354(02)00629-2
- Wilén, B.-M., Keiding, K., & Nielsen, P. H. (2000). Anaerobic deflocculation and aerobic reflocculation of activated sludge. *Water Research*, 34(16), 3933-3942

BIJLAGE 1

RESULTATEN VERKENNENDE TESTEN

1 INLEIDING

In deze bijlage zijn de meetresultaten van de verkennende testen opgenomen. In het hoofd-rapport worden deze resultaten op hoofdlijnen besproken. Het hoofd-rapport beschrijft ook de gebruikte meetopzet.

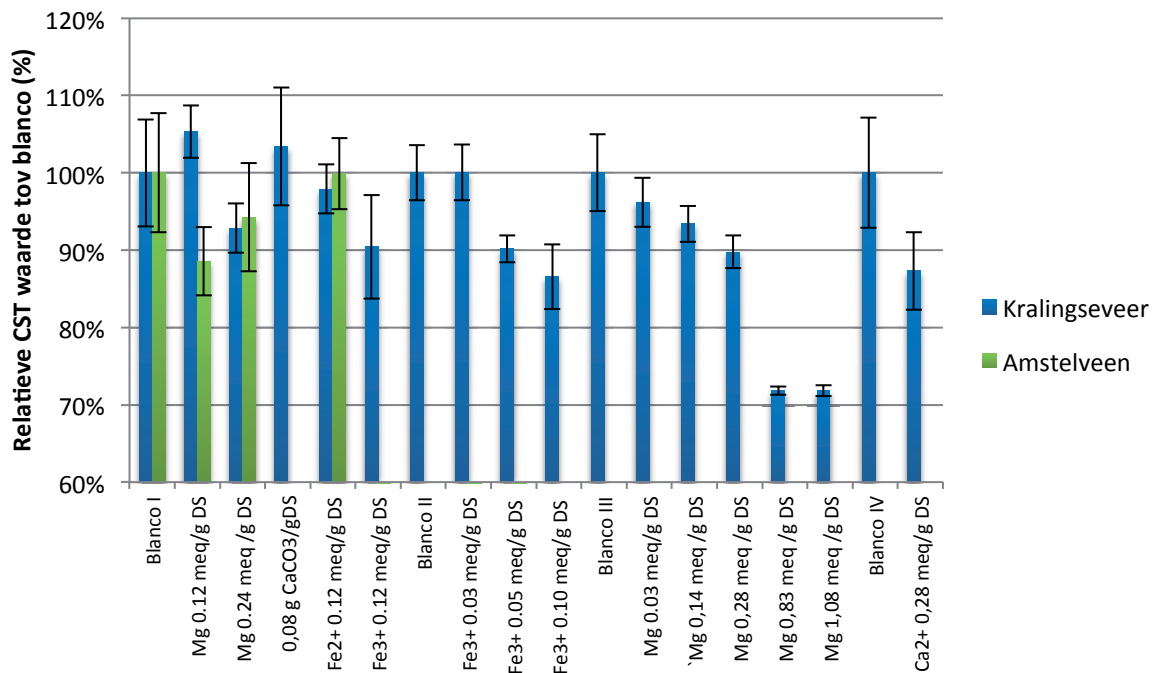
2 CST-METINGEN

Voor verschillende kationen en met verschillende slibben is de invloed bepaald op de CST waarde van het slib. Tabel 1 geeft de resultaten van de proeven. De testen zijn uitgevoerd met verschillende blanco's (1 t/m 4). Figuur 1 geeft de resultaten grafisch weer.

TABEL 1 RESULTATEN VAN DE CST METINGEN BIJ TWEE SLIBSOORTEN NA TOEDIENING VAN KATIONEN

	Rwzi Kralingseveer	Rwzi Amstelveen
Blanco 1	394/352/401	379/319/315/355/330/366
Blanco 2	452/480/482	N.A.
Blanco 3	425/453/411/488	
Blanco 4	430/409/470/732/485	
Mg met blanco 1		
0.12 meq/g DS	399/392/417	302/321/291
0.24 meq /g DS	363/361/341	313/336/287/342/343
Mg met blanco 3		N.A.
0.03 meq/g DS	411/401/459/428/442	
0.14 meq /g DS	400/392/412/407	
0.28 meq /g DS	382/379/396	
0.83 meq /g DS	306/310/310	
1.08 meq /g DS	308/306/312	
Fe²⁺ met blanco 1		
0.12 meq/g DS	387/373/363	335/362/334
Fe³⁺ met blanco 2		
0.03 meq/g DS	452/480/483	N.A.
0.05 meq/g DS	418/423/434	
0.10 meq/g DS	402/392/430	
Fe³⁺ met blanco 1		
0.12 meq/g DS	321/372/344	N.A.
Krijt met blanco 1		
0,08 g CaCO ₃ /gDS	426/368/392	292/306/336
Ca²⁺ met blanco 4		
0,28 meq/g DS	400/386/357/387	N.A.

AFBEELDING 1 EFFECT VAN KATION ADDITIE OP CST-WAARDE VAN HET SLIB (RELATIEF TEN OPZICHT VAN DE BLANCO'S). DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARDDEVIAATIE IN DE MEETRESULTATEN WEER



De waarden die tussen blanco's zijn weergegeven, hebben betrekking op de blanco links van deze waarden. In de bovenstaande grafiek is een duidelijke relatie te zien tussen de toevoeging van Fe^{2+} en de CST. De waarde van de blanco I is relatief laag in vergelijking met de overige blanco's (zelfde slib, niet zelfde monsternummer).

Een lage dosering (0,12 meq/g DS) magnesium geeft een verhoging van de CST. Een verhoging van de dosering geeft een duidelijke verlaging van de CST.

Krijt leidt niet tot een verbetering van de CST. Ca^{2+} leidt bij een dosering van 0,28 meq/g DS wel tot een verbetering van de CST.

3 ONTWATERBAARHEID MET MARECO PERS

In onderstaande tabel zijn de gehalten droge stof weergegeven van de slibkoeken die bepaald zijn na ontwatering van het slib met de Mareco pers. Afbeelding 2 vat de resultaten grafisch samen. Van deze proeven zijn monsters genomen voor bepaling van de samenstelling van het filtraat. Deze analyse resultaten zijn nog niet beschikbaar. De proeven zijn bij een vaste PE-dosering uitgevoerd. Deze dosering is vastgesteld op basis van het uitgangspunt dat de vlok na toediening van PE stabiel genoeg moet zijn voor een goede persing.

Voor het slib van awzi Kralingseveer is een PE-verbruik van 20 g actief PE/kg DS toegepast en voor slib van awzi Amstelveen is een PE-dosering van 12,5 g actief PE/kg DS toegepast.

TABEL 2

DROGESTOFGEHALTE (%) VAN ONTWATERD SLIB VAN DE MARECO PERSPROEVEN MET TWEE SLIBSOORTEN

	Rwzi Kralingseveer	Rwzi Amstelveen
Blanco 1	14,4/15,8	18,8/19,2
Blanco 2	15,8/17,6	N.A.
Blanco 3	16,4/17,7/17,0	
Blanco 4	16,9/16,0/17,3	
Mg met blanco 1		
0,24 meq /g DS	17,4 / 14,1	N.A.
Mg met blanco 3		
0,28 meq /g DS	18,5/19,4/17,6/18,3/18,9	N.A.
0,83 meq /g DS	20,0	
1,08 meq /g DS	19,7	
Fe²⁺ met blanco 1		
0,12 meq/g DS	16,5/15,6	22,2/22,3
Fe³⁺ met blanco 4		
0,03 meq/g DS	17,9	
0,05 meq/g DS	19,7	
0,10 meq/g DS	22,0	
Fe³⁺ met blanco 1		
0,12 meq/g DS	12,3 / 12,1	19,9 / 19,8
Krijt met blanco 1		
0,08 g CaCO ₃ /gDS	15,1/17,0	20,3/19,6
Krijt met blanco 4	(=Na correctie met krijt)	
0,03 g CaCO ₃ /g DS	21,2 (20,4)/22,2 (21,4)	
0,05 g CaCO ₃ /g DS	18,4(17,2)/16,4/16,0)/22,9(21,7)/20,7(19,4)	
0,08 g CaCO ₃ /g DS	9,5)	
	20,6(18,9)/23,6(21,9)/17,3(15,9/21,1(19,4)	
Ca²⁺ met blanco 2		
0,28 meq/g DS	18,1/18,5	N.A.

De grafiek op de volgende bladzijden geeft de resultaten grafisch weer. De waarden die tussen blanco's (100%) zijn weergegeven, hebben betrekking op de blanco links van deze waarden. In de bovenstaande grafiek is een duidelijke relatie te zien tussen de toevoeging van kationen en het DS% van het ontwaterde slib. Na toevoeging is een toename te zien in het ontwateringsresultaat. Voor de meeste kationen is geen duidelijke relatie tussen de dosering en de verbetering. Driewaardig ijzer laat wel een duidelijke toename zien, afhankelijk van de dosering. Hier zijn echter relatief lage doseringen gebruikt.

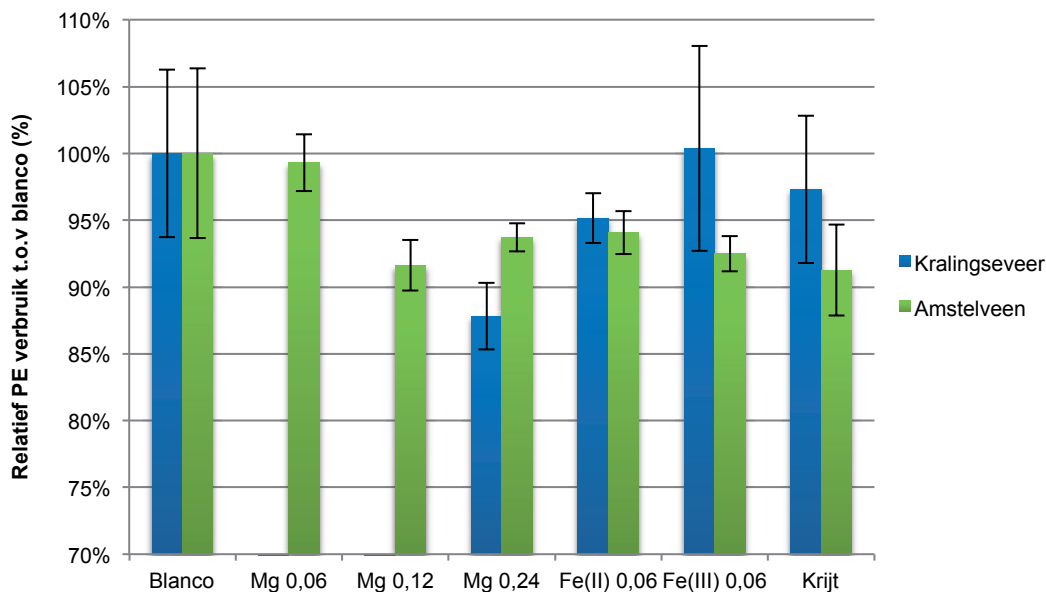
4 POLYMEERVERBRUIK

Van beide slibsoorten is getest met 1 dosering (magnesium met meerdere doseringen) aan kationen. In onderstaande tabel zijn de resultaten weergegeven. Afbeelding 2 vat de resultaten grafisch samen. De hoeveelheid PE die nodig is om te komen tot een neutrale lading van de oplossing is een maat voor de hoeveelheid PE dat nodig is bij de slibontwatering. Uit de tabel komt duidelijk naar voren dat de hoeveelheid PE relatief hoog is en zeker hoger is dan momenteel in de full scale wordt gedoseerd. Dit is naar verwachting te wijten aan de kleine schaal waarop de testen zijn uitgevoerd en noodzakelijke verdunningen. Het verschil tussen Amstelveen en Kralingseveer is duidelijk te zien. Dit wordt ook bevestigd door de hogere PE-dosering bij de full scale installaties.

TABEL 3 RESULTATEN VAN DE STREAMING CURRENT TESTEN BIJ TWEE SLIBSOORTEN

	Rwzi Kralingseveer		Rwzi Amstelveen	
	Start (mV)	PE tot 0 mV (g/kg ds)	Start (mV)	PE tot 0 mV (g/kg ds)
Blanco	-667/-708/-706	39,8/36,5/35,3	-650/-707/-700	17,7/19,8/19,8
Mg				
0.06 mmol/gr DS			-608/-575/-683	18,5/19,2/19,2
0.12 mmol/gr DS			-617/-565/-630	17,2/17,4/17,9
0.24 mmol/gr DS	-630/-645/-631	31,6/33,2/33,2	-492/-530/-511	18,1/17,9/17,7
Fe ²⁺				
0.06 mmol/gr DS	-753/-706/-695	34,6/35,8/35,8	-715/-710/-687	17,9/17,7/18,3
Fe ³⁺				
0.06 mmol/gr DS	-674/-677/-668	34,4/37,5/40,1	-629/-680/-641	17,4/17,9/17,7
Krijt	-727/-658/-715	36,3/38,2/34,2	-647/-754/-663	16,8/17,4/18,1
Ca ²⁺	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

AFBEELDING 3 INVLOED KATION ADDITIE OP HET POLYMEERVERBRUIK BEPAALD DOOR TITRATIE MET POLYMEER TOT DE STREAMING CURRENT NEUTRAAL IS. DE FOUTBALKEN GEVEN DE STANDAARDDEVIAATIE IN DE MEETRESULTATEN WEER



BIJLAGE 2

RAPPORTAGE EPS ANALYSES LEAF



Laboratoriumtesten - Karakterisering EPS in behandeld slib

In opdracht van RHDHV

Ref: LeAF15988
Wageningen
29 juni 2015





Titel: Laboratoriumtesten - Karakterisering EPS in behandeld slib

Status: Conceptrapport

Datum: 29 juni 2015

Opdrachtgever: RHDHV
David Berkhof (david.berkhof@RHDHV.com)

Auteur(s): Els Schuman, Miriam van Eekert

LeAF projectnummer: 15988

Aantal pagina's: 5

LeAF B.V.
Postbus 500
6700 AM Wageningen
0317 484208
info@leaf-wageningen.nl
<http://www.leaf-wageningen.nl>



1. Inleiding

In opdracht van RHDHV heeft LeAF EPS analyses uitgevoerd aan acht slibmonsters. Deze rapportage beschrijft de resultaten.

2. Materialen en Methode

2.1 Monsters

De acht monsters zijn in drie series aangeleverd. Monsters 1 en 2 zijn ontvangen op 27-5-2015, monsters 3, 4 en 5 op 3-6-2015 en monsters A, B en C op 11-6-2015. De extracties van de monsters zijn gemaakt binnen 8 dagen na ontvangst van de monsters. Gedurende de tijd tussen aanlevering en analyse zijn de monsters opgeslagen bij 4°C.

2.2 Extractie procedure

Per slibmonster zijn twee EPS extracten gemaakt. De EPS extractie is als volgt uitgevoerd volgens een (waar van toepassing aangegeven met een *) aangepast protocol van Li (2007)¹.

- Bepalen droge en organische stofgehalte van slibmonster.
- Ontwatering 25 ml* slibmonster in 30 ml* tubes door centrifugeren (5 minuten 4000g).
- Resuspensie van pellet in 7 ml* 0.05% NaCl (voorverwarmd tot 50°C) en volume aanvullen met 0.05% NaCl (voorverwarmd tot 70°C) tot 25 ml; eindtemperatuur van suspensie: ~50°C.
- Vortexen van suspensie: 1 minuut.
- Centrifugeren: 10 minuten 4000g.
 - ⇒ Supernatant: "loosely bound EPS" (LB-EPS).
- Pellet resuspenderen in 0.05% NaCl tot een volume van 25 ml.
- Suspensie verwarmen: 30 minuten in 60°C waterbad.
- Centrifugeren: 15 minuten 4000g.
 - ⇒ Supernatant: "tightly bound EPS" (TB-EPS).
- Beide extracten (LB-EPS en TB-EPS) zijn geanalyseerd op de volgende parameters:
 - TOC met een Hach Lange kit*
 - Eiwit en humuszuur volgens een aangepaste Lowry methode (Frølund et al, 1995)²
 - Polysachariden: fenol-zwavelzuurmethode (Duboi, 1956)³ in 96-wells platen; deze methode is ontwikkeld bij WUR-ETE zoals in de volgende

¹ X.Y. Li and S.F. Yang, 2007. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research* 41: 1022-1030.

² B. Frølund, T. Griebe and P.H. Nielsen, 1995. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied microbiology and biotechnology*, 43: 755-761.



paragraaf beschreven maar was nog niet eerder toegepast op slib(extracten).

2.3 Analyses

TOC bepaling

De TOC bepaling is gedaan met Hach Lange kits LCK380 (verschil methode).

Eiwit- en humuszuurbepaling

De eiwit- en humuszuurbepalingen zijn gedaan volgens de aangepaste Lowry methode (Frølund 1995). Voor de standaarden zijn bovine serum albumin (BSA) van Sigma en humic acid, technical van Sigma-Aldrich gebruikt in een concentratie van 20, 40, 60, 80 en 100 mg/l. Voor deze bepaling zijn de monsters 4x verdund en de detectielimiet voor de eiwitten en humuszuren was daarom 80 mg/l.

Polysachariden

De polysachariden zijn geanalyseerd met een fenol-zwavelzuurmethode in 96-wells platen gebaseerd op Masuko (2005)⁴. De procedure was als volgt:

- Pipetteren van 50 µl standaard of monster in een well (in de wells die niet werden gebruikt werd 230 µl water gepipetteerd).
- Toevoegen 150 µl zwavelzuur aan alle wells met standaard of monster.
- Direct daarna: toevoegen 30 µl 5% fenoloplossing toevoegen aan alle wells met standaard of monster.
- De plaat in een aluminium bakje incuberen in een waterbad voor 15 minuten bij 90°C.
- Plaat af laten koelen naar kamertemperatuur voor 5 minuten.
- Absorptie meten bij 490 nm.

De achtergrondwaarde (de absorptie zonder het toevoegen van fenol) van de monsters bleek hoger dan die van de standaarden. Om voor de achtergrondwaarde te corrigeren is de bovenstaande bepaling met en zonder het toevoegen van fenol gedaan en is het verschil tussen beide metingen gebruikt voor de bepaling van de glucoseconcentratie. Dit is voor zowel de monsters als de standaarden gedaan. Deze manier van corrigeren is ook toegepast in Chow (2004)⁵. De standaarden zijn gemaakt met D-(+)-glucose (≥99.5% puur). De glucoseconcentratie in de standaarden was 30, 60, 100, 130, 160 en 190 mg/l. Voor deze bepaling zijn de monsters niet verdund. De detectielimiet was 30 mg/l.

³M. Dubois, K. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers and F. Smith (1956). "A colorimetric method for the determination of sugars and related substances." *Analytical Chemistry* 28 (3): 350-356.

⁴T. Masuko, A. Minamib, N. Iwasakib, T. Majimab, S. Nishimurac and Y. C. Leea (2005) Carbohydrate analysis by a phenol-sulfuric acid method in microplate format, *Analytical Biochemistry*, Vol 339, Issue 1: p69-72.

⁵P.S. Chow and S.M. Landhausser (2004) A method for routine measurements of total sugar and starch content in woody plant tissues, *Tree Physiology* 24: 1129-1136.



Droge en organische stofgehalte

Het gehalte droge stof en organische stof werd bepaald volgens de standaardmethode, met droging van de monsters bij 105°C en verassing bij 550°C.



3. Resultaten

Tabel 3-1 Droge en organische stofgehalte van slibmonsters.

Monster	Naam	DS (g/kg)	OS (g/kg)	% OS van DS
1	zonder Fe	29.4	20.1	68
2	zonder Fe	29.8	20.3	68
3	3 l/m ³ Fe	30.1	20.3	67
4	met Fe	28.9	19.8	68
5	zonder Fe	27.8	19.0	68
A	zonder Fe	30.3	19.6	65
B	2 l/m ³ Fe	32.2	21.0	65
C	3 l/m ³ Fe	33.4	22.4	67

Tabel 3-2 Resultaten EPS analyses in mg per liter. Weergegeven zijn het gemiddelde en de standaardafwijking van de duplobepaling.

Monster	EPS Extract	TOC (mg/l)	Eiwitten (mg BSA-equivalent/l)	Humuszuren (mg/l)	Polysachariden (mg glucose-eq./l)
1	Loosely bound	489 ± 37*	359 ± 10	184 ± 8	55 ± 2
1	Tightly bound	718 ± 11*	492 ± 16	396 ± 2	95 ± 3
2	Loosely bound	478 ± 9	379 ± 35	170 ± 13	58 ± 4
2	Tightly bound	740 ± 4	554 ± 19	386 ± 17	90 ± 1
3	Loosely bound	353 ± 7	256 ± 13	119 ± 2	56 ± 0.4
3	Tightly bound	597 ± 16	382 ± 22	286 ± 8	84 ± 0.3
4	Loosely bound	410 ± 10	306 ± 2	140 ± 7	57 ± 2
4	Tightly bound	679 ± 44	429 ± 12	312 ± 0	99 ± 2
5	Loosely bound	468 ± 10	319 ± 17	259 ± 24	60 ± 2
5	Tightly bound	658 ± 5	465 ± 2	357 ± 12	81 ± 4
A	Loosely bound	445 ± 27	280 ± 19	268 ± 2	56 ± 4
A	Tightly bound	637 ± 1	477 ± 5	346 ± 6	74 ± 4
B	Loosely bound	406 ± 5	285 ± 17	180 ± 4	56 ± 6
B	Tightly bound	619 ± 12	411 ± 18	335 ± 28	76 ± 1
C	Loosely bound	261 ± 3	114 ± 35	87 ± 40 [#]	72 ± 1
C	Tightly bound	363 ± 1	249 ± 6	169 ± 7	65 ± 1

*De gemeten TOC waarde is gecontroleerd door bepaling van de CZV met Hach Lange kits. Het CZV resultaat was 1288 mg/l voor de "loosely bound" fractie. Aangenomen dat deze CZV alleen organisch materiaal vertegenwoordigt, komt deze waarde theoretisch overeen met een TOC-waarde van 483 mg/l (1.2% verschil met de gemeten TOC waarde). Voor de "tightly bound" fractie was de CZV waarde 2016 mg/l wat theoretisch overeenkomt met een TOC van 756 mg/l (5.3% verschil met de gemeten TOC waarde).

[#] De standaardafwijking is hoog, en wordt veroorzaakt door de lage humuszuurconcentratie in de monsters. Deze ligt dicht tegen de detectielimiet aan.



Tabel 3-3 Resultaten EPS analyses in mg per g droge stof. Weergegeven zijn het gemiddelde en de standaardafwijking van de duplobepaling.

Monster	EPS Extract	TOC (mg/g DS)	Eiwitten (mg BSA- equivalent/g DS)	Humuszuren (mg/g DS)	Polysachariden (mg glucose- eq./g DS)
1	Loosely bound	16.6 ± 1.3	12.2 ± 0.3	6.3 ± 0.3	1.9 ± 0.1
1	Tightly bound	24.4 ± 0.4	16.7 ± 0.5	13.5 ± 0.1	3.2 ± 0.1
2	Loosely bound	16.1 ± 0.3	12.7 ± 1.2	5.7 ± 0.4	2.0 ± 0.1
2	Tightly bound	24.9 ± 0.1	18.6 ± 0.6	13.0 ± 0.6	3.0 ± 0.0
3	Loosely bound	11.7 ± 0.2	8.5 ± 0.4	4.0 ± 0.1	1.9 ± 0.0
3	Tightly bound	19.8 ± 0.5	12.7 ± 0.7	9.5 ± 0.3	2.8 ± 0.0
4	Loosely bound	14.2 ± 0.3	10.6 ± 0.1	4.8 ± 0.3	2.0 ± 0.1
4	Tightly bound	23.5 ± 1.5	14.8 ± 0.4	10.8 ± 0.0	3.4 ± 0.1
5	Loosely bound	16.8 ± 0.4	11.5 ± 0.6	9.3 ± 0.9	2.1 ± 0.1
5	Tightly bound	23.6 ± 0.2	16.7 ± 0.1	12.8 ± 0.4	2.9 ± 0.2
A	Loosely bound	14.7 ± 0.9	9.3 ± 0.6	8.9 ± 0.1	1.8 ± 0.1
A	Tightly bound	21.0 ± 0.0	15.8 ± 0.2	11.4 ± 0.2	2.4 ± 0.1
B	Loosely bound	12.6 ± 0.2	8.8 ± 0.5	5.6 ± 0.1	1.7 ± 0.2
B	Tightly bound	19.2 ± 0.4	12.7 ± 0.5	10.4 ± 0.9	2.4 ± 0.0
C	Loosely bound	7.8 ± 0.1	3.4 ± 1.1	2.6 ± 1.2	2.1 ± 0.0
C	Tightly bound	10.9 ± 0.0	7.5 ± 0.2	5.1 ± 0.2	2.0 ± 0.0



Extractie en analyse EPS van 11 slibmonsters

In opdracht van RHDHV

Ref: LeAF15033
Wageningen
17 december 2015





Titel: Extractie en analyse EPS van 11 slibmonsters

Status: Eindrapport

Datum: 17 december 2015

Opdrachtgever: RHDHV
David Berkhof (david.berkhof@RHDHV.com)

Auteur(s): Els Schuman, Miriam van Eekert

LeAF projectnummer: 15033

Aantal pagina's: 6

LeAF B.V.
Postbus 500
6700 AM Wageningen
0317 484208
info@leaf-wageningen.nl
<http://www.leaf-wageningen.nl>

LeAF15033 / eindrapport / 17-12-2015

1. Inleiding

In opdracht van RHDHV heeft LeAF EPS analyses uitgevoerd aan elf slibmonsters. Deze rapportage beschrijft de resultaten.

2. Materialen en Methode

2.1 Monsters

De aangeleverde monsters waren afkomstig van de rwzi Beverwijk en Amsterdam. Gedurende de tijd tussen aanlevering en analyse zijn de monsters opgeslagen bij 4°C.

2.2 Extractie procedure

Per slibmonster zijn twee EPS extracten gemaakt. De EPS extractie is als volgt uitgevoerd volgens een (waar van toepassing aangegeven met een *) aangepast protocol van Li (2007)¹.

- Bepalen droge en organische stofgehalte van slibmonster.
- Ontwatering 25 ml* slibmonster in 30 ml* tubes door centrifugeren (5 minuten 4000g).²
- Resuspensie van pellet in 7 ml* 0.05% NaCl (voorverwarmd tot 50°C) en volume aanvullen met 0.05% NaCl (voorverwarmd tot 70°C) tot 25 ml; eindtemperatuur van suspensie: ~50°C.
- Vortexen van suspensie: 1 minuut.
- Centrifugeren: 10 minuten 4000g.
 - ⇒ Supernatant: “loosely bound EPS” (LB-EPS).
- Pellet resuspenderen in 0.05% NaCl tot een volume van 25 ml.
- Suspensie verwarmen: 30 minuten in 60°C waterbad.
- Centrifugeren: 15 minuten 4000g.
 - ⇒ Supernatant: “tightly bound EPS” (TB-EPS).
- Beide extracten (LB-EPS en TB-EPS) zijn geanalyseerd op de volgende parameters:
 - TOC met een Hach Lange kit*
 - Eiwit en humuszuur volgens een aangepaste Lowry methode (Frølund et al, 1995)³

¹ X.Y. Li and S.F. Yang, 2007. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research* 41: 1022-1030.

² Voor de monsters afkomstig uit Beverwijk is deze stap twee keer uitgevoerd, dus in totaal is er 10 minuten gecentrifugeerd bij 4000g. Dit is gedaan omdat na 5 minuten centrifugeren de pellet en het supernatant niet voldoende goed van elkaar te scheiden waren.

³ B. Frølund, T. Griebe and P.H. Nielsen, 1995. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied microbiology and biotechnology*, 43: 755-761.



- Polysachariden: fenol-zwavelzuurmethode (Duboi, 1956)⁴ in 96-wells platen; deze methode is ontwikkeld bij WUR-ETE zoals in de volgende paragraaf beschreven maar was nog niet eerder toegepast op slib(extracten).

2.3 Analyses

TOC bepaling

De TOC bepaling is gedaan met Hach Lange kits LCK380 (verschilmethode).

Eiwit- en humuszuurbepaling

De eiwit- en humuszuurbepalingen zijn gedaan volgens de aangepaste Lowry methode (Frølund 1995). Voor de standaarden zijn bovine serum albumin (BSA) van Sigma en humic acid, technical van Sigma-Aldrich gebruikt in een concentratie van 20, 40, 60, 80 en 100 mg/l. Voor deze bepaling zijn de monsters 4 tot 5x verdund en de detectielimiet voor de eiwitten en humuszuren was daarom 80 mg/l.

Polysachariden

De polysachariden zijn geanalyseerd met een fenol-zwavelzuurmethode in 96-wells platen gebaseerd op Masuko (2005)⁵. De procedure was als volgt:

- Pipetteren van 50 µl standaard of monster in een well (in de wells die niet werden gebruikt werd 230 µl water gepipetteerd).
- Toevoegen 150 µl zwavelzuur aan alle wells met standaard of monster.
- Direct daarna: toevoegen 30 µl 5% fenoloplossing toevoegen aan alle wells met standaard of monster.
- De plaat in een aluminium bakje incuberen in een waterbad voor 15 minuten bij 90°C.
- Plaat af laten koelen naar kamertemperatuur voor 5 minuten.
- Absorptie meten bij 490 nm.

De achtergrondwaarde (de absorptie zonder het toevoegen van fenol) van de monsters bleek hoger dan die van de standaarden. Om voor de achtergrondwaarde te corrigeren is de bovenstaande bepaling met en zonder het toevoegen van fenol gedaan en is het verschil tussen beide metingen gebruikt voor de bepaling van de glucoseconcentratie. Dit is voor zowel de monsters als de standaarden gedaan. Deze manier van corrigeren is ook toegepast in Chow (2004)⁶. De standaarden zijn gemaakt met D-(+)-glucose (≥99.5% puur). De glucoseconcentratie in de standaarden was 30, 60, 100,

⁴M. Dubois, K. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers and F. Smith (1956). "A colorimetric method for the determination of sugars and related substances." *Analytical Chemistry* 28 (3): 350-356.

⁵T. Masuko, A. Minamib, N. Iwasakib, T. Majimab, S. Nishimurac and Y. C. Leea (2005) Carbohydrate analysis by a phenol-sulfuric acid method in microplate format, *Analytical Biochemistry*, Vol 339, Issue 1: p69-72.

⁶P.S. Chow and S.M. Landhausser (2004) A method for routine measurements of total sugar and starch content in woody plant tissues, *Tree Physiology* 24: 1129-1136.



130, 160 en 190 mg/l. Voor deze bepaling zijn de monsters niet verdund. De detectielimiet was 30 mg/l.

Droge en organische stofgehalte

Het gehalte droge stof en organische stof werd bepaald volgens de standaardmethode, met droging van de monsters bij 105°C en verassing bij 550°C.



3. Resultaten

Tabel 3-1 Droge en organische stofgehalte van slibmonsters.

Nr.	Monster	Datum ontvangst	DS (g/kg)	OS (g/kg)	% OS van DS
Beverwijk					
1	A 12:00 in met	27-8-2015	34.5	24.8	72
2	B 15:00 slib $MgCl_2$	27-8-2015	34.2	24.6	72
3	Slib zonder dosering 9:30 16-9	17-9-2015	35.1	24.7	70
4	Slib zonder dosering 14:00 16-9	17-9-2015	35.2	24.8	70
5	Incl. Ca 8:00 23-9	24-9-2015	36.3	25.3	70
6	+ Ca 15:00 23-9	24-9-2015	36.4	25.3	69
Amsterdam					
7	Voor 15-10-15	16-10-2015	35.4	24.5	69
8	Na 11:00 15-10-15	16-10-2015	36.0	24.1	67
9	Na 14:00 15-10-15	16-10-2015	36.3	24.1	67
10	MAP in 25-10-2015	30-10-2015	34.5	24.6	71
11	MAP uit 25-10-2015	30-10-2015	40.1	25.9	65



Tabel 3-2 Resultaten EPS analyses in mg per liter. Weergegeven zijn het gemiddelde en de standaardafwijking van de duplobepaling.

Monster		EPS Extract	TOC (mg/l)	Eiwitten (mg BSA- equivalent/l)	Humuszuren (mg/l)	Polysachariden (mg glucose- eq./l)
Beverwijk						
1	A 12:00 in met	LB-EPS	449 ± 3	272 ± 16	158 ± 14	55 ± 1
	A 12:00 in met	TB-EPS	423 ± 7	292 ± 2	230 ± 4	52 ± 3
2	B 15:00 slib MgCl ₂	LB-EPS	395 ± 22	262 ± 24	130 ± 12	38 ± 2
	B 15:00 slib MgCl ₂	TB-EPS	437 ± 29	262 ± 6	243 ± 12	61 ± 7
3	Slib zonder do- sering 9:30 16-9	LB-EPS		377 ± 46	245 ± 2	63 ± 5
			563 ± 48			
	Slib zonder do- sering 9:30 16-9	TB-EPS		522 ± 9	342 ± 20	75 ± 9
			616 ± 21			
4	Slib zonder do- sering 14:00 16-9	LB-EPS		423 ± 12	261 ± 1	93 ± 1
			683 ± 47			
	Slib zonder do- sering 14:00 16-9	TB-EPS		498 ± 1	319 ± 21	94 ± 1
			555 ± 4			
5	Incl. Ca 8:00 23-9	LB-EPS	590 ± 1	378 ± 16	211 ± 12	74 ± 2
	Incl. Ca 8:00 23-9	TB-EPS	618 ± 26	419 ± 0	304 ± 8	85 ± 2
6	+ Ca 15:00 23-9	LB-EPS	582 ± 20	416 ± 5	187 ± 12	48 ± 6
	+ Ca 15:00 23-9	TB-EPS	606 ± 33	409 ± 21	327 ± 8	70 ± 2
Amsterdam						
7	Voor 15-10-15	LB-EPS	450 ± 66	266 ± 53	292 ± 38	52 ± 14
	Voor 15-10-15	TB-EPS	976 ± 2	526 ± 5	548 ± 8	125 ± 4
8	Na 11:00 15-10-15	LB-EPS	402 ± 69	259 ± 11	236 ± 25	42 ± 7
	Na 11:00 15-10-15	TB-EPS	722 ± 15	499 ± 14	444 ± 7	76 ± 4
9	Na 14:00 15-10-15	LB-EPS	392 ± 18	263 ± 17	216 ± 8	50 ± 5
	Na 14:00 15-10-15	TB-EPS	634 ± 20	486 ± 30	396 ± 22	77 ± 13
10	MAP in 25-10-2015	LB-EPS	587 ± 54*	400 ± 1	244 ± 13	57 ± 1
	MAP in 25-10-2015	TB-EPS	840 ± 6	605 ± 19	431 ± 10	107 ± 1
11	MAP uit 25-10-2015	LB-EPS	433 ± 9	302 ± 29	165 ± 0	54 ± 1
	MAP uit 25-10-2015	TB-EPS	701 ± 3	492 ± 12	408 ± 7	83 ± 8

*De gemeten TOC waarde is gecontroleerd door bepaling van de CZV met Hach Lange (LCK514). Het CZV resultaat voor dit monster was 1478 mg/l. Aangenomen dat deze CZV alleen organisch materiaal vertegenwoordigt, komt deze waarde theoretisch overeen met een TOC-waarde van 554 mg/l (5.8% verschil met de gemeten TOC waarde).



Tabel 3-3 Resultaten EPS analyses in mg per g droge stof. Weergegeven zijn het gemiddelde en de standaardafwijking van de duplobepaling.

Monster	EPS Extract	TOC (mg/g DS)	Eiwitten (mg BSA-equivalent/g DS)	Humuszuren (mg/g DS)	Polysachariden (mg glucose-eq./g DS)
Beverwijk					
1 A 12:00 in met	LB-EPS	13.0 ± 0.1	7.9 ± 0.5	4.6 ± 0.4	1.6 ± 0.1
A 12:00 in met	TB-EPS	12.3 ± 0.2	8.5 ± 0.1	6.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1
2 B 15:00 slib MgCl ₂	LB-EPS	11.6 ± 0.6	7.7 ± 0.7	3.8 ± 0.4	1.1 ± 0.1
B 15:00 slib MgCl ₂	TB-EPS	12.8 ± 0.9	7.7 ± 0.2	7.1 ± 0.3	1.8 ± 0.2
3 Slib zonder dosering 9:30 16-9	LB-EPS	16.0 ± 1.4	10.7 ± 1.3	7.0 ± 0.1	1.8 ± 0.1
Slib zonder dosering 9:30 16-9	TB-EPS	17.5 ± 0.6	14.9 ± 0.3	9.7 ± 0.6	2.1 ± 0.3
4 Slib zonder dosering 14:00 16-9	LB-EPS	19.4 ± 1.3	12.0 ± 0.3	7.4 ± 0.0	2.6 ± 0.0
Slib zonder dosering 14:00 16-9	TB-EPS	15.8 ± 0.1	14.1 ± 0.0	9.1 ± 0.6	2.7 ± 0.0
5 Incl. Ca 8:00 23-9	LB-EPS	16.2 ± 0.0	10.4 ± 0.4	5.8 ± 0.3	2.0 ± 0.1
Incl. Ca 8:00 23-9	TB-EPS	17.0 ± 0.7	11.5 ± 0.0	8.4 ± 0.2	2.4 ± 0.1
6 + Ca 15:00 23-9	LB-EPS	16.0 ± 0.5	11.5 ± 0.1	5.1 ± 0.3	1.3 ± 0.2
+ Ca 15:00 23-9	TB-EPS	16.7 ± 0.9	11.3 ± 0.6	9.0 ± 0.2	1.9 ± 0.1
Amsterdam					
7 Voor 15-10	LB-EPS	12.7 ± 1.9	7.5 ± 1.5	8.2 ± 1.1	1.5 ± 0.4
Voor 15-10	TB-EPS	27.6 ± 0.0	14.9 ± 0.1	15.5 ± 0.2	3.5 ± 0.1
8 Na 11:00 15-10	LB-EPS	11.2 ± 1.9	7.2 ± 0.3	6.5 ± 0.7	1.2 ± 0.2
Na 11:00 15-10	TB-EPS	20.0 ± 0.4	13.9 ± 0.4	12.3 ± 0.2	2.1 ± 0.1
9 Na 14:00 15-10	LB-EPS	10.8 ± 0.5	7.2 ± 0.5	6.0 ± 0.2	1.4 ± 0.1
Na 14:00 15-10	TB-EPS	17.5 ± 0.6	13.4 ± 0.8	10.9 ± 0.6	2.1 ± 0.3
10 MAP in 25-10-2015	LB-EPS	17.0 ± 1.6	11.6 ± 0.0	7.0 ± 0.4	1.7 ± 0.0
MAP in 25-10-2015	TB-EPS	24.3 ± 0.2	17.5 ± 0.6	12.5 ± 0.3	3.1 ± 0.0
11 MAP uit 25-10-2015	LB-EPS	10.8 ± 0.2	7.5 ± 0.7	4.1 ± 0.0	1.3 ± 0.0
MAP uit 25-10-2015	TB-EPS	17.5 ± 0.1	12.3 ± 0.3	10.2 ± 0.2	2.1 ± 0.2