

De thermische en thermisch-oxidatieve behandeling van afvalwaterslib

Begin 1972 werd door de slibcommissie van de NVA aan de vakgroep Fysische Technologie van de TH Eindhoven het verzoek gericht in samenwerking met de technische dienst van de ANOV (later opgegaan in het Zuiveringsschap Veluwe) een technologische studie te verrichten aan de Zimpro installatie te Apeldoorn.

Als onderwerp van een drietal afstudeeronderzoeken werd dit onderzoek eind 1974 afgesloten. Het onderhavige verslag beoogt een beknopt overzicht te geven van de verkregen onderzoekresultaten.



IR. S. P. P. OTTENGRAF
Lab. voor Fysische Technologie
Technische Hogeschool
Eindhoven



IR. J. P. LOTENS
Lab. voor Fysische Technologie
Technische Hogeschool
Eindhoven

1. Inleiding

1.1. Algemeen

De thermische en thermisch-oxidatieve behandeling van afvalwaterslib vindt plaats in de vloeibare waterfase bij verhoogde druk en temperatuur. Beide processen beogen o.a. een conditionering van het slib, waardoor dit gemakkelijker ontwaterd kan worden. Bij het verwarmen van de suspensie wordt namelijk de gelachte structuur van vers slib verbroken en worden de waterbindende eigenschappen veel minder [1]. Dit heeft in het algemeen tot gevolg dat de filtratieweerstand daalt.

Tijdens de thermische behandeling gaat vaste stof in oplossing en treedt er hydrolyse op, voornamelijk van de aanwezige eiwitten en carbohydraten [2]. Dit veroorzaakt een toename van de COD van het filtraat, een daling van het vaste-stof gehalte en een daling van de pH door het vrijkomen van zure groepen.

Voert men tijdens het verwarmingsproces tevens luchtzuurstof aan de suspensie toe, dan worden de opgeloste verbindingen meer of minder ver geoxideerd. Men spreekt dan van natte oxidatie of een Zimpro behandeling.

De thermische behandeling is omstreeks 1900 voor het eerst toegepast door de Zweed Ekenberg, als onderdeel van een proces voor het maken van vaste brandstof uit een veenachtige substantie [2]. Dit proces is door Testrup [3] aangepast voor de behandeling van rioolslib, waarbij de bedrijfs-

TABEL I - Samenstelling vers slib (gemiddelde waarden, datum juni '72).

droge stof %	COD totaal kg/m ³	totaal N g/m ³	totaal P g/m ³	N als NH ₄ ⁺ g/m ³	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Zn mg/kg	Hg mg/kg
9,2	72	1480	1370	57	200	457	520	2,7

temperatuur 130 °C was. Het proces werd door W. K. Porteous [4] aanzienlijk verbeterd en in 1939 werd te Halifax een installatie gebouwd met een bedrijfstemperatuur van 180 °C.

De specifieke filtratieweerstand van thermisch behandeld slib neemt bij reaktietemperaturen van 150 - 200 °C af bij toenemende temperatuur en verblijftijd. Bij temperaturen boven 200 °C blijft de filtratieweerstand konstant [5] of loopt zelfs weer op door het ontstaan van zeer fijne deeltjes [6]. De COD van het filtraat is evenredig met de hoeveelheid droge stof die tijdens de behandeling in oplossing is gegaan [2]. De grootte-orde van de filtraat COD bedraagt in het algemeen 15 g COD/l [2, 7].

De biologische afbreekbaarheid van het filtraat is goed [2]. Onder normale bedrijfscondities kan de BOD₅-reduktie 90 %, de COD-reduktie ongeveer 65 % bedragen [8].

De kinetiek van de hydrolyse van de in het slib aanwezige vaste stof is diepgaand bestudeerd door Ploos van Amstel [9, 10]. Hij onderscheidt de hydrolyse van een groep reactief materiaal, die beschreven kan worden als een irreversibele toename van de

filtraat-COD tijdens de thermische behandeling van slib. Daarnaast is een groep minder reactief materiaal aanwezig, waarvan de hydrolyse resulteert in slecht oplosbare producten, waarvan de bijdrage aan de COD toename slechts gering is.

De natte oxidatie is voor het eerst toegepast in 1912 toen Strehlenert [11] een methode patenteerde, waarbij een sulfiet-oplossing afkomstig van papierfabrieken behandeld werd met gekomprimeerde lucht bij 180 °C. In 1950 patenteerde Zimmermann [12] een gelijksoortig proces, waarbij de temperatuur 230-330 °C was. De ontwikkeling en promotie van het proces is uitgevoerd door 'Zimpro division of Sterling Drug'.

De oxidatiegraad bij een Zimpro behandeling is afhankelijk van temperatuur en druk. Een vergaande oxidatie wordt bereikt bij hoge druk (120 atm.) en temperatuur (200 - 300 °C). Tijdens deze behandeling wordt het slib volledig gemineraliseerd en resteert er een steriel, inert anorganisch materiaal, waarvan het volume sterk gereduceerd is (tot ca. 10 % van het oorspronkelijke vaste stof volume). Bij lagere druk (30 atm.) en temperatuur (150 - 200 °C) wordt het slib slechts voor een gedeelte geoxideerd (5 - 15 %).

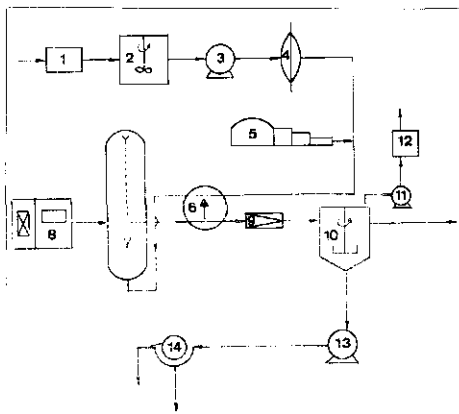
Vooraf voor kleine eenheden is een lage oxidatiegraad wenselijk in verband met de toe te passen temperatuur en druk [13].

Diverse auteurs geven een beschrijving van de praktijkervaringen met Zimpro-installaties, waaruit blijkt dat deze ruim voldoen aan de gestelde eisen [14, 15, 16]. De meest recente is die van Koster, Van der Graaf en Ten Wolde [27], waarin bedrijfservaringen met de Zimpro-installatie te Breda besproken worden.

1.2. De Zimpro-installatie te Apeldoorn

Het Apeldoorns slib heeft de algemene eigenschappen dat het zeer infectieus is, een onaangename geur en een hoog watergehalte heeft. Daarnaast heeft het een hoog gehalte aan anorganische stoffen (50 %) en een hoog gehalte aan slibdeeltjes kleiner dan 60 μ (85 %). Bovendien bevat het veel zware metalen zoals koper, chroom en lood. Een aantal gemeten concentraties in het verse slib zijn weergegeven in tabel I. In deze tabel hebben de getalwaarden betrekking op het in de oude rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) geproduceerde verse slib, dat voor 60 % uit primair en voor 40 % uit surplus actief slib bestaat. Sinds juni 1969 wordt dit slib verwerkt in een Zimpro installatie, die een ontwerp-

Afb. 1 - Flow sheet Zimpro installatie te Apeldoorn.



1. slibvermaal apparaat
2. voorraadtank vers slib
3. centrifugaalpompe vers slib
4. hoge druk membraan pomp
5. kompressor en buffertank
6. warmtewisselaar
7. reaktor
8. stoomketel
9. reduceerventiel
10. indikker geoxideerd slib
11. blower
12. katalytische verbrander
13. centrifugaalpompe
14. roterende filter

kapaciteit heeft van 10,5 ton droge stof per dag. Na ingebruikneming van de nieuwe RWZI (december 1973) is in maart 1974 een tweede, analoge Zimpro-unit in bedrijf gesteld.

Een flow-sheet van zo'n unit is weergegeven in afb. 1.

Het verse slib wordt vanuit de RWZI na het vermaalapparaat (1) naar de vers slibvoorraadtank (2) gepompt. Vermaling is noodzakelijk om het goed functioneren van de kleppen in de hoge druk slibpomp (4) te bewerkstelligen, waarmee het slib op een druk van 25 atm. wordt gebracht.

Een drietrapskompressor (5) perst lucht (temperatuur ca. 88 °C) bij het slib.

De luchthoeveelheid is afgestemd op een COD-reduktie van het slib van 15 %.

Het slib-lucht mengsel gaat vervolgens door een warmtewisselaar van het dubbele-pijp type (6), waarbij het vers slib-lucht mengsel door de binnenste en het geoxideerd slib-gas mengsel door de buitenste pijp stroomt. Hierbij stijgt de temperatuur tot 135 à 150 °C. In de reaktor (7), een cilindrisch vat van roestvrijstaal met een hoogte van 12 m en een diameter van 1 m, vindt de eigenlijke oxidatie plaats. Als gevolg van stoominjectie en de vrijkomende reaktiewarmte stijgt de temperatuur tot 175 à 180 °C.

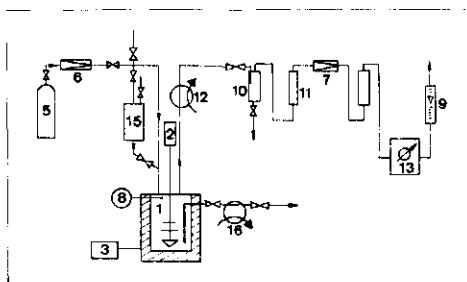
De gemiddelde verblijftijd in de reaktor bedraagt ongeveer 1 uur. Het geoxideerde slib verlaat de reaktor via een overloop en wordt in de warmtewisselaar afgekoeld tot 55 à 60 °C. Met behulp van naaldventielen wordt de druk vervolgens gereduceerd tot 3 atm. In een indiktank (10) vindt scheiding van gas en vloeistof plaats en tevens een indikking van het slib door middel van sedimentatie. Het ingedikte slib wordt met een centrifugaalpomp (13) naar het roterend vakuümfilter (14) gepompt. Het afgewerkte gas wordt via een katalytische naverbrander (12) geloosd in de atmosfeer.

Voor een uitvoerige beschrijving van de Zimpro-installatie in Apeldoorn wordt verwezen naar de publikatie van Van Zelle en Wouda [26].

2. De thermisch-oxidatieve behandeling van slib

2.1. Apparatuur en werkwijzen op laboratorium schaal

In een laboratoriumopstelling zijn experimenten verricht om de invloed van een aantal procesparameters (zoals verblijftijd, temperatuur, partiële zuurstofdruk etc.) te bestuderen op zowel de thermische als de thermisch-oxidatieve behandeling van vers Apeldoorns afvalwaterslib. In afb. 2 is de gebruikte apparatuur schematisch weergegeven. De reaktor bestaat uit een roestvrij stalen autoklaaf (1) met een vloeistofinhoud van ca. 600 ml.



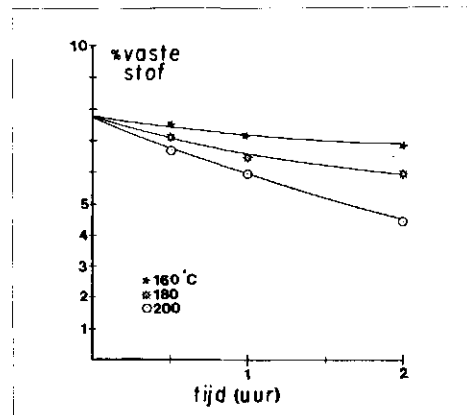
Afb. 2 - Laboratoriumopstelling natte verbranding.

Een elektromagnetische schudder (2) zorgt met een frequentie van 143 min.⁻¹ voor de menging in de reaktor. Met behulp van een kontakthermometer, die aangesloten is op een ijzerkonstantaan thermokoppel, kan de temperatuur van de reaktor, die elektrisch verhit wordt, binnen 3 °C nauwkeurig geregeld worden.

Vanuit een gascilinder (5) wordt lucht via een reduceerventiel (6) toegevoerd. De druk en het gasdebiet worden geregeld met een gevoelig reduceerventiel (7) in de afgasleiding en worden gemeten met een manometer (8) resp. een rotameter (9). Droging van het afgas vindt plaats middels een waterafscheider (10) en een met silicagel gevulde absorptiebuis (11). Om waterverlies door verdamping zo veel mogelijk te voorkomen wordt het afgas vooraf in een terugvloeikoeler gekoeld (12). De zuurstofconcentratie in het afgas wordt gemeten met een servomex-zuurstofmeter (13). Via een injectievat (15) wordt het te onderzoeken monster in de reaktor geperst, die ca. 20 °C boven de gewenste temperatuur voorverhit is. Middels een dip-pijp en een koeler (16) kunnen uit de reaktor vloeistofmonsters afgetapt worden.

De Zimpro-installatie te Apeldoorn wordt bedreven onder de volgende procescondities: T = 180 °C; p totaal = 26 atm.; τ (gemiddelde verblijftijd) = ca. 1 uur. De keuze van de procescondities, die toegepast zijn bij de experimenten op laboratoriumschaal, is duidelijk hierop toegespitst.

Afb. 3 - Vaste stof gehalte van de slib suspensie tijdens de thermisch-oxidatieve behandeling.



Als temperaturen zijn genomen 160, 180 en 200 °C, bij verblijftijden van telkens 0,5, 1 en 2 uur. De totaal druk is telkens konstant gehouden op 26 atm., hetgeen bij iedere temperatuur natuurlijk een andere partiële zuurstofdruk oplevert. Het gasdebiet was bij alle experimenten 3,6 NI/uur. Van de verkregen monsters is de filtratieweerstand bepaald alsmede de droge-stof concentratie van de suspensie. Tevens is het gehalte aan organisch materiaal in de droge stof bepaald.

Verder zijn analyses verricht op COD, totaal N, ammonium N en P. Voor de analysemethoden zij verwezen naar 'Standard Methods for the examination of Water, Sewage and Industrial Wastes' [17] en naar de Nederlandse normen: NEN 3235 - 5.3, - 6.1.2., - 6.5, - 8.2.

Alle analyses zijn, voor zover noodzakelijk, op filtraat en filterkoek verricht.

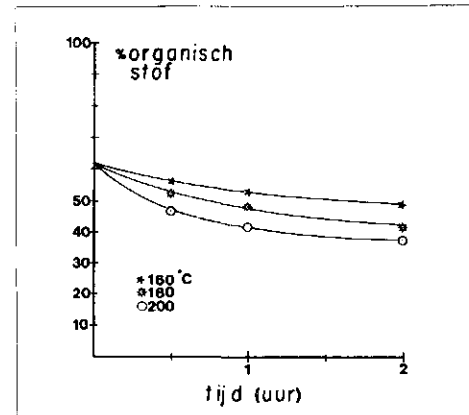
2.2. Meetresultaten laboratorium-experimenten

2.2.1. Droge-stof en organische-stof gehalte, COD verloop

Het verloop van het droge-stof gehalte en het organische-stof gehalte in de vaste stof tijdens de thermisch-oxidatieve behandeling is weergegeven in afb. 3 en afb. 4.

Zoals in de inleiding vermeld, gaat vaste stof tijdens de thermisch-oxidatieve behandeling in oplossing door hydrolyse van voornamelijk de aanwezige eitwitten en carbohydraten. De meetresultaten in afb. 3 en 4 zijn hiermee in overeenstemming. Het blijkt, dat de hydrolyse snelheid van de vaste stof toeneemt naarmate de temperatuur hoger is. Aangezien de absolute hoeveelheid vaste stof van ieder monster na gloeien konstant is, wordt deze vaste stof reductie veroorzaakt door het in oplossing gaan van organisch materiaal (afb. 4). Door de aanwezigheid van luchtzuurstof worden de opgeloste verbindingen geoxideerd. Het hydrolyse- en oxidatieproces

Afb. 4 - Organische stof gehalte van de vaste stof tijdens de thermisch-oxidatieve behandeling.



tezamen bepalen derhalve het verloop van de COD concentratie in de suspensie. Afb. 5 en 6 tonen het gevonden experimentele verloop in zowel het filtraat als de suspensie in totaal.

Uit afb. 5 blijkt dat bij lagere temperatuur (160 °C) de COD van het filtraat toeneemt met toenemende verblijftijden, met andere woorden: in dit gebied is de hydrolysesnelheid steeds groter dan de oxidatiesnelheid. Bij hogere temperaturen (180, 200 °C) echter neemt na ca. 1/2 tot 1 uur de oxidatiesnelheid de overhand, waardoor er een maximum in de curve optreedt. Om een filtraat met een lage COD concentratie te verkrijgen heeft men in principe dus de keuze uit een lage temperatuur met korte verblijftijd of een hoge temperatuur met lange verblijftijd.

Een aanzienlijke toename van de oxidatiesnelheid met de temperatuur blijkt ook uit afb. 6, waarin het COD verloop van de totale suspensie is weergegeven. Het blijkt mogelijk te zijn dit verloop goed te beschrijven met het door Ploos van Amstel [9] opgestelde theoretische model. Hij konkludeert dat slib uit drie groepen materiaal is opgebouwd wat betreft oxideerbaarheid.

- 65 % reactief materiaal A;
- 25 % minder reactief materiaal B;
- 10 % volledig inactief materiaal C.

Bovendien blijkt uit zijn onderzoek, dat de oxidatiesnelheid beschreven wordt als eerste orde in organisch materiaal en als eerste orde in zuurstof, volgens:

$$-\frac{dA}{dt} = k_a \cdot A \cdot O$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_b \cdot B \cdot O$$

Aangezien tijdens de experimenten de zuurstofconcentratie O in de vloeistoffase niet bekend is, is deze berekend aan de hand van de gemeten zuurstofconcentratie in het afgas. Het resultaat van de numerieke berekeningen is weergegeven middels de getrokken curven in afb. 6. Hierbij zijn de waarden voor de reactiesnelheidsconstanten k_a en k_b genomen, zoals door Ploos van Amstel zijn opgegeven [9, 10]. De overeenkomst tussen theorie en experiment blijkt goed te zijn.

2.2.2. Filtratie weerstand

Zoals in 1.1. reeds besproken is, beoogt de thermische en thermisch-oxidatieve behandeling van afvalwaterslib o.a. een konditionering van het slib, waardoor dit gemakkelijker ontwaterd kan worden. Als ontwateringskarakteristiek wordt in het algemeen de specifieke filtratieweerstand beschouwd. Brooks [6] en Heusler [19] geven als criterium voor de ontwaterbaarheid op een

industriële vacuumfilter een waarde op van $40 \cdot 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$ voor deze grootheid.

Hoewel men in de literatuur verschillende definities van de specifieke filtratieweerstand tegenkomt, zal in navolging van o.a. Swanwick [18], Coulson en Richardson [20] deze grootheid voor een niet komprimeerbare filterkoek hier gedefinieerd worden volgens:

$$r = \frac{t \Delta p A^2}{V^2 \mu w}$$

waarin:

- r = specifieke filtratieweerstand (sec^2/g)
- t = filtratietijd (sec)
- Δp = filtratiedruk (g/cm^2)
- A = filtratieoppervlak (cm^2)
- V = volume filtraat (cm^3)
- μ = viscositeit van het filtraat ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$)
- w = hoeveelheid vaste stof per volume-eenheid filtraat (g/cm^3)

Indien volgens deze vergelijking de grootheid $\frac{t}{V}$ uitgezet wordt als functie van het filtraatvolume V verkrijgt men bij een

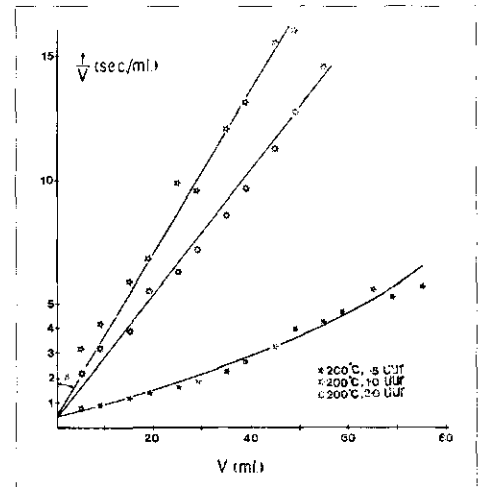
konstante filtratiedruk in het algemeen een rechte, zoals weergegeven in afb. 7.

De richtingscoëfficiënt $\tan \beta$ van deze lijn is een maat voor de specifieke weerstand r volgens:

$$\tan \beta = \frac{\Delta p A^2}{\mu w} \frac{1}{r}$$

terwijl het afgesneden stuk van de abscis de weerstand van het filtermedium kenmerkt. De filtratieweerstanden zijn gemeten in een analoge laboratorium-filtratie-opstelling, als o.a. beschreven door Swanwick [18].

Hoewel weliswaar uit dit onderzoek [21] gebleken is dat zowel het verse als het thermisch-oxidatief behandelde slib een enigszins komprimeerbare koek vormt, kan, door het standaardiseren van de aangelegde filtratiedruk, de specifieke

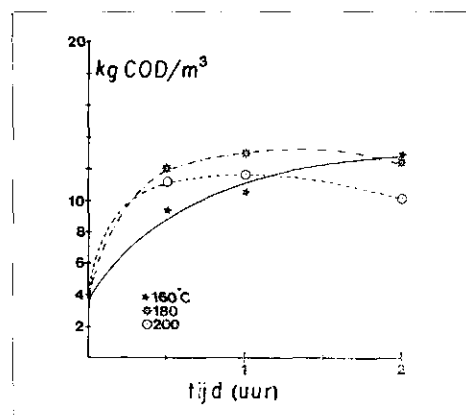


Afb. 7 - Bepaling filtratieweerstand. Thermisch-oxidatief behandelde slib op laboratoriumschaal. Filtratiedruk $\Delta p = 160 \text{ mm Hg}$.

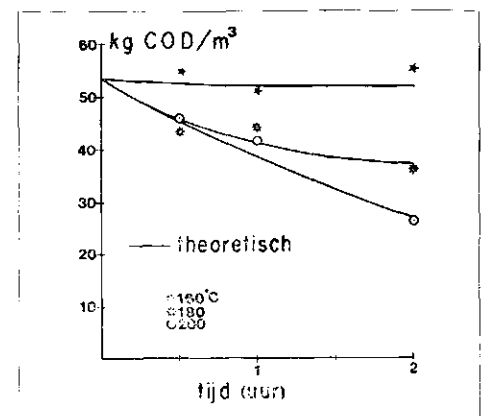
filtratieweerstand op een analoge wijze gedefinieerd worden als bovenvermeld. Het zou echter te ver voeren hier dieper op in te gaan. Ook bleek niet in alle gevallen een lineaire filtratiecurve verkregen te worden (zie bijv. afb. 7, 200 °C, 0,5 uur). De oorzaak hiervan is een verstopping van de filterkoek gedurende het filtratieproces, hetgeen resulteert in een toename van de specifieke filtratieweerstand. In het algemeen bleek deze toename echter verwaarloosbaar gering te zijn. Tabel II geeft de meetresultaten voor thermisch-oxidatief behandelde slib. Ter vergelijking is in deze tabel tevens de specifieke filtratieweerstand vermeld van vers slib en van slib dat slechts chemisch gekonditioneerd is met FeCl_3 en kalkmelk.

Onbehandeld slib blijkt zeer slecht filterbaar te zijn, het criterium van Brooks en Heusler wordt ver overschreden. Het slib heeft sterke waterbindende eigenschappen, die echter door de thermisch-oxidatieve behandeling duidelijk teniet worden gedaan. Uit de tabel blijkt verder, dat in het alge-

Afb. 5 - COD verloop filtraat tijdens de thermisch-oxidatieve behandeling.



Afb. 6 - COD verloop suspensie tijdens de thermisch-oxidatieve behandeling.



TABEL II - Specifieke filtratieweerstanden van thermisch-oxidatief behandeld slib.

temperatuur	160 °C			180 °C			200 °C		
	.5	1	2	.5	1	2	.5	1	2
verblijftijd (uur)	.5	1	2	.5	1	2	.5	1	2
specifieke filtratieweerstand 10 ⁷ sec ² /g	6,2	5,5	5,0	1,6	5,1	5,2	1,7	9,2	8,9

filtratiedruk: 160 mm Hg
 specifieke filtratieweerstand vers slib: 75 · 10⁷ sec²/g
 specifieke filtratieweerstand chemisch behandeld slib: 11 · 10⁷ sec²/g

TABEL III - P- en N-koncentraties.

P- en N-koncentraties	monster	vers slib	160 °C			180 °C			200 °C		
			.5	1	2 uur	.5	1	2 uur	.5	1	2 uur
P in vaste stof (g/kg d.s.)		0,6	1,4	1,8	2,3	2,2	1,9	2,2	1,6	0,7	1,2
P in filtraat (g/m ³)		38	50	43	37	37	51	63	40	49	47
Totaal N in vaste stof (g/kg d.s.)		13,3	11,2	—	—	—	9,2	—	—	—	—

meen de filtratieweerstand toeneemt, naarmate de oxidatieve behandeling verder voortschrijdt. Oorzaak hiervan is de vorming van steeds meer kleine deeltjes, die op den duur tevens aanleiding geven tot de reeds eerder vermelde verstopping van de filterkoek.

2.2.3. N, P en zwaar metaal analyses

Het feit dat thermisch-oxidatief behandeld slib wellicht als bodemverbeteringsmateriaal gebruikt kan worden, maakt het van belang te weten, wat er met de stikstof en het fosfor gebeurt tijdens het verbrandingsproces. Het verloop van de P-koncentratie, zowel in de vaste stof als het filtraat, is weergegeven in tabel III.

Hoewel de nauwkeurigheid van de P-analyse in het algemeen niet groot is, valt uit de resultaten te konkluderen dat door de thermisch-oxidatieve behandeling de fosfor vrijwel niet in oplossing gaat. Dit in tegenstelling met het totaal N-gehalte in de vaste stof (tabel III), dat langzaam in oplossing gaat. Dit blijkt ook uit afb. 8 en 9, waar het verloop van de NH₃-N

concentratie en het totaal N-gehalte in het filtraat is weergegeven.

Indien aan de hand van deze gegevens en het vaste stof gehalte van de suspensie (zie afb. 3) het totale N-gehalte van de suspensie wordt berekend, blijkt de totale hoeveelheid stikstof af te nemen met toenemende temperatuur en verblijftijd. Deze afname loopt parallel met de afname van het organisch materiaal in de vaste stof (afb. 4) en wordt verklaard uit het feit, dat NH₃ en N-bevattende organische stoffen, die als hydrolyse- en oxidatieproducten uit de eiwitketens en nukleiden resteren, uitgestript worden.

2.3. Meetresultaten praktijkschaal

2.3.1. De verblijftijdsverdeling van de reaktor

Hoewel de industriële verbrandingsreaktor een grote L/D verhouding heeft (zie 1.2), mag hieruit niet zonder meer gekonkludeerd worden dat de vloeistoffase in propstroom door de kolom beweegt. In de procesindustrie blijkt, dat zonder het treffen van

bijzondere maatregelen (bijv. keerschotten etc.) de axiale menging van de continue vloeistoffase in een gas-vloeistof kolom zeer aanzienlijk kan zijn. In het algemeen kan gesteld worden dat axiale menging de werking van een procesapparaat nadelig beïnvloedt. Om deze redenen is de verblijftijdsverdeling gemeten van de vloeistoffase in de Zimpro reaktor. Hiertoe is aan de toevoerstream aan de reaktor een puls-injectie van een tracer toegediend en is nagegaan hoe deze puls de reaktor verlaat [22].

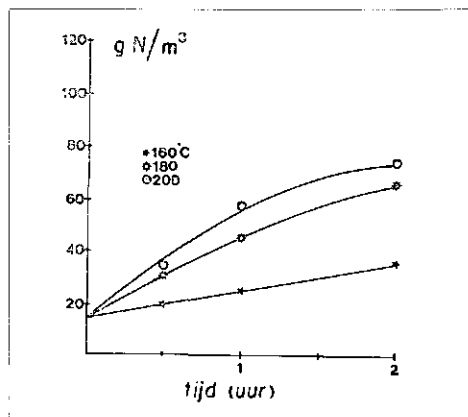
Als tracer is een NaCl-oplossing gebruikt, waarvan de concentratie gemeten is middels geleidbaarheidsmeting.

Het is onmogelijk een dergelijke injectie direct aan de reaktoringang te geven, vanwege de daar heersende temperatuur en druk. Het was daarom noodzakelijk de pulsinjecties te geven in de zuigleiding van pomp 3 (zie afb. 1). De pulsrespons van de reaktor kan dan alleen bepaald worden, als bekend is hoe de puls door de pompen en de warmtewisselaar beïnvloed is, op het tijdstip dat deze bij de ingang van de reaktor aankomt. Door tevens de respons aan de uitgang van de reaktor te meten kan dan de verblijftijdsverdeling in de reaktor bepaald worden.

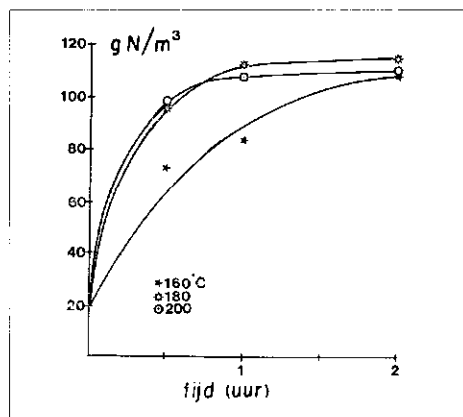
De pulsinjectie bestond uit het toedienen gedurende 1 minuut van 60 l water, waarin ca. 18 kg NaCl was opgelost. Afb. 10 toont de respons zoals deze gemeten is aan de reaktoringang. Uit een nadere analyse van deze responsiekurve wordt een gemiddelde verblijftijd τ van de vloeistoffase in de warmtewisselaar en het leidingsysteem berekend van 2 minuten. Met een gemeten vloeistofdebiet van 8,4 m³/uur volgt hieruit dat het volume ingenomen door de vloeistoffase in dit systeem 0,28 m³ bedraagt. Het met behulp van deze gegevens genormeerde C-diagram is eveneens weergegeven in afb. 10 [22].

Uit deze genormeerde kurve blijkt dat de toename van de relatieve spreiding ten opzichte

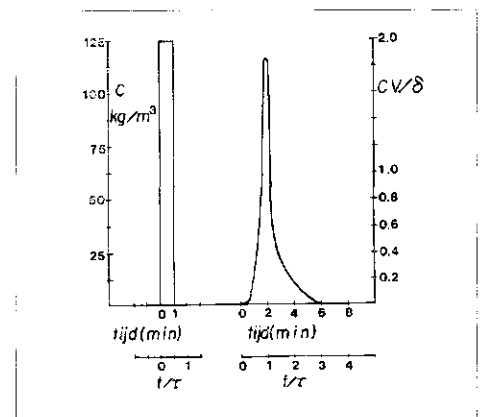
Afb. 8 - Het gehalte aan NH₃-N in het filtraat.



Afb. 9 - Het totaal N-gehalte in het filtraat.



Afb. 10 - Vervorming van de pulsinjectie in de warmtewisselaar.



van de oorspronkelijke puls — zó gering

is dat het gerechtvaardigd is de responsie bij de reaktoringang nog steeds als een puls-injectie te beschouwen.

De responsie aan de reaktoruitgang is tweemaal gemeten. Door numerieke integratie is hiermede de responsie op een stap-functie als input berekend [22], de zgn. kumulatieve verblijftijdsverdeling, welke is weergegeven in afb. 11. De uit deze verblijftijdsverdeling berekende gemiddelde verblijftijd bedraagt 48,5 min.

In afb. 11 is de gemeten respons vergeleken met het 'continuous backflow model' voor verschillende waarden van het Pécletgetal. De theoretische kurven zijn numeriek berekend door Brenner [23].

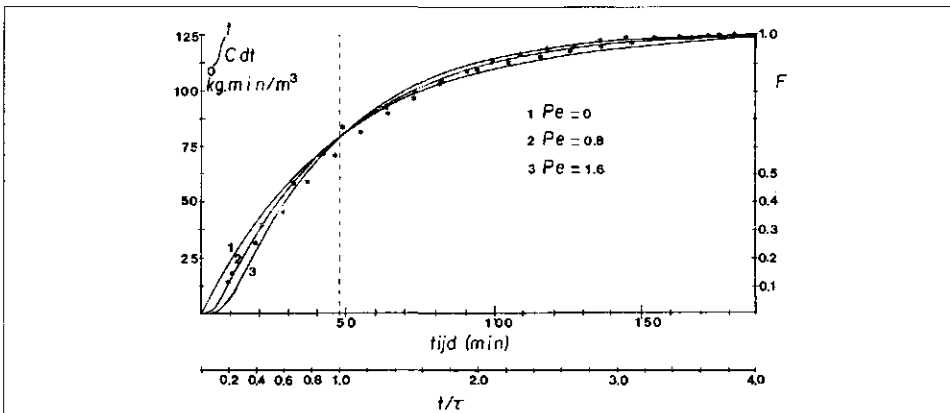
Uit afb. 11 blijkt dat de meetpunten dicht in de buurt liggen van de kurven met lage Pé-getallen (Pé = 1 à 2), met andere woorden er treedt een aanzienlijke axiale menging op, die veroorzaakt wordt door een sterke vloeistofcirculatie in de verbrandingsreaktor. Oorzaak van deze sterke vloeistofcirculatie is wellicht de wijze waarop de verbrandingslucht in de reaktor gedispergeerd wordt. Tesaamen met het slib wordt de lucht via een ruime opening (\varnothing 5 cm) in de bodem van de reaktor gevoerd. Door deze konstruktie zullen grote, snel stijgende luchtbellen in het centrum van de kolom opstijgen, waardoor een vloeistofcirculatie ontstaat zoals die schematisch is weergegeven in afb. 12.

De conclusie met betrekking tot de menging kan luiden, dat de reaktor voor praktische doeleinden als een ideale menger te beschouwen is.

Het vloeistofvolume V_L in de reaktor wordt berekend uit $V_L = Q_s \cdot \tau_L$. Voor V_L volgt dan een waarde van 6,8 m³. Daar het reaktorvolume $V_r = 10$ m³, volgt voor de gasfractie

$$\beta = \frac{V_r - V_L}{V_r} = 0,32.$$

Afb. 11 - De kumulatieve verblijftijdsverdeling van de reaktor.



Deze hoge waarde voor de gasfractie wordt waarschijnlijk veroorzaakt door schuimvorming in de reaktor.

2.3.2. Macro-kinetiek

De COD konversie in de Zimpro-reaktor wordt bepaald door de micro-kinetiek van de oxidatiereacties (zie 2.2) en de mengtoestand in de reaktor.

Indien kwantitatieve gegevens over deze grootheden bekend zijn, kan de COD-konversiegraad in principe berekend worden. Experimenteel is deze konversie bepaald uit:

- de zuurstofafname in het afgas;
- de verschil COD van vers en geoxideerd slib.

De zuurstofconcentraties in het afgas (zie tabel IV) zijn gemeten langs polarografische weg met behulp van een Beckmann zuurstofanalyser (model 777) en met behulp van een Orsatapparaat.

TABEL IV - O₂ en CO₂-gehalten in het afgas.

datum	O ₂ vol %	CO ₂ vol %
28-1-1974	15,5	4,9
	14,1	5,0
30-1-1974	13,4	3,9
	15,3	3,5
8-2-1974	15,9	3,1
	14,8	3,6
	13,8	3,8

Uit het gemiddelde zuurstofgehalte in het afgas ($14,7 \pm 1$ vol %) en het normaal toegepaste luchtdebiet (270 Nm³/uur), volgt een zuurstofverbruik in de reaktor van 24,4 kg/uur.

Hoewel de influent COD concentratie sterk fluktueert, bedraagt bij een gemiddelde waarde van 55 kg COD/m³ en een debiet van 8,4 m³/uur de gemiddelde COD-belasting van de reaktor 462 kg COD/uur. Derhalve berekent men op grond van de zuurstofreduktie een konversiegraad van 5,3 %.

Theoretisch volgt uit het in 2.2. beschreven kinetische model voor de COD konversiesnelheid R in de ideaal gemengde verbrandingsreaktor:

$$R = R_a + R_b = k_a \cdot V_L \cdot A_e \cdot O + k_b \cdot V_L \cdot B_e \cdot O \text{ met } V_L = (1 - \beta) V_r$$

Hierin stellen A_e en B_e de COD concentraties in de reaktor voor van het reactieve resp. minder reactieve deel van het slib. Bij 185 °C bedragen de waarden van de reactiesnelheidskonstanten k_a en k_b 3,8 resp. 0,4 m³/kg uur [9].

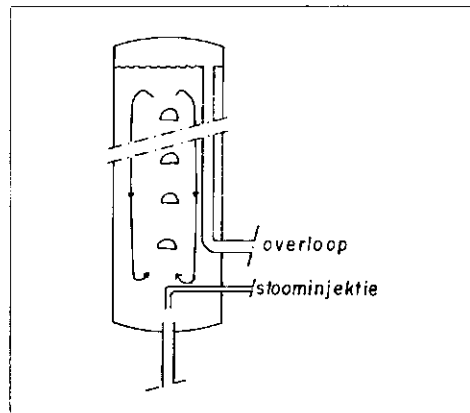
De COD van het verse slib, dat aan de reaktor wordt toegevoerd varieert vrij sterk, maar bedraagt gemiddeld 55 kg/m³. Voor de zuurstofconcentratie O van de vloeistoffase in de reaktor is een gemiddelde waarde gemeten van 0,027 kg O₂/m³ (± 10 %).

Invullen van deze en reeds eerder vermelde getalwaarden in bovenstaande vergelijking, levert een konversiesnelheid $R = 24$ kg COD/uur, hetgeen overeenkomt met een konversiegraad van 5,2 %.

Hoewel deze theoretische waarde goed overeenstemt met de konversiegraad berekend op grond van de gemeten zuurstofreduktie in het afgas, ligt de werkelijke gemeten COD reductie van de slibsuspensie echter meestal hoger: 10 à 15 %.

Het verschil wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het uitstrippen van vluchtige componenten uit de vloeistof, o.a. vetzuren, aldehyden en ketonen. Hoewel geen volledige analyse van het afgas verricht kon worden, is met behulp van een aantal Drägerbuisjes wel getracht een indruk van enige componenten te verkrijgen. Deze waarnemingen zijn vermeld in tabel V. Daar het gehalte aan organische stoffen in het gas tamelijk hoog is, en het bij ongereinigd afvoeren bovendien stankhinder zou opleveren, wordt het katalytisch verbrand alvorens het in de buitenlucht af te voeren.

Afb. 12 - Vloeistofcirculatie in de verbrandingsreaktor.



TABEL V - Afgasanalyse

Komponent	Gehalte (mg/m ³)
keton	6500
formaldehyde	20
koolwaterstoffen	1300
olefinen	1000
CO	4000
H ₂ S	nihil
SO ₂	nihil
Mercaptaan	nihil
NH ₃	nihil
alcoholen	nihil
NO/NO ₂	nihil

TABEL VI - Filtratieweerstanden geoxideerd slib (praktijkschaal).

tempe- ratuur	specifieke filtratieweerstand (10 ⁷ sec ² /g)			
165 °C	75	50	64	50
185 °C	8	11	4	7

2.3.3. Invloed van de temperatuur op praktijkschaal

Omdat verondersteld werd, dat het bedrijven van de Zimpro-installatie bij een lagere temperatuur dan de te Apeldoorn gebruikelijke 185 °C gunstig zou zijn om economische redenen, is een proefrun gedaan met een reaktietemperatuur van 165 °C, onder overigens gelijkblijvende condities. De energiehuishouding van de reaktor wordt bepaald door een drietal factoren, n.l.: de vrijkomende reaktiewarmte, de warmte benodigd voor het opwarmen van het slib/luchtmengsel tot reaktietemperatuur en de warmteverliezen. Hieruit kan de hoeveelheid warmte, die in de vorm van stoom aan de reaktor moet worden toegevoerd, bepaald worden. Voor het vergelijken van de stoomhoeveelheid die bij 165 °C resp. 185 °C moet worden toegevoerd, wordt verondersteld dat het warmteverlies van de reaktor bij beide temperaturen gelijk is. Uit metingen aan de warmtewisselaar is gebleken dat de hoeveelheid warmte, die nodig is voor het opwarmen tot reaktietemperatuur van het slib/luchtmengsel, dat uit de warmtewisselaar komt, in beide gevallen nagenoeg gelijk is en 307.000 kcal/ uur bedraagt.

De in de reaktor vrijkomende warmte tengevolge van reactie wordt, met een reaktiewarmte van 3,18 kcal/g COD [24, 25] berekend op 32.000 kcal/uur bij 165 °C en bij 185 °C, als gevolg van de hogere reaktiesnelheid, op 77.500 kcal/uur. Bij 165 °C zal dan 275.000 kcal/uur, bij 185 °C 230.000 kcal/uur in de vorm van stoom aan de reaktor moeten worden toegevoerd.

Hieruit blijkt dat het voor de economie van het proces ongunstig is de temperatuur van 185 °C tot 165 °C te verlagen, daar bij 165 °C ca. 20 % meer stoom aan de reaktor moet worden toegevoerd.

Tijdens deze proefrun werd bovendien een aantal malen de filtratieweerstand van het

TABEL VII - De specifieke filtratieweerstand van thermisch behandeld slib.

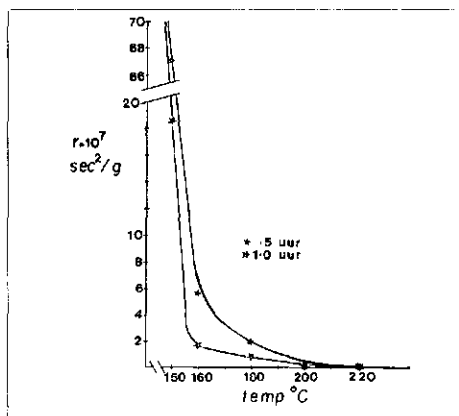
temperatuur	150 °C		160 °C		180 °C		200 °C		220 °C					
verblijftijd (uur)	.5	1	.25	.50	1	.50	1	2	.25	.50	1	.50	1	2
r (10 ⁷ sec ² /g)	67	18.50	4.30	5.60	1.65	2	.79	0.07	.74	.07	.09	.04	.04	.04

behandelde slib gemeten (tabel VI). De gemiddelde waarde bleek bij 165 °C 60 x 10⁷ sec²/g te zijn, terwijl voor slib dat bij 185 °C behandeld is een filtratieweerstand van ca. 8 x 10⁷ sec²/g gemeten wordt. Hieruit blijkt dat ook de aanzienlijk hogere filtratieweerstand een verlagen van de bedrijfstemperatuur tot 165 °C niet toelaat. Op grond van de ladingsgewijs uitgevoerde experimenten (zie 2.2., tabel II) zou men verwachten, dat deze temperatuurvermindering weinig invloed zou hebben op de filtratieweerstand bij een continu uitgevoerd proces. Een dergelijke extrapolatie is echter niet gerechtvaardigd, omdat dan voorbij gegaan wordt aan de invloed die axiale menging van de vloeistoffase in de reaktor heeft op de filtratieweerstand van het effluent. (Slechts voor het geval van zuivere propstrooming is een dergelijke konklusie gerechtvaardigd.) Het effect van deze axiale menging is tweeledig:

— deeltjes die zich vroegtijdig aan de behandeling onttrekken verhogen de gemiddelde filtratieweerstand van het effluent. Bij lagere temperatuur zal dit effect een grotere rol spelen dan bij hogere temperatuur (vergelijk de meetwaarden in tabel II voor t = ½ uur bij 160, 180 en 200 °C).

— elementjes die onnodig lang in de reaktor verblijven, verhogen eveneens de gemiddelde filtratieweerstand door de vorming van kleinere deeltjes. Dit effect is tevens de oorzaak van de reeds eerder vermelde verstopping van de filterkoek. Hoewel deze effecten niet te kwantificeren zijn, kan uit de meetresultaten wel gekonkludeerd worden, dat axiale menging vooral bij lagere temperatuur een zeer ongunstige invloed heeft op de gemiddelde filtratieweerstand van het behandelde slib.

Afb. 13 - De filtratieweerstand van thermisch behandeld slib.



Verwacht mag worden, dat onderdrukking van de menging in dat geval gunstig zal uitwerken op de filtratieweerstand.

3. De thermische behandeling van slib

3.1. Filtratieweerstand

De thermische behandeling van het slib heeft in dezelfde laboratoriumopstelling plaatsgevonden als de thermisch-oxidatieve experimenten, beschreven in 2.1. In plaats van een continue gasdoorstroming werd nu slechts bij het begin van een experiment met behulp van stikstofgas het systeem onder druk gezet. Aangezien deze experimenten uitgevoerd zijn met slib afkomstig uit de nieuwe RWZI (zie 1.2.) zijn de verkregen resultaten echter niet zonder meer vergelijkbaar met de thermisch-oxidatieve experimenten. Opvallend bij deze experimenten was het kleverig gedrag dat het slib, na enige tijd (ca. 1 uur) aan een thermische behandeling te zijn blootgesteld, ging vertonen. Vastkleven van vaste stof aan de reaktorwand was hiervan het gevolg. De gemeten filtratieweerstanden als functie van tijd en temperatuur zijn vermeld in tabel VII. De filtratieweerstand daalt bij toenemende temperatuur en verblijftijd. Na een bepaalde verblijftijd geeft een voortgezette behandeling echter niet veel verbetering meer. Bij een konstante verblijftijd daalt de filtratieweerstand zeer sterk bij een temperatuurtoename van 150 tot 160 °C, behandeling boven 160 °C geeft veel minder verbetering (afb. 13).

De gevonden weerstanden liggen vrijwel alle lager dan het door Brooks en Heusler aangegeven criterium voor ontwaterbaarheid. Uit de metingen is te konkluderen dat een thermische behandeling zeker geen slechtere resultaten geeft met betrekking tot de filtratieweerstand, dan een thermisch-oxidatieve behandeling. Wel mag worden verwacht dat, zonder het treffen van geëigende maatregelen, bij verblijftijden groter dan ca. 1 uur in de praktijk problemen kunnen ontstaan door het vastkleven van slib aan de reaktorwand.

3.2. Droge stof en COD verloop

Het verloop van het droge stof gehalte van de suspensie en de COD concentratie van het filtraat tijdens de thermische behandeling is weergegeven in afb. 14 en afb. 15.

In tegenstelling met de thermisch oxidatieve behandeling nadert de filtraat COD na enige tijd (1 à 2 uur) tot een konstante

waarde. Dit is uiteraard het gevolg van het feit dat er slechts hydrolyse van de vaste stof optreedt en geen oxidatie. De hoeveelheid vaste stof die maximaal door hydrolyse in oplossing gaat, neemt sterk toe naarmate de toegepaste temperatuur hoger is. Ook de snelheid waarmee de hydrolyse plaatsvindt hangt van de temperatuur af. Deze hydrolysesnelheid kan volgens Ploos van Amstel [9] beschreven worden als een 1e orde reactie:

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{dc_s}{dt} = k_h c_s$$

waarin:

c : COD van de gehydrolyseerde vaste stof
 c_s : COD van de reactieve groep vaste stof
 k_h : hydrolyse snelheidsconstante

Aangezien er geen oxidatie plaatsvindt, resulteert de afname van c_s in een gelijke toename van c , en kan c_s geschreven worden als $(c_{max} - c)$. Hierin is c_{max} de filtraat-COD op $t = \infty$. De vergelijking wordt dan:

$$\frac{dc}{dt} = k_h (c_{max} - c)$$

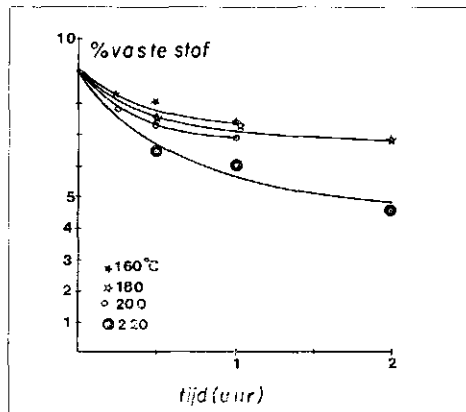
De met behulp van deze vergelijking uit afb. 15 berekende waarde voor de hydrolysesnelheidsconstante varieert van 2,3 uur⁻¹ bij 150 °C tot ca. 4,0 uur⁻¹ bij 220 °C. Deze waarden voor Apeldoorns slib liggen een factor ca. 10 lager dan die voor Eindhovens slib [9]. Behalve het verschil in aard van de slibsoorten waaraan gemeten is, is vooralsnog geen verklaring voor dit afwijkende gedrag gevonden.

4. Conclusies

Ten aanzien van de thermische en thermisch-oxidatieve behandeling van het onderzochte Apeldoornse afvalwaterslib kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

— de sterke waterbindende eigenschappen van het verse slib worden duidelijk teniet

Afb. 14 - Vaste-stofgehalte van het filtraat tijdens de thermische behandeling.



gedaan en de filtratie-eigenschappen aanzienlijk verbeterd. De specifieke filtratieweerstand daalt van $75 \cdot 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$ voor vers slib tot waarden van ca. $1 \cdot 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$ in afhankelijkheid van duur en temperatuur van de behandeling. Hoewel een thermische behandeling zeker geen minder goede resultaten geeft met betrekking tot de filtratieweerstand dan een thermisch-oxidatieve behandeling, gaat het slib wel — na enige tijd thermisch behandeld te zijn (ca. 1 uur) — kleverige eigenschappen vertonen. Verwacht mag worden, dat zonder het treffen van geëigende maatregelen, in de praktijk bij grotere verblijftijden problemen kunnen ontstaan door het vastkleven van slib aan de reaktorwand.

— het fosfor dat zich in de vaste stof van de slibsuspensie bevindt, gaat door een thermisch-oxidatieve behandeling niet noemenswaardig in oplossing. Dit in tegenstelling met het totaal N-gehalte in de vaste stof, dat afneemt in afhankelijkheid van tijd en temperatuur.

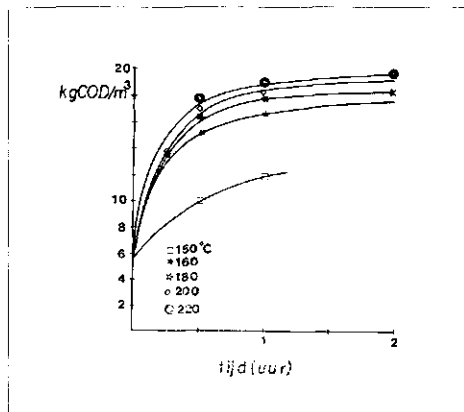
Uit de metingen die verricht zijn aan de industriële verbrandingsreaktor te Apeldoorn blijkt:

— een aanzienlijke axiale menging in de vloeistoffase op te treden, hetgeen bij lagere temperatuur een nadelig effect heeft op de specifieke filtratieweerstand van het behandelde slib. Een proefrun met deze reaktor bij 165 °C leverde een slib met een specifieke filtratieweerstand van $60 \cdot 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$, terwijl bij de gebruikelijke 185 °C deze weerstand $8 \cdot 10^7 \text{ sec}^2/\text{g}$ bedraagt. Bovendien blijkt bij deze lagere temperatuur de energiehouding ongunstig beïnvloed te worden: bij 165 °C is ca. 20 % meer stoom benodigd dan bij 185 °C.

— een hoge waarde van de gas hold-up (ca. 30 %). Deze hoge waarde van de gasfractie wordt waarschijnlijk veroorzaakt door schuimvorming in de reaktor.

— bij de gebruikelijke procescondities de

Afb. 15 - COD verloop van het filtraat tijdens de thermische behandeling.



oxydatiegraad, bepaald uit de zuurstofreductie van het afgas, 5,3 % te bedragen. De theoretisch voorspelde waarde van de oxidatiegraad is hiermee in overeenstemming. De gemeten konversiegraad op COD basis van het slibeffluent blijkt echter 10 - 15 % te bedragen. Het verschil wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het uitstrippen van vluchtige componenten. Vanwege het geringe aantal reaktietrappen mag niet verwacht worden, dat het onderdrukken van de axiale menging in de vloeistoffase veel effect zal sorteren op deze konversiegraad.

Dankwoord

De auteurs spreken hun dank uit voor de bijdragen aan dit onderzoek door de heren ir. E. E. A. Cruisberg en ir. F. F. G. M. Jakma, alsmede de medewerkers van de Technologische Dienst van het Zuiveringschap Veluwe. Laatstgenoemden geldt tevens een woord van dank voor de prettige wijze, waarop het met hen samenwerken was.

Literatuur

- Burd, R. S., *A study of sludge handling and disposal*, US dep. of the interior, p. 213-215, 1968.
- Brooks, R. B., *Heat treatment of sewage sludges*, Wat. Poll. Contr., 69, 21, 1970.
- Testrup, N., British pat., no. 3.247, Feb. 8, 1911.
- Porteous, W. K., US Patentno. 2.075.224, March 30, 1939.
- Everett, J. G., *Recent developments in heat treatment*, Wat. Poll. Contr., 72, 428, 1973.
- Brooks, R. B., *Heat treatment of sewage sludge*, Wat. Poll. Contr., 69, 92, 1970.
- Sarfert, F., *Composition of the filtrate from thermally conditioned sludges*, Wat. Res., 6, p. 521-525, 1972.
- Erickson, A. H., Knopp, P. V., *Advances in water pollution research*, Pergamon Press, Oxford/New York, 1-33-1, 1972.
- Ploos van Amstel, J. J. A., *The oxidation of sewage sludge in the liquid water phase at elevated temperatures and pressures*, Proefschrift TH Eindhoven, 1971.
- Ploos van Amstel, J. J. A., *Het hoge druk Zimmermann procédé*, H₂O, no. 16, 339, 1972.
- Strehlenert, Duits pat., no. 266.096, aug. 9, 1912.
- Zimmermann, F. J., US Pat. no. 2.665.249, jna. 5, 1954.
- Hurwitz, E., Teletzke, H., Gitchel, W. B., *Wet-air oxidation of sewage sludge*, Wat. Sew. Works, 112 (8), 298, 1965.
- Harding, J. C., Griffin, G. E., *Sludge disposal by wet air oxidation at a 5-MGD plant*, J. Wat. Poll. Contr. Fed., 37, 1134, 1965.
- Mc Kinley, J. B., *Wet air oxidation process*, Wat. Works Wastes Eng., 2 (9), 97, 1965.
- Nicholson, R. W., Pedro, D. J., *Wet air oxidation of sewage sludge*, Martinek, J., The Am. City, april 1966.
- Standard methods for the exam. of wat. and waste wat.*, Amer. Health Ass. Inc., New York, 1962.

• vervolg op pag. 252

• *vervolg van pag. 244*

18. Swanwick, J. D., Davidson, M., *Determination of specific resistance to filtration*, The water & waste treatm. Journ., 386, 1961.
19. Heusler, H., *Nassluftoxidation von Industrieschlümmen*, Int. Kongr. der Int. Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung, 2-5 juni, Basel, 1969.
20. Coulson, J. M., Richardson, J. F., *Chemical Engineering*, Pergamon Press, II, 414, 1959.
21. Cruijsberg, E. E. A., Jakma, F. F. G. M., *Zimpro installatie te Apeldoorn*; Afstudeerverslag TH Eindhoven.
22. Ottengraf, S. P. P., *Verblijftijdsverdeling, grondslagen en toepassingen op aeratiebassins*, H₂O, 6, 111, 1975.
23. Brenner, H., *The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length*, Numerical Values, Chem. Eng. Sc., 17, 229, 1962.
24. Zimmerman, F. J., *New waste disposal process*, Chem. Eng., 65, no. 17, 117, 1958.
25. Teletzke, G. H., *Wet air oxidation*, Chem. Eng. Progr., 60, 1, 33, 1964.
26. Zelle, J. van, Wouda, D., *De Zimpro-installatie in Apeldoorn*, H₂O, 5, nr. 7, 131, 1972.
27. Koster, E. L. C., Graaf, J. H. J. M. van der, Wolde, J. G. ten, *Bedrijfservaringen met de Zimpro-installatie te Breda*, H₂O, 9, nr. 3, 46, 1976.