

NN31050.81-5

1981-05

stora

Slibontwatering

1. Aard van de waterbinding in slib (literatuur)

Bibliotheek STOWA

stowa

alleen ter inzage, niet voor uitlening
nagebruik RETOUR s.v.p.

serie: thema *Zuiveringstechniek*
slibontwatering en slibbehandeling

81-5

37/00 (0-5)

BIBLIOTHEEK DE HAAFF

Droevendaalsesteeg 3a
Postbus 241
6700 AE Wageningen

stora

postbus 414, 2280 AK Rijswijk Z.H. ☎ 070 - 980.287 stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater

2 DEC 2003



Slibontwatering

1. Aard van de waterbinding in slib (literatuur)

[Handwritten signature]

STOWA
Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 8090
3503 RB Utrecht
tel. 030-321199
fax 030-321766

Publikaties en het publikatieoverzicht
kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Verpakkers BV
Postbus 281
2700 AC Zoetermeer
tel. 079-611188
fax 079-613927
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.

Inhoud I

Ten geleide

1	SAMENVATTING	1 - 2
2	INLEIDING	3
3	DE OPBOUW VAN DE SLIBVLOK	4 - 6
3.1	Algemeen	4
3.2	De samenstelling van de slibvlok	4 - 5
3.3	Bepaling van de biomassa in slib	5 - 6
4	DE VERSCHIJNINGSVORMEN VAN BACTERIËN IN DE SLIBVLOK	7 - 12
4.1	Algemeen	7
4.2	De bacteriesystemen	7 - 8
4.3	De vlokvorming	8 - 10
4.4	De aard en eigenschappen van het exocellulair materiaal	10 - 12
5	DE VLOKSTERKTE	13
6	DE WATERBINDING	14 - 15
7	DE AARD VAN DE SLIBVLOKKEN IN RELATIE TOT SEDIMENTATIE	16 - 18
8	SLIBTYPES, OPSLAGCONDITIES EN EIGENSCHAPPEN VAN HET SLIB	19 - 20
9	BEÏNVLOEDING VAN SLIBEIGENSCHAPPEN DOOR MIDDEL VAN CONDITIONERING	21 - 24
9.1	Anorganische conditioneringsmiddelen en filtratie van slib	21 - 22
9.2	Organische conditioneringsmiddelen en filtratie c.q. centrifugatie van slib	22 - 24
9.3	Thermische conditionering	24
10	VERKLARENDE WOORDENLIJST	25 - 26
11	LITERATUUR	27 - 28

Ten geleide

Bij de ontwatering van zuiveringsslib is steeds sprake van een compromis tussen de kwaliteit van het uitgangsmateriaal, het drogestofgehalte van het eindprodukt en de kosten, dit als functie van ontwateringsapparatuur, conditioneringsmiddelen, transportafstand en afzetmogelijkheden.

In technische zin gaat het bij dit compromis om kennis van het verband tussen slibeigenschappen, ontwateringskenmerken en prestaties van de ontwateringsapparatuur.

Met het project "Slibontwatering" beoogt het algemeen bestuur van de STORA deze kennis te bundelen, uit te diepen en aan te vullen.

Het onderzoek werd op advies van de Onderzoekadviescommissie* van de STORA door dit bestuur opgedragen aan het Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek TNO te Delft en uitgevoerd in vier fasen: literatuuronderzoek naar de aard van de waterbinding in zuiveringsslib (fase 1), inventarisatie van het verband tussen slibeigenschappen en de resultaten van slibverwerkingsapparatuur (fase 2), optimalisering van slibontwatering met polyelectrolyt en zeefbandpersen, zowel voor aëroob (fase 3) als anaëroob gestabiliseerd slib (fase 4).

Om de resultaten van het onderzoek voor de praktijk van alle dag te ontsluiten, wordt het project afgesloten met een handleiding die zal worden samengesteld op basis van de rapporten van de laatste twee fasen.

Het hier voorliggende rapport vormt de afsluiting van de eerste fase en gaat in op de literatuur betreffende de opbouw van de slibvlok, de bacteriën die daarin voorkomen, de vloksterkte, de waterbinding, de mogelijkheden om deze kenmerken te bepalen en hun betekenis voor de slibontwatering. Bij de uitvoering van deze fase werd TNO namens de STORA begeleid door een commissie bestaande uit: ir. R. Karper (voorzitter), ir. H.M.M. Koppers, ir. O. Kwasnička, ir. H.M.J. Scheltinga en ing. D. Wouda.

Rijswijk, oktober 1981.

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

* De Onderzoekadviescommissie, die tot dit project adviseerde, bestond uit: prof.ir. A.C.J. Koot (voorzitter), drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff (secretaris) en dr.ir. H.J. Eggink, prof.dr. P.G. Fohr, ir. R. Karper, ir. C.H. Kuggeleijn, ir. J.S. Kuiper, ir. Th.G. Martijn, ir. H.A. Meijer, ir. H.M.J. Scheltinga, dr.ir. D.W. Scholte Ubink, ir. J. van Selm, ir. M. Tiessens, drs. A.A. Wismeijer (leden).

SAMENVATTING

De eigenschappen van zuiveringsslib worden bepaald door veel factoren, waaronder de samenstelling van het afvalwater en het type rioolwaterzuiveringsinrichting. De eigenschappen van biologisch slib zijn niet constant en kunnen grote schommelingen vertonen. Zij veranderen veelal in nadelige zin als gevolg van de lange verblijftijd onder anaërobe condities in de slibindikker. Ook bij chemische of thermische conditionering, die al dan niet wordt voorafgegaan door slibgisting, worden de slibeigenschappen beïnvloed. Bovengenoemde aspecten worden gerekend tot het ontstaan en de voorbehandeling van het slib.

Dit literatuuronderzoek gaat in op de opbouw van de biologische slibvlok, de bacteriënsoorten die in de slibvlok kunnen voorkomen, de vloksterkte en de waterbinding. Milieu- en procesomstandigheden bepalen de structuur van de slibvlok. In de slibvlok komen relatief weinig levende bacteriën voor. De beste maat voor het aantal levende bacteriën is het gehalte aan DNA*. Op basis van DNA-metingen wordt de fractie levend materiaal tussen 5 en 50% geschat voor zeer laag belaste, respectievelijk conventionele actief-slibsystemen. Er komen (voornamelijk Gram negatieve) zowel vrij zwemmende, draadvormige als vlokvormende bacteriën voor. Een compacte stevige vlok geeft zowel na aërobe als anaërobe opslag de minste problemen bij de ontwatering.

Door mechanische krachten - de geroerde CST-bepaling geeft een kwalitatieve indruk van de vloksterkte - en bacteriële activiteit kan de structuur van de slibvlokken worden aangetast, hetgeen resulteert in een toename van slibfragmenten in de waterfase waardoor de ontwaterbaarheid afneemt; tevens neemt de organische fractie in de waterfase toe. De werking van conditioneringsmiddelen berust dan ook voor een belangrijk deel op het samenvoegen van de slibfragmenten.

In het slib wordt het water aangetroffen tussen de vlokken, aan de vaste bestanddelen van het slib en in de microorganismen. Bij sedimentatie wordt het water dat zich tussen de vlokken bevindt ten dele verwijderd. Met centrifugeren en filtreren wordt het capillair gebonden water verwijderd. Het sterk aan of in de vaste bestanddelen gebonden water kan door verdampen worden verwijderd.

De afmeting, de dichtheid en de structuur van de slibvlok blijken de sedimentatiesnelheid van het slib te bepalen. Een maat voor de sedimentatie is de slibvolumeindex (SVI). De SVI wordt beïnvloed door vele factoren. In de literatuur wordt de SVI in verband gebracht met één of meer biochemische of fysisch-chemische factoren, zoals slibbelasting, elektroforese - snelheid en concentratie aan exocellulair polymeer (ECP). Opgemerkt wordt dat gegevens over SVI in relatie tot diverse variabelen vaak tegenstrijdig zijn.

De filtreerbaarheid van vers slib (primair + secundair slib) wordt bepaald door de hoeveelheid secundair slib. Hoe groter de fractie secundair slib, des te lager de filtratiesnelheid van het slib.

Anaërobe opslag van het slib leidt meestal tot verslechtering van de ontwaterbaarheid van het slib. Bij beluchten van slib na anaërobe opslag treedt weer een verbetering van de ontwaterbaarheid op. Tijdens langdurige beluchting van slib kunnen delen van de slibvlok vrijkomen en aldus de ontwaterbaarheid verminderen.

Door middel van conditionering worden de ontwateringseigenschappen zodanig verbeterd, dat verwerking met slibontwateringsapparatuur goed kan geschied-

* zie verklarende woordenlijst

den. Bij het chemisch conditioneren van slib kan gebruik gemaakt worden van anorganische zouten en organische polymeren.

Alleen de anorganische verbindingen waarin meerwaardige kationen (AlCl_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; FeCl_3 ; FeSO_4 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ etc.) voorkomen zijn voor het conditioneren te gebruiken. De meerwaardige kationen hebben een sterke uitvlokkende werking op de overwegend negatief geladen slibdeeltjes. Deze werking kan teruggevoerd worden op de verlaging van de zêta-potentiaal van de slibdeeltjes. Daarnaast hydrolyseren de ijzer- en aluminiumzouten in water tot hydroxide-complexen welke bij hogere pH-waarden overgaan in onoplosbare sterk volumineuze, positief geladen vlokken. Deze onoplosbare ijzer- en aluminiumverbindingen kunnen met de overwegend negatief geladen slibdeeltjes interfereren tot een goed ontwaterbaar systeem. Een nuttige nevenwerking van de aluminium- en ijzerverbindingen bij hoge pH is het vormen van onoplosbare fosfaatverbindingen.

De organische polymeren, die bij het conditioneren van slib gebruikt worden, zijn meestal voorzien van een groot aantal ladingsgroepen per gewichtseenheid, vandaar de naam polyelektrolyten. Het polyelektrolyt bindt slibdeeltjes (brugvorming) en schermt de ladingsgroepen op de slibdeeltjes af. Het resultaat is een duidelijke destabilisering van het disperse slibstelsel in een grofvlokkig goed ontwaterbaar systeem. Een compacte, stevige slibvlok is van groot belang voor een goede bezinking en verdere ontwatering van het slib. Ook bij thermische conditionering wordt de structuur van het slib door een warmte- of koudebehandeling zodanig veranderd dat een goed ontwaterbaar slib gevormd wordt. Bij de warmtebehandeling wordt het slib veelal tot 180°C en hoger verwarmd. Het merendeel van de organische fractie wordt hierbij gefragmenteerd en geaguleerd. Bij de koude behandeling wordt het slib bevroren (max. -30°C). De vorming van ijskristallen binnen de vlok zorgt voor een gedeeltelijke afbraak van de slibstructuur; tevens treedt tijdens het bevriezen van het slib een concentratie van de opgeloste zouten op. De toename in de zoutconcentratie heeft een uitvlokkende werking op de colloïdale bestanddelen van het slib tot gevolg.

In dit literatuuronderzoek wordt getracht een brug te slaan tussen de theoretische basisinformatie over de opbouw van de slibvlokken en de praktijkervaringen met het ontwateren van slib.

Om de veranderingen van de waterbinding in het slib beter te begrijpen is bij de studie ruime aandacht besteed aan de chemische en biologische opbouw van de slibvlok.

Onder de "chemische opbouw" van de slibvlok wordt verstaan de niet "levende" anorganische en organische bestanddelen van de slibvlok.

Met biologische opbouw worden daarentegen de "levende" organismen in de slibvlok bedoeld. Het "levende" deel van de slibvlok is het deel dat een wisselwerking onderhoudt met het milieu waarbij stoffen opgenomen, omgezet en uitgescheiden worden (assimilatie - en dissimilatieprocessen). De slibvlok moet opgevat worden als een dynamisch systeem waarbij de wisselwerking tussen het "levende" en "niet levende" deel van de vlok gedirigeerd wordt door factoren als voeding (BOD), temperatuur, hoeveelheid zuurstof, pH, ionsterkte enz.

Veranderingen in het dynamische slibvloksysteem kunnen zich manifesteren in wijziging in de mate van zuivering van het rioolwater, wijziging in het sedimentatiegedrag van de vlok en wijziging in de snelheid en de hoeveelheid van waterafgifte bij mechanische bewerking. Alvorens nader in te gaan op de verschillende typen van waterbinding in het slib, wordt eerst een beeld gegeven van de chemische en bacteriële opbouw in de slibvlok en van de weerstand van de slibvlok tegen afschuifkrachten zoals die optreden bij mechanische verwerking van het slib. Vervolgens wordt de aard van de slibvlokken besproken in relatie tot sedimentatie. De verandering van de slibeigenschappen als gevolg van aërobe of anaërobe opslag wordt aan de orde gesteld; vervolgd wordt met een discussie over de beïnvloeding van de slibeigenschappen door conditionering.

3 DE OPBOUW VAN DE SLIBVLOK

3.1 Algemeen

De slibvlok is de bouwsteen van het slib. Het actiefslib ontstaat als gevolg van groei van microorganismen op organisch materiaal in een zuiveringsinstallatie. Veranderingen die tijdens de procesvoering in het slib optreden vinden hun oorsprong in de chemische, fysische en biologische veranderingen van de slibvlok. Om een indruk te krijgen over de samenstelling van de vlok wordt een onderscheid gemaakt tussen het anorganisch en het organisch deel van de vlok. Het organisch materiaal wordt onderverdeeld in "levende organismen" en overig materiaal. De fractie "levende organismen" bestaat voornamelijk uit bacteriën en protozoa.

Veel nadruk wordt gelegd op het meten van de biomassa in de vlok, omdat de biomassa een belangrijke rol speelt in de veranderingen die in het slib kunnen optreden. In het kader van de biomassameting worden de levendtellingen, de ATP-bepalingen, de DNA-en de NAD-metingen beschouwd. Een opgave van de percentages biomassa in diverse zuiverings-systemen wordt gegeven. Tenslotte wordt het watergehalte en de chemische samenstelling van bacteriën vermeld.

3.2 De samenstelling van de slibvlok

De slibvlok is een complexe verzameling van anorganisch en organisch materiaal dat op een losse en vrij willekeurige wijze aan elkaar gekoppeld of met elkaar verweven is. Het organisch materiaal bestaat voor een deel uit "levende organismen". Zoals in de inleiding reeds is vermeld, worden onder "levende organismen" verstaan die organismen welke een stofwisseling onderhouden. Bij de stofwisseling worden voedingsstoffen uit het milieu opgenomen en gebruikt, tevens worden er afvalstoffen uitgescheiden. Door de stofwisseling zijn de organismen in staat hun levensprocessen te onderhouden.

Gewoonlijk wordt de hoeveelheid organisch materiaal bepaald als de gewichtsafname van de droogrest van het slib na 45 minuten gloeien bij 600°C. Dit getal wordt gebruikt bij de procesvoering van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, doch het geeft geen inzicht in de fractie "levende organismen". De fractie "levende organismen" bepaalt echter - afhankelijk van de milieufactoren zoals voeding (BOD), zuurstofgehalte, temperatuur en ionsterkte - in belangrijke mate direct of indirect via ondermeer exocellulaire polymeren de sedimentatie en de ontwateringseigenschappen van de slibvlok. Het zijn in de regel de *levende organismen* die de grootste veranderingen in het organische deel van de slibvlok kunnen bewerkstelligen. Buiten de levende organismen bestaat het organisch materiaal voornamelijk uit afvalstoffen van bacteriën (humusstoffen) en biologisch minder snel afbreekbare stoffen zoals bijvoorbeeld cellulose.

De "levende organismen" in actief slib zijn voornamelijk Gram negatieve bacteriën. Er komen slechts weinig Gram positieve bacteriën in de slibvlok voor^{25, 46}. De meeste Gram negatieve bacteriën in actief slib behoren tot de geslachten *Achromobacterium*, *Chromobacterium* en *Pseudomonas*²⁵.

In de actief-slibvlok vertonen de bacteriën een overheersende proteolytische (eiwitsplitsende) activiteit; deze proteolytische activiteit wordt niet gevonden in de bacteriënflora van het influent²⁵. Naast bacteriën komen ook protozoa in de vlok voor. Zo kan 5% van het droog gewicht van de vlok op rekening komen van ciliaten. Naast het relatief frequent voorkomen van ciliaten worden ook andere vertegenwoordigers van de protozoa-klassen aangetroffen, zoals flagellaten en amoeben²⁵.

Met de vitaliteit van de bacteriën in de vlok is het veelal slecht gesteld. Uiteraard is dit afhankelijk van de wijze waarop het zuiveringsproces wordt bedreven (voedselaanbod e.d.). Zo wordt in de literatuur vermeld dat een deel van de BOD verwijdering uit rioolwater uitgevoerd wordt door bacteriën die niet in staat zijn de bij de afbraak van voedingsstoffen vrijgekomen energie om te zetten in celproductie ("posthumous activity"). Tevens is bekend dat het gehalte levende bacteriën in rioolslib groter is dan in actiefslib²⁵.

3.3 Bepaling van de biomassa in slib

Om de hoeveelheid biomassa in de slibvlok te bepalen kunnen de gangbare methoden van bacterietellingen en bacteriemassabepalingen in rein-culturen niet of slechts met inachtneming van speciale voorzorgen worden toegepast. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in de sterk uiteenlopende opbouw van de slibvlok. Naast levende organismen van diverse afmetingen wordt immers ook organisch en anorganisch materiaal in verschillende grootte aangetroffen. Het zal duidelijk zijn dat het tellen van bacteriën in de slibvlok nauwelijks mogelijk is in de telkamer, de Coulter-counter of met de membraanfiltermethode. Bij de laatste methode wordt een oplossing met bacteriën over een membraan gefiltreerd en worden de bacteriën na drogen, kleuren en transparant maken van het membraan onder de microscoop geteld. Ook zal de bacteriemassabepaling in actief-slib door het meten van de extinctie niet mogelijk zijn.

Voor het meten van de hoeveelheid biomassa in de slibvlok blijft over onder andere de bepaling van de hoeveelheid organisch materiaal, de levendtellingen op voedingsbodems en de metingen van ATP, NAD en DNA⁴³. Ofschoon de bepaling van de hoeveelheid organisch materiaal in de slibvlok geen directe informatie over de hoeveelheid "levende bacteriën" oplevert, wordt er in sommige studies wel gebruik van gemaakt. Zo blijkt dat het verschil in hoeveelheid organisch materiaal van actiefslib tussen begin-situatie en na 20-30 dagen beluchten gedeeld door de hoeveelheid organisch materiaal in het begin, een redelijke maat is voor het gehalte aan biomassa in het actiefslib. Het is gemakkelijker te meten dan ATP, dehydrogenase-activiteit (NAD) of het aantal levende bacteriën⁵⁰.

Voor het meten van de fractie bacteriën in de slibvlok, die tot reproductie in staat zijn is de DNA-meting het meest geschikt. Zo vertoont het DNA een recht evenredig verband met de BOD-afname en is er een duidelijke relatie tussen DNA/BOD en NAD/DNA⁴³.

Bij de bestudering van *Salmonella typhimurium* is gevonden dat bij een hogere groeisnelheid de synthese-snelheid van het RNA en de totale bacteriemassa direct toeneemt terwijl gedurende langere tijd de DNA synthese-snelheid en de snelheid van de celdeling op hetzelfde peil blijft. Pas na een toename in de DNA synthese-snelheid wordt kort daarna ook de snelheid van de celdeling groter⁴⁵. Er is dus een

duidelijke koppeling tussen de hoeveelheid DNA en de reproductie van bacteriën. Wel moet opgemerkt worden dat verschillende bacteriënsoorten niet allemaal hetzelfde gehalte aan DNA bezitten. Zo is het gehalte aan DNA in Zoogloa aanzienlijk hoger dan in Sphaerotilus en wel 5,41% tegen 1,75% van de droge stof²⁰. Een grote verschuiving in de bacteriepopulatie binnen de vlok kan een verandering in het DNA-gehalte inhouden hetgeen niet gekoppeld behoeft te zijn aan een verandering in de reproductie van de bacteriën.

In een onder optimale condities functionerende actief-slibopstelling op laboratoriumschaal is het DNA-gehalte van het actiefslib ongeveer 3,5% van de hoeveelheid droge stof⁴³.

Bij reïnculturen van bacteriestammen is een goede relatie gevonden tussen het aantal levende cellen en de gemeten ATP-waarden. Voor het regelen van retourslib in een actief-slibinstallatie (75000 m³ rioolwater/dag) zijn ATP-waarden van het retourslib gebruikt²³.

De hoeveelheid ATP varieert van ca. 2 - 10 µg/mg droge stof. De grote verschillen in de ATP-waarden zijn terug te voeren op de toegepaste extractiemethode en de soort bacterie waar de extractie op uitgevoerd is.

De NAD-meting geeft informatie over de biochemische activiteit van de bacteriën. Hoe groter de activiteit van de bacterie, hoe hoger het NAD-gehalte. In actiefslib is een concentratie van 0,3 - 0,5 mg NAD per gram droge stof gemeten. Voor het meten van de biomassa in het slib is de NAD-meting minder geschikt⁴³.

Het resultaat van de levendtellingen op voedingsbodems is afhankelijk van de wijze waarop bacteriën van de vlok gedispergeerd worden en van de aard en samenstelling van de voedingsbodem.

Op grond van DNA-metingen aan een onder optimale condities functionerende actief-slibopstelling op laboratoriumschaal heeft men de volgende biomassapercentages gemeten in een aantal praktijkinstallaties⁴³.

	<u>% actieve biomassa</u>
- oxydatiesloot	5 - 7
- 1e trap van 2-traps actief-slibinstallatie	10 - 20
- actief-slibinstallaties(stedelijk afvalwater)	20 - 45
(mogelijke pieken)	(90)
- industriële installaties (hoge belasting)	20 - 80

Hierbij is de onder optimale condities functionerende actief-slibopstelling arbitrair op 100 procent gesteld.

De organische fractie in slib bestaat voor een deel uit "levende organismen". Deze "levende organismen" worden voornamelijk vertegenwoordigd door bacteriën. Het is derhalve zinvol het watergehalte en de chemische samenstelling van de bacteriën nader te beschouwen. Bacteriën bestaan voor + 80% uit water en voor 20% uit droge stof. De droge stof bestaat voor 50% uit eiwit, 20% uit celwanden, 10 - 20% uit RNA, 10% uit lipiden en 3 - 5% uit DNA⁴².

Resumerend kan gesteld worden dat het meten van "levende bacteriën" in slib een uiterst moeilijke zaak is, waarbij zeer verfijnde biochemische meetmethoden toegepast moeten worden op een zeer complex en gedifferentieerd systeem.

4 DE VERSCHIJNINGSVORMEN VAN BACTERIËN IN DE SLIBVLOK

4.1 Algemeen

In het slib kan een groot aantal verschillende bacteriënsoorten afzonderlijk, in draadvorm en gebonden aan de slibvlok voorkomen. Deze verscheidenheid aan verschijningsvormen wordt bepaald door een wisselwerking tussen enerzijds de milieufactoren en anderzijds de milieu-eisen en de fysiologische eigenschappen van de bacteriën.

Na het vermelden van de verschillende verschijningsvormen van de bacteriën, wordt de relatie milieu/microörganismen onder de loep genomen. Extra aandacht wordt besteed aan de mechanismen die leiden tot de vlok-vorming, met name het door de microörganismen uitgescheiden exocellulair materiaal.

Tenslotte worden de stoffen die in het exocellulair materiaal gevonden zijn, genoemd en het percentage van het exocellulair materiaal betrokken op de totale hoeveelheid organisch materiaal in slib vermeld.

4.2 De bacteriesystemen

Het sedimentatiegedrag en de ontwaterbaarheid van slib worden door een groot aantal factoren bepaald, waaronder de wijze en de hoedanigheid waarin de microörganismen aanwezig zijn (vrij zwemmend, dradenvormend, vlok-vormend). Zo wordt de filtreerbaarheid en dus de snelheid van de ontwatering nadelig beïnvloed door een overmaat van niet vlok gebonden bacteriën in het slib^{35, 48}. De draadvormige bacteriën, die veelal in licht slib voorkomen, veroorzaken meestal een ijle, volumineuze vlok-structuur waardoor slechte sedimentatie ontstaat².

In de literatuur wordt een reeks ervaringen weergegeven waarvan het thans nog moeilijk is om vast te stellen of zij algemeen geldend zijn. Zo is een aanzienlijke hoeveelheid niet aan de vlok gebonden bacteriën en kleine vlok-delen aangetroffen in een aëratietank, nadat een periode van enkele dagen met hoge belasting gevolgd werd door een periode van enkele dagen met lage slibbelasting². Bij actiefslib kan het uiteenvallen van vlokken in kleine delen optreden wanneer ook een toename in de proteïnase-, de cellulase- en de pectinase-activiteit in het slib wordt gevonden^{2, 4}.

Een actief-slibstelsel met ideale menging wordt door sommige onderzoekers beschouwd als gunstiger voor de mobiele of vrij zwemmende microörganismen (protozoa) dan een propstroomsysteem. Men kan de mobiele microörganismen in het systeem met de ideale menging vooral bij hoge temperatuur en korte vloeistofverblijftijd verwachten⁴⁰.

In een actief-slibopstelling op semi-technische schaal met een constante vloeistofverblijftijd van 0,67 dagen geeft een relatief korte slibverblijftijd van 7,5 dagen veel mobiele ciliaten te zien. Bij een slibverblijftijd van 25 dagen daarentegen worden vooral vastgehechte protozoa zoals vorticella's aangetroffen⁴⁰.

Draadvormige microörganismen komen frequenter voor in installaties met lagere slibbelastingen (tot + 0,3 kg BOD per kg droge stof) dan in installaties met hogere slibbelastingen². Intermitterend doseren van rioolwater in de oxydatiesloot kan de vorming van draadvormige microörganismen tegen gaan³⁶. Stimulerend op de groei van draadvormige microörganismen werken extreme verhoudingen tussen BOD en stikstof (N)

en BOD en fosfor (P). Vaak worden de draadvormige microörganismen aangetroffen bij de verhoudingen $BOD/N > 22$ en $BOD/P > 168$. Een sterke aanwas van de draadvormige microörganismen wordt gesignaleerd bij de verhoudingen $BOD/N > 37$ en $BOD/P > 420$. Ent men daarentegen rioolwater, waarin de verhoudingen BOD/N en BOD/P respectievelijk minder zijn dan 10 en 80 met *Sphaerotilus natans* (draadvormige bacterie) dan heeft dit geen lichtslibvorming tot gevolg²². *Sphaerotilus natans* is gevoelig voor de zuurstofconcentratie. Zo schijnt een beperkte zuurstofconcentratie de groei van *Sphaerotilus natans* te bevorderen².

4.3 De vlokvorming

Het vormen van een vlok wordt enerzijds toegeschreven aan de fysisch-chemische eigenschappen van de biocolloïden, die op en om de cellen van de microörganismen te vinden zijn en anderzijds aan de produktie van speciale polymeren. Zo kan de slib suspensie gezien worden als een colloïdale suspensie waarbij de Van der Waals-kracht de belangrijkste factor bij de vlokvorming is³⁰.

Wanneer de zêta-potentiaal van het slib onder de 20 mV daalt is bij het slib van een laagbelaste actief-slibinrichting goede vlokvorming waargenomen. De lage zêta-potentiaal zorgt ervoor dat de Van der Waalskracht tussen de slibdeeltjes overheerst, waardoor de vlokvorming plaats kan vinden³⁵.

Daarnaast worden de fysisch-chemische eigenschappen van het bacterieoppervlak als belangrijke oorzaak van de vlokvorming genoemd^{3,31}. Protozoa kunnen bacteriën uitvlokken³. Dit neemt niet weg dat er reïnculturen van bacteriën zijn die eveneens vlokvorming vertonen³⁷. Een andere oorzaak van vlokvorming wordt gezien in bacteriën die in staat zijn eengel-achtige matrix in het slib op te bouwen zoals *Zoogloea ramigera*³¹. Nadere onderzoekingen tonen echter aan dat *Zoogloea* niet altijd betrokken is bij de vlokvorming in slib¹⁶.

De exocellulaire polymeren vormen bruggen tussen de bacteriën hetgeen leidt tot vlokvorming. De volgende brugvormende polymeren worden in de literatuur genoemd:

polysacchariden³⁵
eiwitten⁴³
poly- β -hydroxyboterzuur¹²

Er zijn aanwijzingen dat poly- β -hydroxyboterzuur, een intracellulaire bron van reservevoedsel, in enkele bacteriesoorten geen belangrijke rol speelt in de vlokvorming³⁷. Mogelijk hebben cellulose fibrillen een functie bij de vlokvorming, daar inwerking van het enzym cellulase op de slibvlok leidt tot desintegratie van de vlok¹³. De polymeren die de vlokvorming stimuleren worden in reïnculturen van bacteriën voornamelijk aan het einde van de bacteriegroei gevormd wanneer de microörganismen in de stationaire fase verkeren. In deze fase wordt voor het handhaven van de levensprocessen in de bacterie het in de bacteriecellen opgeslagen reservevoedsel verbruikt³⁷. Overigens is het zo dat een overschot aan koolhydraathoudende voeding (hoge C/N verhouding) de polymeerproduktie stimuleert.

Figuur 1 geeft de relatie tussen de bacteriemassa, de turbiditeit van de bacteriecultuur, de hoeveelheid exocellulair polymeer, de verhouding exocellulair polymeer/bacteriemassa in relatie tot de groeitijd van een uit rioolwater afkomstige bacteriecultuur³⁷.

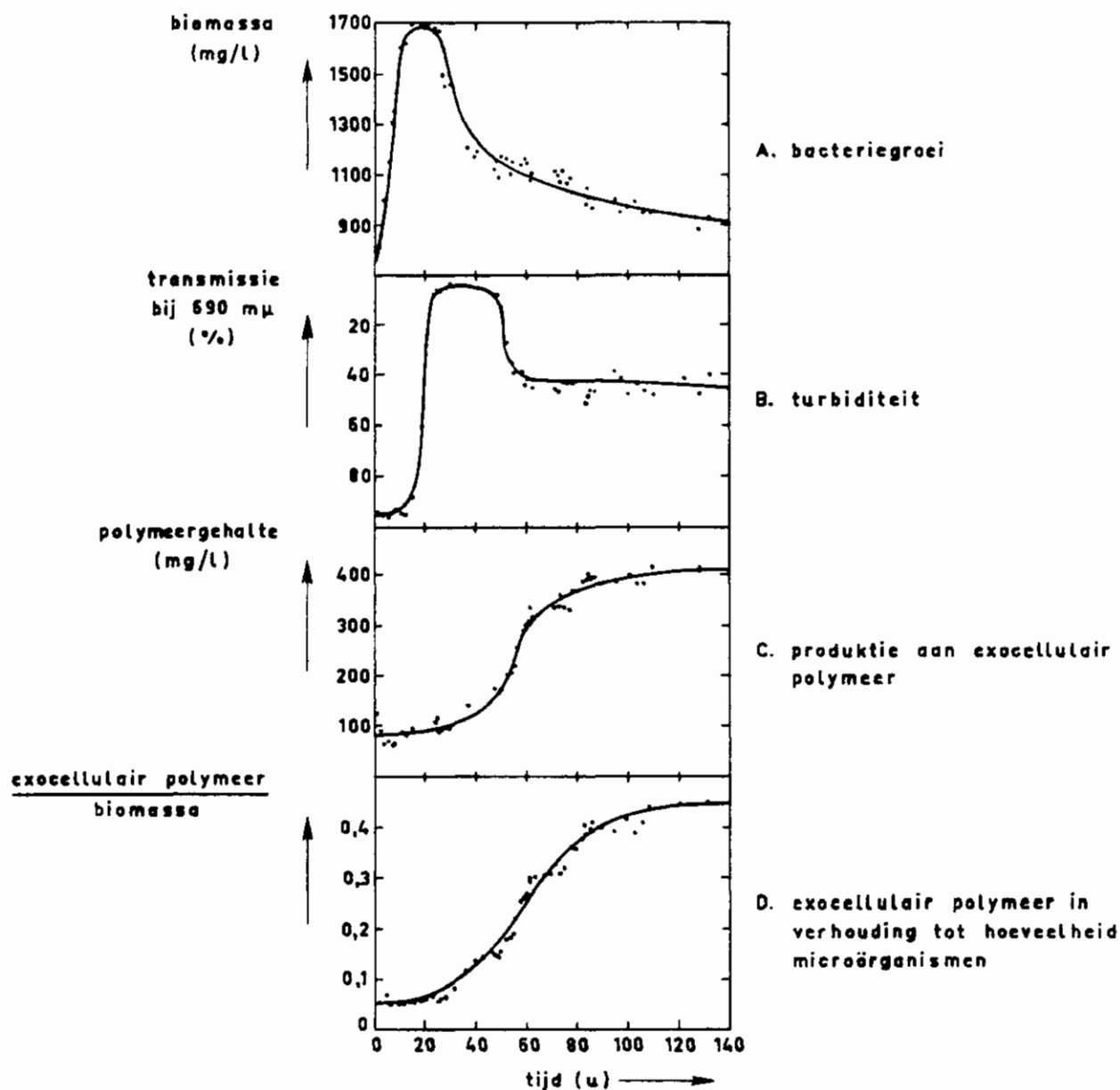


Fig. 1. Relatie tussen de bacteriegroei (A) en de vlokvorming (B). De curven (C) en (D) geven respectievelijk de hoeveelheid exocellulair polymeer en de verhouding exocellulair materiaal/hoeveelheid microorganismen weer³⁷.

Uit figuur 1 blijkt duidelijk dat de produktie van exocellulair materiaal en het optreden van de vlokvorming (verlaging van de turbiditeit in de bacteriecultuur) in de afstervingsfase van de bacteriegroei-curve plaatsvindt.

Het in de bacteriecultuur uitgescheiden exocellulair materiaal kan bij te lange voortzetting van de endogene ademhaling door microorganismen afgebroken worden, hetgeen resulteert in het uiteenvallen van de vlok⁴⁹. De tijd waarin dit geschiedt is afhankelijk van de aard van de bacteriecultuur en de milieuomstandigheden.

4.4 De aard en eigenschappen van het exocellulair materiaal

In 19 van 214 microorganismen-stammen (bacteriën, actinomyceten, gisten en schimmels) zijn in het filtraat van de cultuurvloei-stof stoffen gevonden die bakkersgist (*Saccharomyces cerevisiae*) kunnen uitvlokken. De gewassen bakkersgistcellen hebben minder van het filtraat met de vlokvormende stoffen nodig om uit te vlokken dan de bakkersgistcellen in het cultuurmedium. Er zijn kennelijk stoffen in het cultuurmedium die interfereren met de vlokvormende stoffen in het filtraat³². Het vlokmiddel uit het filtraat van *Aspergillus sojae* kan actiefslib vrij gemakkelijk uitvlokken. Zo kan 200 ppm van het vlokmiddel actiefslib uitvlokken terwijl voor eenzelfde uitwerking meer dan 3000 ppm FeCl_3 nodig is. Natriumalginaat en polyacrylamide vertonen onder dezelfde omstandigheden geen goede uitvloeking³². De figuren 2 en 3 geven het uitvloekingseffect van een exocellulair polymeer op kaolien en aluminiumoxyde bij verschillende pH's weer.

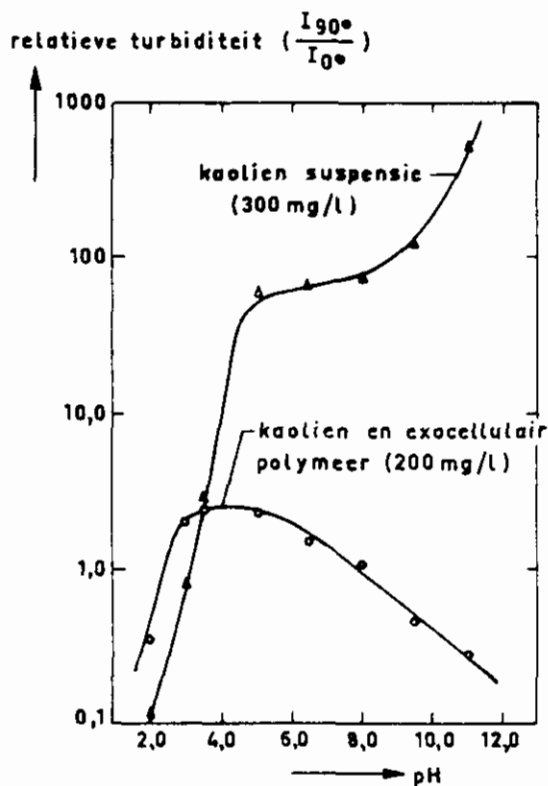


Fig. 2. De invloed van de pH op de vlokvorming van kaolien met exocellulair polymeer³²

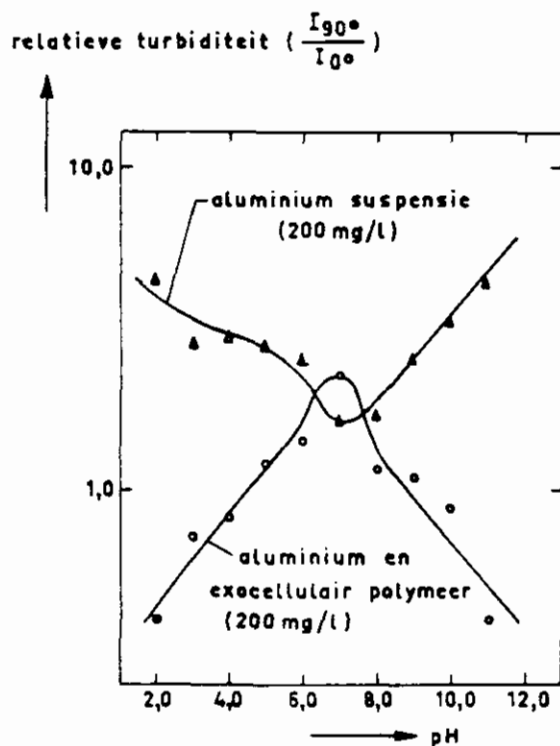


Fig. 3. De invloed van de pH op de vlokvorming van aluminiumoxyde met exocellulair polymeer³²

Het exocellulaire polymeer, dat gebruikt is in deze experimenten, is afkomstig van het filtraat van een uit rioolwater geïsoleerde bacteriecultuur. De relatieve turbiditeit is een maat voor de vlokvorming. Hoe lager de relatieve turbiditeitswaarde des te effectiever de vlok-vorming. Zo geeft figuur 2 voor kaolien zonder exocellulair polymeer bij stijgen van de pH een toename in de relatieve turbiditeit te zien. Dit kan verklaard worden uit het negatiever worden van het oppervlak van de kaoliendeeltjes, hetgeen door de elektrostatistische afstoting resulteert in een stabielere suspensie en dus hogere relatieve turbiditeitswaarde. Dat het oppervlak van de kaoliendeeltjes negatiever wordt bij het stijgen van de pH valt af te leiden uit het isoelektrische punt (I.E.P.) van kaolien : 2,0. Bij kaolien met exocellulair polymeer is de stabiliteit van de suspensie rond pH = 2,0 groter dan die van kaolien. De oorzaak hiervan kan zijn het gering aantal reactieve plaatsen op het kaolien voor het polymeer, met als gevolg een additief effect van het toegevoegde polymeer op de relatieve turbiditeit.

Bij het stijgen van de pH wordt de uitvlokkingswerking van het polymeer groter. Daar bij hogere pH zowel polymeer als kaolien een negatieve lading bezitten moet het uitvlokkings-effect niet zo zeer gezocht worden in een elektrostatistische interactie. Mogelijk speelt adsorptie een grote rol. In figuur 3 wordt de uitvlokking van aluminiumoxyde met en zonder polymeer gegeven. Het I.E.P. van aluminiumoxyde is 7,0 waardoor de deeltjes bij pH's kleiner dan 7,0 een positieve lading hebben en bij pH's groter dan 7,0 een negatieve lading hebben. De V-vormige curve voor de uitvlokking van aluminiumoxyde laat zich verklaren door het stabielere worden van de suspensie naarmate de positieve of negatieve lading groter wordt. Bij het aluminiumoxyde/polymeer systeem vindt men een elektrostatistische wisselwerking bij pH's kleiner dan 7,0 en een meer adsorptieve wisselwerking bij pH's groter dan 7,0. Dit verklaart de curve in figuur 3³⁷. Het exocellulaire materiaal dat de vlok-vorming kan veroorzaken is een uitscheidingsprodukt van de stofwisseling van de microorganismen. De uitscheiding van dit materiaal vindt vooral plaats wanneer de bacteriegroei een afname vertoont. Waarschijnlijk is de produktie van dit materiaal een gevolg van autolyse van de bacteriecellen^{37, 49}. Het exocellulaire materiaal kan slechts langzaam biologisch worden afgebroken. Zo treedt afbraak van dit materiaal op bij slib dat te lang onder endogene omstandigheden gehouden wordt. Het resultaat hiervan is dispersie van de vlok³⁷. Het exocellulaire materiaal van bacteriën, actinomyceten, gisten en schimmels heeft een zodanige structuur dat verlaging van de polariteit van het milieu door toevoegen van 50% aceton, leidt tot uitvlokking van het exocellulaire materiaal³².

In het exocellulaire materiaal wordt polysaccharide, eiwit, RNA en DNA aangetroffen. Figuur 4 geeft de samenstelling van de componenten van het exocellulaire materiaal in relatie tot de groeitijd van een uit rioolwater geïsoleerde bacteriecultuur³⁷. Er wordt aangenomen dat het exocellulaire materiaal enzymen, die zorgen voor het transport van positieve ionen, zouden kunnen zijn⁴⁹. Het exocellulaire materiaal kan ook humuszuur zijn. Humuszuur kan in aanzienlijke hoeveelheden geïsoleerd worden uit rioolwater en actiefslib. Zo leidt EDTA-inwerking bij neutrale pH tot vlokdispersie en bruinkleuring van de oplossing.

De koolhydraatfractie van het humuszuur bepaalt de binding tussen humuszuur en de bacteriecellen. Hoe geringer het gehalte aan koolhydraat hoe slechter de binding tussen de bacteriecellen.

Het resultaat is een afname in de vlokafmeting en een minder goede sedimentatie⁵¹.

Het extraheerbaar exocellulairmateriaal maakt 0,3 - 5,3% van het organisch materiaal in slib uit. Bij nader onderzoek blijkt het merendeel van het exocellulair materiaal noch uit eiwit noch uit polysacchariden te bestaan. In het algemeen worden in het exocellulair materiaal meer polysacchariden dan eiwit aangetroffen. Polysacchariden komen altijd voor, terwijl eiwit, nucleïnezuren en organische stikstof niet altijd voorkomen¹¹.

polysaccharide

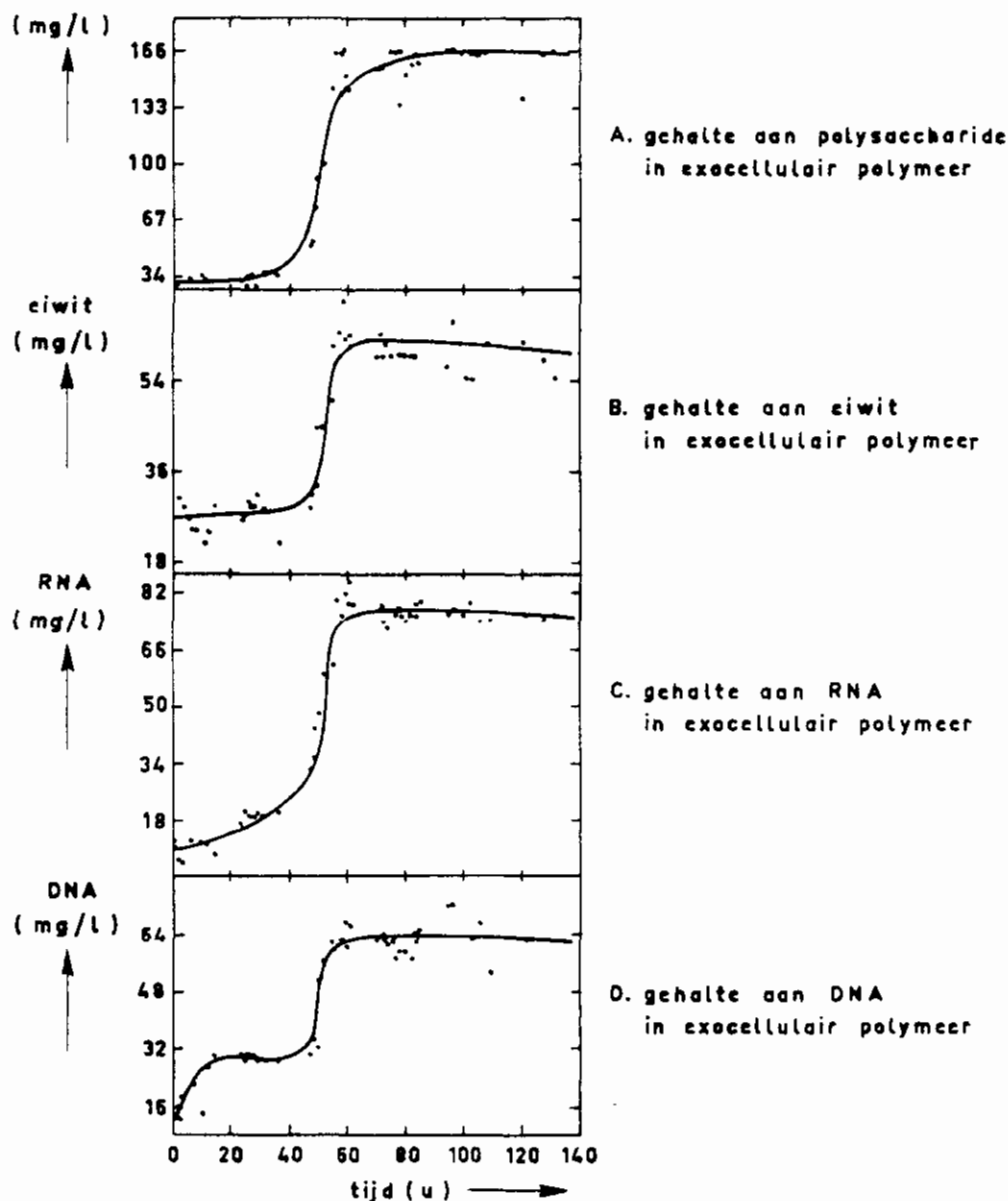


Fig.4. Concentraties van de voornaamste componenten van het exocellulair polymere materiaal, polysaccharide, eiwit, RNA en DNA²⁷.

De slibvlok is een aggregaat van anorganisch materiaal, organisch materiaal en microorganismen waarin bindingskrachten van verschillende aard de vlokvorm handhaven. Al naar de samenstelling van de vlokbestanddelen zal de vlok goed of minder goed bestand zijn tegen bewerkingen waarbij afschuifkrachten optreden. Afschuifkrachten treden onder andere op bij het verpompen van slib. Onder de vloksterkte wordt verstaan de mate van weerstand die de vlok biedt tegen de afschuifkrachten. Voor het meten van de vloksterkte is een laboratoriuminstrument voorhanden waarmee de vloksterkte onder gestandaardiseerde omstandigheden gemeten kan worden¹⁸. Het is van belang om de vloksterkte van het slib te kennen, omdat het uiteenvallen van de vlok kan leiden tot een verlaging van de filtratiesnelheid van het slib³⁵. Dat de resistentie van de slibvlok tegen uitwendige krachten onderling sterk kan verschillen, blijkt bij het ultrasoon behandelen van slibben¹. Het is gebleken dat een goede graad van vlokvorming in het slib resulteert in een grotere weerstand tegen desintegratie van de vlok onder aërobe procesomstandigheden⁴⁰. De mate van roering en daarmee dus de afschuifspanning bepaalt de afmeting van de slibvlok. Een aantal onderzoekers heeft de afmeting van de slibvlok in relatie tot de energiedissipatie onderzocht²⁹. Volgens Kolmogoroff zijn de kleinste wervelingen van de vloeistof in evenwichtstoestand alleen afhankelijk van het ingevoerde vermogen en de kinematische viscositeit:

$$d_{\max} = \frac{\eta^{3/4}}{\rho^{1/2}} \cdot \epsilon_v^{-1/4}, \text{ waarin}$$

$d_{\max}$ = maximale afmeting van de slibvlok (m)

η = dynamische viscositeit (N s m⁻²)

ϵ_v = effectieve energie dissipatie (W m⁻³)

ρ = dichtheid van de vloeistof (kg m⁻³)

Zo heeft het actiefslib uit installaties met een matige roering een vlokafmeting van 140 - 290 μm , terwijl slib uit een installatie met intensieve roering een vlokafmeting van 60-70 μm heeft.³⁴

Bij twee identieke laboratorium actief-slibopstellingen werd één van de actief-slibopstellingen voorzien van een circulatiepomp waarvan het vermogen 100 x groter was dan het vermogen van de pomp in de andere opstelling.

De opstelling met de zware pomp gaf een uniforme en kleinere vlok te zien. Tevens waren de draadvormige microorganismen uit het slib verdwenen⁵⁵. Bij de in een stromingsveld voorkomende maximale vlokafmeting is de vloksterkte juist gelijk aan de heersende afschuifspanning³⁴. Metingen aan aluminiumhydroxide vlokken tonen aan dat de afbraak van de vlok plaatsvindt, wanneer de afschuifspanning groter is dan de bindingskracht van de vlok²⁹. Bij filtratieproeven van met aluminiumchloride geconditioneerd slib is gevonden dat een overdosering van aluminiumchloride geen verder effect had op de filtratiesnelheid, maar dat dit wel de vloksterkte verhoogde¹⁷.

Het water in de slibvlok kan op verschillende wijzen gebonden zijn:

- water gebonden in de microorganismen;
- water gebonden aan de vaste bestanddelen in de vlok;
- water dat ingesloten is in de vlok.

De zwaartekracht is voldoende om een groot deel van het ingesloten water uit de vlok te verwijderen. Dit proces vindt plaats in de indikker. Voor één kubieke meter afgescheiden water is een energie van $4 \cdot 10^{-3}$ kWh nodig⁵⁶.

Het water gebonden aan de vaste bestanddelen in de vlok bevindt zich in de capillairen of is door adhesiekrachten sterk aan de vaste stof gebonden. Het in de capillairen door adhesie en cohesiekrachten gebonden water kan slechts of door druk of centrifugaalkracht uit de slibvlok verwijderd worden.

De benodigde hoeveelheid energie om één kubieke meter filtraat op te vangen uit slib dat van 10% naar 40% droge stof geperst wordt is bij 1 atmosfeer druk $27 \cdot 10^{-3}$ kWh en bij 20 atmosfeer $53 \cdot 10^{-3}$ kWh. De hoeveelheid energie bij hogere druk is groter omdat door de hogere snelheid in ontwatering de weerstand van de vloeistofstroming in de capillairen groter is. In de praktijk wordt er met centrifugeren een energie van 4 kWh per kubieke meter supernatant verbruikt. Voor vacuumfiltratie en persfiltratie zijn de praktijkwaarden respectievelijk 6-12 en 1 kWh. Het water dat niet door zwaartekracht, druk of centrifugaalkracht verwijderd kan worden, is door adhesiekrachten gebonden aan de vaste bestanddelen van het slib of bevindt zich binnen de microorganismen. Het water dat vast gebonden is aan de vaste stof in het slib kan door verdamping verwijderd worden. De theoretische waarde voor het verdampen van één kubieke meter water van 10°C is 730 kWh. In de praktijk blijkt voor het verdampen van één kubieke meter water uit slib suspensie aanzienlijk meer energie nodig te zijn. De vloeistof in de microorganismen laat zich pas na het kapot maken van de celstructuur door verdampen of door toepassing van aanzienlijke mechanische krachten verwijderen⁵⁶. Samengevat komt men tot de volgende energiewaarden per kubieke meter te verwijderen water:

sedimentatie	10^{-3} kWh
filtreren	1-10 kWh
centrifugeren	1-10 kWh
drogen	10^3 kWh

Tabel 1 geeft het watergehalte in uitgestist slib na verwijdering van verschillende fracties gebonden water weer.

	gewicht uitgaande van 100 kg uitgangsmateriaal		na afscheiden van het in kolom 1 genoemde watertype blijft over in het residu	
	water kg	droge stof kg	totaal gewicht kg	watergehalte %
totale hoeveelheid water in slib	95	5	100	95
water dat door cen- trifugeren verwij- derd kan worden	66	5	34	85
capillair gebonden water	21	5	13	60
geadsorbeerd water en water in micro- organismen	8	5	5	0

Tabel 1. Het watergehalte in uitgegist slib met een drogestofgehalte van 5%⁵⁶

Figuur 5 geeft analoge informatie over de gewichtsvermindering en de volumevermindering uitgaande van 1,0 m³ uitgegist slib bij verschillende watergehalten van het slib⁵⁴.

Men kan stellen dat het percentage droge stof, dat bereikt kan worden bij toepassing van relatief geringe hoeveelheid energie, zal naderen tot een bepaalde vaste waarde.

1m³ slib van 95% watergehalte
gewicht (kg), volume (l)

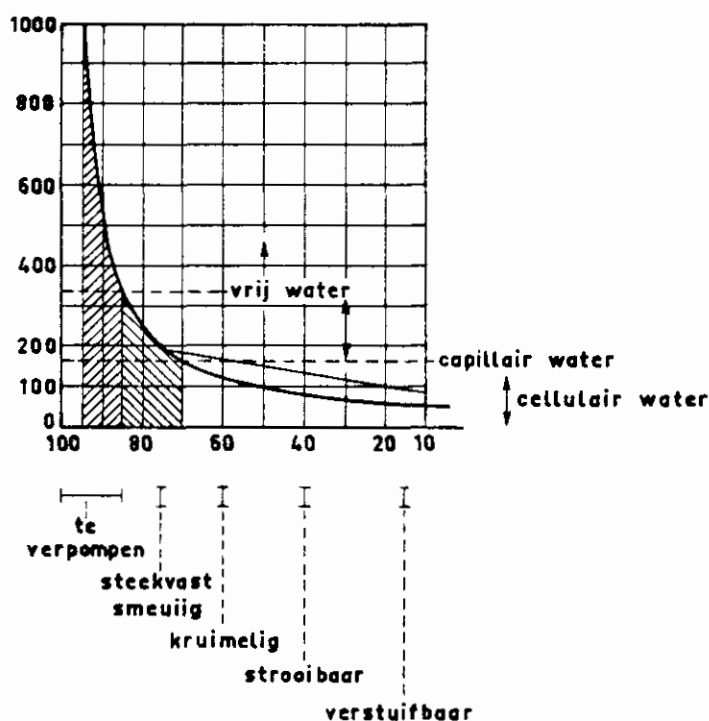


Fig. 5 Gewicht- en volumevermindering van 1 m³ uitgegist slib met 95% watergehalte door afname van het watergehalte⁵⁴

Onder sedimentatie verstaat men de scheiding tussen vaste stof en vloeistof in een suspensie onder invloed van de zwaartekracht. Volgens de wet van Stokes is de sedimentatiesnelheid (v) van een bolvormig deeltje in de vloeistof gelijk aan ⁵:

$$v = \frac{1}{18} g \cdot \frac{(\rho_s - \rho_l) d^2}{\eta}$$

v = sedimentatiesnelheid (ms^{-1})

g = versnelling van de zwaartekracht (ms^{-2})

ρ = dichtheid van de vaste stof (kg m^{-3})

ρ^s = dichtheid van de vloeistof (kg m^{-3})

d^l = doorsnede van het deeltje (m)

η = viscositeit van de vloeistof ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Uit de wet van Stokes volgt dat de sedimentatiesnelheid van een bolvormig deeltje toeneemt naarmate het dichtheidsverschil tussen deeltjes en vloeistof groter is, de doorsnede van het deeltje groter is en de viscositeit van de vloeistof kleiner is.

Het actiefslib kan niet voorgesteld worden door een bolvormig deeltje met vaste afmeting en dichtheid; toch kan gesteld worden dat de sedimentatie beter is naarmate de dichtheid en de afmeting van de vlok groter is. Zo geeft een agglomeraat van deeltjes een veel snellere scheiding tussen vaste stof en vloeistof dan een systeem bestaande uit afzonderlijke deeltjes¹⁴. Buiten de dichtheid en de afmeting is de structuur van de slibvlok mede bepalend voor de sedimentatiesnelheid van de vlok. Zo zal een slib met relatief veel draadvormige microorganismen minder goed sedimenteren dan een slib met weinig draadvormige microorganismen. Immers de slibvlokken met veel draadvormige microorganismen vormen veelal één groot netwerk waardoor, gezien de minder grote dichtheid en de sterische hindering, de sedimentatie aanzienlijk minder snel verloopt. Samenvattend kan gezegd worden dat bij actiefslib de dichtheid, de afmeting en de structuur van de slibvlok de sedimentatiesnelheid bepalen.

Een maat voor de sedimentatie is de slibvolumeindex (SVI). De slibvolumeindex is het volume in milliliters dat slib met een drogestofgewicht van 1 gram na een $\frac{1}{2}$ uur bezinken inneemt. De SVI wordt bepaald door vele factoren. In de literatuur is veel informatie te vinden waarbij de SVI in verband gebracht wordt met één of meer variabelen. De gegevens zijn vaak tegenstrijdig, er is thans nog te weinig bekend voor afdoende uitspraken*. *In dit literatuuroverzicht wordt uitsluitend een indruk gegeven hoe de SVI door verschillende onderzoekers in verband is gebracht met een aantal biochemische en fysische factoren.* Het blijkt dat de dichtheid van de slibvlok meer invloed op de SVI heeft dan de afmeting van de slibvlok²⁹. Figuur 6 geeft de relatie tussen de SVI en de slibbelasting waarin TOC de totale hoeveelheid organische koolstof is en MLTOC/MLSS de hoeveelheid organisch substraat per gewichtseenheid droge stof. Figuur 7 geeft het verband tussen enerzijds SVI, de elektroforesesnelheid, de concentratie van het exocellulair polymeer (ECP) en de concentratie van het poly- β -hydroxybutyraat (PHB) en anderzijds de gemiddelde verblijftijd van de totale hoeveelheid organische koolstof in

*De indruk bestaat dat de populariteit van de SVI-bepaling meer voortkomt uit de eenvoud van de bepaling dan uit de praktische toepasbaarheid van de verkregen resultaten.

het systeem. De SVI neemt *in deze studie* toe bij hogere slibbelasting; dit is dus bij kortere verblijftijd van de hoeveelheid organische koolstof in het systeem. Het verband tussen de SVI en de slibbelasting geeft goed aan hoe moeilijk het is om het sedimentatiegedrag in relatie te brengen tot een van de variabelen van het actief-slibproces. In de literatuur is een reeks van vaak tegenstrijdige resultaten te vinden. Hier zijn twee voorbeelden opgenomen, te weten figuur 6 waarin de SVI lineair toeneemt bij hogere slibbelastingen en fig. 9, waarin de SVI een maximale waarde doorloopt.

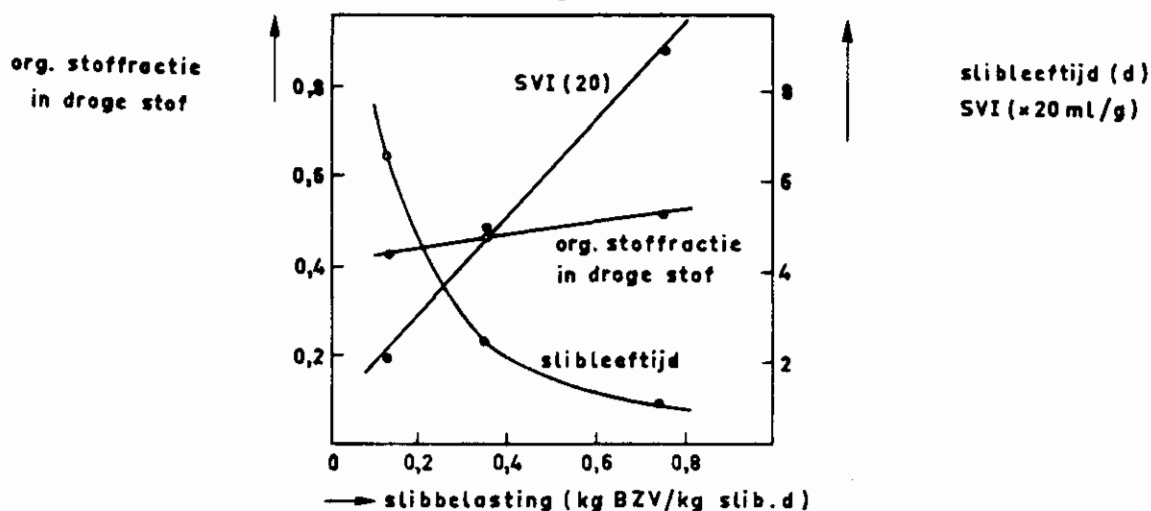


Fig. 6. Verband tussen hoeveelheid organisch materiaal (MLTOC) op droge stof (MLSS), de slibbelasting en de gemiddelde verblijftijd van het organisch materiaal²⁹

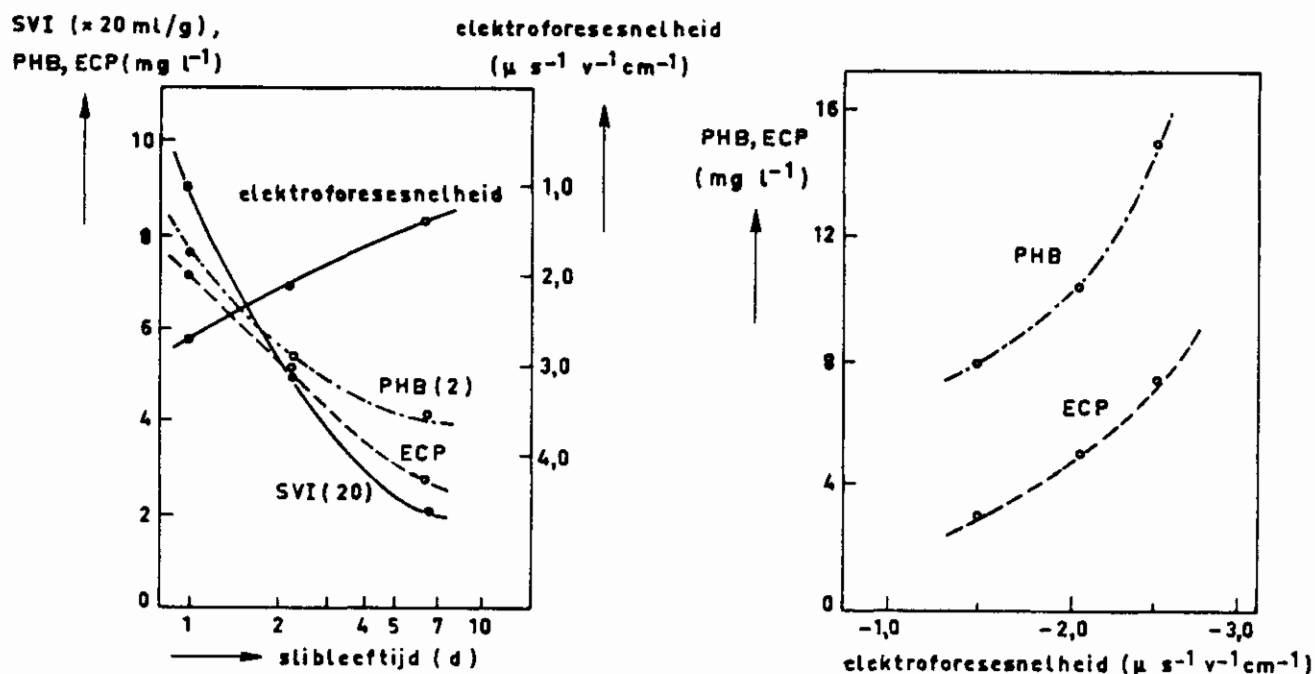


Fig. 7. Verband tussen SVI, ECP, elektroforesesnelheid en gemiddelde verblijftijd van het organisch materiaal²⁹

Fig. 8. Verband tussen PHB, ECP en elektroforesesnelheid²⁹

Figuur 8 geeft het verband tussen PHB en ECP (exocellulair polymeer) in relatie tot de elektroforesesnelheid. De elektroforesesnelheid wordt bepaald om een indruk te krijgen van de lading van PHB en ECP. Er wordt een grote overeenkomst in PHB en ECP concentraties als functie van de elektroforesesnelheid waargenomen²⁹.

Figuur 9 geeft het verloop van de SVI in relatie tot de slibleeftijd. Bij eenslibleeftijd tot 5 dagen treedt een optimum in de SVI op. Bij langere slibleeftijd neemt de SVI af⁴. De gegevens van deze veel geciteerde studie blijken zeker niet algemeen geldend. Hiermee wordt aangegeven dat de SVI geen ondubbelzinnige maat is voor het weergeven van de bezinkingseigenschap van het slib.

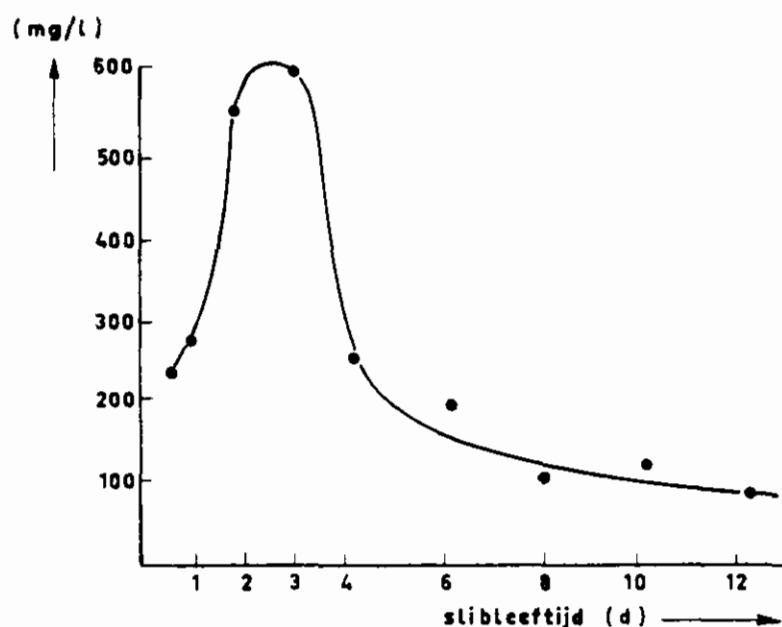


Fig.9. De slibvolumeindex (SVI) als functie van de slibleeftijd (9)⁴

Resultaten van de elektroforesesnelheidsmetingen aan actiefslib bij verschillende pH's wijzen op een inert of polysaccharide oppervlak van het actiefslib. Natriumdodecylsulfaat (NDS) toevoeging aan actiefslib resulteert in een toename van de elektroforesesnelheid, hetgeen duidt op de aanwezigheid van lipide componenten in het actiefslib¹⁵. De lipide componenten kunnen namelijk NDS binden waardoor een negatief geladen groep in het sliboppervlak geïntroduceerd wordt. Dit resulteert in een toename van de elektroforesesnelheid.

Er kan gesteld worden dat behalve het type influent, de procesomstandigheden, waaronder de slibbelasting, een grote invloed hebben op de sedimentatie bepalende eigenschappen van het actiefslib, zoals de productie van exocellulair polymeer materiaal en de elektroforesesnelheid van de slibvlok.

In dit literatuuronderzoek wordt onder meer getracht aan te geven hoe of op welke wijze de eigenschappen van het slib veranderen als gevolg van opslag en conditionering. De benadering of verklaring zal zo veel mogelijk op biochemische of fysisch-chemische gronden worden gegeven. Hierbij wordt er naar gestreefd een koppeling te maken met ontwateringskenmerken als specifieke weerstand of filtratiesnelheid.

In dit hoofdstuk worden enkele aspecten behandeld van de ontwaterbaarheid van diverse slibtypes mede in verband met opslagcondities.

In de voorgaande hoofdstukken is vooral gesproken over *actiefslib*.

De eigenschappen van *humusslib*, dit is slib van een oxydatiebed, worden uiteraard eveneens beïnvloed door de procesomstandigheden. Zo wordt als specifieke filtratieweerstand van humusslib uit een hoog belast oxydatiebed $20 \cdot 10^{13}$ (m/kg) opgegeven tegen $0,4 \cdot 10^{13}$ (m/kg) voor humusslib uit een laag belast oxydatiebed⁴⁷. De ontwaterbaarheid van een mengsel van *primair* en *secundair* (actiefslib) slib wordt veelal bepaald door de hoeveelheid secundair slib. Hoe groter de fractie secundair slib in dit gemengde, verse slib, des te lager is de specifieke weerstand van het slib⁴⁷.

De filtreerbaarheid van secundair slib varieert van installatie tot installatie. Zelfs na anaërobe stabilisering wordt de ontwaterbaarheid bepaald door het gehalte aan secundair slib. Een oorzaak van het overwegend slechte filtratiegedrag van secundair slib zou ondermeer gezocht kunnen worden in het fijne materiaal dat na het sedimenteren van primair slib in oplossing blijft. Weliswaar wordt dit fijne materiaal aan de vlok gebonden, maar de mate waarin dit gebeurt is afhankelijk van de slibbelading en de vlokvorming⁴⁷. De specifieke filtratieweerstand van secundair slib neemt toe onder procescondities waarbij geringe mineralisatie optreedt: korte verblijftijd van het rioolwater in het systeem, lage zuurstofconcentratie in de aëratietank, lage temperatuur en hoge BOD van het influent¹⁹.

Het beluchten van slib kan leiden tot verbetering in de ontwaterbaarheid^{33,35}. Zo is de specifieke filtratieweerstand van 4-6 dagen lang belucht actiefslib nog de helft van het niet beluchte slib. Er vindt een verbetering van de ontwaterbaarheid plaats door mineralisatie van een deel van de organische fractie. Na twee weken beluchten is echter de filtratieweerstand van het beluchte slib weer gelijk aan die van niet belucht slib. Wellicht dat de stijging verklaard kan worden door afbraak van de slibvlok in kleinere delen. De filtratiesnelheid van belucht slib kan nadelig beïnvloed worden door de wijze van beluchting en de beluchtingstijd. Tijdens langdurige beluchting van het slib kunnen delen van de slibvlok vrijkomen en aldus de filtratiesnelheid van het slib verminderen. Het effect van het beluchten van het slib op de ontwaterbaarheid van het slib is uiteraard afhankelijk van het slibtype.

Het anaëroob bewaren van slib leidt tot een verlaging van de filtratiesnelheid van het slib^{19,23,48}. Drie dagen anaëroob bewaren van slib verlengt de tijd, nodig om eenzelfde volume filtraat op te vangen met 45%³⁵. Het slib geeft gedurende anaërobe opslag een vrijwel lineair verband tussen CST en opslagtijd te zien. Slibben afkomstig van een volledig gemengd actief-slibstelsel met korte slibverblijftijd geven zelfs na korte anaërobe opslag een zeer hoge CST⁴¹. Tijdens de anaërobe

opslag van slib neemt de hoeveelheid organische koolstof in het filtraat toe. Het roeren van anaëroob opgeslagen slib met als doel sedimentatie te voorkomen, leidt tot een toename in de filtratietijd met een factor 10 ten opzichte van het niet geroerde anaërobe slib¹⁹. Slibben met een compacte solide vlok hebben een betere weerstand tegen afbraak van de slibvlok onder anaërobe omstandigheden dan slibben met een minder goede vloksamenstelling. Beluchten van anaëroob opgeslagen slib verlaagt de filtratieweerstand van het slib. Zo neemt de CST van gedurende 5 dagen anaëroob opgeslagen slib na beluchten sterk af zonder echter gelijk te worden aan de CST van het oorspronkelijke slib⁴⁰. Het verdient aanbeveling het surplusslib van de oxydatiesloot zo kort mogelijk in de indikkingstank te bewaren om verlaaging van de filtratiesnelheid van het slib te voorkomen³³.

Het rotten van vers slib kan voor een bepaalde tijd tegengegaan worden door toevoegen van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tot een pH van 7,5 - 8,0¹⁹. De stankproductie van slib kan grotendeels vermeden worden door $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toe te voegen aan slib tot een pH hoger dan 11³⁸. De pH van slib met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wordt meestal met de tijd lager. Dit komt door de productie van organische zuren en koolzuur gas door bacteriën in het slib en door de opname van CO_2 uit de lucht^{38, 44}. De pH afname van slib met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is groter bij 20°C dan bij 5°C. Dit moet toegeschreven worden aan de hogere bacteriële activiteit bij 20°C. Calciumhydroxide beïnvloedt de ontwatering van slib positief. De hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die door slib gebonden wordt, loopt voor de diverse slibben sterk uiteen. Zo bindt aëroob gestabiliseerd slib meer calciumhydroxide dan niet gestabiliseerd actiefslib, terwijl primair slib nauwelijks calciumhydroxide bindt. De slibben die het calciumhydroxide sterk binden, zijn in de regel minder goed te ontwateren dan de slibben die het calciumhydroxide minder goed binden. Het neutraliseren van overmaat calciumhydroxide in slib door koolzuurgas resulteert in slib met een goede filtratiesnelheid. Bij te lange voortzetting van de neutralisatie met koolzuurgas wordt het calcium in de vlok omgezet in calciumbicarbonaat met als resultaat het uiteenvallen van de vlok en een toename van de filtratieweerstand van het slib.

Voor het beïnvloeden van de eigenschappen van het slib met het doel de ontwaterbaarheid te verbeteren is een aantal conditioneringsmethoden beschikbaar. De voornaamste methoden maken gebruik van organische polymeren, anorganische zouten en/of een thermische conditionering. In dit hoofdstuk zal getracht worden de verandering van de (fysisch/chemische) slibeigenschappen te relateren aan een praktische ontwateringsmethode, zoals centrifugeren en filtreren.

Bij het chemisch conditioneren van slib kan gebruik gemaakt worden van anorganische zouten en organische polymeren. Alleen de anorganische zouten waarin meerwaardige kationen (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) voorkomen, zijn voor het conditioneren te gebruiken.

De meerwaardige kationen hebben een sterke uitvlokkende werking op de overwegend negatief geladen slibdeeltjes. Deze werking kan teruggevoerd worden op de verlaging van de zêta-potentiaal van de slibdeeltjes. Daarnaast hydrolyseren de ijzer- en aluminiumzouten in water tot hydroxide-complexen welke bij hogere pH-waarden overgaan in onoplosbare sterk volumineuze vlokken. Deze onoplosbare ijzer- en aluminiumverbindingen kunnen met de slibdeeltjes interfereren tot een goed ontwaterbaar slibstelsel¹⁰. Een nuttige nevenwerking van de aluminium- en ijzerverbindingen bij hoge pH is het vormen van onoplosbare fosfaatverbindingen.

De organische polymeren die bij het conditioneren van slib gebruikt worden, zijn meestal voorzien van een groot aantal ladingsgroepen per gewichtseenheid, vandaar de naam polyelektrolyten. Het polyelektrolyt bindt de slibdeeltjes (brugvorming) en schermt de ladingsgroepen op de slibdeeltjes af. Het resultaat is een duidelijke destabilisering van het disperse slibstelsel in een grof vlokkelig goed ontwaterbaar stelsel¹⁴.

9.1 Anorganische conditioneringsmiddelen en filtratie van slib

Voor een goede conditionering van slib is naast ijzer- en aluminiumzouten ook calciumhydroxide nodig (onoplosbare anorganische vlok met positief geladen groepen). De vorming van het onoplosbare ijzer- en aluminiumhydroxide is essentieel om een voor de filterpers drukongevoeilige vlokstructuur te produceren, vandaar dat de filtratie wordt uitgevoerd bij $\text{pH} \geq 11-12$. Het rotten van organische bestanddelen in slib leidt tot verhoging van de specifieke filtratieweerstand.

Dit slib kan vaak niet goed meer geconditioneerd worden met anorganische middelen¹⁰.

De samenstelling van het slib bepaalt in sterke mate het gehalte aan droge stof in de filterkoek dat bij persfiltratie en vacuümfiltratie bereikt kan worden. Zo geeft in een bepaald onderzoek secundair slib bij vacuümfiltratie een filterkoek met een drogestofgehalte van 15%, terwijl vers slib (primair + secundair slib) een filterkoek met 25% droge stof geeft¹⁹.

Indien fijne slibdeeltjes een vervuiling van het filterdoek veroorzaken (hetgeen een verlaging inhoudt van de filtratiesnelheid en een eventueel schoonmaken van het filter) kan zowel bij persfiltratie als vacuümfiltratie een aslaag (precoat) op het filter aangebracht worden.

De aslaag zorgt ervoor dat het fijne materiaal het filterdoek niet kan bereiken waardoor vervuiling van het filterdoek minder snel optreedt³².

IJzer (II) sulfaat is weinig efficiënt als conditioneringsmiddel; echter bij $\text{pH} > 6,5$ wordt ijzer (II) geoxydeerd tot ijzer (III) waardoor de waarde als conditioneringsmiddel sterk toeneemt³³.

Er is betrekkelijk weinig onderzoek verricht aan het $\text{FeSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -systeem. De oorzaak is waarschijnlijk de complexiteit die zijn oorsprong vindt in de oxydatie van ijzer (II) naar ijzer (III) en de oplosbaarheid van het in suspensie toegevoegde $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Het systeem begint pas effectief te werken bij $\text{pH} > 10$, dit vanwege het vormen van onoplosbaar Fe (III) hydroxyde¹⁹. Bij de filterpers kan $\text{FeSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ alleen gebruikt worden, wanneer het gaat om slibben die goed te filtreren zijn¹⁰. Secundair slib en aëroob gestabiliseerd slib vereisen meer $\text{FeSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ per gewichtseenheid slib dan primair slib en vers slib (primair + secundair slib)⁵³.

Voor het conditioneren van slib wordt bij voorkeur FeCl_3 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebruikt vanwege de stabiele vlokvorming en het ontwateringsgedrag van het geconditioneerde slib¹⁰. De volgorde van toevoeging van chemicaliën heeft invloed op de filtratiesnelheid van het geconditioneerde slib. Zo geeft de volgorde $\text{FeCl}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2$ een hogere filtratiesnelheid dan de volgorde $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{FeCl}_3$ ⁵¹.

Voor het conditioneren van slib, bestemd voor persfiltratie worden doseringen van 5 - 7,5 gew.% FeCl_3 en 10-15 gew.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vermeld¹⁰. Vaak zijn hogere doseringen vooral van kalk, noodzakelijk. Voor humusslib met een relatief hoog gehalte aan vet (22 - 37% van de droge stof in het primair slib) is het filter bij vacuümfiltratie minder gauw verstopt bij $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -conditionering dan bij $\text{Al}(\text{ClO}_3)_3$ -conditionering. Aluminiumchloraat is een goed conditioneringsmiddel dat echter boven een bepaalde dosering geen invloed meer heeft op de specifieke filtratieweerstand van het slib maar wel de weerstand van de vlok tegen afschuifkrachten vergroot¹⁹.

9.2 Organische conditioneringsmiddelen en filtratie c.q. centrifugatie van slib

Het gehalte aan organisch materiaal in slib bepaalt welk type polyelektrolyt toegepast moet worden. Zo is bij slibben met relatief lage gehalten aan organisch materiaal (30-35%) een negatief geladen polyelektrolyt beter werkzaam dan een positief geladen polyelektrolyt. Daar een te hoge dosering van negatief geladen polyelektrolyt de filtratiesnelheid van slib vermindert, is een mengsel van 30% negatief geladen polyelektrolyt en 70% positief geladen polyelektrolyt aan te bevelen. Slibben met een hoog gehalte aan organisch materiaal (50-70%) worden veelal geconditioneerd met positief geladen polyelektrolyt, aangezien een negatief geladen polyelektrolyt vooral bij hoge dosering een zeer ongunstige invloed op de filtratiesnelheid uitoefent⁵. Voor elk type slib zal het meest geschikte polyelektrolyt evenwel door proberen bepaald moeten worden²³. Voor het conditioneren van slib is om eenzelfde filtratiesnelheid te bereiken minder polyelektrolyt nodig dan metaalzouten van ijzer en aluminium in combinatie met calciumhydroxide.

De wijze van toevoeging bepaalt in belangrijke mate de werking van het polyelektrolyt. Langzame toevoeging van het polyelektrolyt resulteert in minder effectieve inwerking op het slib, omdat de adsorptie van polyelektrolyt aan slib snel verloopt en geen desorptie van het eenmaal gebonden polyelektrolyt meer optreedt²¹. Toevoeging van overmaat polyelektrolyt aan slib kan leiden tot het verstopping van de poriën in het filterdoek door het afzetten van niet gebonden polyelektrolyt⁵³. Voor een effectieve werking zijn naast de dosering ook de bereidingswijze en roeromstandigheden belangrijk. Optimale dosering zonder goede menging leidt tot onvoldoende conditionering met als resultaat een slechte ontwatering en mogelijke verstopping van het filtermateriaal⁵³.

Een onderzoek aan een goed gedefinieerd systeem van kwarts en polyacrylamide laat zien dat het adsorptie-desorptie evenwicht afhankelijk is van de mate van roering.

Namelijk na toevoegen van 1,67 mg polyacrylamide aan 1,0 gram kwarts wordt bij zacht roeren 1,58 mg polyacrylamide per gram kwarts gevonden, bij matig roeren 1,15 mg en bij heftig roeren 0,40 mg³⁴. Voor het meten van de CST van met polyelektrolyt geconditioneerd slib wordt aangeraden de suspensie 10 seconden te roeren. Dit roeren is noodzakelijk om een homogene verdeling van het polyelektrolyt te realiseren en zodoende een uitgangssituatie te scheppen voor een betrouwbare meting⁵³. Het bewaren van met polyelektrolyt behandeld slib leidt tot verslechtering van de ontwateringseigenschappen²¹.

De werking van het polyelektrolyt wordt ook beïnvloed door de pH en ionsterkte van het milieu.

In het algemeen is de werking van negatief geladen polyelektrolyt beter in een basisch milieu en de werking van positief geladen polyelektrolyt beter in zuur milieu. De ionsterkte bepaalt in belangrijke mate de zêta-potentiaal van de colloïden en daarmee het uitvlokkingsgedrag⁵. Conditioneren met polyelektrolyt leidt altijd tot vermindering van de specifieke filtratieweerstand van het slib. Na toevoegen van polyelektrolyt aan slib neemt de compressibiliteitscoëfficiënt eerder toe dan af (fragiele vlok)²³. Het moeilijkst met polyelektrolyt te conditioneren slib is anaëroob gestabiliseerd slib⁹. De oorzaak hiervan moet waarschijnlijk gezocht worden in het afsterven en autolyseren van de microorganismen met als gevolg een toename van de concentratie aan colloïdale deeltjes in de oplossing. Het binden van deze colloïdale deeltjes vergt per eenheid van droge stof nu eenmaal meer polyelektrolyt³³.

Alleen slib met zeer goede filtratie-eigenschappen is na conditionering met polyelektrolyt te ontwateren met de filterpers. Evenwel is de kans op doekvervuiling groot! De hoge compressibiliteitscoëfficiënt van het polyelektrolyt-slibstelsel is waarschijnlijk de oorzaak van de doorgaans niet goede ontwaterbaarheid van dit slib bij persfiltratie¹⁰. Het verbruik van polyelektrolyt kan beperkt worden door naast polyelektrolyt ook calciumhydroxide toe te voegen. Het calciumhydroxide verbetert tevens de vloksterkte⁵³. Andere methoden om de polyelektrolytdosering te verminderen, zijn het uitwassen van slib en het toevoegen van positief geladen aluminiumhydroxide. Bij het uitwassen van slib worden colloïdale deeltjes uit het slib verwijderd, zodat minder polyelektrolyt nodig is om deze te binden. Bij toevoegen van positief aluminiumhydroxide wordt een deel van de werking van polyelektrolyt - het neutraliseren van de ladingsgroepen van het slib - door aluminiumhydroxide overgenomen³⁶.

Polyelektrolyten worden het meest toegepast bij zeefbandpersen en centrifuges. Bij zeefbandpersen worden de chemicaliën in een mengtrommel aan het slib toegevoegd, waarna de geconditioneerde, fragiele vlokken op de zeefband vallen zonder dat grote mechanische afschuifkrachten op het slib werkzaam zijn.

De samenstelling van het slibresidu met en zonder polyelektrolyt bij een laboratoriumtest na 2 minuten centrifugeran bij 1000 g, wordt hieronder vermeld⁶.

Bij de proef zonder polyelektrolyt bestaat het inhomogene residu uit 40% fijne deeltjes en 60% grote deeltjes. Het drogestofgehalte van de onderste laag met grote deeltjes is hoger dan het drogestofgehalte van de bovenste laag met fijne deeltjes. De fractie organisch materiaal is in de onderste laag kleiner dan in de bovenste laag. De supernatant bevat nog colloïdaal opgelost materiaal. Bij de proef met polyelektrolyt heeft het residu een constante samenstelling en bevat de supernatant nagenoeg geen colloïdaal opgelost materiaal. Het polyelektrolyt bindt de slibvlokken en het colloïdaal opgeloste materiaal samen tot een grove vlok die zich gemakkelijk door centrifugeran of op een zeefbandpers uit de slib suspensie laat scheiden.

Bij een onderzoek naar het gedrag van diverse slibtypen in centrifuges bij verschillende snelheden wordt een optimum in de rendementscurven onderscheiden. Het optimum kan verklaard worden uit de werking van de centrifugaalversnelling op de slibvlok. Bij lage centrifugesnelheid is de centrifugaalversnelling niet voldoende om de fijne deeltjes uit de oplossing te halen. Bij de hogere centrifugesnelheden zijn de afschuifkrachten op de vlok groter waardoor de afbraak van de vlok groter is. Dit laatste heeft rendementsverlies tot gevolg. Bij de onderzochte slibsoorten nadert het vochtgehalte van het slib tot een vaste waarde⁵.

9.3 Thermische conditionering

Bij de thermische conditionering wordt de structuur van het slib door een warmte of koude behandeling zodanig veranderd dat een goed ontwaterbaar slib gevormd wordt. Bij de warmtebehandeling wordt het slib veelal tot 180°C en hoger verwarmd. Het merendeel van de organische fractie wordt hierbij gefragmenteerd en gecoaguleerd. Bij pasteuriseren van slib (bij 70°C) coaguleert eveneens een deel van de organische fractie. Bij de koude behandeling wordt het slib bevroren (bij - 30°C). De vorming van ijskristallen binnen de vlok zorgt voor een gedeeltelijke afbraak van de slibstructuur; tevens treedt tijdens het bevriezen van het slib een concentratie van de opgeloste zouten op. Deze toename in de zoutconcentratie heeft een uitvlokkende werking op de colloïdale bestanddelen van het slib. Bij bevriezen van slib neemt de hoeveelheid organisch materiaal in de waterfase toe⁴¹. Het verwarmen en het bevriezen van slib leidt beide tot verlaging van de specifieke filtratieweerstand van het slib^{7, 41}. Bij warmtebehandeling van slib boven 100°C gaat relatief veel organisch materiaal in oplossing⁷.

Het verwarmen beneden 100°C van tot pH = 4,0 aangezuurd slib resulteert in een verlaging van de specifieke filtratieweerstand van het slib en in een afname van de hoeveelheid organisch materiaal in de waterfase. De uitvlokkings van colloïdaal eiwit bij pH = 4,0 is de oorzaak van de geringe hoeveelheid organisch materiaal in de waterfase⁷.

VERKLARENDE WOORDENLIJST

Actinomyceten	Aparte groep microörganismen die een myceliumstructuur vormen en o.a. antibiotica produceren.
Adhesie	De kracht die op korte afstand tussen vaste stof en vloeistof werkzaam is.
Afschuifkracht	De kracht die een stromende vloeistof uitoefent op een vast lichaam.
Afschuifspanning	De afschuifkracht per lengte-eenheid.
ATP (adenosinetriphosfaat)	De chemische verbinding waarin de energie die vrijkomt bij de levensprocessen opgeslagen wordt.
Cellulase	Enzym dat cellulose splitst in glucose en cellobiose-eenheden.
Cohesie	De kracht die op korte afstand tussen vloeistofdeeltjes werkzaam is.
CST (capillary suction time)	De CST is de tijd in seconden die nodig is om een bepaalde hoeveelheid water uit slib af te voeren via filtreerpapier als gevolg van capillaire zuigkracht van het papier.
DNA (desoxyribonucleïnezuur)	Chemische verbinding die de drager is van de erfelijke eigenschappen van de cel.
Endogene fase	Een fase waarin microörganismen zich bevinden wanneer de reservestoffen in de cel verbruikt worden om de levensprocessen gaande te houden.
I.E.P. (iso-elektrisch punt)	Het iso-elektrisch punt is die pH waarbij kolloïde deeltjes ongeladen zijn.
NAD (nicotineamide-adenine dinucleotide)	Chemische verbinding die waterstof in de cel transporteert. De stof is nauw verbonden met oxydatie en reductie reacties in de cel.
Pectinase	Enzym dat pectine splitst in zijn bouwstenen o.a. galacturonzuur.
PHB (poly- β -hydroxybutyraat)	Chemische verbinding die als reservevoedsel in bacteriën opgeslagen wordt.
Proteïnease	Enzym dat eiwit splitst in oligopeptiden en aminozuren.
protozoa	De eenvoudigste eencellige dierlijke organismen.

RNA (ribonucleïnezuur)	Chemische verbinding die een coördinerende functie heeft in de eiwitsynthese van de cel.
Van der Waalskracht	Een aantrekkingskracht die op zeer korte afstand tussen moleculen werkzaam is
Zêta-potentiaal	Het potentiaalverschil tussen een kolloïd en zijn milieu.

1. Banks, C.J., Davies, M., Walker, I. a.o. Biological and physical characterization of activated sludge: a comparative experimental study at ten treatment plants. *Water Poll.Control* (1976) 492-508.
2. Bardtke, D. Ursachen und Bekämpfung schlechter Belebtschlamm-Flockenstrukturen. 3. *EAS '75* : 125-135.
3. Barker, A.N. - *Ann.Appl.Biol.* 33 (1946)314.
4. Bisogni, J.J., Lawrence, A.W. Relationship between biological solids retention time and settling characteristics of activated sludge. *Water Research* 5(1971) 753-759.
6. Boeglin, J.C. Progrès réalisés dans la séparation des phases solide-liquide et le séchage des boues par centrifugation et utilisation des polymères organiques de synthèse. *Rev.Ind.Miner.* 53(1971)7, 517 - 529.
7. Böhnke, B. *Gewässerschutz.Wasser.Abwasser* 6(1971) 159-177.
8. Bratly, J. University of Cape Town Dept. of Civil Eng. Publication Nov. 1971.
9. Burke, J.T. Organic polymers in the treatment of industrial wastes. *Proc. of 21st Ind.Waste Conf. Purdue Univ. Ext.Ser.* 121(1966)303.
10. Busse, O. Chemische und kombiniert mechanisch-chemische Konditionierung. *Ber.Abwassertechn. Ver.* 26(1972)537-545.
11. Carr, D.F., Ganczarczyk. Activated sludge exocellular material extraction methods and problems. 9th Symposium on Water Poll. Research in Canada. Univ. of Western Ontario, London, Ontario 1974.
12. Crabtree, K. *Journal Water Poll.Control Fed.* 38(1969)1968.
13. Deinema, M.H., Zevenhuizen, L.P.T.M. *Arch.Mikrobiol.* 78(1971)42-57.
14. Duncan, J.W.K. The use of polyelectrolytes as an aid to sewage sludge thickening. *Nigerian Journal of Science* 3(1969)1, 65-68.
15. Forster, C.F. The surface of activated sludge particles in relation to their settling characteristics. *Water Research* 2(1968)767-776.
16. Friedman, N.A., Baskerville, J. *Bacteriol.* 95(1968)1903.
17. Gale, R.S., Baskerville, R.C. *Water Poll.Control* 66(1967)553.
18. Gale, R.S., Baskerville, R.C. *Filtrn. & Separn.* 7(1970)37.
19. Gale, R.S. Recent research on sludge dewatering. *Filtration & Separation.* September/October (1971)531-538, 610.
20. Genetelli, E.J. *JWPCF* 39(1967) R 32
21. El-Gohary, F.A., Saleh, M. Conditioning improves sludge filterability. *Water & Sewage Works.* March (1976)72-76.
22. Hattling, W.H.J. *Water Waste Treatment.* Nov./Dec. 1963.
23. Hilson, M.A. Sludge conditioning by polyelectrolytes. *J.Inst. Water Eng.* 25(8) (1971) 402 - 416.
24. Kato, A., Izaki, K. *J.Gen.Appl.Microbiol.* 17(1971)439-456.
25. Jones, G.L. Microbiology and activated sludge-process. *Biochemistry* Jan/Feb. (1976)3-5.
26. Kelvin, R., Olsson, O. Influence of colloidal particles on dewatering of activated sludge with polyelectrolyte. *Environmental Science and Technology* 9(1975)20, 945-948.
27. Kos, P., Adrian, D.D. Transport phenomena applied to sludge dewatering *Journal of the Environmental Engineering Division.* Dec. (1975) 947-965.
28. Levin, G.V. *Environm.Sci.& Technol.* 9(1975)961.
29. Magara, Y., Namku, S. Biochemical and physical properties of an activated sludge on settling characteristics. *Water Research* 10(1976)71-77.

30. McKinney, R.E. Vol. 1. Rheinhold publish.corp.New York (1966).
31. McKinney, R.E., Weichlein, R.G. Appl. Microbiol. 1(4) (1953)259.
32. Nakamura, J.S., Miyashiro, S. Hirose, . Screening, isolation and some properties of microbial cell flocculants. Agr.Biol.Chem. 40 (2) (1976) 377 - 383.
33. Notebaert, F.F., van Haute, A.A., Wilms, D.A. Conditioning of aerobically stabilized sludge. Water Research 9(1975)1037-1046.
34. Parker, D.S., Kaufman, W.J., Jenkins, D. Physical conditioning of activated sludge floc. JWPCF 43 (9) (1971) 1817-1833.
35. Parker, D.G., Randall, C.W., King, P.H. Biological conditioning for improved sludge filterability. JWPCF 44(11) (1972) 2066-2077.
36. Pasveer, A., Heide, B.A. H₂O 7(1974)373 - 377.
37. Pavoni, J.L., Tenney, M.W. Bacterial exocellular polymers and biological flocculation. JWPCF 44(1972)3, pp. 414-431.
38. Paulsrud, B., Eikum, A.S. Lime stabilisation of sewage sludges. Water Research 9(1975)297 - 305.
39. Peter, G., Wuhrmann, K. Contribution to the problem of bioflocculation in the activated sludge process. Adv. in Water Poll. Research San Fransicso and Hawai 19 p. , Vol. 1.
40. Pitman, A.R. Bioflocculation as means of improving the dewatering characteristics of activated sludges. Water Poll. Control 74 (1975)6, 688 - 700.
41. Randall, C.W., Khan, M.A.Z., Stephens N.T. Activated sludge conditioning by direct slurry freezing. Water Research 9(1975)917-925.
42. Schlegel, H.G. Allgemeine Mikrobiologie. 4e druk (1976) Georg Thieme Stuttgart.
43. Schönborn, W. Bestimmung der aktiven Biomasse im belebten Schlamm, biologischer Abwasserreinigungsanlagen. Heft 18 Deutschen Dokumentations Zentrale Wasser e.V. (DZW) Berlin-Bielefeld-München; Erich Schmidt ().
44. Sontheimer, H. Effects of sludge conditioning with lime on dewatering 3rd. Internat.Conf. on Water Poll.Research. München (1966) 165-194.
45. Speece, R.E. Engelbrecht, R.S., D.R. Aukamp. Cell replication and biomass in the activated sludge process. Water Research 7(1973)361-374.
46. Steiner, A.E., McLaren, D.A., C.F. Foster. The nature of activated sludge flocs. Water Research 10(1976)25-30.
47. Swanwick, J.D. Theoretical and practical aspects of sludge dewatering. Ber. Abwassertechn.Ver. 26(1972)215-229.
48. Tenney, M.W. Proc. 24rd Ind.Waste Conf. Purdue Univ. Ext. Ser. 135 (1969)142.
49. Tenney, M.W., Verhoff, F.H. Chemical and autoflocculation of micro-organisms in biological wastewater treatment. Biotechnol. Bio - eng. 15(1973)1045-1073.
50. Upadhyaya, A.K., Eckenfelder, W.W. Biodegradable fraction as an activity parameter of achieved sludge. Water Research 9(1975)8, 691-695.
51. Visser, M.A. en Wijk, H.F. van e.a. (1977) nog niet gerapporteerd onderzoek van het Fysisch Chemisch Instituut TNO te Zeist.
52. De Walle, F.B., Chian E.S.K. Kinetics of formation of humic substances in activated sludge systems and their effect on flocculation. Biotechnol.Bioeng. 16(1974)739-755.
53. White, M.J.D., Baskerville, R.C. Full scale trials of polyelektrolytes for conditioning of sewage sludges for filter pressing. Water Poll. Control 73(1974)5, 486-504.
54. Wismeijer, A.A., Selm, J. van. Cursus slibverwerking 1973-1974. Stichting Postakademie Vorming Gezondheidstechniek.
55. Zahradka, V. Proc.32rd Int.Conf.WaterPoll.Res. Vol. 2 (1967)53.
56. Zimmer, E. Zur theorie und Praxis der Schlammentwässerung. Chemiker Zeitung 95(1971)224-236.

