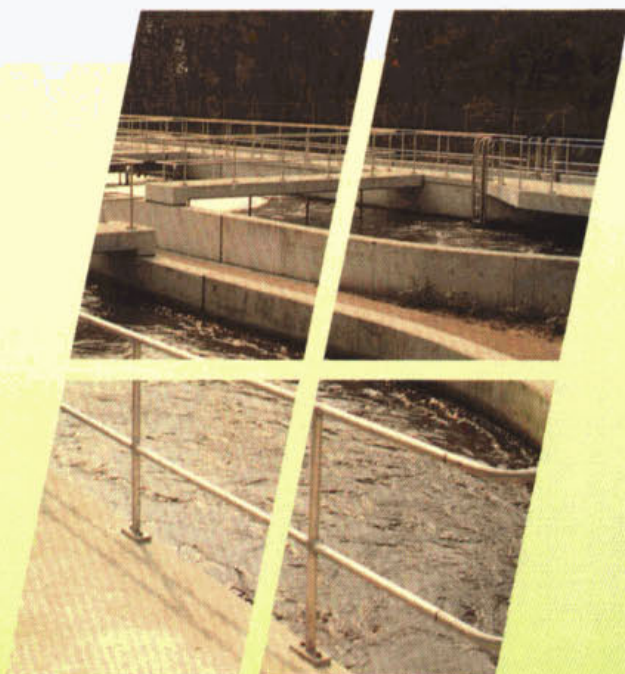


Defosfatering met Fe-zouten en anaërobe slibgisting



Defosfatering met Fe-zouten en anaërobe slibgisting

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.

Programma PN-1992

stowa

	<u>Inhoud</u>	<u>blz</u>
	Ten geleide	
1	SAMENVATTING	1
2	INLEIDING	2
3	INVENTARISATIE VAN PRAKTIJK- EN ONDERZOEKS-GEGEVENS	3
	3.1 Praktijkgegevens	3
	3.2 Onderzoeksgegevens	3
4	PROEFOPZET VAN HET LABORATORIUMONDERZOEK NAAR DE SLIBGISTING	4
	4.1 Inleiding	4
	4.2 Het kweken van secundair slib	4
	4.3 Bedrijfsvoering van de gistingstanks	6
	4.4 Analyses	7
	4.5 Tijdsduur	8
	4.6 Procesparameters	8
5	RESULTATEN VAN DE GISTINGSPROEVEN	10
	5.1 Groei en indikking van het slib	10
	5.2 Stofbalans van de gistingproeven	11
	5.3 Berekening van de biologische en chemische slibproductie	12
	5.4 Beoordeling van de omzettingen	13
	5.5 Gasproductie en gassamenstelling	14
6	ANALYTISCHE ASPECTEN EN NEVENPROCESSEN IN HET GISTINGSPROCES	16
	6.1 De rol van CO ₂	16
	6.2 De rol van hydraatwater	16
7	EVALUATIE EN DISCUSSIE	19
8	CONCLUSIES	20
9	LITERATUUR	21
	BIJLAGEN	
	Bijlage 1: Bepaling van het ijzergehalte in het chemisch slib	22
	Bijlage 2: Bepaling van het gloeiverlies van chemisch slib dat gevormd is door flocculatie met verschillende Fe/P-doseringen	23
	Bijlage 3: Berekening van de hoeveelheid hydraatwater die aanwezig is in de ijzerhoudende slibben van de kweekvaten 2 en 3	24
	Bijlage 4: Gloeiverlies- en organische-stofbalans over de drie gistingstanks	26

Ten geleide

In 1990 werd het STOWA-onderzoek naar de verwijdering van fosfaat en stikstof op rioolwaterzuiveringsinrichtingen geïntensiveerd en versneld. Doel van het speciaal hierop gerichte spoedprogramma "PN 1992" - dat van de zuiverende waterkwaliteitsdeelnemers alleen al in het STOWA-kader een extra onderzoeksinspanning van zeven miljoen gulden in drie jaar vraagt - is het elimineren van onzekerheden en knelpunten in de thans operationele methoden en technieken. Dit om de zuiverende deelnemers in de STOWA tijdig een voldoende beproefd instrumentarium te bieden om te kunnen voldoen aan de effluenteisen voor die stoffen in 1995 en later.

Bij praktijkonderzoek aan chemische defosfatering op de rwzi Amsterdam-Oost werd een verminderde organische-stofafbraak in de slibgisting geconstateerd. Naar aanleiding daarvan is in het kader van het PN-programma de invloed van defosfatering met ijzerzouten op de vergisting van het daarbij gevormde zuiveringsslib meer diepgaand onderzocht.

Onder goed gedefinieerde condities werd op laboratoriumschaal nagegaan of bij simultane precipitatie met FeSO_4 of FeCl_3 een slib ontstaat dat in de slibgisting aanleiding geeft tot een verminderde organischestof- c.q. drogestofafbraak, dan wel tot een lagere gasproductie.

Het onderzoek, waarvan het voorliggende rapport de resultaten geeft, was primair gericht op de verificatie van het in Amsterdam gevonden verschijnsel. Voor de geconstateerde afwijkingen worden, hoewel niet geheel sluitend, enige verklaringen aangedragen.

Het onderzoek werd door het algemeen bestuur van de STOWA - op voorstel van de Stuurgroep PNs 1992* - opgedragen aan Witteveen + Bos Raadgevende ingenieurs b.v. (projectteam bestaande uit ir. E.J. Leeuw en ir. P. de Jong) en namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit ir. R.E.M. van Oers (voorzitter), ir. S.G. van der Kooij en ir. P.C. Stamperius.

Utrecht, november 1993

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

* De Stuurgroep PNs 1992 die tot dit project adviseerde, bestond uit:
ir. R. den Engelse (voorzitter), ir. J. Boschloo, ir. C. Kerstens, ir. K.F. de Korte, ir. T. Meijer, ir. P.C. Stamperius, alsmede ir. A.H. Dirkwager voor de coördinatie met het programma RWZI - 2000. Als technisch secretaris treedt op ir. P. de Jong van Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs.

In 1990 is op de RWZI Amsterdam-Oost onderzoek uitgevoerd naar de fosfaatverwijdering door middel van precipitatie met ijzer(III)chloride. Hierbij werd een verlaagde afbraak van de organische stof in de slibgisting waargenomen. Om deze waarneming te verifiëren is op laboratoriumschaal nagegaan of bij simultane precipitatie met FeCl_3 of FeSO_4 verminderde drogestof-reductie, organische-stofreductie of gasproductie optreedt.

Tijdens de vergisting van het ijzerhoudende slib op laboratoriumschaal trad eenzelfde drogestofreductie¹⁾ op als bij vergisting zonder ijzerdosering. Het percentage verwijdering van de toegevoerde drogestof exclusief de ijzernerlagen was bij de gistingssproeven met en zonder ijzerslib gelijk. Bij de vergisting van ijzerhoudend slib werd een lagere reductie van het gloeiverlies waargenomen. De verminderde reductie van het gloeiverlies werd echter gecompenseerd door een reductie van gloeirest tijdens de vergisting, zodat in vergelijking met de referentie eenzelfde reductie van drogestof werd waargenomen. De oorzaken en het mechanisme van de reductie van de gloeirest tijdens de vergisting van ijzerhoudend slib zijn niet nader onderzocht. Nader inzicht hierin is gewenst.

Bij simultane precipitatie met ijzerzouten wordt chemisch slib gevormd, dat voor een deel uit ijzeroxide met gebonden hydraatwater bestaat. Bij de bepaling van het gloeiverlies wordt niet alleen de organische stof ontleed, maar verdwijnt ook het hydraatwater. Het gloeiverlies dat op deze wijze wordt bepaald is hoger dan de aanwezige hoeveelheid organische stof. Bij de uitgevoerde gistingsexperimenten is de geschatte hoeveelheid hydraatwater relatief gering. De verschillen in de gemeten reductie van het gloeiverlies kunnen dan ook niet door het hydraatwater alleen worden verklaard.

De vervluchtiging van aan het ijzeroxide gebonden carbonaten kan eveneens leiden tot een groter gloeiverlies dan overeenkomt met het organische-stofgehalte. In welke mate dit optreedt bij ijzerhoudend biologisch slib is niet bekend.

Wegens de interactie van hydraatwater en carbonaat bij de vergisting van ijzerhoudend slib is de reductie van het gloeiverlies geen betrouwbare parameter om de afbraak van de organische stof te beoordelen.

Bij de vergisting van ijzerhoudend slib werd in vergelijking met de referentie zonder ijzerdosering geen verlaging van de gasproductie geconstateerd. Er werd zelfs bij een gelijkblijvende gassamenstelling een toename van de gasproductie gemeten.

Deze studie, waarin het slibgistingsproces wordt beoordeeld op basis van de drogestofreductie en de gasproductie, toont aan dat het slibgistingsproces niet negatief wordt beïnvloed door het ijzerfosfaat dat ontstaat bij simultane defosfatering met FeSO_4 of FeCl_3 .

¹⁾ De term reductie wordt in dit rapport gebruikt voor het verschil tussen de toegevoerde en resterende hoeveelheden drogestof, gloeiverlies en gloeirest volgens de massabalans over de gistingstank.

Naar aanleiding van de nieuwe lozings-eisen voor fosfaat is op vele plaatsen in Nederland onderzoek gestart naar mogelijkheden om effluentgehaltenes lager dan 1 mg P_{tot}/l te bereiken. In de periode april tot en met december 1990 is op de RWZI Amsterdam-Oost onderzoek uitgevoerd naar een dergelijke vergaande fosfaatverwijdering door middel van simultane precipitatie en een combinatie van pre-precipitatie en simultane precipitatie met behulp van ijzer(III)chloride¹.

In het Amsterdamse onderzoek was in de processtraat met chemische defosfatering ($Me/P = 1,5$), de totale productie van uitgestist slib 56% hoger dan in de referentiestraat, waar geen ijzerzoutdosering werd toegepast.

In de processtraat waar chemische defosfatering werd toegepast, werd in de slibgisting een organische-stofreductie van 45% waargenomen. In de referentiestraat was de organische-stofreductie in de gisting 55%¹.

De extra slibproductie is conform hetgeen mag worden verwacht bij chemische defosfatering, een verminderde organische-stofreductie daarentegen niet.

Aangezien chemische defosfatering in de toekomst op vele Nederlandse RWZI's met slibgisting zal worden ingevoerd, is het van belang te weten of de ervaringen op de RWZI Amsterdam-Oost een algemeen verschijnsel betreffen en waaraan deze moeten worden toegeschreven. Daartoe is voor de STOWA laboratoriumonderzoek uitgevoerd met als doel na te gaan of bij simultane precipitatie inderdaad remming of beïnvloeding van het slibgistingsproces optreedt.

Op laboratoriumschaal is actief slib gekweekt met en zonder toepassing van simultane precipitatie. Dit secundair slib is tezamen met primair slib vergist, waarbij is nagegaan of een vermindering van de organische-stofreductie en/of gasproductie optreedt als gevolg van het chemisch slib.

Daarnaast is onderzocht of een verminderde organische-stofreductie het gevolg kan zijn van de analysemethode voor de organische stof. Laboratoriumexperimenten bij een ander STOWA-onderzoek geven aan dat bij chemisch slib een onjuist organische-stofgehalte kan worden bepaald door de aanwezigheid van hydraatwater². Hierdoor wordt dan ook een onjuiste organische-stofreductie berekend.

In het eerste deel van het onderzoek is nagegaan of de vermindering van de vergisting ook op andere Nederlandse RWZI's is waargenomen. Daarnaast is in de literatuur nagegaan of hierover gegevens beschikbaar zijn. De inventarisatie van deze praktijk- en onderzoeksgegevens is weergegeven in hoofdstuk 3. De situatie op de RWZI Amsterdam-Oost is vervolgens op laboratoriumschaal onderzocht. Hierbij is het effect nagegaan van simultane precipitatie op de slibgisting met zowel Fe^{3+} - als Fe^{2+} -zouten als precipitatiemiddel. De proefopzet en resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in respectievelijk hoofdstuk 4 en 5. In hoofdstuk 6 is nagegaan welke processen een rol kunnen spelen bij de bepaling van het gloeiverlies. Hierbij wordt met name aandacht besteed aan de rol van het hydraatwater.

3 INVENTARISATIE VAN PRAKTIJK- EN ONDERZOEKSGEGEVENS

3.1 Praktijkgegevens

Duidelijke informatie in Nederland over afwijkingen door de aanwezigheid van ijzerhoudend chemisch slib in de slibgisting is door de volgende oorzaken niet aanwezig:

- Er zijn in Nederland geen RWZI's met separate straten waarbij op de ene straat wél en op de andere niet wordt gedefosfateerd; een goede blanco-situatie ontbreekt. Er is hoogstens een vergelijking mogelijk met een vroegere situatie, waarbij niet werd gedefosfateerd. Een goede vergelijking is dan echter meestal niet mogelijk als gevolg van verschillen in de afvalwatersamenstelling.
- Simultane precipitatie wordt in Nederland veelal toegepast op ultra-laagbelaste actiefslibinstallaties, waarbij het slib niet wordt vergist.
- Bij pre-precipitatie is een goede vergelijking niet mogelijk, omdat dan in vergelijking met de blanco-situatie meer organische stof in de voorbezinktank wordt verwijderd.
- Bij ijzerfosfaatprecipitatie kan niet alleen de slibsamenvatting veranderen, maar ook de verblijftijd in de gisting.

3.2 Onderzoeksgegevens

In de periode 1974 tot 1982 is in de Verenigde Staten op diverse plaatsen onderzoek verricht naar het effect van chemische fosfaatverwijdering op de slibgisting.

Als gevolg van een verhoogde slibproductie bij chemische defosfatering nam de hydraulische verblijftijd in de gistingstank af. Dit had een vermindering van de drogestofreductie en gasproductie tot gevolg³. Toch kon deze vermindering van de drogestofreductie en gasproductie niet in alle gevallen door alleen dit mechanisme worden verklaard. Bij pre-precipitatie met aluminium- of ijzer(III)zouten werd bij een gelijkblijvende hydraulische verblijftijd een verminderde gasproductie en organische-stofreductie waargenomen van gemiddeld 25% en in een enkel geval zelfs 70%^{3,4}. In vervolgonderzoeken werd geconstateerd dat dit niet veroorzaakt werd door een mogelijk toxisch effect van het chemisch slib^{5,6}. De verminderde drogestofreductie was evenmin het gevolg van een fosfaat-limitatie van de gistingsbacteriën^{5,6}.

De anaërobe reductie van organische verbindingen bleek beïnvloed te kunnen worden door coagulatie van slibbestanddelen. Dit is vooral het geval bij vetten, hogere vetzuren, eiwitten en aminozuren. Deze verbindingen worden bij pre-precipitatie 'ingekapseld', waardoor de enzymatische werking niet kan plaatsvinden en deze stoffen niet of moeilijker kunnen worden vergist. De drogestofreductie kan bij deze stoffen met 50-70% verminderen. Dit effect is groter naarmate de deeltjes kleiner zijn. Bij koolhydraten treedt dit effect niet op⁴.

De beschikbare literatuurgegevens over dit onderwerp hebben alle betrekking op preprecipitatie met driewaardige metaalzouten. Bij simultane precipitatie zijn geen vergelijkbare waarnemingen bekend van een verminderde vergistbaarheid als gevolg van coagulatie bij simultane precipitatie.

In geen enkele literatuurreferentie wordt de mogelijkheid aangegeven dat aan de anorganische precipitaten gebonden hydraatwater kan resulteren in een onjuiste berekening van de organische-stofreductie.

4 PROEFOPZET VAN HET LABORATORIUMONDERZOEK NAAR DE SLIBGISTING

4.1 Inleiding

In de afvalwaterzuivering worden voor de chemische fosfaatverwijdering vooral ijzerzouten gebruikt, meestal FeSO_4 of FeCl_3 . Derhalve zijn deze twee ijzerverbindingen in dit onderzoek betrokken.

Naar verwachting zal bij actief-slibinstallaties met slibgisting vrijwel altijd een voorbezinking aanwezig zijn. Bij dit onderzoek werd de gisting daarom gevoed met een mengsel van primair en secundair slib. Het secundair slib werd opgekweekt bij een slibbelasting van circa 0,1 kg BZV/kg d.s. d. betrokken op de totale hoeveelheid drogestof exclusief het chemisch slib dat gevormd wordt als gevolg van de chemische defosfatering.

In een semi-technische actief-slibinstallatie (kweekvaten) werd secundair slib opgekweekt. Hierbij werd simultane precipitatie toegepast met FeSO_4 en FeCl_3 . Als referentie diende een derde kweekvat waar geen ijzerzouten werden gedoseerd. De gehele procesvoering is weergegeven in afbeelding 1.

4.2 Het kweken van secundair slib

Voor alle drie kweekvaten is de volgende bedrijfsvoering toegepast:

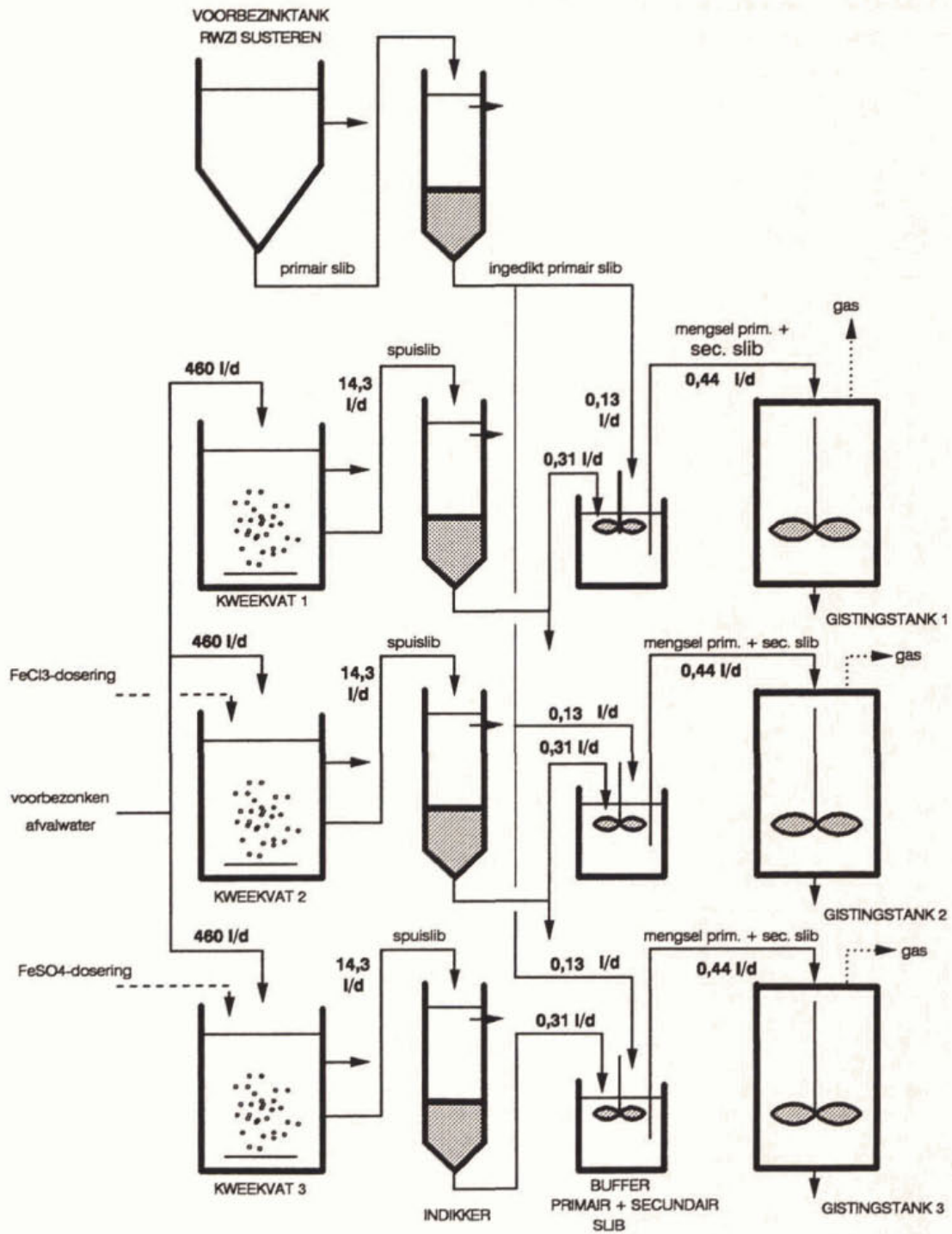
- voeding met voorbezonden afvalwater van identieke samenstelling;
- gelijke volumebelasting;
- gelijke temperatuur;
- gelijke slibleeftijd.

Bij deze bedrijfsvoering is er van uitgegaan dat, wanneer het geproduceerde chemische slib buiten beschouwing wordt gelaten, bij alle drie kweekvaten een gelijke hoeveelheid slib van gelijke samenstelling wordt gevormd. In dat geval is het enige verschil tussen de drie kweekvaten de chemicaliëndosering en de hierdoor gevormde hoeveelheid chemisch slib.

Een slibbelasting van 0,1 kg BZV/kg d.s. d komt in het algemeen overeen met een slibleeftijd van 10,5 dagen. Bij de bedrijfsvoering werd gestuurd op slibleeftijd. Dit houdt in dat bij elk kweekvat dagelijks een gelijk deel van het gemengde volume als surplusslib is afgetapt. Er is dus niet gestuurd op een constante slibbelasting en een constant drogestofgehalte. Er stelt zich een evenwichts-drogestofgehalte in, dat voor alle kweekvaten verschillend is.

Voor elk kweekvat geldt:

- | | | | |
|-----------------|----------------|------|------|
| - volume | | 150 | l; |
| - slibleeftijd | | 10,5 | d; |
| - spuislibaftap | $150 : 10,5 =$ | 14,3 | l/d. |



Afbeelding 1. Kweek, indikking en vergisting van slib

De kweek van het secundair slib vond plaats op de RWZI Susteren. De drie vaten werden gevoed met voorbezonden afvalwater van de RWZI Susteren met de volgende gemiddelde samenstelling:

- BZV	130 mg/l;
- CZV	373 mg/l;
- P-tot	9,3 mg P/l.

Bij de gehanteerde volume-belasting stelde zich in het kweekvat zonder ijzerzoutdosering een evenwichts-drogestofgehalte in van circa 4 g/l. Voor de voeding van de drie kweekvaten is daarom uitgegaan van de volgende kentallen:

- BZV-aanvoer	$4 * 150 * 0,1 =$	60 g BZV/d;
- influentdebiet	$60 : 0,130 =$	460 l/d;
- volumebelasting	$460 : 150 =$	3,1 m ³ /m ³ d;
- P-aanvoer	$460 * 9,3 =$	4,3 g P/d.

De drie kweekvaten onderscheiden zich slechts in de toegepaste ijzerzoutdosering:

Kweekvat 1:

- P-aanvoer	$460 * 9,3 : 1000 = 4,3$ g P/d =	139 mmol P/d;
- Me/P-dosering		0 mol/mol.

Kweekvat 2:

- P-aanvoer	$460 * 9,3 : 1000 = 4,3$ g P/d =	139 mmol P/d;
- Me/P-dosering		3 mol Fe/mol P;
- FeCl ₃ -dosering	$3 * 139 =$	417 mmol Fe/d.

Kweekvat 3:

- P-aanvoer	$460 * 9,3 : 1000 = 4,3$ g P/d =	139 mmol P/d;
- Me/P-dosering		3 mol Fe/mol P;
- FeSO ₄ -dosering	$3 * 139 =$	417 mmol Fe/d.

De kweekvaten werden batch-gewijs bedreven, waarbij een cyclus van een uur werd doorlopen:

- beluchten/voeden	=	48 minuten;
- bezinken	=	7 minuten;
- aflaten	=	5 minuten.

Toevoer van afvalwater vond alleen plaats tijdens beluchting.

4.3

Bedrijfsvoering van de gistingstanks

De gistingstanks werden gevoed met primair en secundair slib in een mengverhouding en met een drogestofgehalte dat zoveel mogelijk overeenkomt met de praktijk. Hiertoe zijn het primair slib en het secundair slib ingedikt tot de volgende waarden:

- indikking primair slib tot 4 %;
- indikking secundair slib van kweekvat 1 (referentie) tot 2 %.

Om een goede vergelijking van de processen in de drie gistingstanks mogelijk te maken, moet aan de volgende voorwaarden worden voldaan:

- De verblijftijd van het slib in de drie gistingstanks moet gelijk zijn. Bij een gelijk volume van de gistingstanks houdt dit in dat alle tanks gevoed moeten worden met een gelijk debiet.
- De naar de gistingstanks toegevoerde hoeveelheid drogestof -primair slib en secundair slib exclusief chemisch slib- moet bij de drie gistingstanks gelijk zijn.

Het voorgaande houdt in dat het secundair slib van de kweekvaten 2 en 3 is ingedikt tot hetzelfde volume als bij het secundair slib van kweekvat 1. Als gevolg van het gevormde chemisch slib heeft het ingedikte secundair slib van de kweekvaten 2 en 3 een hoger drogestofgehalte dan het ingedikte secundair slib van kweekvat 1.

De gistingstanks werden gevoed met een mengsel van ingedikt primair en ingedikt secundair slib. De mengverhouding werd als volgt bepaald:

- gemiddelde primair-slibproductie	35	g/i.e. d;
- drogestofgehalte van het ingedikt primair slib	40	g/l;
- gemiddelde secundair-slibproductie (excl. chemisch slib)	40	g/i.e. d;
- drogestofgehalte van het ingedikt secundair slib	20	g/l.

Het aandeel ingedikt primair slib in de voeding van de gisting is:

$$\frac{(35 : 40)}{(35 : 40 + 40 : 20)} = 0,3 \text{ l ingedikt primair slib/l voeding}$$

Het aandeel ingedikt secundair slib in de voeding van de gisting is:

$$\frac{(40 : 20)}{(35 : 40 + 40 : 20)} = 0,7 \text{ l ingedikt secundair slib/l voeding}$$

De gistingstanks werden vervolgens gedurende een week met hetzelfde slib gevoed en op de volgende, identieke wijze bedreven:

- volume	8,8	l;
- hydraulische verblijftijd	20	d;
- toevoer naar gisting	$8,8 : 20 =$	0,44 l/d;
- toevoer ingedikt primair slib	$0,3 * 0,44 =$	0,13 l/d;
- toevoer ingedikt secundair slib	$0,7 * 0,44 =$	0,31 l/d;
- temperatuur	30	°C.

De drie gistingstanks werden op dezelfde wijze gemengd.

4.4 Analyses

De volgende metingen en analyses zijn uitgevoerd:

Actief slib van de kweekvaten 1 t/m 3:

Parameters: - drogestofgehalte

Frequentie: - 3 x per week.

Ingedikt secundair slib van de kweekvaten 1 t/m 3:

Parameters: - drogestofgehalte

- gloeirest

- Fe-gehalte

Frequentie: - 3 x per week

Ingedikt primair slib:

Parameters: - drogestofgehalte

- gloeirest

- Fe-gehalte

Frequentie: - 1 x per week

Uitgegist slib van de gistingstanks 1 t/m 3:

Parameters: - drogestofgehalte
- gloeirest
- Fe-gehalte

Frequentie: - 1 x per week

Gistingsgas van de gistingstanks 1 t/m 3:

Parameters: - gasproductie
- gassamenstelling

Frequentie: - gassamenstelling : totaal 2 x
- gasproductie : dagelijks

4.5 Tijdsduur

Een goede beoordeling van de processen kan pas plaatsvinden, wanneer deze zich in een evenwichtssituatie bevinden. Voor zowel de kweekvaten als de gistingstanks werd er vanuit gegaan dat de systemen zich na twee sibleeftijden in een evenwichtssituatie zouden bevinden. Voor de kweekvaten betekent dit $2 \times 10,5 = 21$ dagen en voor de gistingstanks $2 \times 20 = 40$ dagen. Het totale systeem bevindt zich dan na $21 + 40 = 61$ dagen in evenwicht. Tijdens het onderzoek bleek echter dat eerst vanaf de 16e week van het onderzoek sprake was van een evenwichtssituatie. De resultaten van de proefnemingen zijn gebaseerd op de gemiddelden van de waarnemingen van de laatste vijf onderzoeksweken ná week 15.

4.6 Procesparameters

Het effect van de dosering van ijzervaten op het gistingsproces werd beoordeeld aan de hand van de volgende parameters:

- de absolute hoeveelheid verwijderde drogestof

- het reductiepercentage van de drogestof (exclusief chemisch slib)

- het reductiepercentage van het gloeiverlies

Gistingsprocessen worden in veel gevallen beoordeeld op het reductiepercentage van de organische stof. Doorgaans wordt het gloeiverlies als maat voor het organische-stofgehalte genomen. Wanneer in de drogestof (bi-)carbonaat of hydraatwater aanwezig is, komt het gloeiverlies niet meer overeen met het organische-stofgehalte. Daarom worden bij de gegevensverwerking en vergelijking van de gistingsprocessen niet het organische-stofgehalte en de organische-stofreductie vermeld, maar het gloeiverlies en de reductie van het gloeiverlies. Analoog hieraan wordt niet het anorganische-stofgehalte vermeld, maar de gloeirest.

$$\eta_{(g.v.x)} = \frac{\sum(V_{in,x} * ds_{in,x} * \%gv_{in,x}) - \sum(V_{uit,x} * ds_{uit,x} * \%gv_{uit,x}) + V_{GTx} * ((ds_{GTx,e} * \%gv_{GTx,e}) - (ds_{GTx,o} * \%gv_{GTx,o}))}{\sum(V_{in,x} * ds_{in,x} * \%gv_{in,x})}$$

- de gasproductie op basis van toegevoerde hoeveelheid gloeiverlies

De gasproductie per gram toegevoerd gloeiverlies is voor iedere gistingstank als volgt berekend:

$$GP_{(gv, in, x)} = \frac{V_{GG, x, e} - V_{GG, x, 0}}{\sum (V_{in, x} * ds_{in, x} * \%gv_{in, x})}$$

De andere gasproducties zijn op analoge wijze berekend.

- de gasproductie op basis van verwijderde hoeveelheid drogestof

- de gasproductie op basis van verwijderde hoeveelheid gloeiverlies

- de gassamenstelling

De percentages CH₄ en CO₂ in het gistingsgas zijn bepaald.

De in de formules gebruikte symbolen stellen de volgende begrippen voor:

$\eta_{(d.s., x)}$	= reductiepercentage van de drogestof (exclusief chemisch slib) voor gistingstank x [x 100%];
$\eta_{(g.v., x)}$	= reductiepercentage van het gloeiverlies in gistingstank x [x 100%];
$ds_{in, x}$	= drogestofgehalte van de invoer van gistingstank x [g/l];
$ds_{uit, x}$	= drogestofgehalte van het uitgegiste slib van gistingstank x [g/l];
$ds_{GTx, 0}$	= drogestofgehalte in gistingstank x bij de start (week 16) [g/l];
$ds_{GTx, e}$	= drogestofgehalte in gistingstank x aan eind van de proef [g/l];
$V_{in, x} = V_{uit, x}$	= volume van het slib in gistingstank x ingevoerde en afgevoerde slib [l];
$V_{GT, x}$	= volume van gistingstank x [l];
$\%gv_{in, x}$	= gloeiverlies van de drogestof, die ingevoerd is in gistingstank x [%];
$\%gv_{uit, x}$	= gloeiverlies van het uitgegiste slib dat is afgevoerd uit gistingstank x [%];
$\%gv_{GTx, 0}$	= gloeiverlies van het slib in gistingstank x bij de start (week 16) [%];
$\%gv_{GTx, e}$	= gloeiverlies van het slib in gistingstank x aan het eind van de proef [%];
$V_{GG, x, e}$	= volume geproduceerd gistingsgas aan eind van de proef [l];
$V_{GG, x, 0}$	= volume geproduceerd gistingsgas bij de start (week 16) [l];
$GP_{gv, in, x}$	= gasproductie per gram gloeiverlies-toegevoerd bij gistingstank x [l/g g.v. d];

Voor de beoordeling van de verschillen wordt uitgegaan van de volgende hypothesen:

1. 'Er is een verschil in een procesparameter tussen gistingstank 2, met FeCl₃-dosering, en gistingstank 1, de referentie zonder ijzerdosering.'
2. 'Er is een verschil in een procesparameter tussen gistingstank 3, met FeSO₄-dosering, en gistingstank 1, de referentie zonder ijzerdosering.'

De toetsing van de beide hypothesen is uitgevoerd met behulp van de u-toets op 95% betrouwbaarheid. Deze toets is eveneens bekend als de t-toets met een bekende standaarddeviatie en een oneindig aantal vrijheidsgraden. De standaarddeviaties zijn bepaald uit de meetnauwkeurigheid van de betreffende grootte, zoals beschreven in de NEN, en uit de spreiding tussen de duplo's.

5 RESULTATEN VAN DE GISTINGSPROEVEN

5.1 Groei en indikking van het slib

De samenstelling van het voorbezonden afvalwater wordt met de volgende waarden weergegeven:

- BZV = 130 mg/l;
- CZV = 373 mg/l;
- P-tot = 9,3 mg P/l.

De Me/P-verhouding van de doseringen ijzer(III)chloride en ijzer(II)sulfaat in respectievelijk kweekvat 2 en 3 bedroeg 3,0 mol Fe/mol P.

Vanaf de 16e onderzoekswEEK bevonden de processen zich in een evenwichtssituatie, waarbij in de drie kweekvaten een constant drogestofgehalte was verkregen. Bij alle kweekvaten was daarbij de slibaanwas gelijk aan de slibaftap. De slibproductie van elk kweekvat is berekend uit de som van de slibaftap en de uitspoeling van zwevende stof met het effluent. De evenwichtssituaties voor de drie kweekvaten kunnen als volgt worden gekarakteriseerd.

Kweekvat 1: referentie, geen ijzerdosering

- Drogestofgehalte	1,6 g/l
- Zwevende-stofgehalte in effluent	30 mg/l
- Spuislibaftap	14,3 l/d
- Afvalwaterdebiet	460 l/d
- Slibproductie = $1,6 * 14,3 + 0,030 * 460 =$	37 g d.s./d
- BZV-aanvoer = $0,130 * 460 =$	60 g BZV/d
- Yield = $37 : 60 =$	0,6 g d.s./g BZV
- Slibleeftijd = $150 * 1,6 : 37 =$	6,5 d

Kweekvat 2: FeCl₃-dosering

- Drogestofgehalte	3,5 g/l
- Zwevende-stofgehalte in effluent	5 mg/l
- Slibaftap	14,3 l/d
- Afvalwaterdebiet	460 l/d
- Slibproductie = $3,5 * 14,3 + 0,005 * 460 =$	52 g d.s./d
- Extra secundair slibproductie t.o.v. referentie	+ 40 %
- Slibleeftijd = $150 * 3,5 : 52 =$	10,1 d

Kweekvat 3: FeSO₄-dosering

- Drogestofgehalte	4,1 g/l
- Zwevende-stofgehalte in effluent	5 mg/l
- Slibaftap	14,3 l/d
- Afvalwaterdebiet	460 l/d
- Slibproductie = $4,1 * 14,3 + 0,005 * 460 =$	61 g d.s./d
- Extra secundair slibproductie t.o.v. referentie	+ 65 %
- Slibleeftijd = $150 * 4,1 : 61 =$	10,1 d

De relatief grote uitspoeling van zwevende stof bij kweekvat 1 ten opzichte van de kweekvaten 2 en 3 resulteerde in een verschil van slibleeftijd bij de drie kweekvaten. Er werd derhalve niet voldaan aan de voorwaarde van een gelijke slibleeftijd in alle vaten.

Volgens verwachting vertoonden de kweekvaten met ijzerzoutdosering een hogere slibproductie dan het referentie-kweekvat. Bij het kweekvat met FeCl₃-dosering werd ten opzichte van de referentie een 40% hogere produktie van secundair slib waargenomen; bij het kweekvat met FeSO₄-dosering was dit 65% meer. Bij beide kweekvaten met ijzerdo-

sering werd het ijzerzout gedoseerd in een verhouding van 3 mol Fe/mol P. Voor een (dergelijk) verschil in slibproductie voor de kweekvaten met dosering van de verschillende ijzerzouten is geen verklaring voorhanden.

5.2 Stofbalans van de gistingproeven

De waarnemingen gedurende de evenwichtssituatie van het onderzoek (week 16 t/m 20) zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1: Gemiddelde samenstelling van de slibben in de evenwichtssituatie

SLIB	drogestof- gehalte [g/l]	gloeiverlies [%]	gloeirest [%]	Fe- gehalte [%]
Inged. primair slib	40,7 ± 0,2	59,7 ± 1,1	40,3 ± 1,1	1,6 ± 2,2
Inged. secund. slib 1 (refer.)	25,6 ± 0,2	72,7 ± 1,1	27,3 ± 1,1	1,4 ± 2,2
Inged. secund. slib 2 (FeCl ₃)	32,3 ± 0,2	49,5 ± 1,1	50,5 ± 1,1	15,6 ± 2,2
Inged. secund. slib 3 (FeSO ₄)	37,4 ± 0,2	46,5 ± 1,1	53,5 ± 1,1	26,4 ± 2,2
Toevoer gisting 1 (refer.)	30,1 ± 1,1	67,5 ± 1,5	32,5 ± 1,5	1,5 ± 1,6
Toevoer gisting 2 (FeCl ₃)	34,8 ± 1,2	53,1 ± 1,8	46,9 ± 1,8	10,7 ± 1,7
Toevoer gisting 3 (FeSO ₄)	38,4 ± 1,3	50,7 ± 1,8	49,3 ± 1,8	18,6 ± 1,8
Uitgegist slib 1 (refer.)	22,7 ± 0,2	58,0 ± 1,1	42,0 ± 1,1	2,3 ± 2,2
Uitgegist slib 2 (FeCl ₃)	28,0 ± 0,2	48,4 ± 1,1	51,6 ± 1,1	17,0 ± 2,2
Uitgegist slib 3 (FeSO ₄)	32,6 ± 0,2	47,3 ± 1,1	52,7 ± 1,1	20,8 ± 2,2

Op basis van de waarnemingen in tabel 1 en het gegeven dat de toevoer van de gistingstanks bestaat uit 30 vol-% primair slib en 70 vol-% secundair slib, kan over iedere gistingstank een stofbalans worden opgesteld. De stofbalansen over gistingstanks 1, 2 en 3 zijn weergegeven in respectievelijk tabel 2, 3 en 4.

Tabel 2: Stofbalans over gistingstank 1 gedurende de laatste vijf onderzoeksweken (geen ijzerdosering)

	drogestof g ± σ	gloeiverlies g ± σ	gloeirest g ± σ	Fe g ± σ
Ingedikt primair slib	186,4 ± 2,1	111,3 ± 2,2	75,1 ± 0,9	3,0 ± 0,8
Ingedikt secundair slib	276,0 ± 1,4 +	200,6 ± 1,6 +	75,3 ± 0,7 +	3,9 ± 1,2 +
Toevoer naar gistingstank	462,4 ± 2,5	311,9 ± 2,7	150,4 ± 1,2	6,9 ± 1,5
Inhoud gistingstank (t = 0)	194,5 ± 2,4 +	115,3 ± 1,4 +	79,2 ± 1,0 +	4,8 ± 2,0 +
Inhoud gistingstank (t = eind)	196,2 ± 2,4 -	117,6 ± 1,5 -	78,7 ± 1,0 -	5,0 ± 2,0 -
Uitgegist slib	348,7 ± 1,8 -	202,2 ± 2,1 -	146,4 ± 1,1 -	8,0 ± 1,6 -
Verwijdering in gistingstank	112,0 ± 4,5	107,4 ± 4,0	4,5 ± 2,1	-1,3 ± 3,5

Tabel 3: Stofbalans over gistingstank 2 gedurende de laatste vijf onderzoeksweken (FeCl₃-dosering)

	drogestof g ± σ	gloeiverlies g ± σ	gloeirest g ± σ	Fe g ± σ
Ingedikt primair slib	186,4 ± 2,1	111,3 ± 2,2	75,1 ± 0,9	3,0 ± 0,8
Ingedikt secundair slib	348,2 ± 1,7 +	172,4 ± 2,0 +	175,8 ± 1,2 +	54,3 ± 1,6 +
Toevoer naar gistingstank	534,6 ± 2,7	283,7 ± 3,0	250,9 ± 1,5	57,3 ± 1,8
Inhoud gistingstank (t = 0)	199,8 ± 2,4 +	115,3 ± 1,4 +	84,5 ± 1,1 +	33,8 ± 2,1 +
Inhoud gistingstank (t = eind)	198,9 ± 2,4 -	114,0 ± 1,4 -	84,9 ± 1,1 -	33,8 ± 2,1 -
Uitgegist slib	430,1 ± 2,1 -	208,2 ± 2,6 -	221,9 ± 1,5 -	73,1 ± 2,0 -
Verwijdering in gistingstank	105,4 ± 4,8	76,8 ± 4,4	28,6 ± 2,6	-15,8 ± 3,9

Tabel 4: Stofbalans over gistingstank 3 gedurende de laatste vijf onderzoeksweken (FeSO₄-dosering)

	drogestof g ± σ	gloeiverlies g ± σ	gloeirest g ± σ	Fe g ± σ
Ingedikt primair slib	186,4 ± 2,1	111,3 ± 2,2	75,1 ± 0,9	3,0 ± 0,8
Ingedikt secundair slib	403,2 ± 1,9 +	187,5 ± 2,4 +	215,7 ± 1,4 +	106,4 ± 1,9 +
Toevoer naar gistingstank	589,6 ± 2,8	298,8 ± 3,3	290,8 ± 1,7	109,4 ± 2,0
Inhoud gistingstank (t = 0)	199,8 ± 2,4 +	113,9 ± 1,4 +	85,9 ± 1,1 +	41,6 ± 2,0 +
Inhoud gistingstank (t = eind)	198,9 ± 2,4 -	117,3 ± 1,4 -	81,5 ± 1,0 -	41,6 ± 2,1 -
Uitgegist slib	500,7 ± 2,4 -	236,9 ± 2,9 -	263,9 ± 1,7 -	104,1 ± 2,3 -
Verwijdering in gistingstank	89,8 ± 5,1	58,5 ± 4,8	31,3 ± 2,8	5,3 ± 4,2

5.3

Berekening van de biologische en chemische slibproductie

Bij de bedrijfsvoering van de drie kweekvaten kon geen gelijke slibleeftijd worden gehandhaafd. Hierdoor werd bij de drie kweekvaten geen gelijke hoeveelheid biologisch slib van gelijke samenstelling gevormd. Het is daarom niet mogelijk de extra chemisch-slibproductie als gevolg van de dosering van ijzerzouten te bepalen uit de verschillen in de hoeveelheid uitgegist slib bij gistingstank 1 en 2 respectievelijk 1 en 3. Daarom is de chemisch-slibproductie berekend uit het Fe-gehalte in het slib.

Bij simultane precipitatie met Fe-zouten bevat het gevormde chemisch slib 35-70% Fe op d.s.-basis afhankelijk van de verhouding FePO₄/Fe₂O₃. Bij de in dit onderzoek toegepaste Fe/P-dosering van 3 mol Fe/mol P bevat het chemisch slib 48% Fe. De berekening, die hieraan ten grondslag ligt, is weergegeven in bijlage 1. Op basis van het gemeten Fe-gehalte van het surplus-slib kan met behulp van de factor 1/0,48 het aandeel chemisch slib worden berekend. Met behulp van deze hoeveelheid chemisch slib kan vervolgens uit de totale secundair-slibproductie de biologische-slibproductie worden berekend. De resultaten zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5: Hoeveelheden biologisch slib, chemisch slib en ijzer in het geproduceerde secundair slib van de drie kweekvaten

	drogestof g ± σ	Fe g ± σ	chemisch slib g ± σ	biol. slib g ± σ
Secundair slib kweekvat 1	276,0 ± 1,4	3,9 ± 1,2	8,1 ± 2,5	267,9 ± 2,9
Secundair slib kweekvat 2	348,2 ± 1,7	54,3 ± 1,6	113,1 ± 3,3	235,1 ± 3,7
Secundair slib kweekvat 3	403,2 ± 1,9	106,4 ± 1,9	221,7 ± 4,0	181,5 ± 4,4

Uit de gegevens van tabel 5 blijkt dat bij de kweekvaten 2 en 3, waar ijzerzoutdosering is toegepast, minder biologisch slib is geproduceerd dan bij kweekvat 1. Dit wordt voor een deel veroorzaakt door het verschil in slibleeftijd. De verschillen in biologisch-slibproductie tussen de kweekvaten 2 en 3 kunnen hiermee echter niet worden verklaard.

5.4 Beoordeling van de omzettingen

Drogestofverwijdering

De absolute hoeveelheid verwijderde drogestof in de drie gistingstanks is weergegeven in tabel 6.

Tabel 6: Absolute hoeveelheid verwijderde drogestof in de drie gistingstanks

	gistingstank 1 (blanco)	gistingstank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingstank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Drogestof-verwijderd [g]	112,0 ± 4,5	105,4 ± 4,8	89,8 ± 5,1
Significant minder verwijderd t.o.v. blanco	-	nee	ja

Uit tabel 6 blijkt dat er tussen gistingstank 1 (referentie) en gistingstank 2 (FeCl₃-dosering) geen significant verschil is in de absolute hoeveelheid verwijderde drogestof. Bij gistingstank 3 (FeSO₄-dosering) blijkt daarentegen wel een significant lagere hoeveelheid drogestof te worden afgebroken.

Wanneer bij alle kweekvaten een gelijke hoeveelheid biologisch slib van gelijke samenstelling is gevormd en tijdens de vergisting een gelijke drogestofreductie optreedt, zal bij de drie gistingstanks een gelijke absolute hoeveelheid drogestof worden verwijderd. Als gevolg van het verschil in slibleeftijd bij de kweekvaten is de hoeveelheid en samenstelling van het biologisch slib echter niet gelijk geweest. Uit de significant lagere drogestofverwijdering bij gistingstank 3 ten opzichte van gistingstank 1 kan in dit geval niet worden geconcludeerd dat het slibgistingproces bij gistingstank 3 nadelig wordt beïnvloed.

Reductie van drogestof exclusief chemisch slib

In tabel 7 zijn de reductiepercentages voor de hoeveelheid drogestof exclusief het chemisch slib in de drie gistingstanks weergegeven.

Tabel 7: Reductiepercentages van de drogestof (exclusief chemisch slib) in de drie gistingstanks gecorrigeerd voor een geringere secundair-slibproductie (exclusief chemisch slib) in de kweekvaten 2 en 3.

	gistingstank 1 (blanco)	gistingstank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingstank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Primair-slib-toegevoerd [g]	186,4 ± 2,1	186,4 ± 2,1	186,4 ± 2,1
Secundair slib-toegevoerd (excl.chem.) [g]	<u>267,9 ± 2,9</u>	<u>235,1 ± 3,7</u>	<u>181,5 ± 4,4</u>
Drogestof-toegevoerd (excl.chem.) [g]	454,3 ± 3,6	421,5 ± 4,3	367,9 ± 4,9
Drogestof-verwijderd [g]	112,0 ± 4,5	105,4 ± 4,8	89,8 ± 5,1
Reductie drogestof (excl. chem) [%]	24,6 ± 1,1	25,0 ± 1,4	24,4 ± 1,7
Significant minder verwijderd t.o.v. blanco	-	nee	nee

Uit tabel 7 kan worden afgeleid dat er geen significant verschil is in de drogestofreductie van primair slib en secundair slib exclusief chemisch slib in de drie gistingstanks. De eerder gevonden verschillen tussen met name gistingstank 1 en 3 worden veroorzaakt door de geringere productie van secundair slib (exclusief chemisch slib) in kweekvat 3 ten opzichte van kweekvat 1.

Reductie van de gloeiverlies-fractie van het slib

In tabel 8 is de reductie van het gloeiverlies in de drie gistingstank weergegeven.

Tabel 8: Reductie van het gloeiverlies in de drie gistingstanks

	gistingstank 1 (blanco)	gistingstank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingstank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Gloeiverlies-toegevoerd [g]	311,9 ± 2,7	283,7 ± 3,0	298,8 ± 3,3
Gloeiverlies-verwijderd [g]	107,4 ± 4,0	76,8 ± 4,4	58,5 ± 4,8
Reductie van het gloeiverlies [%]	34,5 ± 1,1	27,1 ± 1,4	19,6 ± 1,5
Significant minder verwijderd t.o.v. blanco	-	ja	ja

Bij de beide gistingstanks met ijzerzoutdosering wordt in vergelijking met de referentiegingsting een significant lagere reductie van het gloeiverlies waargenomen.

Reductie van de gloeirest-fractie van het slib

Bij de beoordeling van gistingsprocessen wordt er doorgaans van uitgegaan dat de gloeirest van de drogestof zich tijdens het gistingsproces inert gedraagt, dat wil zeggen dat een toename noch afname wordt waargenomen. Uit tabel 2 blijkt dat voor de referentie-gisting een vrijwel sluitende gloeirest-balans over de gistingstank wordt gevonden. Uit de tabellen 3 en 4 blijkt dat er geen sluitende gloeirest-balans kon worden verkregen voor de gistingstanks met ijzerhoudend slib. Er is vervolgens nagegaan of de waargenomen reductie van gloeirest significant is. De resultaten zijn weergegeven in tabel 9.

Tabel 9: Reductie van de gloeirest in de drie gistingstanks

	gistingstank 1 (blanco)	gistingstank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingstank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Gloeirest-toegevoerd [g]	150,4 ± 1,2	250,9 ± 1,5	290,8 ± 1,7
Gloeirest-verwijderd [g]	4,5 ± 2,1	28,6 ± 2,6	31,3 ± 2,8
Reductie gloeirest [%]	3,0 ± 1,5	11,4 ± 1,2	10,8 ± 1,3
Significante reductie van de gloeirest	nee	ja	ja

Uit tabel 9 blijkt dat bij de beide gistingstanks met ijzerhoudend slib een significante reductie van gloeirest wordt waargenomen.

Bij de proefnemingen op de RWZI Amsterdam-Oost nam de reductie van het gloeiverlies bij toepassing van ijzerdosering met 18% af ten opzichte van de referentie. In het Amsterdamse onderzoek is echter uitgegaan een sluitende anorganisch-stofbalans. De drogestofgehalten van de toevoer naar de gistingstanks zijn berekend op basis van de gloeirest en de anorganische-stofbalans. De gemeten drogestofgehalten van het verse slib werden onbetrouwbaar geacht. De resultaten van het Amsterdamse onderzoek kunnen op dit punt derhalve niet goed met die van het onderhavige onderzoek worden vergeleken.

5.5 Gasproductie en gassamenstelling

Gedurende het onderzoek werd de gasproductie van de drie gistingstanks continu gemeten.

De gassamenstelling werd incidenteel bepaald.

De gasproducties in de drie gistingstanks per gram drogestof-verwijderd, per gram gloeiverlies-toegevoerd en per gram gloeiverlies-verwijderd zijn weergegeven in tabel 10.

Tabel 10: Absolute en specifieke gasproducties

	gistingtank 1 (blanco)	gistingtank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingtank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Absolute gasproductie [l]	64,8 ± 0,7	81,2 ± 0,8	83,0 ± 0,8
Drogestof-verwijderd [g]	112,0 ± 4,5	105,4 ± 4,8	89,8 ± 5,1
Spec. gasproductie [l/g d.s.-verw.]	0,58 ± 0,03	0,77 ± 0,04	0,93 ± 0,06
Vershil t.o.v. referentie [%]	--	33 ± 5	60 ± 4
Significant verschil t.o.v. referentie	--	ja	ja
Gloeiverlies-toegevoerd [g]	311,8 ± 2,7	283,7 ± 3,0	298,8 ± 3,3
Spec. gasproductie [l/g g.v.-toev.]	0,21 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01
Vershil t.o.v. referentie [%]	--	38 ± 12	33 ± 14
Significant verschil t.o.v. referentie	--	ja	ja
Gloeiverlies-verwijderd [g]	107,4 ± 4,0	76,8 ± 4,4	58,5 ± 4,8
Spec. gasproductie [l/g g.v.-verw.]	0,60 ± 0,03	1,06 ± 0,07	1,42 ± 0,13
Vershil t.o.v. referentie [%]	--	77 ± 16	137 ± 22
Significant verschil t.o.v. referentie	--	ja	ja

Ter vergelijking wordt de specifieke gasproductie weergegeven, zoals gemiddeld waargenomen onder Nederlandse omstandigheden⁷:

Specifieke gasproductie per gram gloeiverlies-toegevoerd = 0,43 l/g gloeiverlies ($\sigma = 0,08$)

Specifieke gasproductie per gram gloeiverlies-verwijderd = 0,99 l/g gloeiverlies ($\sigma = 0,31$)

De op RWZI Susteren waargenomen specifieke gasproductie valt binnen de standaarddeviatie van het Nederlands gemiddelde.

De samenstelling van het gistingsgas van de drie gistingstanks is weergegeven in tabel 11.

Tabel 11: Gassamenstelling

	gistingtank 1 (blanco)	gistingtank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingtank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Percentage CH ₄ [%]	64 ± 2	65 ± 2	66 ± 2
Percentage CO ₂ [%]	36 ± 2	35 ± 2	34 ± 2
Significant verschil t.o.v. referentie	--	nee	nee

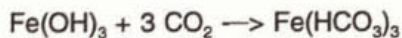
In Nederland wordt in het gistingsgas gemiddeld 65% CH₄ en 35% CO₂ waargenomen⁷.

Bij de gistingstanks met ijzerhoudend slib werd ten opzichte van de referentiegisting een hogere specifieke gasproductie waargenomen. Uit tabel 11 blijkt dat er geen significant verschil is in de gassamenstelling.

Bij simultane precipitatie met ijzerzouten wordt anorganisch chemisch slib gevormd. Als maat voor het anorganische-stofgehalte wordt doorgaans de gloeirest van het slib genomen. Het gloeiverlies is een maat voor het organische-stofgehalte. Bij de dosering van ijzerzouten en de vergisting van ijzerhoudend slib vinden processen plaats en worden producten gevormd, die tot gevolg hebben dat het gloeiverlies niet meer overeenkomt met het organische-stofgehalte. In dit hoofdstuk wordt nader stilgestaan bij de mogelijke invloed van aan het slib gebonden CO_2 en hydraatwater.

6.1 De rol van CO_2

In de gistingstank wordt als gevolg van de afbraak van organische stof CO_2 gevormd. Dit is in grote hoeveelheden opgelost aanwezig en kan mogelijk reageren met de hydroxides. Hierbij wordt ijzerbicarbonaat gevormd.

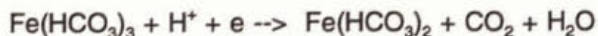


Bij de bepaling van de droogrest bij 105°C is het CO_2 nog aan de drogestof gebonden. Bij de bepaling van het gloeiverlies bij 500°C ontwijkt CO_2 en draagt derhalve bij tot het gloeiverlies.



Bij geprecipiteerde bicarbonaatverbindingen kan derhalve een gloeiverlies worden gemeten.

Daarnaast speelt de reductie van Fe^{3+} tot Fe^{2+} mogelijk een rol. Wanneer ijzer(III)bicarbonaat wordt gereduceerd, wordt CO_2 afgesplitst onder vorming ijzer(II)bicarbonaat.



Geconcludeerd kan worden dat de reacties van ijzerverbindingen en CO_2 in principe in staat zijn CO_2 te binden en weer los te laten, waardoor de massabalans van het gistingproces kan worden beïnvloed.

6.2 De rol van hydraatwater

Bij simultane precipitatie met ijzerzouten wordt chemisch slib gevormd, dat voor een deel uit ijzeroxide met hydraatwater bestaat. Bij de bepaling van het gloeiverlies wordt niet alleen de organische stof ontleed, maar verdwijnt ook het hydraatwater. Het gloeiverlies dat op deze wijze wordt bepaald, is hoger dan de werkelijk aanwezige hoeveelheid organische stof.

Wanneer er vanuit wordt gegaan dat de hoeveelheid hydraatwater niet verandert tijdens het gistingproces, heeft het hydraatwater geen invloed op de gemeten absolute drogestofreductie. In dat geval wordt echter wel een lagere reductie van het gloeiverlies waargenomen. De volgende berekening voor een mogelijke situatie toont dit aan:

Hoeveelheid anorganische stof in vers slib	:	60 g
Hoeveelheid organische stof in vers slib	:	100 g
Hoeveelheid hydraatwater in vers slib	:	10 g
Gemeten gloeiverlies van vers slib	:	110 g

Hoeveelheid anorganische stof in uitgegist slib	:	60 g
Hoeveelheid organische stof in uitgegist slib	:	50 g
Hoeveelheid hydraatwater in uitgegist slib	:	10 g
Gemeten gloeiverlies van uitgegist slib	:	60 g

Reductie van drogestof in situatie zonder hydraatwater:

$$(100 + 60) - (50 + 60) = 50 \text{ g}$$

Gemeten reductie van drogestof in situatie met hydraatwater:

$$(100 + 60 + 10) - (50 + 60 + 10) = 50 \text{ g}$$

Werkelijk reductiepercentage van de organische stof:

$$\frac{100 - 50}{100} * 100 \% = 50 \%$$

Gemeten reductiepercentage van het gloeiverlies:

$$\frac{110 - 60}{110} * 100 \% = 45 \%$$

In het onderzoek naar het effect van de ijzersulfaatdosering op de nitrificatiecapaciteit werd een verlaagde capaciteit waargenomen per gram organische stof, bepaald als gloeiverlies. Dit kon worden verklaard door de invloed van hydraatwater in het slib². In flocculatieproeven zonder organische bestanddelen werd bij het chemisch slib een gloeiverlies van 20% waargenomen, dat werd toegeschreven aan hydraatwater.

Als vervolg hierop zijn in het onderhavige onderzoek experimenten uitgevoerd waarbij chemisch slib is gevormd door flocculatie met verschillende Fe/P-doseringen. De resultaten van deze proeven zijn weergegeven in bijlage 2. Het gloeiverlies van het chemisch slib bedroeg hierbij ongeveer 15%, onafhankelijk van de toegepaste Fe/P-verhouding of P-concentratie. Hieruit kan worden berekend dat 0,25 gram H₂O gebonden als hydraatwater aanwezig is per gram Fe. Op basis van deze proef is er vanuit gegaan dat het aandeel chemisch slib in de ijzerhoudende slibben eveneens voor 15% uit hydraatwater bestaat. Aan de hand hiervan is vervolgens het werkelijke organische-stofgehalte en de werkelijke organische-stofreductie berekend.

Bij het slib afkomstig van kweekvat 2 (met FeCl₃-dosering) werd een gloeiverlies van 49,5% gemeten. Na correctie voor het hydraatwater werd een organische-stofgehalte van 45,6% berekend. Voor het slib afkomstig van kweekvat 3 (met FeSO₄-dosering) bedroeg het gemeten gloeiverlies 46,5%. Na correctie voor het hydraatwater werd een gehalte van 39,8% berekend. De berekeningen die hieraan ten grondslag liggen zijn weergegeven in bijlage 3.

De reductie van het gloeiverlies met en zonder correctie voor hydraatwater is weergegeven in tabel 12. De massabalansen die hieraan ten grondslag liggen zijn weergegeven in bijlage 4. Ter vergelijking zijn de gemeten reducties van het gloeiverlies weergegeven.

Tabel 12: Reductie van het gloeiverlies in de drie gistingstanks met en zonder correctie voor hydraatwater

	gistingtank 1 (blanco)	gistingtank 2 (FeCl ₃ -doser.)	gistingtank 3 (FeSO ₄ -doser.)
Zonder correctie voor hydraatwater	34,5 ± 1,1	27,1 ± 1,4	19,6 ± 1,5
Significant minder reductie t.o.v. blanco	-	ja	ja
Met correctie voor hydraatwater	34,5 ± 1,1	28,4 ± 1,5	21,5 ± 1,6
Significant minder reductie t.o.v. blanco	-	ja	ja

Uit tabel 12 blijkt dat de lagere reductie van het gloeiverlies bij ijzerhoudend slib ten opzichte van de referentie slechts voor een deel verklaard kan worden door hydraatwater. Geconcludeerd moet worden dat nog andere processen een rol spelen.

Bij de opzet van de proefnemingen is er vanuit gegaan dat bij kweekvaten met en zonder chemicaliëndosering een gelijke hoeveelheid biologisch slib van gelijke samenstelling wordt gevormd. Wanneer de drie kweekvaten worden gevoed met een gelijke hoeveelheid afvalwater van gelijke samenstelling en wordt gestuurd op een gelijke slibleeftijd. In dat geval kan de invloed van geprecipiteerd slib op de slibgisting worden nagegaan. Tijdens het onderzoek bleek echter dat de slibleeftijd in de drie kweekvaten niet gelijk was door verschillen in uitspoeling van zwevende stof met het effluent. Bij het kweekvat zonder ijzerzoutdosering was de slibleeftijd korter dan bij de kweekvaten met dosering. Hierdoor is bij het kweekvat zonder ijzerdosering meer biologisch slib gevormd dan bij de kweekvaten zonder ijzerzoutdosering. Dit heeft tot gevolg dat de absolute hoeveelheid verwijderde drogestof niet gebruikt kan worden om het effect van geprecipiteerd ijzerfosfaat op de slibgisting te beoordelen.

Uit het onderzoek blijkt geen verschil in de procentuele drogestofreductie (exclusief chemisch slib) tijdens de vergisting van ijzerhoudend en niet-ijzerhoudend slib. De gasproductie bij de vergisting van de ijzerhoudende slibben is zelfs aanzienlijk hoger ten opzichte van de referentie. Er kan derhalve worden geconcludeerd dat er geen negatieve invloed van geprecipiteerd ijzerfosfaat op de slibgisting is.

In de praktijk wordt steeds aangenomen dat het gloeiverlies van slib overeenkomt met het organische-stofgehalte en tijdens de vergisting organische stof wordt afgebroken, waarbij de hoeveelheid anorganische stof constant blijft. In dat geval treedt bij slibben met gelijke reductie van drogestof ook een gelijke reductie van gloeiverlies op.

Het onderhavige onderzoek toont aan dat dit niet juist is. Bij de vergisting van de verschillende slibben wordt geen verschil in de reductie van drogestof (exclusief chemisch slib) waargenomen, terwijl er een veel lagere reductie van gloeiverlies optreedt bij de vergisting van ijzerhoudende slibben ten opzichte van de referentie. Dit wordt voor een deel veroorzaakt door de aanwezigheid van hydraatwater in het ijzerhoudende slib. Bij de bepaling van het gloeiverlies ontleedt niet alleen de organische stof, maar verdwijnt ook het hydraatwater. Het gloeiverlies dat op deze wijze wordt bepaald, is hoger dan de werkelijk aanwezige hoeveelheid organische stof. In dat geval wordt dus bij een gelijke reductie van organische stof een lagere reductie van het gloeiverlies waargenomen.

Het hydraatwater verklaart echter niet het gehele verschil. Ook na correctie voor het aanwezige hydraatwater blijft een verschil bestaan in de reductie van gloeiverlies bij de vergisting van de ijzerhoudende slibben ten opzichte van de referentie als gevolg van de reductie van gloeirest bij de vergisting van ijzerhoudend slib. Bij de referentie werd tijdens de vergisting geen reductie van gloeirest waargenomen.

Berekeningen van de drogestof-omzettingen in de gisting op basis van de gloeirestbalans leiden tot foutieve resultaten vanwege de reductie van gloeirest tijdens de vergisting van ijzerhoudend slib.

Bij simultane precipitatie met FeCl_3 of FeSO_4 in een dosering van 3 mol Fe/mol P werd na vergisting tezamen met primair slib eenzelfde drogestofreductie waargenomen als bij vergisting van slib zonder ijzerdosering. Er werd daarentegen bij de vergisting van ijzerhoudend slib wel een lagere reductie van het gloeiverlies waargenomen, dat werd gecompenseerd door een reductie van de gloeirest. De oorzaken en het mechanisme van de gloeirest-reductie tijdens de vergisting van ijzerhoudend slib zijn niet nader onderzocht. Nader inzicht hierin is gewenst.

Bij chemisch slib uit flocculatie bij verschillende Fe/P-doseringen werd per gram Fe 0,25 gram gloeiverlies bepaald. In dit onderzoek kon het verschil in de reductie van gloeiverlies tussen het ijzerhoudende slib en de referentie slechts voor een beperkt deel door hydraatwater worden verklaard.

De reductie van gloeirest bij de vergisting van ijzerhoudend slib heeft tot gevolg dat een goede beoordeling van het gistingsproces op basis van de reductie van het gloeiverlies niet mogelijk is. Het is tevens niet (meer) toegestaan de drogestofomzettingen in de gisting te berekenen op basis van de gloeirestbalans.

Bij de vergisting van ijzerhoudend slib werd in vergelijking met de referentie zonder ijzerdosering geen verlaging van de gasproductie geconstateerd. Er werd zelfs bij een gelijkblijvende gassamenstelling een toename van de gasproductie gemeten.

Wanneer de reductie van drogestof en de gasproductie als beoordelingsparameters voor het gistingsproces worden gehanteerd, kan op basis van dit onderzoek worden geconcludeerd dat er bij toepassing van simultane precipitatie met FeSO_4 of FeCl_3 geen negatieve invloed is op het slibgistingsproces.

1. Peerboom, E., Dienst Riolering en Waterhuishouding Amsterdam, Eindrapport proef chemische fosfaatverwijdering op de RI Oost (1991).
2. STOWA, 'De invloed van ijzersulfaatdosering op de nitrificatiecapaciteit van actief slib bij simultane defosfatering', onderzoekprogramma PN 1992, rapport 93-02.
3. EPA, Process design manual for sludge treatment and disposal. U.S. Environmental Protection Agency Technology Transfer Series, EPA625/1-71-004a, (1974).
4. Dentel S.K. and J.M. Gossett, Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials, Water Resources vol. 16, pp 707-718, (1982).
5. Grigoropoulos S.G., R.C. Vedder and D.W. Max, 'Fate of aluminium-precipitated phosphorus in activated sludge and anaerobic digestion, Journal of Water Pollution Control Fed., 43, 681, (1971).
6. Malhotra S.K., T.P. Parillo and A.G. Hartenstein, 'Anaerobic digestion of sludges containing iron phosphates' Journal Sanitary Engineering Div., Proc. Am. Soc. civ. Engrs., SA5, 629-646 (1971).
7. STORA, Optimalisatie van de gistingsgasproductie (1985).
8. Hemsley, J. and A. Latten, 'Automation and uprating of anaerobic digesters', Conference paper "Stabilisation and disinfection of sewage sludge" Manchester (1983)

Bijlage 1: Berekening van het ijzergehalte in het gevormde chemisch slib

- P-aanvoer	139	mmol/d;
- Biologische slibproductie (kweekvat 1)	37	g d.s.d;
- P-gehalte in slib (kweekvat 1)	2,0	%;
- P-afvoer met slib (kweekvat 1) = $37 \times 0,02 =$	0,74	g P/d;
- P-afvoer met slib (kweekvat 1)	24	mmol P/d;
- P-effluent	0,2	mg P/l;
- P-afvoer met effluent = $460 \times 0,2 / 31 =$	3	mmol P/d;
- P-gebonden met ijzerzout = $139 - 24 - 3 =$	112	mmol P/d.
- Fe-dosering = $3 \text{ mol Fe} / \text{mol P}$	417	mmol Fe/d;
- Gevormd $\text{FePO}_4 = 112 \text{ mmol/d} =$	17	g /d;
- Gevormd $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,5 * (417 - 112) = 153 \text{ mmol/d} =$	24	g/d;
- Aandeel $\text{FePO}_4 = 17 / (17 + 24) =$	41	%;
- Aandeel Fe_2O_3	59	%;
- Fe-gehalte in FePO_4	37	%;
- Fe-gehalte in Fe_2O_3	70	%;
- Fe-gehalte in $41\% \text{ FePO}_4 + 59\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,41 * 37 + 0,59 * 70 =$	56	%;
- Fe-gehalte na correctie voor 15% hydraatwater = $56 * (1 - 0,15) =$	48	%.

Bijlage 2: Bepaling van het gloeiverlies van chemisch slib dat gevormd is door flocculatie met verschillende Fe/P-doseringen

Op laboratoriumschaal is chemisch slib gevormd door flocculatie van demi-water met verschillende Fe/P-doseringen. IJzerzoutoplossingen zijn zuur, daarom zijn alle oplossingen gebufferd met bicarbonaat. De waarnemingen zijn weergegeven in tabel 13.

Tabel 13: Bepaling van het gloeiverlies van verschillende chemische slibben

P-gehalte [mg P/l]	Fe/P	NaHCO ₃ [g/l]	gloeiverlies [%]
0	∞	1,2	17 ¹
5	2	1,2	13
5	4	1,2	18
5	8	1,2	17
25	0,5	6	14
25	2	6	13
25	4	6	14
25	8	6	17

Bij de verschillende chemische slibben bedroeg het gloeiverlies ongeveer 15%. Er is geen duidelijke relatie waarneembaar tussen de toegepaste Fe/P-verhouding of P-concentratie en het waargenomen gloeiverlies.

¹) Een gelijke uitkomst werd verkregen bij een Fe-concentratie van 36 respectievelijk 360 mg/l.

Bijlage 3: Berekening van de hoeveelheid hydraatwater die aanwezig is in de ijzerhoudende slibben van de kweekvaten 2 en 3

Kweekvat 2: FeCl₃-dosering

Het gemeten gloeiverlies bedroeg 49,5 %. Het slib bestond voor 15,6 % uit Fe. Voor 1.000 g d.s. van dit slib geldt daarom het volgende:

495 g gloeiverlies
156 g Fe
349 g gloeirest zonder Fe
1.000 g drogestof

Het ijzer bevindt zich voor het grootste deel in de vorm van Fe₂O₃. Het hydraatwater maakt deel uit van het gloeiverlies. De verhoudingen zijn dan als volgt:

495-X g organische stof
X g hydraatwater
223 g Fe₂O₃
282 g gloeirest zonder Fe
1.000 g drogestof

In laboratoriumexperimenten is bepaald dat 15% van het chemisch slib bestaat uit hydraatwater (bijlage 1). Hieruit kan de hoeveelheid H₂O die aanwezig is per gram Fe worden berekend:

15 g H₂O per 100 g Fe₂O₃ · xH₂O =>
15 g H₂O per 85 g Fe₂O₃ =>
15 g H₂O per 59 g Fe =>
0,25 g H₂O per g Fe

De werkelijke verhoudingen zijn derhalve:

456 g organische stof
39 g hydraatwater
223 g Fe₂O₃
282 g gloeirest zonder Fe
1.000 g drogestof

Bij dit slib werd op basis van gloeiverlies een organische-stofgehalte van 49,5 % bepaald, terwijl het werkelijke organische-stofgehalte 45,6% bedraagt.

Kweekvat 3: FeSO₄-dosering

Het gemeten gloeiverlies bedroeg 46,5 %. Het slib bestond voor 26,4 % uit Fe. Voor 1.000 g d.s. van dit slib geldt daarom het volgende:

465 g gloeiverlies
264 g Fe
271 g gloeirest zonder Fe
1.000 g drogestof

465-X g organische stof
X g hydraatwater
377 g Fe₂O₃
158 g gloeirest zonder Fe
1.000 g drogestof

In laboratoriumexperimenten is bepaald dat 15% van het chemisch slib bestaat uit hydraatwater (bijlage 1). Hieruit kan worden berekend dat 0,25 gram H₂O aanwezig is per gram Fe.

De werkelijke verhoudingen zijn derhalve:

398 g organische stof
67 g hydraatwater
377 g Fe₂O₃
158 g gloeirest zonder Fe
1.000 g drogestof

Bijlage 4: Gloeiverliesbalans en voor hydraatwater gecorrigeerde gloeiverliesbalans over de drie gistingstanks

Uitgaande van de berekende hoeveelheid hydraatwater is de stofbalans over de gistingstank vastgesteld. Hierbij is een opsplitsing gemaakt voor hydraatwater en organische stof. Er is van uitgegaan dat het primair slib en het slib uit kweekvat 1 (geen ijzerdosering) geen hydraatwater bevatten. De waarnemingen zijn weergegeven in tabel 14.

Tabel 14: Gloeiverliesbalans over de drie gistingstanks (wel en niet gecorrigeerd voor hydraatwater).

GISTINGSTANK 1	gloeiverlies + hydraatwater [g]	gloeiverlies - hydraatwater [g]	hydraatwater [g]
Ingedikt primair slib	111,3 ± 2,2	111,3 ± 2,2	0
Ingedikt secundair slib	<u>200,6 ± 1,6</u> +	<u>200,6 ± 1,6</u> +	0 +
Toevoer naar gistingstank	311,5 ± 2,7	311,5 ± 2,7	0
Inhoud gistingstank (t = 0)	115,3 ± 1,4 +	115,3 ± 1,4 +	0
Inhoud gistingstank (t = eind)	117,6 ± 1,5 -	117,6 ± 1,5 -	0
Uitgegist slib	<u>202,2 ± 2,1</u> -	<u>202,2 ± 2,1</u> -	0 -
Verwijdering in gistingstank	107,5 ± 4,0	107,5 ± 4,0	0
GISTINGSTANK 2	gloeiverlies + hydraatwater [g]	gloeiverlies - hydraatwater [g]	hydraatwater [g]
Ingedikt primair slib	111,3 ± 2,2	111,3 ± 2,2	0
Ingedikt secundair slib	<u>172,4 ± 2,0</u> +	<u>158,8 ± 2,0</u> +	<u>13,6 ± 0,4</u> +
Toevoer naar gistingstank	283,6 ± 3,0	270,1 ± 3,0	13,6 ± 0,4
Inhoud gistingstank (t = 0)	115,3 ± 1,4 +	107,8 ± 1,4 +	7,5 ± 0,2 +
Inhoud gistingstank (t = eind)	114,0 ± 1,4 -	106,6 ± 1,4 -	7,4 ± 0,2 -
Uitgegist slib	<u>208,2 ± 2,6</u> -	<u>194,5 ± 2,6</u> -	<u>13,7 ± 0,4</u> -
Verwijdering in gistingstank	76,8 ± 4,4	76,8 ± 4,8	0,0 ± 0,6
GISTINGSTANK 3	gloeiverlies + hydraatwater [g]	gloeiverlies - hydraatwater [g]	hydraatwater [g]
Ingedikt primair slib	111,3 ± 2,2	111,3 ± 2,2	0
Ingedikt secundair slib	<u>187,5 ± 2,4</u> +	<u>147,6 ± 2,1</u> +	<u>24,8 ± 0,6</u> +
Toevoer naar gistingstank	298,8 ± 3,3	258,9 ± 3,0	24,8 ± 0,6
Inhoud gistingstank (t = 0)	113,9 ± 1,4 +	101,8 ± 1,6 +	12,1 ± 0,3 +
Inhoud gistingstank (t = eind)	117,3 ± 1,4 -	105,0 ± 1,6 -	12,3 ± 0,3 -
Uitgegist slib	<u>236,9 ± 2,9</u> -	<u>212,2 ± 3,1</u> -	<u>24,6 ± 0,4</u> -
Verwijdering in gistingstank	58,4 ± 4,8	58,4 ± 5,4	0,0 ± 0,6