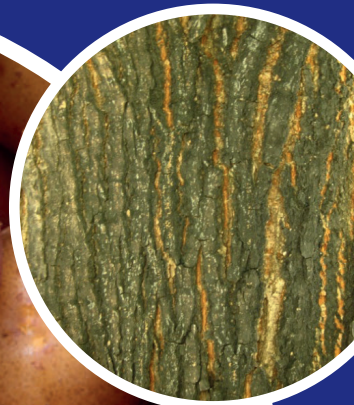
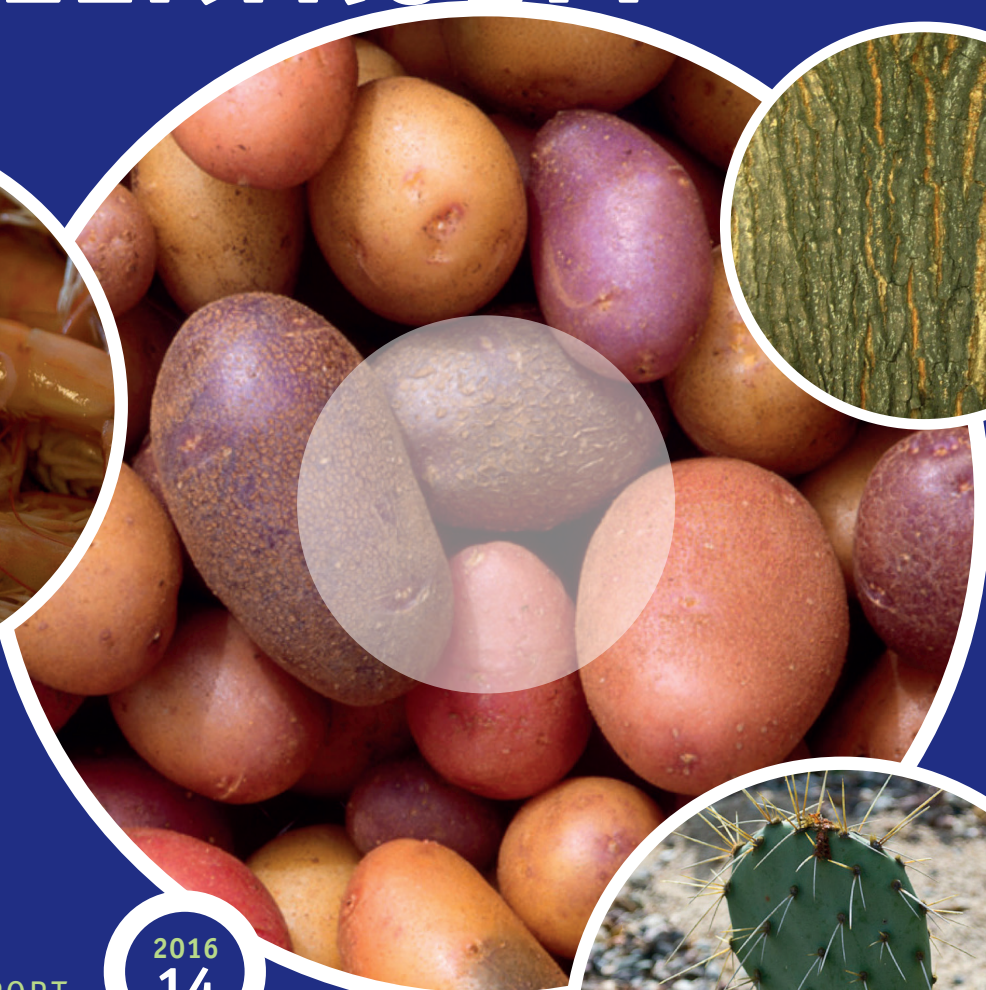


stowa

# 'GROEN' POLY- ELEKTROLYT



RAPPORT

2016  
14

'GROEN' POLY-ELEKTROLYT

RAPPORT

2016

14

ISBN 978.90.5773.724.4



[stowa@stowa.nl](mailto:stowa@stowa.nl) [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

TEL 033 460 32 00

Stationsplein 89 3818 LE Amersfoort

POSTBUS 2180 3800 CD AMERSFOORT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op [www.stowa.nl](http://www.stowa.nl)

# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

## LEDEN BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Janny Aarden, Waterschap Drents Overijsselse Delta  
Marc Bennenbroek, GMB BioEnergie BV  
Sabrina van Dijk - Koning, Waternet  
Cora Uijterlinde, STOWA

## AUTEURS

Leon Korving, Aiforo  
Marijn Bijleveld, CE Delft (hoofdstuk 6)  
Nanda Naber, CE Delft (hoofdstuk 6)  
Erik Algra, Centre of Expertise Waternet (uitvoering proeven hoofdstuk 7)

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau  
STOWA STOWA 2016-14  
ISBN 978.90.5773.724.4

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

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

# TEN GELEIDE

Flocculanten voor het indikken en ontwateren van slib vertegenwoordigen een significant deel van de milieu-impact van de zuivering. De milieu-impact van deze flocculanten speelt echter nog nauwelijks een rol bij de inkoopbeslissingen van de waterschappen terwijl zij in het klimaatakkoord met het Rijk de ambitie hebben uitgesproken om in 2015 100% van hun producten duurzaam in te kopen.

De waterschappen gebruiken momenteel vooral op polyacrylamide gebaseerde flocculanten. Deze flocculanten zijn gebaseerd op petrochemie. Bovendien is het gebruikte monomeer acrylamide verdacht kankerverwekkend en mutageen. Om deze reden heeft de Europese Commissie de stof in het kader van de REACH regelgeving op de lijst van 'Stoffen van zeer ernstige zorg' geplaatst.

Deze verkenning laat zien dat er biobased alternatieven met een lagere milieu-impact op de markt beschikbaar zijn. In ieder geval bij de slibindikking kunnen deze alternatieven tegen vergelijkbare kosten worden toegepast.

Door het ontbreken van de marktvraag ontbreekt voor de fabrikanten de drijfveer om hun R&D-activiteiten op de doorontwikkeling van deze biobased alternatieven te richten. Waterschappen kunnen bijdragen aan het tot stand komen van die marktvraag door de uitvoering van praktijkproeven en aandacht bij de inkoop van flocculanten voor de milieu-impact.

Joost Buntsma  
Directeur STOWA

# SAMENVATTING

Waterschappen gebruiken op grote schaal flocculanten (ook wel: poly-elektrolyt, PE of polymeer) voor het indikken en ontwateren van zuiveringsslib. De jaarlijkse kosten hiervan bedragen 18 miljoen euro en bovendien vertegenwoordigt het gebruik van deze flocculanten een significant aandeel van de milieu-impact van een rioolwaterzuivering.

Deze studie onderzocht groenere, biobased alternatieven voor de huidige flocculanten die veelal gebaseerd zijn op een polymeer gebaseerd op acrylamide van petrochemische oorsprong. Deze studie beoogde de kennis bij waterschappen te vergroten over de potentie maar ook de beperkingen van deze alternatieven. Het onderzoek is in twee fases uitgevoerd. Eerst is op basis van de literatuur en een marktconsultatie een verkenning uitgevoerd naar bestaande ervaringen met biobased of “groene” flocculanten. Op basis van de deze verkenning zijn de meest kansrijke “groene” flocculanten geselecteerd voor nader onderzoek. In dit nadere onderzoek is de milieu-impact (cradle-to-gate) van deze “groene” flocculanten ingeschat en vergeleken met de milieu impact van de nu gebruikte flocculanten. Bovendien zijn labproeven uitgevoerd met drie verschillende slibsoorten om een indruk te krijgen van de werking van de flocculanten voor toepassing bij slibindikking.

Het onderzoek laat zien dat alternatieven voor de huidige op acrylamide gebaseerde poly-elektrolyten beschikbaar of in ontwikkeling zijn. De leveranciers van poly-elektrolyten geven echter ook aan dat er geen duidelijke marktvraag is naar alternatieve poly-elektrolyten en dat deze alternatieven (nog) niet dezelfde prestatie kunnen leveren als op poly-acrylamide gebaseerde poly-elektrolyten. Doordat waterschappen in hun aanbestedingen geen aandacht besteden aan de milieu impact van de producten is er geen drijfveer voor producenten om hun R&D hierop in te richten.

De ervaringen met de toepassing van dergelijke natuurlijke, groene poly-elektrolyten op zuiveringsslib zijn beperkt en weinig gedocumenteerd. Dit geldt zowel voor positieve als negatieve claims van leveranciers. Het literatuuronderzoek laat zien dat sommige “groene” poly-elektrolyten een vergelijkbare flocculerende werking kunnen hebben als polyacrylamides. Dit zijn echter wel vaak toepassingen op labschaal waarbij geen drukfiltratie en afschuifspanningen zijn toegepast. Door verschillende leveranciers wordt aangegeven dat juist de weerstand van de vlok tegen afschuifspanningen een probleem vormt. Om deze reden lijkt slibindikking in eerste instantie de meest aangewezen starttoepassing voor dit soort flocculanten.

Het literatuuronderzoek laat zien dat de meest kansrijke groene poly-elektrolyten kationisch zetmeel, chitosan, kationisch tannine en cyclodextrine zijn. Met uitzondering van chitosan is de kostprijs van deze producten vergelijkbaar met de kostprijs van de normale poly-elektrolyten. Chitosan is een factor drie tot vier duurder. Deze producten zijn goed verkrijgbaar en er zijn ervaringen op praktijkschaal, hoewel niet altijd met zuiveringsslib.

Voor deze vier kansrijke alternatieve “groene” poly-elektrolyten is in deze studie de Gross Energy Requirement (GER-waarde) ingeschat voor de productie van deze stoffen (cradle-to-gate) en vergeleken met de GER-waarden van de normaal toegepaste poly-elektrolyten. Deze berekening laat zien dat de totale GER waarde van de alternatieve “groene” polyelektrolyten iets

lager is, maar ook weer niet heel veel lager. Wel is het aandeel hernieuwbare energie duidelijk groter. Met name de kationisatie van de biobased uitgangsmaterialen vergt een significante energie-bijdrage. Wel dient opgemerkt te worden dat de berekeningen en dus ook de conclusies indicatief zijn vanwege het ontbreken van kwalitatief goede gegevens voor het berekenen van de GER-waarden.

In deze studie is op labschaal de werking van de “groene” poly-elektrolyten onderzocht voor slib van drie rioolwaterzuiveringen (Dronten, Leeuwarden, Amsterdam West) en vergeleken met de prestatie van het poly-elektrolyt dat normaal op die zuivering wordt toegepast. Het labonderzoek bestond uit een combinatie van jar testen en filtratie experimenten. Omdat de focus lag op toepassing bij slibindikking zijn geen persfiltraties uitgevoerd.

Het onderzoek laat zien dat kationisch zetmeel en chitosan bij het slib van Dronten en Leeuwarden bij dezelfde dosering vergelijkbare bezink- en filtratie eigenschappen gaven als het normale poly-elektrolyt. Chitosan gaf zelfs een verbetering van de eigenschappen bij het slib van Dronten. Kationisch tannine functioneerde bij dezelfde doseringen minder goed. Dit product is wellicht meer geschikt als coagulant dan als flocculant. Voor het slib van Amsterdam West kon geen van de “groene” flocculanten de prestatie van het normale poly-elektrolyt benaderen. Dit slib had de slechtste bezinkeigenschappen.

Cyclodextrine is zelf geen poly-elektrolyt maar kan wel de werking van poly-elektrolyten verbeteren. Het uitgevoerde labonderzoek laat zien dat cyclodextrine inderdaad een invloed heeft op de werking van poly-elektrolyt, maar het effect was in dit onderzoek beperkt. In dit onderzoek is geen drukfiltratie uitgevoerd en mogelijk heeft cyclodextrine juist dan het grootste effect.

Het onderzoek laat zien dat er kansen zijn voor de toepassing van “groene” poly-elektrolyten. Voor een echte doorbraak is het nodig dat er een duidelijke markt vraag ontstaat. Een dergelijke markt vraag is nodig om investeringen in R&D bij de leveranciers te rechtvaardigen. Waterschappen zouden een dergelijke markt vraag kunnen creëren door aan te geven dat een percentage van de door hun ingekochte poly-elektrolyten “groen” moet zijn.

Het gebruik van “groene” flocculanten lijkt vooralsnog het meest kansrijk bij slibindikking. De eisen aan het flocculant (bv. weerstand tegen afschuifspanningen) zijn hier geringer en met deze toepassing kunnen leveranciers ervaring opdoen zodat deze flocculanten later ook beter bij de slibontwatering kunnen worden ingezet.

Kationisch zetmeel is voor waterschappen het interessantste alternatief voor de normale poly-elektrolyten. De GER waarde van dit product is met ca. 83 MJ/kg actief lager dan de GER waarde van een normale kationisch polyelektrolyt op emulsie basis (133 MJ/kg actief). Bij twee van de drie slibsoorten kon met dezelfde dosering als met het normale poly-elektrolyt een vergelijkbaar resultaat worden behaald en ook de kostprijs is vergelijkbaar.

Door verdere ontwikkeling en realisatie van een markt vraag kunnen meer alternatieven in beeld komen. Chitosan functioneerde bijvoorbeeld ook goed, maar heeft een hoge kostprijs. Er zijn wel aanwijzingen in de literatuur dat met chitosan lagere doseringen mogelijk zijn dan met polyacrylamide of kationisch zetmeel. De kostprijs van kationische tannines is concurrerend, maar de werking is nog onvoldoende. Wellicht kan deze werking in de toekomst verbeterd worden. De toepassing van cyclodextrine lijkt ook interessant, maar vergt nog verder onderzoek om de positieve werking aan te tonen.

# DE STOWA IN HET KORT

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

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

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

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

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

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

# 'GROEN' POLY-ELEKTROLYT

## INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>POLY-ELEKTROLYT OP BASIS VAN POLYACRYLAMIDE</b>	<b>2</b>
2.1	Inleiding	2
2.2	Huidig gebruik	2
2.3	Kat-ionische polymeren op basis van poly-acrylamide	2
2.4	Werking	3
2.5	Duurzaamheid huidige poly-elektrolyten	4
2.5.1	Inleiding	4
2.5.2	Emissie naar het milieu	4
2.5.3	Effecten op de procesvoering	7
2.5.4	Milieu-effecten bij de productie	7
2.5.6	Samenvatting duurzaamheidsaspecten	10
<b>3</b>	<b>'GROENE' POLY-ELECTROLYTEN</b>	<b>11</b>
3.1	Inleiding	11
3.2	Kationisch zetmeel	11
3.3	Chitosan	14
3.4	Kationische polysacchariden	15
3.5	Plant aardige Flocculanten	16
3.5.1	Kationisch tannine	16
3.5.2	Soja eiwit	17
3.5.3	Moringa Oleifera	18
3.5.4	Cactus extract	18
3.6	Dierlijke eiwitten	18
3.7	Cyclodextrine	19
3.8	Ultrageluid	20
3.9	Bacterieel flocculant	20



<b>4</b>	<b>MARKTINVENTARISATIE</b>	<b>22</b>
<b>5</b>	<b>SELECTIE KANSRIJKE 'GROENE' POLY-ELEKTROLYTEN</b>	<b>24</b>
<b>6</b>	<b>MILIEU IMPACT 'GROENE' FLOCCULANTEN</b>	<b>27</b>
<b>6.1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>27</b>
6.1.1	Achtergrond	27
6.1.2	Informatieverzameling	27
6.1.3	Interpretatie resultaten	27
<b>6.2</b>	<b>Beta-cyclodextrine</b>	<b>27</b>
6.2.1	Modellering	27
6.2.2	Resultaten	28
<b>6.3</b>	<b>Kationisch zetmeel</b>	<b>30</b>
6.3.1	Modellering	30
6.3.2	Resultaten	31
<b>6.4</b>	<b>Kationisch tannine</b>	<b>33</b>
6.4.1	Modellering	33
6.4.2	Modellering van tannine	33
6.4.3	Resultaten	35
<b>6.5</b>	<b>Chitosan</b>	<b>36</b>
6.5.1	Modellering	36
6.5.2	Resultaten	37
<b>6.6</b>	<b>Kwaliteitscontrole data</b>	<b>39</b>
<b>6.7</b>	<b>Samenvatting resultaten</b>	<b>39</b>
<b>7</b>	<b>PROEFNEMINGEN</b>	<b>41</b>
<b>7.1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>41</b>
<b>7.2</b>	<b>Gebruikte groene poly-elektrolyten</b>	<b>41</b>
<b>7.3</b>	<b>Selectie slibsoorten</b>	<b>42</b>
<b>7.4</b>	<b>Opzet van het onderzoek</b>	<b>42</b>
7.4.1	Screeningsonderzoek	42
7.4.2	Onderzoek filtreerbaarheid	43
7.4.3	Doseringen	44
<b>7.5</b>	<b>Resultaten</b>	<b>45</b>
7.5.1	Screening	45
7.5.2	Filtratietesten	50
<b>7.6</b>	<b>Conclusies</b>	<b>59</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSIES &amp; AANBEVELINGEN</b>	<b>61</b>
<b>8.1</b>	<b>Conclusies</b>	<b>61</b>
<b>8.2</b>	<b>Aanbevelingen</b>	<b>63</b>
<b>9</b>	<b>REFERENTIES</b>	<b>64</b>
<b>9.1</b>	<b>Literatuuronderzoek</b>	<b>64</b>
<b>9.2</b>	<b>Bepaling GER waarden</b>	<b>69</b>
<b>10</b>	<b>AFKORTINGEN</b>	<b>70</b>

# 1

## INLEIDING

Waterschappen gebruiken op grote schaal flocculanten (ook wel: poly-elektrolyt, PE of polymeer) voor het indikken en ontwateren van zuiveringsslib. De jaarlijkse kosten hiervan bedragen 18 miljoen euro en bovendien vertegenwoordigt het gebruik van deze flocculanten circa 10% van de totale milieu-impact van de zuivering (STOWA 2012-30).

Deze studie onderzoekt groenere, biobased alternatieven voor de huidige flocculanten die veelal gebaseerd zijn op een polyacrylamide polymeer van petrochemische oorsprong. Door deze oorsprong is de CO<sub>2</sub> footprint van deze polymeren hoog. Het monomeer dat gebruikt wordt voor de productie van dit polymeer is toxisch en daarom dient de polymerisatie volledig te zijn om geen resten meer van het monomeer in het product te hebben.

De waterschappen zijn belangrijke inkopers van flocculanten en deze flocculanten vertegenwoordigen een significante milieu-impact van de zuivering. Tot op heden vormt de milieuvriendelijkheid van deze flocculanten nauwelijks een criterium bij de inkoopbeslissingen hoewel de waterschappen in het Klimaatakkoord met het Rijk wel de ambitie hebben afgesproken om in 2015 100% van hun producten duurzaam in te kopen<sup>1</sup>.

De Nederlandse overheid zet zwaar in op het stimuleren van een transitie naar biobased materialen. De gedachte hierachter is dat Nederland sterk is in zowel de chemie als de agrosector. Hierdoor kan Nederland voorop lopen in de ontwikkeling van biobased materialen. De toepassing van biobased flocculanten past in deze ontwikkeling en waterschappen kunnen als 'launching customer' een belangrijke rol spelen bij het creëren van een marktvraag naar deze producten.

Dit onderzoek beoogt de kennis bij waterschappen te vergroten over mogelijke alternatieve biobased flocculanten. Het onderzoek is in twee fases uitgevoerd. Eerst is op basis van de **literatuur** en een **marktconsultatie** een verkenning uitgevoerd naar bestaande ervaringen met biobased of 'groene' flocculanten. Op basis van de resultaten van deze verkenning zijn de meest kansrijke 'groene' flocculanten geselecteerd voor nader onderzoek. In dit nadere onderzoek is de **milieu-impact** (cradle-to-gate) van deze 'groene' flocculanten ingeschat en vergeleken met de milieu impact van de nu gebruikte flocculanten. Bovendien zijn met deze flocculanten **labproeven** uitgevoerd met drie verschillende slibsoorten om een indruk te krijgen van de werking van de flocculanten voor toepassing bij slibindikking.

1 Website Unie van Waterschappen:  
<http://www.uvw.nl/themas-unie-van-waterschappen/duurzaamheid/duurzaam-inkopen/>

# 2

## POLY-ELEKTROLYT OP BASIS VAN POLYACRYLAMIDE

### 2.1 INLEIDING

De huidige poly-elektrolyten (PE) die door waterschappen gebruikt worden zijn voornamelijk gebaseerd op kationisch polyacrylamide. Dit hoofdstuk gaat in op de eigenschappen en het gebruik van deze poly-elektrolyten als achtergrond voor de beschrijving van alternatieven in het volgende hoofdstuk.

### 2.2 HUIDIG GEBRUIK

Poly-electrolyten worden door waterschappen voornamelijk gebruikt om de ontwatering van zuiveringsslib tot een steekvaste slibkoek mogelijk te maken. Dit slib wordt ontwaterd in centrifuges, zeefbandpersen of kamerfilterpersen na toevoeding van een verdunde oplossing van poly-electrolyt met een concentratie van 0,5-1% actief polymeer.

De waterschappen gebruikten in 2009 gemiddeld 11 g actief PE/kg droge stof voor de ontwatering van zuiveringsslib (STOWA 2012-46). In 2009 bedroeg de totale communale slibproductie 336.000 ton droge stof zodat het totale verbruik aan poly-elektrolyten in 2009 ongeveer 3.770 ton actief PE was. De laatste jaren is er een toename in het verbruik waar te nemen zodat het huidige verbruik mogelijk nog hoger is. Deze toename wordt deels veroorzaakt door een toename in biologisch defosfateren van het slib, maar is hierdoor niet geheel te verklaren (STOWA 2012-46).

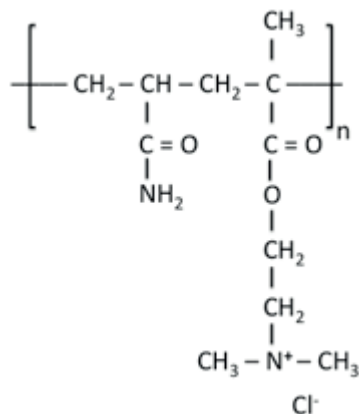
Poly-elektrolyten worden ook gebruikt voor de indikking van het slib voordat het vergist wordt. De doseringen zijn dan significant lager dan bij de eindontwatering van het slib. Verder wordt soms poly-elektrolyt ingezet voor pre-precipitatie van primair slib in situaties dat de zuivering beschikt over een voorbezinking of een hoog belaste eerste zuiveringsstap zoals bijvoorbeeld bij een AB-systeem. Deze rapportage richt zich vooral op de toepassing van poly-elektrolyt voor de indikking en ontwatering van slib.

### 2.3 KAT-IONISCHE POLYMEREN OP BASIS VAN POLY-ACRYLAMIDE

Voor de ontwatering en slibindikking van slib worden in hoofdzaak kat-ionische polymeren ingezet die de negatieve lading van het slib neutraliseren. Deze polymeren hebben een synthetische oorsprong en zijn voornamelijk esters van acrylamide. Polymerisatie van alleen acrylamide leidt tot een ongeladen polymeer, maar door co-polymerisatie met andere monomeren ontstaat een polymeer met geladen zijgroepen. De geladen monomeren zijn vaak derivaten van acrylzuur. Een veel gebruikt derivaat is dimethylaminoethyl methacrylaat (DMAEMA). Door co-polymerisatie met acrylamide ontstaat een polymeer met een structuur zoals weer-

gegeven in Afbeelding 1. De methyl en ethyl groepen rondom het stikstofatoom in de zijgroep hebben een elektronen zuigende werking en zorgen hierdoor voor een sterke positieve lading van deze zijgroep die deze lading minder afhankelijk maakt van de pH van de oplossing. Afbeelding 1 laat een tertiaire amino groep zien. Quaternaire amino groepen zijn ook mogelijk en de lading is dan nog minder afhankelijk van de pH van de oplossing.

AFBEELDING 1 MOLECUULSTRUCTUUR VAN EEN KATIONISCH POLYMEER OP BASIS VAN DIMETHYLAMINOETHYL METHYLACRYLAAT (DMAEMA)



Door de verschillende keuzes in monomeren zijn veel verschillende varianten mogelijk. De structuur kan verder nog gecompliceerd worden door de polymeerketens te vertakken of te laten reageren tot een soort netstructuur. Al deze polymeren zijn voorzien van tertiaire or quaternaire aminogroepen die zorgen voor de kationische lading op het polymeer.

De lading wordt vaak uitgedrukt met de term ladingdichtheid. De ladingdichtheid is dan de fractie van het aantal repeterende eenheden dat beschikt over een geladen groep. De meeste poly-elektrolyten hebben een ladingdichtheid tussen 20 en 70%. De lading kan ook gemeten worden door ladingtitratie met een polymeer met een bekende tegengestelde lading. De lading van het polymeer wordt dan uitgedrukt als milli-equivalenten lading per g polymeer (meq/g). De meeste polymeren hebben een lading tussen 2 en 7 meq/g.

Het molecuulgewicht van het verkregen polymeer is een maat voor de ketenlengte. Dit molecuulgewicht kan liggen tussen  $10^4$  en  $10^8$  g/mol. Voor flocculatie worden meestal polymeren gebruikt met een molecuulgewicht groter dan  $10^6$  g/mol.

## 2.4 WERKING

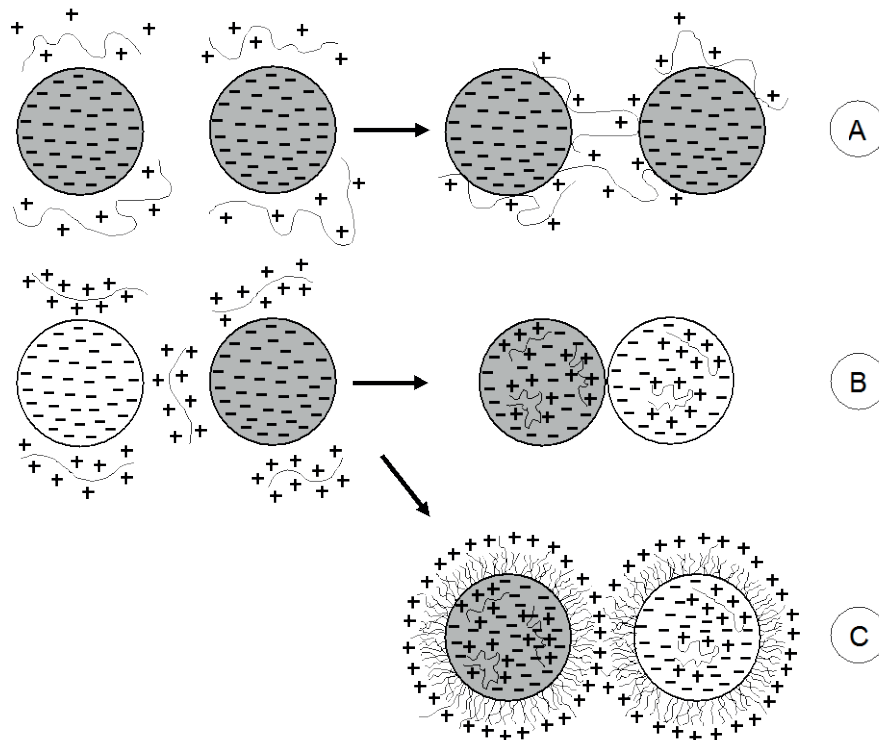
Voor de werking van poly-electrolyt zijn twee mechanismen van belang (Bolto 2007, DWA 2014):

- Bruggvorming tussen de vlokken
- Ladingneutralisatie in de vlokken.

De lange polymeerketens hechten deels aan een slibvlok en kunnen daardoor een brug vormen tussen verschillende vlokken om zo de ontwaterbaarheid te verbeteren. Deze werking is vooral van belang voor de vlokvorming tijdens de initiële ontwatering van het slib. Zodra de slibvlokken door verdergaande ontwatering dichter bij elkaar in de buurt komen, wordt het ook belangrijk dat de slibvlokken elkaar niet afstoten. De neutralisatie van de lading op de vlokken zelf is derhalve ook een belangrijk mechanisme die de ontwatering van het slib bevordert. Te hoge doseringen van poly-elektrolyt kunnen ook een negatief effect hebben op

de ontwatering doordat de lading op de slibvlokken dan omslaat van negatief naar positief waardoor alsnog de vlokken elkaar afstoten.

AFBEELDING 2 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE BELANGRIJKSTE MECHANISMEN VOOR SLIBONTWATERING. A: BRUGVORMING, B: LADINGNEUTRALISATIE. C LAAT EEN SITUATIE ZIEN BIJ OVERDOSERING VAN POLY-ELEKTROLYT WAARDOOR DE LADING VAN DE VLOK OMKEERT. FIGUUR OVERGENOMEN UIT (DWA 2014).



## 2.5 DUURZAAMHEID HUIDIGE POLY-ELEKTROLYTEN

### 2.5.1 INLEIDING

Het gebruik van poly-elektrolyt op een rioolwaterzuivering heeft verschillende duurzaamheidsaspecten. Deze aspecten kunnen worden onderscheiden in:

- emissies naar het milieu;
- effecten op de procesvoering;
- effecten door de productie van het poly elektrolyt.

### 2.5.2 EMISSIE NAAR HET MILIEU

Het poly-elektrolyt kan in principe op twee manieren in het milieu terecht komen. Een deel van het ingezette poly-elektrolyt zal niet hechten aan het slib en kan via het rejectiewater en vervolgens de waterlijn in het effluent terecht komen. Het grootste deel van het poly-elektrolyt wordt opgenomen in de slibkoek en kan bij de verwerking van het slib in het milieu terecht komen.

In de jaren negentig is door STOWA (STOWA 95-17<sup>E</sup>) en door de Environmental Agency van het Verenigd Koninkrijk (Murgatroyd, 1996) aandacht besteed aan de mogelijke risico's voor lozing van polyelektrolyt door het gebruik hiervan in rioolwaterzuiveringen.

De toxiciteit van poly-elektrolyt voor aquatische organismen kan sterk verschillen door de variëteit in mogelijke poly-elektrolyten. In het algemeen zijn kationische poly-elektrolyten

toxischer dan non-ionische of anionische polyelektrolyten. Deze toxiciteit lijkt vooral veroorzaakt te worden door de lading van het polymeer waardoor het polymeer bijvoorbeeld hecht aan de kieuwen van vissen. De toxische werking is hierdoor veelal mechanisch van aard. Het acute toxische effect van poly-elektrolyt lijkt in de praktijk beperkt te worden doordat een groot deel van het poly-elektrolyt hecht aan bijvoorbeeld humusverbindingen of kleideeltjes. Bio-accumulatie van poly-elektrolyt wordt niet gezien als een risico doordat de esterbindingen in het polymeer hydrolyseren waardoor het polymeer afbreekt en zijn lading verliest.

Het STOWA onderzoek van 1995 maakte op basis van modelberekeningen een inschatting van de verwachte concentraties in het milieu als gevolg van het gebruik van poly-elektrolyt in rioolwaterzuiveringen (predicted environmental concentration = PEC). Vervolgens is deze PEC-waarde vergeleken met de concentratie waarbij er geen effect is op het milieu (no effect environmental concentration = NEC). Zolang de PEC waarde lager is dan de NEC waarde is de kans op een milieu risico gering. Tabel 1 geeft de resultaten van deze berekeningen.

TABEL 1

RISICO LOZING POLY-ELEKTROLYT VIA HET EFFLUENT VAN EEN RWZI OP BASIS VAN STOWA 95-17E

Toepassing	Verhouding PEC/NEC
Voorbezinking:	
Bij lage slibbelasting	0,03 - 0,19
Bij hoge slibbelasting	0,07 - 0,40
Slibontwatering	
Bij lage slibbelasting	0,01 - 0,03
Bij hoge slibbelasting	0,02 - 0,11
Nabezinking	0,09 - 0,56

Ten aanzien van de aannames in deze studie zijn de volgende opmerkingen te maken:

- Deze studie ging uit van een groei van het verbruik van poly-elektrolyt voor slibontwatering tot 2.000 ton. Het verbruik in 2009 is met 3.770 ton significant hoger.
- De studie hanteerde een poly-elektrolyt verbruik van 5 g PE/kg droge stof voor slibontwatering. In 2009 was het verbruik met 11 g PE/kg droge stof meer dan twee keer zo hoog.

De oorspronkelijke resultaten van de STOWA studie lieten een ruime marge zien tussen de PEC en de NEC waarde. Door de ontwikkelingen in de laatste jaren zal deze marge minder geworden zijn en met name bij grote, centrale slibontwateringen is niet uit te sluiten dat de verwachte effluent concentratie in de buurt komt van de concentratie waaronder zeker geen effect is te verwachten.

De "Environmental Agency" van het Verenigd Koninkrijk heeft in 1996 een risico inschatting laten maken van het milieugevaar van poly-elektrolyt om te bekijken of zij hiervoor beleid zouden moeten ontwikkelen. Deze inschatting keek naar vier risico factoren: verbruik, toxiciteit, bio-accumulatie en persistentie. Tabel 2 geeft de resultaten van deze inschatting. De potentiële toxiciteit van met name kationische poly-elektrolyten werd hoog in geschat omdat de toen bekende  $EC_{50}$  en  $LC_{50}$  waarden<sup>2</sup> tussen 0,06 en 0,2 lagen. De snelle afbraak en beperkte risico's voor bio-accumulatie zorgden er in de gehanteerde systematiek voor dat het gebruik van poly-elektrolyt toch geen prioriteit had voor de ontwikkeling van beleid.

2  $EC_{50}$ : effectieve concentratie waarbij er bij 50% van de organismen een effect is.  $LC_{50}$ : lethale concentratie waarbij 50% van de organismen dood gaat.

TABEL 2

RISICO INSCHATTING MILIEU-EFFECTEN POLY-ELEKTROLYT VOOR HET VERENIGD KONINKRIJK (MURGATROYD, 1996)

Risico Factor	Risico inschatting voor kationisch poly-elektrolyt	Grenzen voor risico inschatting
Verbruik	Medium	Laag: < 1.000 ton/jaar Medium: 1.000 -10.000 ton/jaar Hoog: > 10.000 ton/jaar
Toxiciteit (LC <sub>50</sub> -waarde)	Hoog	Laag: > 100 mg/l Medium: 1-100 mg/l Hoog: < 1 mg/l <sup>3</sup>
Bio-accumulatie (log K <sub>ow</sub> )	Laag	Laag: <2 Medium: 2,0 – 3,5 Hoog: > 3,5
Persistentie (halveringstijd, dagen)	Laag	Laag: <2 Medium: 2,0 – 3,5 Hoog: > 3,5

Beide studies onderzochten ook de effecten van mogelijke bijproducten in het poly-elektrolyt. In de STOWA studie worden acrylamide, hydroxypropionitrile en acrylaten genoemd als potentiële toxische bestanddelen in poly-elektrolyten. De toxiciteit van deze bijproducten werd ingeschat als vergelijkbaar aan die van kationisch poly-elektrolyt. In het rapport voor het Verenigd Koninkrijk worden acrylamide en epichlorhydrine als meest milieu-relevante bestanddelen genoemd. Dit rapport wijst er op dat laboratorium studies in het algemeen geen hogere toxiciteit voor acrylamide laten zien dan het poly-elektrolyt zelf. Toch wijzen zij in hun conclusies erop dat er aanwijzingen zijn dat in het veld bij significant lagere concentraties toch toxische effecten kunnen optreden. Het rapport beveelt daarom nader onderzoek aan naar de toxische effecten van acrylamide in het milieu. Een recenter artikel (Padhye 2009) wijst ook nog op het potentiële milieu risico van de vorming van nitrosamines uit op dime-thylamine gebaseerde kationische poly-elektrolyten. Nitrosamines zijn kankerverwerkend bij lage concentraties en zijn volgens dit artikel voldoende persistent om een effect te hebben op het aquatisch milieu. Slibgisting bleek in dit onderzoek de concentratie nitrosamines te verlagen. De potentiële emissie van nitrosamine via het effluent van rioolwaterzuiveringen werd verder niet gekwantificeerd.

Poly-elektrolyten kunnen ook via de slibverwerking in het milieu terecht komen. In veel Europese landen wordt zuiveringsslib in de landbouw gebruikt en zal het poly-elektrolyt via die route in het milieu terecht komen. Zorgen over de slechte biologische afbreekbaarheid van poly-elektrolyt hebben er in Duitsland toe geleid dat in de Düngemittelverordnung is opgenomen dat vanaf 2017 slib dat in de landbouw gebruikt wordt alleen ontwaterd mag zijn met poly-elektrolyt dat binnen 2 jaar tot 20% is afgebroken. Vanuit verschillende groeperingen is er echter wel oppositie tegen deze richtlijn met als belangrijkste argument dat er eigenlijk geen alternatieven voorhanden zijn.

In Nederland wordt alle zuiveringsslib uiteindelijk verbrand zodat dit aspect voor de Nederlandse situatie minder relevant is. Er bestaat een klein risico dat het poly-elektrolyt via het condensaat van de slibdroging in het milieu terecht komt. Doordat poly-elektrolyten grote verbindingen zijn zal echter maar een gering deel verdampen bij de slibdroging zodat dit risico waarschijnlijk gering is. Wel zouden lichtere (afbraak)componenten, zoals bijvoorbeeld acrylamide, kunnen verdampen.

3 Een stof met een lage LC50 waarde is een stof met een hoge toxiciteit en leidt daardoor tot een hoge risico inschatting.

### 2.5.3 EFFECTEN OP DE PROCESVOERING

Het gebruik van poly-elektrolyt heeft effecten op de procesvoering van de rioolwaterzuivering en daarmee op de totale milieu-impact van de rioolwaterzuivering. Poly-elektrolyten maken het mogelijk om slib zodanig te ontwateren dat het slib voldoende droog wordt zodat de milieueffecten van slibtransport en de benodigde energie voor een thermische slibverwerking beperkt worden. Een goede ontwatering zonder poly-elektrolyt is eigenlijk niet goed mogelijk.

Polyelektrolyt wordt ook gebruikt voor de indikking van slib voor de slibgisting. Hierdoor kan de slibgisting efficiënter bedreven worden. Er zijn weinig studies die een eventueel toxisch effect van kationische polyacrylamides op de gisting van slib hebben onderzocht. Chu et al (2003) onderzochten op labschaal de invloed van een kationisch polyacrylamide (molgewicht  $10^7$  g/mol, ladingdichtheid 20%) op de methaanproductie. Bij doseringen lager dan 15 g/kg ds vonden zij geen effecten op de methaanproductie. Bij hogere doseringen vonden zij een lagere methaan productie die zij toeschreven aan een verminderde stofoverdracht door de grotere slibvlokken bij deze hoge doseringen van poly-elektrolyt. Dit resultaat wordt bevestigd door onderzoek van Campos et al (2008) naar de invloed van polyacrylamide op de gisting van varkensmest. Dit onderzoek vond effecten op de slibgisting bij doseringen groter dan 12 g/kg ds. Normaal gesproken zijn doseringen voor slibindikking significant lager (2-6 g/kg ds) zodat het gebruik van polyelektrolyt normaal waarschijnlijk geen invloed heeft op de slibgisting.

### 2.5.4 MILIEU-EFFECTEN BIJ DE PRODUCTIE

In opdracht van STOWA is in 2012 de milieu-impact bepaald van de productie van een groot aantal hulpstoffen die gebruikt worden in de rioolwaterzuivering (STOWA 2012-06). Daarbij zijn twee soorten kentallen bepaald. Het eerste kental betreft de "Gross Energy Requirement" en geeft de hoeveelheid energie (niet hernieuwbaar en hernieuwbaar) die nodig is voor de productie van een hulpstof. Het tweede kental is de ReCiPe score. Deze score is het gewogen gemiddelde van achttien verschillende milieueffecten. De berekening ervan is gebaseerd op een standaard methode die veel gebruikt wordt in LCA studies. De ReCiPe score wordt uitgedrukt in punten waarbij een punt overeenkomt met de milieubelasting van een gemiddelde Europeaan. Om praktische redenen wordt als eenheid vaak een decipunt (dP) gebruikt hetgeen een tiende is van een punt.

Tabel 3 geeft de resultaten weer voor de in dit onderzoek onderzochte poly-elektrolyten. Waterschappen gebruiken vooral kationische poly-elektrolyten zodat vooral deze kentallen relevant zijn. De kentallen zijn uitgedrukt per kg oplossing. Uitgedrukt per kg poly-elektrolyt is de milieu-impact van een emulsie dus hoger dan van een poeder. Dit komt doordat is aangenomen dat een emulsie ook 25% olie bestanddelen bevat. De milieu-impact van de olie drukt dan ook op de milieu-impact van het poly-elektrolyt.

De kentallen voor het kationische poly-elektrolyt zijn gebaseerd op een inschatting van het milieueffect voor de productie van een poly-elektrolyt gebaseerd op dimethylaminoethyl methacrylaat (DMEAMA, zie Afbeelding 1). Daarbij is een molverhouding van 1:1 voor acrylamide en DMEAMA aangehouden. Bij een dergelijke molverhouding bestaat 30% van het gewicht van het polymeer uit acrylamide en 70% uit DMEAMA.



TABEL 3 KENTALLEN VOOR MILIEUEFFECT VAN DE PRODUCTIE VAN POLY-ELEKTROLYTEN, GER-WAARDEN EN RECIPE-SCORE. NB: DE WAARDEN ZIJN UITGEDRUKT PER KG PRODUCT EN NIET PER KG ACTIEF MATERIAAL. (STOWA 2012-06)

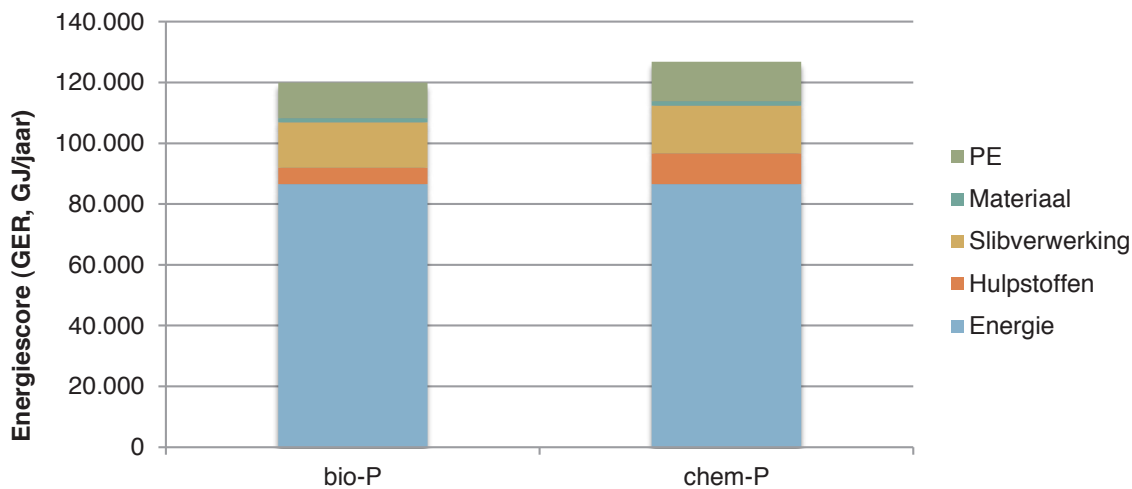
Type poly-elektrolyt	GER waarde (MJ/kg)	GER, niet-hernieuwbaar (MJ/kg)	GER, hernieuwbaar (MJ/kg)	ReCiPe-score (dPt/kg)
Polyacrylamide homopolymeer, non-ionisch, poeder, 99% puur	79,3	78,2	1,1	4,6
Polyacrylamide, anionisch, vloeibaar, emulsie 50%	62,2	61,4	0,8	3,4
Polyacrylamide, anionisch, poeder, 99% pure	76,6	75,6	1,0	4,4
Polyacrylamide, kationisch, vloeibaar, emulsie 50%	66,7	65,7	1,0	3,6
Polyacrylamide, kationisch, poeder, 99% puur	85,6	84,2	1,5	4,9

De kentallen uit dit onderzoek zijn door STOWA verwerkt in een spreadsheet model waarmee de milieueffecten van verschillende scenario's met elkaar vergeleken kunnen worden. Voor enkele scenario's is in STOWA rapport 2012-30 de totale milieu-impact van een typische zuivering doorgerekend.

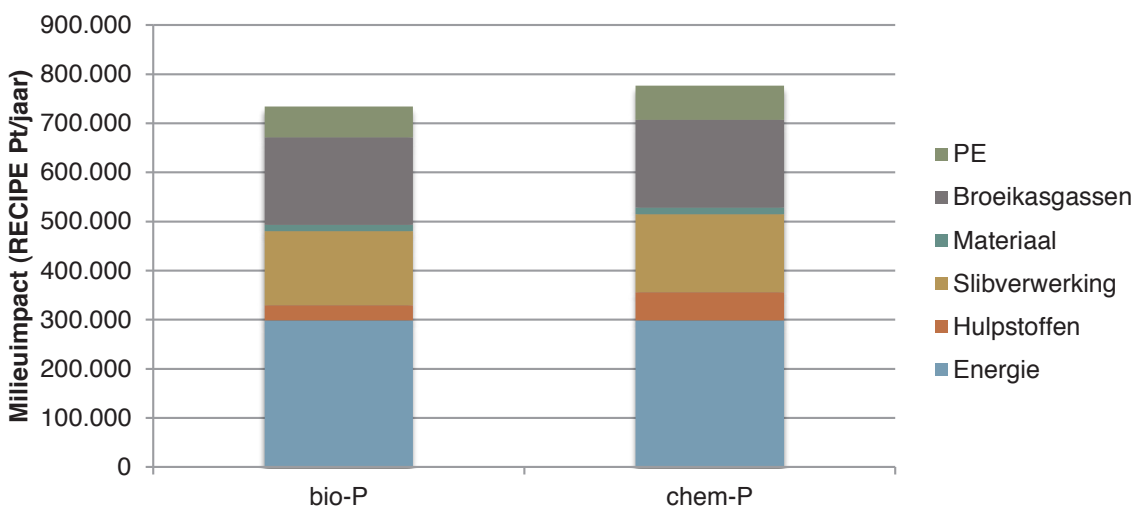
Eén van deze scenario's berekent de milieu-impact van een rioolwaterzuivering met een capaciteit van 310.000 inwoner equivalenten voor een situatie dat fosfaat voornamelijk biologisch wordt verwijderd en voor een situatie waarbij het fosfaat volledig chemisch wordt verwijderd. De zuiveringen zijn verder voorzien van een voorbezinking en een slibgisting. In deze scenario's wordt uitgegaan van een polymeerverbruik van 10 g actief PE/kg droge stof voor slibontwatering en 4 g actief PE voor slibindikking. Bij deze aannames veroorzaakt het gebruik van poly-elektrolyt voor slibindikking en ontwatering 10% van de energie impact en 9% van de milieu impact van een rioolwaterzuivering (zie Afbeelding 3 en Afbeelding 4).

Een aandachtspunt bij deze berekening is dat in deze studie is aangenomen dat een 50% emulsie van kationisch poly-elektrolyt slechts 30% actief polymeer bevat (Mulder 2015). De definitie voor actief polymeer die waterschappen hanteren is echter niet geheel duidelijk en meestal wordt het aandeel polymeer bedoeld. In dat geval is in de berekening eigenlijk een polymeerverbruik van  $50/30 * 10 = 17$  g actief PE/kg droge stof aangenomen voor slibontwatering. Voor biologische fosfaatverwijdering in combinatie met centrifuges als ontwateringsmethode is dit een redelijk aanname. Voor chemische fosfaatverwijdering is een verbruik van 11 g actief PE/kg droge stof reëler bij gebruik van centrifuges voor de ontwatering (STOWA 2012-46). Bij zeefbandpersen is het verbruik nog iets lager.

AFBEELDING 3 BIJDRAGEN AAN DE ENERGIE-IMPACT (GROSS ENERGY REQUIREMENT) VAN EEN RIOOLWATERZUIVERING (310.000 IE150) GEBASEERD OP STOWA 2012-30 VOOR BIOLOGISCHE FOSFAATVERWIJDERING EN CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING. VOOR BEIDE ALTERNATIEVEN IS UITGEGAAN VAN EEN GELIJK PE VERBRUIK VOOR SLIBONTWATERING (17 G ACTIEF PE/KG DROGE STOF).



AFBEELDING 4 BIJDRAGEN AAN DE MILIEU-IMPACT (RECIPE-SCORE) VAN EEN RIOOLWATERZUIVERING (310.000 IE150) GEBASEERD OP STOWA 2012-30 VOOR BIOLOGISCHE FOSFAATVERWIJDERING EN CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING. VOOR BEIDE ALTERNATIEVEN IS UITGEGAAN VAN EEN GELIJK PE VERBRUIK VOOR SLIBONTWATERING (17 G ACTIEF PE/KG DROGE STOF).



### 2.5.5 ARBO ASPECTEN

De meeste vloeibare poly-elektrolyten kunnen irriterend zijn voor de huid en de ogen (STOWA, 1995) en daarom is het gebruik van handschoenen en oogbescherming in het algemeen aanbevolen. Bij poedervormige polymeren is dit risico lager maar bestaat er kans op irriteren van de longen door inademing van stof.

De poly-elektrolyt producten bevatten naast het poly-elektrolyt zelf ook bijproducten die soms risicovoller zijn. Het belangrijkste bijproduct in dit verband is de aanwezigheid van residuen van het monomeer acrylamide. Acrylamide is potentieel kankerverwekkend en mutageen en is ingedeeld in categorie 2. De indeling in categorie 2 houdt in dat er voldoende aanwijzingen zijn over de kankerverwekkendheid en mutageniteit van de stof maar dat er nog onvoldoende informatie is voor een causale relatie.

In Europees verband is acrylamide in 2010 op de lijst van zeer zorgwekkende stoffen gezet in het kader van de Reach-regelgeving. De opname in de lijst kan inhouden dat de EU op termijn

bepaalde toepassingen beperkt. Opname in de lijst houdt verder in dat leveranciers gebruikers informatie moeten leveren over het veilig gebruik en verwijdering van de stof. Voortvloeiend uit de Europese regelgeving is in Nederland acrylamide opgenomen op de lijst van kankerverwekkende, mutagene en voor de voortplanting giftige stoffen van het ministerie van Sociale Zaken en Welzijn. Verder staat de stof op de lijst van Zeer Zorgwekkende stoffen van het RIVM.

Het Globally Harmonised System (GHS) van de Verenigde Naties (VN-GHS) is in 2002 door de VN vastgesteld en beschrijft criteria voor de indeling en etikettering van chemische stoffen en mengsels op basis van hun gevaarseigenschappen. Dit systeem is in 2008 in de Europese regelgeving verankerd in EU verordening 1272/2008 (EU-GHS). Op grond van deze richtlijnen gelden voor preparaten waarin minder dan 0,1% van kankerverwekkende of mutagene stoffen zijn opgenomen geen bijzondere richtlijnen voor gebruik of etikettering. Om deze reden zorgen de leveranciers van mengsels van poly-elektrolyten dat het gehalte aan acrylamide minder is dan 1000 ppm. Gewoonlijk bevatten de mengsels acrylamide in concentraties van 500-700 ppm. Voor toepassing in de drinkwaterproductie zijn poly-elektrolyten beschikbaar met extra lage concentraties aan acrylamide. In Nederland zijn de Inspectie Leefomgeving en Transport, de Arbeidsinspectie en de Voedsel- en Warenautoriteit gezamenlijk verantwoordelijk voor het toezicht op EU-GHS.

#### 2.5.6 SAMENVATTING DUURZAAMHEIDSASPECTEN

De waterschappen gebruiken veel poly-elektrolyt voor slibindikking en ontwatering. Deze poly-elektrolyten zijn van petrochemische oorsprong en voornamelijk gebaseerd op polyacrylamides. In de Nederlandse situatie is vooral de milieu-impact van de productie van deze poly-elektrolyten relevant. De milieu-impact van de productie van deze poly-elektrolyten wordt geschat op circa 10% van de totale milieu-impact van een rioolwaterzuivering.

De milieu-impact van de emissie van poly-elektrolyt via het effluent van een rioolwaterzuivering is in 1995 door STOWA onderzocht en toen is geconcludeerd dat een dergelijke lozing weinig risico met zich mee brengt. Door de toename van het verbruik en centralisatie van slibontwatering zijn de aannames voor deze oorspronkelijke studie niet meer helemaal juist. De marge tot aan een mogelijk effect was toen voldoende groot zodat de toen getrokken conclusies waarschijnlijk nog steeds geldig zijn. Het lijkt echter goed om deze studie na 20 jaar weer te actualiseren. Een dergelijke actualisatie viel echter buiten de scope van dit onderzoek.

Een ander belangrijk aspect van polyacrylamides is het gebruik van acrylamide voor de productie ervan. Acrylamide is verdacht kankerverwekkend en mutageen en staat om deze reden op een EU lijsten van stoffen van zeer ernstige zorg in het kader van de REACH regelgeving. De aanwezigheid op deze lijst houdt in dat de Europese Unie overweegt om het gebruik van deze stof te beperken. Het aandeel acrylamide in het eindproduct is lager dan 0,1% en bij een dergelijke lage concentratie is het risico op gezondheidseffecten kennelijk laag en daarom hoeven de productbladen het gehalte polyacrylamide niet te vermelden op grond van EU regelgeving.

Het gebruik van poly-elektrolyt heeft anderzijds ook positieve milieueffecten. Zonder het gebruik van poly-elektrolyt kan slib niet goed ontwaterd worden. Een slechtere ontwatering impliceert meer transport van nat slib en bemoeilijk verder ook de slibeindverwerking, zeker omdat deze in Nederland gebaseerd is op thermische verwerking. Natter slib verslechtert de energiebalans bij de eindverwerking immers significant. Het is daarom belangrijk dat alternatieve, groenere poly-elektrolyten deze positieve effecten behouden en dus een even goede prestatie leveren.

# 3

## 'GROENE' POLY-ELECTROLYTEN

### 3.1 INLEIDING

Dit hoofdstuk beschrijft mogelijke alternatieven voor de klassieke op polyacrylamide gebaseerde poly-elektrolyten. Daarbij is gezocht naar alternatieven waarbij de productie mogelijk een geringere milieu-impact heeft doordat deze gebaseerd zijn op natuurlijke materialen. Daardoor is de grondstof hernieuwbaar. Hoewel veelal wordt aangenomen dat de milieu-impact dan ook lager is, hoeft dat niet altijd het geval te zijn. De beschrijving in dit hoofdstuk richt zich eerst op mogelijke alternatieven en leidt tot een selectie van de meest kansrijke flocculanten die vervolgens nader onderzocht worden.

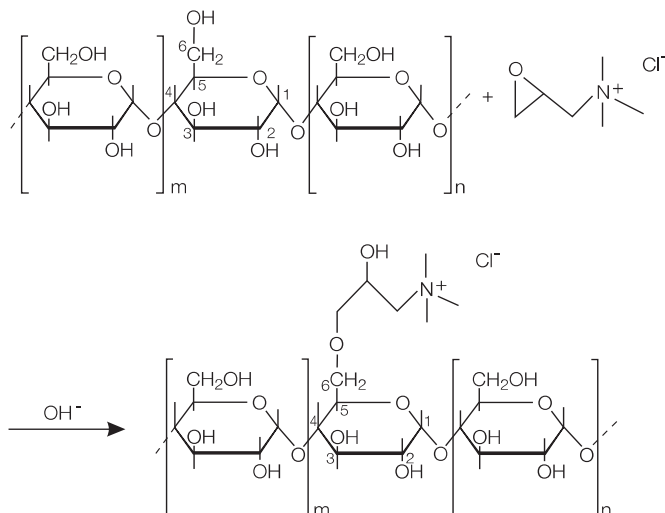
De selectie van de alternatieven in dit hoofdstuk is gebaseerd op een literatuuronderzoek en op gesprekken met leveranciers van poly-elektrolyten.

### 3.2 KATIONISCH ZETMEEL

Kationisch zetmeel wordt in veel literatuur beschreven als een kansrijk alternatief poly-elektrolyt. Zetmeel bestaat uit lange polymeren die opgebouwd zijn uit glucose moleculen. Er zijn twee hoofdvarianten: amylose en amylopectine. Beide varianten verschillen in de plaats van binding tussen de glucose moleculen en hebben daardoor ook een andere structuur. Amylose heeft een vrij lineaire structuur en heeft een molecuulgewicht tussen 10.000 en 60.000 g/mol. Amylopectine is juist meer vertakt is en heeft langere ketens met een molecuulgewicht tussen 50.000 – 10<sup>7</sup> g/mol. Natuurlijk zetmeel bestaat vaak uit een mengsel van beide waarbij normaal gesproken het aandeel amylopectine het grootst is en kan oplopen tot 95% van het zetmeel (Pal 2005). Amylose wordt vaak gevonden in gehalten van 20-30%.

Zetmeel is van nature niet geladen maar kan door een techniek die vaak "grafting" genoemd wordt voorzien worden van positief geladen zijgroepen. Een veel gebruikt reagens is 2,3-epoxypropyltrimethyl-ammonium chloride (merknaam: QUAB<sup>®</sup>151), maar ook 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride (QUAB<sup>®</sup>188) wordt gebruikt. De epoxy groep in het eerst reagens reageert met een hydroxylgroep op een suiker molecuul waardoor een quarternair amino groep op het zetmeel wordt gezet (zie Afbeelding 1). De mate van geladen groepen op de zetmeel keten wordt vaak aangeduid als de **DS**-graad. DS staat hierbij voor de "Degree of Substitution" (en dus niet voor droge stof). Omdat elk glucose molecuul drie vrije hydroxylgroepen bevat kan de DS graad maximaal 3 bedragen. In dat geval zijn alle hydroxylgroepen vervangen door de geladen zijgroepen.

AFBEELDING 5 KATIONISATIE VAN ZETMEEL MET 2,3-EPOXYPROPYLTRIMETHYLLAMMONIUM CHLORIDE (SKW QUAB CHEMICALS).



Kationisch zetmeel wordt regulier gebruikt in de papierindustrie. Het kationisch zetmeel verbindt in het papier de negatief geladen papierzvezels en maakt het papier hierdoor sterker. Veelal wordt hierbij kationisch zetmeel gebruikt met een lage DS graad (<0,1).

Voor gebruik bij slibontwatering is kationisch zetmeel nodig met een vrij hoge DS graad van meer dan 0,5. Bovendien moet het molecuulgewicht voldoende hoog zijn. Kationisatie van het zetmeel heeft echter als nadeel dat hierdoor ook het molecuulgewicht afneemt. Verder is ook de verhouding amylose en amylopectine van belang. Hoewel amylopectine in het algemeen een hogere molecuulgewicht heeft kan de structuur toch zeer verknoopt zijn zodat een groot deel van het molecuul niet effectief wordt gebruikt (Krentz, 2006). Met een toename van de kationische lading op het zetmeel molecuul neemt ook de toxiciteit van het polymeer toe. Bij DS graden van meer dan 1 komt de toxiciteit in de buurt van die van klassieke polyacrylamides. Krentz et al (2006) concluderen daarom dat een DS graad van 0,6 een optimum biedt. De lading is dan voldoende hoog voor een effectieve flocculatie, terwijl de kosten voor de productie niet te hoog zijn en de toxiciteit nog steeds lager is dan voor polyacrylamides. De milieueffecten van de productie van het kationisch zetmeel zijn in deze afweging echter niet meegenomen. Wel lieten zij zien dat de toxiciteit van het kationisatie-middel (QUAB®151) lager is dan die van het verkregen kationisch zetmeel.

In de literatuur zijn veel onderzoeken te vinden waarbij kationisch zetmeel getest wordt als flocculant. Veel van deze onderzoek beperken zich tot labtesten met modelsuspensies van klei deeltjes (kaolin) als eerste indicatie van de flocculerende werking. Er werden geen openbare publicaties gevonden over testen met kationisch zetmeel voor de ontwatering van zuiverings-slib. Leveranciers geven aan hier wel testen mee gedaan te hebben, maar deze zijn niet openbaar. Kutti et al (2011) rapporteren over testen met kationisch zetmeel voor de ontwatering van papierslib. Met een zeebandpers op labschaal testten zij de werking van diverse kationische zetmelen en vergeleken deze met commercieel verkrijgbare polyacrylamides. Het best functionerende kationische zetmeel was gebaseerd op een gemodificeerd zetmeel (hydroxypropyl zetmeel) dat verder nog verknoopt was door “cross-linking” met epichlorohydrine. Na kationisatie had het zetmeel een lading van 3,7 meq/g en een molecuulgewicht van  $2,1 \cdot 10^6$  g/mol. Met dit zetmeel werd op de zeebandpers een slibkoek met een droge stof van 10% verkregen, terwijl met een polyacrylamide (moleculgewicht  $9,5 \cdot 10^6$  g/mol) een droge stof van 12% werd gehaald bij een helderder filtraat. De dosering van het zetmeel was 1,5 keer hoger.

Shirzard-Semzar et al. (2009) rapporteren over labproeven met kationisch zetmeel voor de ontwatering van havenslib. De kationische zetmeelsoorten die zij gebruikten hadden een molecuulgewicht tussen  $34 \cdot 10^6$  en  $110 \cdot 10^6$  en een DS-graad tussen 0,6 en 0,8. De ladingdichtheid was desondanks vreemd laag: tussen 0,3 en 1 meq/g. Met deze producten bleek het mogelijk polyacrylamide te vervangen bij een dosering die 3 keer hoger was dan van het gebruikte kationisch polyacrylamide (polyacrylamide-co-N,N,N-trimethylammonium-ethylacrylate: PTAC, molgewicht:  $6 \cdot 10^6$  g/mol). De gebruikte doseringen waren relatief laag (0,3 g/kg ds voor PTAC) in vergelijking met de doseringen voor de ontwatering van zuiveringsslib. Als vervolg op dit labonderzoek zijn in 2014 testen op praktijkschaal uitgevoerd met de ontwatering van dit havenslib met een volume van in totaal 12 ton droge stof (Sievers 2014). Op deze schaal werd met kationisch zetmeel een slibkoek met een vergelijkbaar droge stof gehalte gekregen als met de normale flocculanten bij een vergelijkbare dosering. Bijkomende voordelen waren een betere koeklossing, een kortere rijpingstijd en een betere menging met het slib. Op grond van deze resultaten wordt overwogen kationisch zetmeel structureel in te zetten.

Kationisch zetmeel is ook voor de ontwatering van zuiveringsslib getest op de rwzi Asselbrun in Duitsland (Sievers 2014). Bij een meerverbruik van 20% konden vergelijkbare ontwateringsresultaten worden gehaald als met kationisch polyacrylamide. Eind 2014 zijn op de rwzi Wolfsburg op praktijkschaal gedurende een week vergelijkende proeven gedaan met de indicatie van surplus slib met twee kationische zetmelen van Emsland Stärke op een Bellmer bandindikker (Seeger 2015). Kationisch zetmeel op basis van erwten (ECG 750) en aardappels (KCG 750) werd bij deze proef vergeleken met kationisch polyacrylamide (Solenis K-233-L). In vergelijking met dit laatste product kon met het kationisch zetmeel bij een stabiele bedrijfsvoering een vergelijkbaar droge stof gehalte worden gekregen (ca. 6-7%) bij een goede afscheiding (>97%). Voor de zetmeelproducten werd dit bereikt bij een dosering van ca. 6,2 g actief/kg ds, terwijl met het kationisch polyacrylamide de dosering bijna 3 keer lager was, 2,2 g/kg ds. Vanwege de korte duur van de proef was de bedrijfsvoering en de dosering nog niet volledig geoptimaliseerd.

De leveranciers noemen kationisch zetmeel vaak als het meest voor de hand liggende groene poly-electrolyt maar geven ook aan dat de benodigde doseringen hoger zijn dan voor polyacrylamide. Daarnaast geven zij aan dat met name bij ontwatering in centrifuges de weerstand tegen afschuifkrachten een probleem is. Een ander probleem kan zijn dat de verkregen slibkoek kleverig wordt door het kationisch zetmeel.

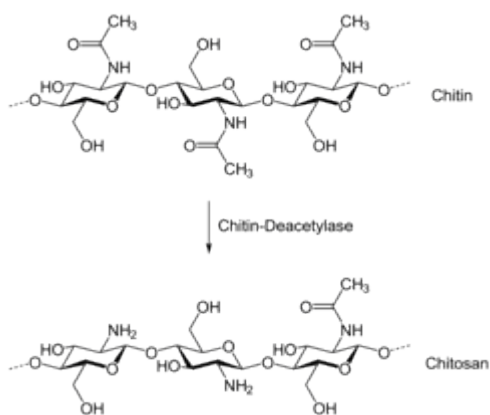
Potentiele leveranciers van kationisch zetmeel zijn Emsland Stärke, Avebe, Glycanex, Kemira, Melspring, Atana en Caldic. Deze lijst is echter niet limitatief. Emsland Stärke leverde kationisch zetmeel voor diverse Duitse onderzoeken. Avebe produceert kationisch zetmeel voor de papier industrie. Glycanex is een Nederlands bedrijf dat ontstaan is uit een samenwerking tussen TNO en papierproducent SCA. Zij beschikken over eigen patenten voor de productie van anionisch en kationisch zetmeel. Dit zetmeel is Cradle-to-Cradle (C2C) gecertificeerd en wordt door Van Houtum ingezet voor de productie van C2C wc-papier (Satino Black).

Kationisch zetmeel kost gemiddeld 2-5 euro/kg actief materiaal en is dus soms goedkoper dan polyacrylamide.

### 3.3 CHITOSAN

Chitosan is een natuurlijk product dat gemaakt wordt uit chitine. Chitine is een polysaccharide en is na zetmeel het meest voorkomende biopolymeer in de natuur (Renault 2009). De exoskeletten van kreeftachtigen en insecten bestaan uit chitine, maar het wordt ook gevonden in de celwanden van schimmels. De schalen van krab en garnaal zijn momenteel de grootste bron van chitine. Chitosan wordt gemaakt uit chitine door de schalen te koken in een sterke loogoplossing. Door deze behandeling vindt een deacetylering plaats waarbij vrije amino groepen ontstaan die een positieve lading hebben (Afbeelding 6). De lading van het verkregen chitosan wordt bepaald door de mate van deacetylering, vaak uitgedrukt als de "Degree of Deacetylation" (DD). Dit getal geeft aan welke fractie van de acetyl groepen verwijderd zijn van het oorspronkelijke chitine polymeer.

AFBEELDING 6 PRODUCTIE VAN CHITOSAN UIT CHITINE, BRON: WIKIPEDIA



Het molecuulgewicht van chitosan ligt tussen  $10^4$  en  $10^6$  g/mol (DWA, 2014). De werking van chitosan wordt bepaald door de combinatie van molecuulgewicht, het DD% en de kristalliniteit van het product en deze eigenschappen worden weer sterk bepaald door de wijze van productie (Renault 2009). De werking van chitosan is pH afhankelijk. Bij een pH waarde van 6 rapporteert Rojas Reyna (2010) nog een vrij hoge ladingdichtheid van 4,5 meq/g, maar bij een pH groter dan 7 verdwijnt deze positieve lading vrijwel volledig. Chitosan wordt altijd geleverd in zure oplossingen omdat chitosan bij hogere pH waarden niet goed oplosbaar is.

De pH-afhankelijkheid van chitosan kan beïnvloed worden door het chitosan chemisch te modificeren zodat de amino groep veranderd in een tertiaire of quaternaire amino groep (Wang 2009, Rojas Reyna, 2010). Hierdoor ontstaat een polymeer dat breder inzetbaar is. Cross linking van chitosan met een kationisch zetmeel is ook mogelijk (You, 2009).

De flocculerende werking van chitosan is goed bekend en voor allerlei toepassingen in de literatuur beschreven (Renault 2009). Het gebruik van chitosan is bijvoorbeeld beschreven voor de ontwatering over een zeef van koeiemest (Garcia 2009). In dit onderzoek kon met chitosan vergelijkbare resultaten worden gehaald als met een polyacrylamide maar wel bij een 50% hoger verbruik. Het chitosan werd in dit onderzoek niet duidelijk gekarakteriseerd.

In Duitsland is oriënterend onderzoek gedaan naar de ontwatering van zuiveringsslib met chitosan (Schwarz 2012). In dit onderzoek werden twee soorten chitosan vergeleken met de werking van een kationisch polyacrylamide. De chitosan soorten hadden een deacetyleringsgraad van 85% en een ladingdichtheid van ongeveer 5 meq/g bij een pH van 4,4. Zij verschilden vooral in het molecuulgewicht: respectievelijk  $2 \cdot 10^5$  g/mol en  $2,5 \cdot 10^6$  g/mol. Het

kationisch polyacrylamide was een trimethylaminoethyl methacrylaat. De werking van deze polymeren werd met elkaar vergeleken voor de bezinking van een kaolin-suspensie en twee slibsoorten van rioolwaterzuiveringen met respectievelijk biologische en chemische fosfaatverwijdering. In dit onderzoek werd bij beide slibsoorten met langketenig chitosan een betere flocculatie bereikt bij een duidelijk lagere dosering.

TABEL 4

OPTIMALE DOSERING VAN POLY-ELECTROLYT VOOR BEZINKING TOT &lt; 2 NTU (SCHWARZ 2012)

Poly-elektrolyt	Slib A (Bio-P)	Slib B (Chem-P)	Kaolin
Kationisch Polyacrylamide	3	1,1	8,5
Chitosan, $2 \cdot 10^5$ g/mol	3	1,3	2
Chitosan, $25 \cdot 10^5$ g/mol	0,9	0,3	2

Bij dit onderzoek was Biolog uit Duitsland betrokken en zij zijn een bekende leverancier van chitosan producten onder de merknaam Heppix. Zij leveren chitosan met een molgewicht tussen  $1 \cdot 10^6$  en  $5 \cdot 10^6$  g/mol. Zij geven aan dat chitosan weliswaar bij voorkeur onder zure condities moet worden toegevoegd maar dat het chitosan wel bij  $\text{pH} > 7$  functioneert. De werking zou niet alleen afhankelijk zijn van de lading maar ook plaatsvinden via adsorptie. Biolog geeft aan verschillende praktijk referenties te hebben waarbij zij met chitosan een 2-3 keer lagere dosering nodig hebben dan wanneer polyacrylamide wordt gebruikt. Deze ervaring geldt voor slibindikking, maar ook bij centrifuges en kamerfilterpersen.

De beperkende factor voor het gebruik van chitosan voor slibontwatering is de prijs die ligt tussen 17 en 33 euro/kg chitosan. De ruime beschikbaarheid van chitosan is een ander probleem, ook doordat chitine een grondstof is voor andere toepassingen bijvoorbeeld in de farmacie. Biolog geeft aan dat voor kleine zuivering de extra kosten van het gebruik van beperkt zijn. Dit geldt zeker voor de Duitse situatie waarbij toepassing van chitosan in plaats van polyacrylamide afzet van het slib in de landbouw makkelijker maakt. Verder geeft Biolog aan voldoende productie capaciteit te hebben voor levering van chitosan voor slibindikking.

### 3.4 KATIONISCHE POLYSACCHARIDEN

Paragraaf 3.2 beschrijft het gebruik van zetmeel als ruggengraat voor het verkrijgen van een kationisch polyelectrolyt. Door een behandeling met reagentia (grafting) kan deze ruggengraat voorzien worden van kationisch geladen zijgroepen. Een dergelijke behandeling is ook mogelijk voor andere natuurlijke polymeren die opgebouwd zijn uit suiker moleculen (polysaccharides). Voorbeelden van alternatieven zijn:

- Cellulose
- Pectine
- Guargom
- Xanthaangom
- Glycogeen
- Alginaat

Van deze polysaccharides is glycogeen een interessante ruggengraat omdat het een hoog molecuulgewicht heeft ( $10^6$  g/mol) en een sterk vertakte structuur (Pal 2006, Singh 2009). Cellulose kan in principe ook gebruikt worden maar heeft als nadeel dat het slecht oplosbaar is in water waardoor het lastiger is dit materiaal te kationiseren. Door chemische of thermische behandelingen kan de oplosbaarheid verbeterd worden en uiteindelijk een kationisch cellulose verkregen worden (Liimatainen 2012). Alginaat is ook gebruikt als ruggengraat



voor de productie van poly-elektrolyt, maar vooral voor anionische of nonionische varianten (Tripathy 2000, Pal 2012).

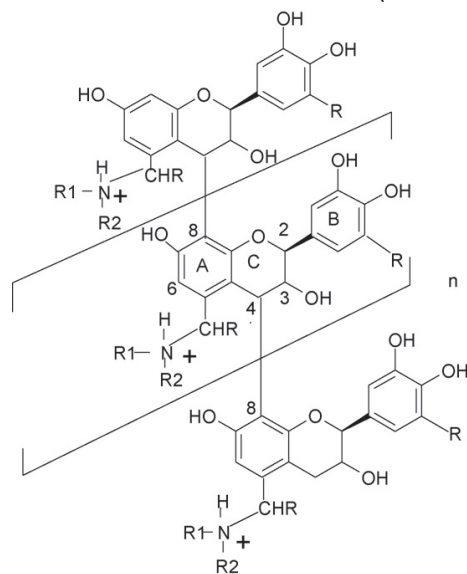
Hoewel er in de literatuur heel veel verschillende mogelijkheden worden beschreven beperken de onderzoeken zich tot oriënterende studies waarbij de flocculerende werking alleen getest wordt op een kaolin suspensie. Informatie over de lading en het molecuulgewicht ontbreekt vaak. Er zijn geen leveranciers gevonden die producten leveren voor dit soort kationische polymeren. Ook informatie over de kosten voor de productie van dit soort polymeren ontbreekt. Waarschijnlijk hangt een groot deel van de kosten samen met de beschikbaarheid van de grondstof. Zetmeel is goed beschikbaar tegen acceptabele kosten en waarschijnlijk richt de ontwikkeling zich daarom vooral op kationisch zetmeel. Vanwege de recente ontwikkelingen voor de winning van cellulose en algiनाat uit rioolwater zouden ook deze grondstoffen interessant kunnen zijn voor waterschappen. Een dergelijke toepassing vraagt echter wel nader onderzoek.

### 3.5 PLANTAARDIGE FLOCCULANTEN

#### 3.5.1 KATIONISCH TANNINE

Tannine is een polyphenol verbinding die gewonnen wordt uit boomschors. Meestal wordt hiervoor de Acacia of Mimosaboom gebruikt. Tannine heeft van nature geen positieve lading maar kan door middel van een zogenaamde “Mannich” reactie met bijvoorbeeld diethanolamine en formaldehyde voorzien worden van positief geladen tertiaire of quaternaire amino groepen (Beltran 2010, Graham 2008). De coagulerende werking van kationisch tannine is al geruime tijd bekend en tannines worden in diverse industrietakken ook op reguliere basis ingezet. Ten opzichte van metaalzouten (ijzer, aluminium) hebben tannines het voordeel dat ze de geleidbaarheid van het water minder verhogen. De bekendste leverancier is het Braziliaanse Tanac dat Tanfloc op de markt brengt. Tanac produceert tannines voor de leerindustrie en als een afgeleide ook kationische tannine voor waterbehandeling. Volgens de website van Tanac heeft hun tannine een FSC keurmerk. Tanac wordt in Nederland door Atana vermarkt. Melspring verkoopt in Nederland tannines die geproduceerd worden door Serveyco uit Spanje. Beide partijen werken samen aan de verdere ontwikkeling van dit product.

AFBEELDING 7 THEORETISCHE STRUCTUUR VAN KATIONISCH TANNINE (GRAHAM 2008)



Tannine is een natuurproduct met een complexe chemische samenstelling en daardoor is de exacte structuur van het tannine niet helemaal bekend. Graham et al (2008) hebben de structuur van Tanfloc nader onderzocht en zij stellen een molecuulstructuur voor zoals weergegeven in Afbeelding 7. Voor dit product bepaalden zij een molecuulgewicht van  $6 \cdot 10^5$  g/mol en een maximale lading van 3,1 meq/g. Daarmee is het molecuulgewicht een orde grootte lager dan voor bijvoorbeeld chitosan of kationisch zetmeel. Daarbij moet ook nog gerealiseerd worden dat het monomeer een hoog molecuulgewicht heeft zodat de totale lengte van het polymeer beperkt is. De lading is voldoende hoog, maar net als bij chitosan is de lading pH-afhankelijk. Bij een pH van 9 is de kationische lading nog maar 0,2 meq/g. De werking van het tannine lijkt echter niet alleen via de lading te verlopen maar ook via adsorptie aan de relatief grote fenolische groepen waaruit het tannine is opgebouwd.

Door het relatief geringe molecuulgewicht is het waarschijnlijk juister kationische tannine te beschouwen als een coagulant in plaats van als een flocculant. In veel artikelen wordt het tannine ook op deze manier ingezet als alternatief voor het gebruik van ijzer en aluminium zouten. Een interessante bijkomende eigenschap van tannine is dat het volgens de leveranciers ook fosfaat kan binden en zelfs bij lagere doseringen meer fosfaat verwijderd dan ijzerchloride (Atana, Melspring, 2014). Voor deze toepassing van tannine zijn echter geen wetenschappelijke publicaties gevonden.

Er zijn vele publicaties die rapporten over de succesvolle coagulerende werking van tannine voor verschillende toepassingen. Er werden echter geen publicaties gevonden die rapporteren over het gebruik van tannines voor slibindikking of slibontwatering. Tannines zijn wel gebruikt en succesvol gebleken voor het coaguleren van ruw rioolwater (Sanchez-Martin 2010). De leveranciers van tannine melden succesvolle toepassingen bij slibindikking in de industrie maar hebben nog geen ervaring met communaal zuiveringsslib. Zij hebben hier wel interesse in. Atana geeft aan nu in Polen ervaring op te doen met het gebruik van tannines voor de indikking van slib op een grote zuivering van ongeveer 500.000 i.e.. Melspring heeft in 2014 oriënterende testen gedaan met onder andere slib van de rwzi Nieuwgraaf en kreeg daarbij goede vlokvorming. In de ervaring van Melspring kan een beperkte dosering van tannine het mogelijk maken om de dosering van poly-elektrolyt terug te brengen, soms wel tot 65% van de oorspronkelijke dosering.

Tannine kost ongeveer 1,5-6 euro/kg actief materiaal op basis van de informatie verkregen van verschillende leveranciers.

### 3.5.2 SOJA EIWIT

Banerjee (2014) beschrijft onderzoek waarbij soja eiwit wordt gebruikt voor de ontwatering van papier slib. Het onderzoek laat zien dat ruw soja eiwit even goed werkt als eiwit dat voorzien is van kationische groepen. Vanwege het amphotere karakter van eiwit is het eiwit molecuul in staat te binden met de negatief geladen slibdeeltjes. In het onderzoek gaf ontwatering met soja eiwit een drogere slibkoek dan bij gebruik van een kationisch polyacrylamide bij een vergelijkbare dosering. Dit effect werd toegeschreven aan de lage lading van het eiwit waardoor er minder kans is op lokale ladingomkering van de vlokken. Hierdoor is de neutralisatie van de negatieve lading op de slibvlokken effectiever en daardoor kan een drogere slibkoek worden gekregen.

De filtraatkwaliteit was wel duidelijk minder bij gebruik van het soya eiwit. Door een combinatie van soya-eiwit en kationisch polyacrylamide kon toch een acceptabele filtraatkwaliteit worden bereikt.

De gehanteerde doseringen lagen in de range van 1-2 g/kg droge stof en dus vrij laag in vergelijking met dosering die normaal zijn voor zuiverings-slib. Soja eiwit kost volgens dit onderzoek 1,3 \$/kg en is daarmee aanmerkelijk goedkoper dan kationisch polyacrylamide.

### 3.5.3 MORINGA OLEIFERA

De verschillende delen van de wonderboom (*Moringa Oleifera*) worden gebruikt voor vele verschillende toepassingen. De flocculerende werking van de zaden van *Moringa Oleifera* ofwel de wonderboom is al geruime tijd bekend en veel bestudeerd. In Afrika gebruiken rurale bevolkingen extracten van deze zaden om rivier water helder te maken. De werkzame stof in de zaden zijn waarschijnlijk kationische eiwitten met een molecuulgewicht rond  $6 \cdot 10^5$  g/mol (Yin 2010). De coagulerende werking zou nog verbeterd worden door de aanwezigheid van Ca en Mg ionen (Okuda 2001).

Poeder van de zaden van de *Moringa Oleifera* is gebruikt voor het ontwateren van zuiverings-slib en vergeleken met de werking van een kationisch polyacrylamide (Wai 2009). Dit onderzoek liet vergelijkbare waarden zien voor de CST (capillary suction time) en de filtreerbaarheid (specific resistance to filtration, SRF), maar wel bij een dosering van *Moringa Oleifera* die een factor 50-100 hoger was dan van het kationisch polyacrylamide. In dit onderzoek werden de zaden zonder verder behandeling gebruikt. Door extractie van de werkzame stof kunnen de benodigde doseringen mogelijk worden verlaagd.

### 3.5.4 CACTUS EXTRACT

Het gebruik van cactus extract voor flocculatie is een onderwerp dat steeds meer in de belangstelling komt (Yin 2010). De vijgcactus (ook wel "prickly pear" of *Opuntia ficus-indica*) krijgt hierbij de meeste aandacht. Deze cactus wordt ook toegepast voor medicinale toepassingen of in diëten. De flocculerende werking is waarschijnlijk toe te schrijven aan slijmstoffen in de cactus die in staat zijn grote hoeveelheden water vast te houden. De werkzame stof is hierbij waarschijnlijk polygalacturonzuur dat ook een hoofdbestanddeel van pectine is (Miller 2008, Yin 2010). Deze structuur heeft een overwegend anionisch karakter, maar desondanks blijkt cactus ingezet te kunnen worden als alternatief voor aluminiumsulfaat en kationisch polyacrylamide.

Bij vergelijkbare doseringen als aluminiumsulfaat kon rioolwater geflocculeerd worden met cactus (Zhang 2006). Cactus extract is ook op labschaal gebruikt voor het ontwateren van zuiverings-slib (Betatache 2014). Dit onderzoek rapporteert lagere doseringen voor cactus extract in vergelijking met kationische polyacrylamide bij vergelijkbare ontwateringsresultaten.

## 3.6 DIERLIJKE EIWITTEN

Dierlijke eiwitten kunnen mogelijk dienen als flocculant. In de Verenigde Staten is verkennend onderzoek uitgevoerd naar de toepassing van dierlijke bronnen als beendermeel, gelatine, veren en bloed (Piazza 2010a&b). In dit onderzoek werd de flocculerende werking op een kaolin suspensie door dergelijke stoffen vergeleken met een nonionisch polyacrylamide. De beste werking werd verkregen met gelatine maar daarvoor was wel een twee keer hogere dosering nodig. Bij een dergelijke dosering is gelatine volgens de onderzoekers economisch niet interessant in vergelijking met nonionisch polyacrylamide. In het onderzoek is geen vergelijking gemaakt met kationisch polyacrylamide waarvan verwacht mag worden dat het nog effectiever is voor de flocculatie van de negatief geladen kaolin kleideeltjes.

Vervolgonderzoek liet zien dat bepaalde fracties uit kippenbloed mogelijk wel kunnen concurreren met nonionisch polyacrylamide (Piazza 2011). De verwerking en conservering van deze fracties is echter een belangrijk aandachtspunt (Garcia 2014). Er zijn geen toepassingen bekend van dergelijke flocculanten op rioolwater of zuiveringslib.

### 3.7 CYCLODEXTRINE

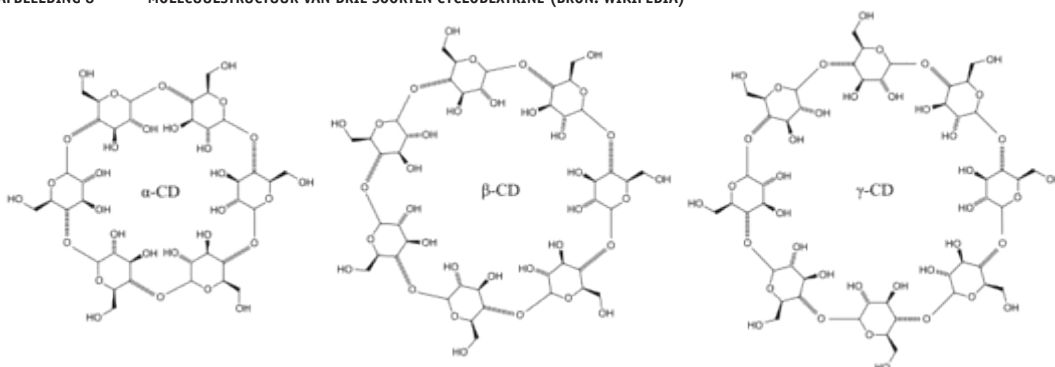
Cyclodextrine is een ringvormig oligosaccharide dat bestaat uit zes tot acht glucose moleculen. De holte in de ring van suikermoleculen heeft een hydrofoob karakter terwijl de buitenkant hydrofiel is. Cyclodextrine is een bulkproduct dat enzymatisch geproduceerd wordt uit zetmeel. Het is niet giftig en is geschikt voor toepassingen in voedsel. De combinatie van hydrofobe en hydrofiel eigenschappen geeft de stof een groot aantal toepassingen in bijvoorbeeld de farmaceutische en voedingsindustrie.

Cyclodextrine blijkt ook bruikbaar voor het verbeteren van de ontwaterbaarheid van slib. Onderzoek op lab en praktijkschaal laat zien dat een kleine dosering de ontwaterbaarheid van biologisch slib van papierfabrieken sterk verbetert (Hartong 2009). Door de additie van 0,045-0,09 g/kg beta-cyclodextrine nam het droge stof gehalte van de slibkoek toe van 30,8% naar 33,6%. De normale dosering van coagulant (7 g/kg) en flocculant (73 g/kg) werd gehandhaafd bij de additie van het cyclodextrine. De additie van cyclodextrine is ook getest met zuiveringsslib op een rwzi in Savannah in de Verenigde staten (Banerjee 2009). Op deze zuivering wordt het slib ontwaterd op een bandfilterpers tot een droge stof gehalte van 12,8% bij een polymeerverbruik van 4 g/kg droge stof. Door additie van 0,2 kg cyclodextrine/kg droge stof kon het polymeerverbruik worden verlaagd tot 3 g/kg droge stof terwijl het droge stof gehalte van de slibkoek toenam tot 13,4%.

De werking van cyclodextrine is nog onzeker maar de onderzoekers denken dat het cyclodextrine lokale hot spots van positieve lading kan maskeren door het op te nemen in de hydrofobe holte van het cyclodextrine (Hartong 2009). Deze hotspots van positieve lading ontstaan door lokale overdoseringen van het kationisch polyacrylamide.

Cyclodextrine wordt door verschillende producenten gemaakt. Wacker Chemicals levert bijvoorbeeld diverse cyclodextrines en is bekend met deze toepassing maar heeft zelf geen ervaring met de toepassing ervan. De toepassing van cyclodextrine voor verbetering van de ontwaterbaarheid is gepatenteerd voor toepassingen in Amerika (Banerjee 2010) en Chemours heeft een licentie voor toepassing van dit patent in Amerika. Chemours geeft aan op dit moment geen informatie te kunnen delen over hun ervaringen met cyclodextrine en slibontwatering. De marktprijs voor beta-cyclodextrine ligt in Europa op ongeveer 5-7 euro/kg.

AFBEELDING 8 MOLECUULSTRUCTUUR VAN DRIE SOORTEN CYCLODEXTRINE (BRON: WIKIPEDIA)



### 3.8 ULTRAGELUID

De werking van flocculanten kan ook zonder chemicaliën verbeterd worden. Het gebruik van ultrageluid is vooral bekend voor de destructie van slib om de vergistbaarheid te verbeteren (STOWA 2004-05). Bij veel lagere energieniveaus kan ultrageluid ook gebruikt worden om deeltjes te scheiden en is daarvoor ook getest op slib (Keesman 2013). Zhang et al (2012) onderzochten ook het gebruik van ultrageluid voor de verbetering van de flocculatie van zuiverings-slib. Zij gebruikten actief slib van een Chinese rioolwaterzuivering en lieten zien dat een enkele seconden durende behandeling van slib met ultrageluid (frequentie 25 kHz, 0,15 W/ml) de tijd voor gravitaire bezinking van het slib halveerde. De energie-intensiteit bedroeg 155 kJ/kg droge stof onder deze condities.

In feite kan op deze manier het verbruik van kationisch polymeer (deels) vervangen worden door de inzet van energie. Dit energie verbruik kost 0,006 €/kg droge stof bij een energieprijis van 0,14 euro/kWh en is daarmee van dezelfde ordegrrootte als de inzet van poly-elektrolyt (0,005 €/kg droge stof bij een verbruik van 1 g/kg ds). De GER waarde voor kationisch polymeer bedraagt 133 kJ/g actief materiaal (in emulsie). Als de beschreven dosering van ultrageluid leidt tot een verlaging van het polymeer verbruik van meer dan 1,2 g PE/kg droge stof ontstaat er dus al een milieuvoordeel. Een bijkomend voordeel is dat het gebruik van ultrageluid niet leidt tot een emissie van chemicaliën en dat geen transport van chemicaliën nodig is. De toepassing voor slibindikking of slibontwatering zal echter nog wel verder ontwikkeld moeten worden.

### 3.9 BACTERIEEL FLOCCULANT

Bacteriën produceren extracellulair polymeer materiaal (EPS) buiten hun cellen dat helpt bij de vlokvorming van slib. Deze biopolymeren spelen een belangrijke rol bij vlokvorming en slibontwatering. Diverse onderzoekers hebben onderzocht of actief slib gebruikt kan worden als grondstof en kweek voor de winning van dit materiaal om het vervolgens te gebruiken als flocculant. Hoewel EPS in principe negatief geladen is kan het toch werken als flocculant via andere mechanismen zoals bijvoorbeeld adsorptie aan hydrofobe delen van het EPS.

More et al. (2012) gebruikten bijvoorbeeld actief slib van een rwzi in Quebec als grondstof voor een 72 uur durende fermentatie van *Serratia sp1* culturen voor de productie van EPS. Daarbij werden verschillende condities gehanteerd. De hoogste concentraties EPS werden gekregen na sterilisatie en een alkalisch-thermische behandeling van het slib voor de fermentatie. In het onderzoek werd onderscheid gemaakt tussen losgebonden slijm EPS en stevig gebonden EPS. Het losgebonden EPS was het EPS dat na de fermentatie in het supernatant van het fermentatie brouwsel achter bleef. Het stevig gebonden EPS was het EPS in het bezinksel. Beide EPS soorten werden met koude ethanol geëxtraheerd en zo in geconcentreerde vorm verkregen. Het op deze wijze verkregen EPS was vervolgens in staat om in combinatie met calcium ionen een kaolin suspensie te flocculeren. Het stevig gebonden EPS bleek de beste flocculerende werking te hebben.

Yang et al. (2012) hanteerden een iets andere maar vergelijkbare aanpak. Van verschillende celculturen uit actief slib en grondmonsters selecteerden zij de cultuur die na twee fermentaties het beste in staat was een kaolin oplossing te flocculeren. De best flocculerende celcultuur werd *Klebsiella sp. N10* genoemd. Met deze celcultuur werd vervolgens weer een fermentatie van 96 uur uitgevoerd en daarna gecentrifugeerd. Het supernatant werd vervolgens gebruikt als bioflocculant. Dit bioflocculant werd vervolgens nog verder gezuiverd door extracties met

koude ethanol. Het gezuiverd bioflocculant werd MBF10 genoemd. Dit MBF10 had een molgewicht van  $8 \cdot 10^5$  g/mol en bleek vooral te bestaan uit polysaccharide.

De werking van MBF10 voor het ontwateren van secundair rwzi-slib werd op labschaal getest en vergeleken met aluminiumsulfaat, polyaluminiumchloride (PAC) en kationisch polyacrylamide. Deze testen lieten zien dat MBF10 beter ontwaterde dan aluminiumsulfaat, maar slechter dan PAC en kationisch polyacrylamide. Voor kationisch polyacrylamide werd een optimale dosering bepaald van 1 g/kg ds en de slibkoek ontwaterde tot 21,2% droge stof. Met MBF10 was de optimale dosering 6 g/kg ds en ontwaterde de slibkoek tot 17,5% droge stof. Hoewel MBF10 dus effectief bleek voor de ontwatering van slib was de prestatie minder goed dan voor kationisch polyacrylamide. Een combinatie van MBF10 en kationisch polyacrylamide gaf geen betere resultaten, terwijl een combinatie van MBF10 en aluminiumsulfaat juist een even droge slibkoek gaf als wanneer alleen kationisch polyacrylamide werd gebruikt. De kostprijs van MBF10 werd door de auteurs geschat op 1,3 \$/kg.

## 4

## MARKTINVENTARISATIE

Voor dit onderzoek zijn diverse marktpartijen benaderd en bevraagd op hun visie op de toepasbaarheid en ontwikkelingen voor groene poly-elektrolyten. Daarbij zijn zowel klassieke en bekende producenten van polyacrylamides benaderd als mogelijke nieuwe toetreders die zich richten op nieuwe nicheproducten. Tabel 5 geeft een overzicht van alle partijen die voor deze studie zijn benaderd en een reactie hebben gegeven. De bevindingen van deze inventarisatie zijn in de voorgaande hoofdstukken verwerkt.

De marktinventarisatie laat zien dat kationisch tannine, kationisch zetmeel en cyclodextrine door verschillende leveranciers geleverd kan worden. De verkrijgbaarheid van kationisch tannine lijkt daarbij het grootst. Kationisch zetmeel is in principe goed verkrijgbaar voor toepassingen in de papierindustrie, maar voor een toepassing in slibontwatering en slibindiking is kationisch zetmeel met een hoge lading nodig. Dit type zetmeel is moeilijker verkrijgbaar. Glycanex laat haar producten op praktischschaal maken bij bestaande producenten. De producten zijn in IBC's of bulk/tankwagons leverbaar. Emsland Stärke produceert ook op praktischschaal kationisch zetmeel voor slibontwatering, met name voor de Duitse markt.

De meeste leveranciers geven aan dat kationisch zetmeel (nog) niet echt geschikt is voor slibontwatering en zeker niet voor toepassing met hoge afschuifkrachten zoals ontwatering in centrifuges. Er zijn echter geen openbare publicaties gevonden die ervaringen (positief dan wel negatief) goed beschrijven.

Tannines lijken al vaker te worden toegepast voor ontwatering van industriële slibben en lijken daar in sommige situaties succesvol. Met de ontwatering van communaal zuiverings-slib is vrijwel nog geen ervaring. De leveranciers van tannine geven aan wel interesse te hebben in deze toepassing.

Vrijwel alle partijen geven aan dat een duidelijke vraag naar groen poly-elektrolyt nog ontbreekt. In hun aanbestedingen voor poly-elektrolyt houden waterschappen geen rekening met dit soort milieuaspecten. Hierdoor ontbreekt een duidelijke drijvende kracht voor innovatie. Regelgeving in Duitsland verlangt per 2017 een goede afbreekbaarheid van poly-elektrolyten als het slib in de landbouw wordt afgezet. Deze richtlijn heeft in Duitsland wel gezorgd voor meer onderzoek en testen van alternatieve flocculanten. Oorspronkelijk zou deze eis per 2014 ingaan, maar doordat goede alternatieven ontbraken is deze deadline uitgesteld naar 2017. Enkele leveranciers geven nu aan dat zij waarschijnlijk ook met de bestaande polyacrylamides aan deze eis kunnen voldoen.

Een aantal partijen geeft aan interesse te hebben om samen met STOWA de mogelijke toepassing van alternatieve natuurlijke poly-elektrolyten nader te onderzoeken. Dit zijn meestal potentiële nieuwe toetreders tot de markt.

TABEL 5

## OVERZICHT POTENTIELE LEVERANCIERS GROENE POLY-ELEKTROLYTEN

Leverancier	Beschikbare groene poly-elektrolyt
<b>Bestaande leveranciers</b>	
Kemira	StFloc: kationisch zetmeel Kemsep sp101 (confidentiële samenstelling)
Melspring	Biofloc: tannine en kationisch zetmeel
BASF	Geen beschikbaar, wel in ontwikkeling
SNF	Geen beschikbaar
Solenis (Necarbo)	Geen beschikbaar
VTA	Geen beschikbaar
<b>Potentiële toetreders</b>	
Glycanex	Glycasol, kationisch zetmeel, C2C-gecertificeerd
Atana	Cofloc: kationisch tannine Kationisch zetmeel
Biolog	Chitosan (Heppix)
Caldic	Kationisch tannine Kationisch zetmeel Bentoniet en zeoliet
Silvateam	Silvafloc: kationisch tannine
Avebe	Kationisch zetmeel
Emsland Stärke	Kationisch zetmeel
Wacker Chemie	Cyclodextran
Chemours US	Cyclodextran (focus op Amerikaanse markt)



# 5

## SELECTIE KANSRIJKE

### 'GROENE' POLY-ELEKTROLYTEN

Dit onderzoek laat zien dat er alternatieve poly-elektrolyten zijn op basis van natuurlijke grondstoffen voor de kationische polyacrylamides die momenteel voornamelijk gebruikt worden. Doordat deze poly-elektrolyten op natuurlijke grondstoffen zijn gebaseerd is de grondstof hernieuwbaar en is de niet-cyclische emissie van kooldioxide naar verwachting ook lager. Deze verwachting zal echter nog verder onderbouwd moeten worden. Een ander voordeel van deze alternatieve poly-elektrolyten is dat er bij de productie geen gebruik gemaakt wordt van acrylamide dat het kankerverwekkend en mutageen is. Ook bij de productie van deze alternatieve poly-elektrolyten worden echter chemicaliën gebruikt, met name voor de kationisatie van de biopolymeren. Deze chemicaliën hebben echter een geringere toxiciteit dan het kationisch polymeer dat zo verkregen wordt. Ook een kationisch polymeer op basis van biopolymeren kan toxisch zijn. Een voordeel is echter dat de biologische afbreekbaarheid beter is zodat deze toxiciteit sneller verdwijnt.

Het onderzoek laat verder zien dat er weinig referenties zijn van praktijktoepassingen van deze groene poly-elektrolyten voor de indikking en ontwatering van zuiveringsslib. De referenties gaan vaak niet verder dan laboratorium onderzoek. Dergelijk onderzoek kan leiden tot positieve resultaten die op praktijkschaal kunnen tegenvallen. Dit kan komen doordat effecten als bijvoorbeeld de invloed van afschuifkrachten en persbaarheid van het slib op laboratoriumschaal moeilijk zijn vast te stellen. De leveranciers geven juist aan dat de weerstand tegen afschuifkrachten een probleem is bij de toepassing van dergelijke alternatieve polymeren. De meest kansrijke starttoepassing van groene poly-elektrolyten is daarom waarschijnlijk de voorindikking van slib. De eisen aan het poly-elektrolyt liggen bij slibontwatering hoger vanwege de grotere afschuifkrachten. Toepassing in zeefbandpersen, kamerfilterpersen en schroefpersen ligt dan meer voor de hand dan toepassing bij centrifuges.

In vergelijking met op polyacrylamide gebaseerde polymeren hebben natuurlijke poly-elektrolyten het nadeel dat zij minder "maakbaar" zijn. De diversiteit van de polymeerchemie die aan de basis ligt van polyacrylamide maakt het mogelijk om vele verschillende polymeren te maken met hoge molecuulgewichten en hoge ladingen. Deze diversiteit is moeilijk na te doen met biopolymeren waardoor er meestal ergens een compromis moet worden gesloten. Daarom lijkt in eerste instantie een gedeeltelijke vervanging meer voor de hand te liggen waarbij de sterktes van het biopolymeer worden ingezet en aangevuld met polyacrylamide op de punten waar de biopolymeren te kort komen. Een hoog geladen biopolymeer met een korte keten kan bijvoorbeeld gecombineerd worden met een polyacrylamide met lange ketens. Het biopolymeer verzorgt dan de ladingneutralisatie en het polyacrylamide de burgvorming tussen de vlokken. Ook combinaties van verschillende biopolymeren die elkaar aanvullen zijn wellicht mogelijk.

Tabel 6 geeft een ranking van de kansrijkheid voor verschillende groene poly-elektrolyten die in dit onderzoek zijn besproken op basis van een aantal criteria. Opvallend is de hoge ranking van **cyclodextrine**. Dit product verbetert vooral de werking van poly-elektrolyten en kan deze niet vervangen. Het product is interessant omdat er in de Verenigde Staten positieve ervaringen op praktijkschaal met zuiveringsslib zijn gerapporteerd. De kostprijs van cyclodextrine is vergelijkbaar met polyacrylamide en er zijn kennelijk maar lage doseringen nodig om een effect te bereiken. De verkrijgbaarheid van het product is goed omdat het al in veel verschillende toepassingen gebruikt wordt.

TABEL 6 RANKING VAN DE VERSCHILLENDE GROENE POLY-ELEKTROLYTEN OP BASIS VAN VERSCHILLENDE CRITERIA

Flocculant	Ervaring met slib		Schaalgrootte		Dosering		Kostprijs	Verkrijg- baarheid	Totaal Score
Cyclodextrine	rwzi slib	5	praktijkschaal	3	vergelijkbaar of minder	5	3	5	21
Kationisch tannine	industriële slib	3	praktijkschaal	3	vergelijkbaar	3	5	5	19
Kationisch zetmeel	rwzi slib	5	praktijkschaal	3	hoger	1	5	5	19
Chitosan	rwzi slib	5	praktijkschaal	3	Vergelijkbaar of minder	5	1	5	19
Soja eiwit	papier slib	3	labschaal	1	vergelijkbaar	3	5	3	15
Ultrageluid	rwzi slib	5	labschaal	1	vergelijkbaar	3	5	0	14
Cactus extract	rwzi slib	5	labschaal	1	vergelijkbaar of minder	5	0	0	11
Bacterieel flocculant	rwzi slib	5	labschaal	1	fors hoger	1	3	0	10
Moringa Oleifera	rwzi slib	5	labschaal	1	fors hoger	1	1	0	8
Dierlijke eitwitten	geen	0	labschaal	1	2x hoger	1	3	0	5
Kationische polysaccharides	geen	0	labschaal	1	onbekend	0	3	0	4

*Toelichting op de scores*

Ervaring met slib	Schaalgrootte	Dosering	Kostprijs	Verkrijgbaarheid	
Getest met rwzi slib	5	Praktijkschaal 3	Vergelijkbaar of minder 5	Minder dan 4 €/kg actief 5	In bulk beschikbaar 5
Getest met andere slibben	3	Labschaal 1	Vergelijkbaar	4-6 €/kg actief 3	Beperkt beschikbaar 3
Andere suspensies	0	Hoger	3	Meer dan 6 €/kg actief 1	Nog niet beschikbaar 0
		Onbekend	1	Onbekend	0
			0		

Kationisch tannine en kationisch zetmeel worden door veel partijen genoemd als interessante groene poly-elektrolyten en komen ook goed uit deze ranking naar voren. **Kationisch tannine** is goed verkrijgbaar en er zijn verschillende leveranciers in Nederland die interesse hebben in de toepassing van dit product op zuiveringsslib. Het tannine heeft wel een relatief laag molecuulgewicht zodat het eerder als coagulant dan als flocculant moet worden gezien. Daarom zal het waarschijnlijk altijd in combinatie met een flocculant worden gebruikt. Op deze wijze kan dan toch een deel van het poly-elektrolyt hernieuwbaar zijn. **Kationisch zetmeel** is interessant omdat het al veel gebruikt wordt in de papierindustrie. Deze producten hebben echter wel een veel lagere lading. Er kunnen echter ook producten worden gemaakt met hogere ladingen en er zijn leveranciers in Nederland en Duitsland die dergelijke producten kunnen leveren. Bovendien zijn er al testen met zuiveringsslib uitgevoerd waarvan de resultaten positief lijken, hoewel de beschikbare informatie beperkt is. De beschikbare onderzoeken laten wel zien dat het verbruik waarschijnlijk hoger is dan met kationisch polyacrylamide. Volgens verschillende leveranciers is de weerstand tegen afschuifkrachten van deze producten wel een aandachtspunt.

**Chitosan** is ook een interessant groen poly-elektrolyt en oriënterend onderzoek laat zien dat het verbruik lager kan zijn dan met kationisch polyacrylamide. De kostprijs en beschikbaarheid van dit product is echter een belangrijk aandachtspunt. Momenteel wordt chitosan vooral gewonnen uit schalen van krab en garnalen en de beschikbaarheid hiervan is beperkt, ook door concurrentie met andere toepassingen. Niettemin geeft leverancier Biolog aan voldoende chitosan te kunnen produceren voor indikking van al het slib in Nederland. In theorie kan chitine ook gewonnen worden uit schimmels en de ontwikkeling van een dergelijke plantaardige oorsprong zou de beschikbaarheid kunnen verbeteren.

Uit het literatuuronderzoek komt **soja-eiwit** naar voren als een potentiële kandidaat. Dit is echter vooral gebaseerd op één referentie uit de papierindustrie. Verder onderzoek is daarom nodig om vast te stellen of dit inderdaad ook interessant is voor slibontwatering. Een eventuele concurrentie met voedsel toepassingen is verder ook een aandachtspunt. De kostprijs lijkt voldoende laag om de toepassing economisch interessant te maken.

Het gebruik van **ultrageluid** als ondersteuning van de flocculatie is interessant, maar is ook maar gebaseerd op één referentie. Indien de gerapporteerde energieniveaus en prestaties reproduceerbaar zijn is dit zeker een interessante mogelijkheid. Het zou het gebruik van chemicaliën terugdringen en ook de kosten zijn beperkt. Er zal nog wel meer ontwikkeling nodig zijn om dit principe om te zetten naar een commercieel verkrijgbare installatie.

**Cactus extract** geeft op labschaal verrassend goede resultaten, maar ook hier geldt dat dit slechts één referentie betreft. De beschikbaarheid van dit product is vooralsnog een aandachtspunt zodat toepassing op grote schaal vooralsnog niet haalbaar lijkt.

De toepassing van **bacterieel flocculant** biedt een interessant perspectief omdat het gewonnen kan worden uit het slib zelf. De winning en zuivering van het flocculant is nog wel complex en de effectieve werking moet nog verder aangetoond worden. **Moringa Oleifera** vergt te hoge doseringen en de verkrijgbaarheid in Nederland is een probleem om dit product interessant te maken. Er werden nog geen referenties gevonden van **dierlijke eiwitten** of andere **kationische polysaccharides** voor de ontwatering van slib. De ontwikkeling van dergelijke producten is nog niet ver gevorderd en daardoor is de beschikbaarheid laag. In theorie zouden uit de rioolwaterzuivering gewonnen cellulose en alginaat wel omgezet kunnen worden in flocculanten voor gebruik in de zuivering.

Op basis van bovenstaande overwegingen zijn de volgende groene poly-elektrolyten geselecteerd voor nader onderzoek:

- 1 Cyclodextrine;
- 2 Kationisch tannine;
- 3 Kationisch zetmeel;
- 4 Chitosan.

# 6

## MILIEU IMPACT 'GROENE' FLOCCULANTEN

### 6.1 INLEIDING

#### 6.1.1 ACHTERGROND

In 2012 is onderzoek gedaan naar de GER-waarden en milieu-impact van verschillende typen traditionele poly-elektrolyten (STOWA 2012-06). In dit onderzoek worden alternatieve poly-elektrolyten onderzocht die gebaseerd zijn op natuurlijke grondstoffen. Om te bepalen of dit inderdaad een milieu-voordeel oplevert, worden in dit onderzoek vier verschillende typen biobased flocculanten bekeken. Het gaat om beta-cyclodextrine, kationisch zetmeel, kationisch tannine en chitosan.

#### 6.1.2 INFORMATIEVERZAMELING

Voor het bepalen van de milieu-impact en GER-waarden van deze stoffen, hebben AIFORO en CE Delft in dit onderzoek allereerst geprobeerd zoveel mogelijk informatie over de productie-processen te verkrijgen bij fabrikanten. Veel fabrikanten zijn echter niet bereid gedetailleerde informatie prijs te geven, omdat het vaak bedrijfsgevoelige informatie betreft. In de gevallen waarin niet voldoende informatie van fabrikanten beschikbaar kwam, hebben is een aanvullende inventarisatie gedaan en gegevens verzameld uit wetenschappelijke artikelen. Chitosan is een uitzondering: hiervoor is geen fabrikant benaderd, maar zijn de gegevens geïnventariseerd op basis van een bestaande LCA-studie en wetenschappelijke artikelen.

Op basis van de geïnventariseerde gegevens heeft zijn de productie-processen gemodelleerd en de resultaten berekend. Hiervoor maken we gebruik van het LCA-softwareprogramma SimaPro. In dit rapport bespreken we de inventarisatie en resultaten van de flocculanten, per hoofdstuk één flocculant. Hierbij geven we ook aan wat de invloed is op de resultaten van eventuele aannames, onzekerheden of hiaten.

#### 6.1.3 INTERPRETATIE RESULTATEN

De resultaten van de verschillende flocculanten worden in dit hoofdstuk naast elkaar gezet, maar de resultaten kunnen niet direct met elkaar worden vergeleken. De reden hiervoor is dat de eigenschappen van de flocculanten niet gelijk zijn. Als men de milieu-impact van de verschillende flocculanten wil vergelijken, moet men nog rekening houden met de benodigde dosis om hetzelfde zuiveringseffect te bereiken.

### 6.2 BETA-CYCLODEXTRINE

#### 6.2.1 MODELLERING

Cyclodextrine is een bulkproduct dat enzymatisch geproduceerd wordt uit zetmeel. Bij de productie worden drie verschillende typen cyclodextrine gevormd: alpha-, beta- en gammacyclodextrine (Afbeelding 8). De verhouding waarin deze productie plaatsvindt, verschilt afhankelijk van het type proces dat wordt toegepast.

De technische productie van cyclodextrinen kan worden verdeeld in vier hoofdfasen:

- 1 Kweken van het micro-organisme dat het enzym CGTase produceert.
- 2 Isolatie van het enzym, concentratie en zuivering.
- 3 De enzymatische afbraak van zetmeel naar cyclodextrinen door CGTase.
- 4 Scheiding van de cyclodextrinen, zuivering en kristallisatie.

Deze studie is gericht op de productie van beta-cyclodextrine ( $\beta$ -CD). Deze variant is het eenvoudigst te produceren, omdat de zuivering hiervan veel minder energie kost dan de zuivering van de andere twee typen. Hierdoor is de marktprijs van  $\beta$ -CD ook veel lager dan die van  $\alpha$ -CD en  $\gamma$ -CD (Tabel 7).

TABEL 7 MARKTPRIJZEN CYCLODEXTRINEN (BIWER, ANTRANAKIAN, & HEINZLE, 2002)

Type cyclodextrine	Marktprijs in 2002
$\alpha$ -CD	US\$ 20-25/kg
$\beta$ -CD	US\$ 3-4/kg
$\gamma$ -CD	US\$ 80-100/kg

Het productieproces van  $\beta$ -cyclodextrine bleek niet goed te achterhalen, omdat de meeste producenten hierover geen productiegegevens prijs willen geven. Om die reden is samen met de opdrachtgever besloten gebruik te maken van de gegevens uit het artikel 'Process modeling and simulation can guide process development: case study  $\alpha$ -cyclodextrin' (Biber & Heinzle, 2004)

In dit artikel wordt het productieproces van  $\alpha$ -cyclodextrine beschreven, inclusief de benodigde hoeveelheden en de output van het proces. Met behulp van deze gegevens hebben we de  $\beta$ -cyclodextrine kunnen modelleren en doorrekenen in het LCA-softwareprogramma SimaPro. Als het productieproces is voltooid, bestaat het eindproduct voor 91,5% uit  $\alpha$ -CD, voor 3,5% uit  $\beta$ -CD en voor 5,0% uit water.  $\beta$ -CD is veel slechter oplosbaar dan  $\alpha$ -CD en is daardoor door kristallisatie eenvoudig af te scheiden van de oplossing. We gaan ervan uit dat dit product direct kan worden ingezet en dat de  $\beta$ -CD hier niet meer uit gezuiverd hoeft te worden om het product te gebruiken als  $\alpha$ -CD.

Hoewel het proces er op is ingericht om  $\alpha$ -CD te produceren, is een gedeelte van de output  $\beta$ -CD. De milieu-impact van het proces wordt verdeeld over  $\alpha$ -CD en  $\beta$ -CD aan de hand van economische allocatie. Zo wordt een indicatie verkregen van de milieu-impact van  $\beta$ -CD.

Voor de productie van  $\beta$ -CD zou in werkelijkheid een proces worden gebruikt dat gericht is op de productie van  $\beta$ -CD, waarbij  $\alpha$ -CD als bijproduct wordt geproduceerd. Van dit proces hebben we echter niet voldoende informatie kunnen vinden. Zoals al eerder is aangegeven is het gemakkelijker om  $\beta$ -CD te produceren, waardoor het ook veel goedkoper is dan de andere twee varianten. We verwachten dat voor het productieproces van alleen  $\beta$ -CD een stuk minder input van energie en grondstoffen nodig is. Daarom lijkt het ons dat de berekende milieucorens, die nogal laag zijn, toch een goede indicatie geven voor de productie van  $\beta$ -CD.

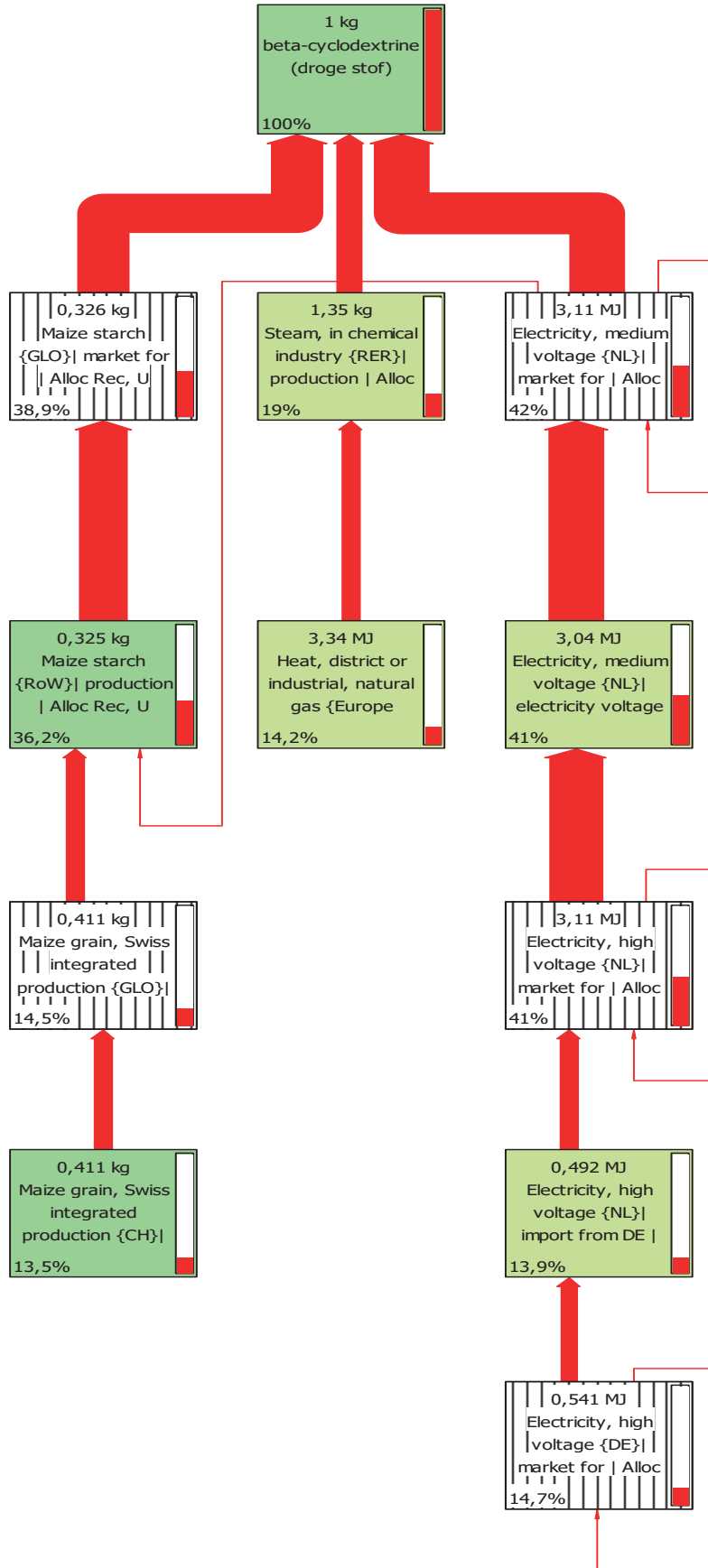
## 6.2.2 RESULTATEN

Met behulp van de gebruikte studie (Biber, Antranakian, & Heinzle, 2002), kan worden bepaald wat de milieu-impact is per droge stof.

TABEL 8 RESULTATEN BETA-CYCLODEXTRINE

Naam product	GER-waarde (MJ/kg)			ReCiPe-score (dPt/kg)
	Totaal	Niet-hernieuwbaar	Hernieuwbaar	Totaal
Beta-cyclodextrine (droge stof)	26	19	7	1,2

AFBEELDING 9 PROCESBOOM BETA-CYCLODEXTRINE O.B.V. RECIPE-SCORE (CUT-OFF 12%)



## 6.3 KATIONISCH ZETMEEL

### 6.3.1 MODELLERING

Zetmeel bestaat uit lange polymeren die zijn opgebouwd uit glucose-moleculen. Om dit zetmeel te kationiseren, wordt een techniek gebruikt waarbij de zijgroepen van de moleculen positief worden geladen. Hiervoor is een reagens nodig en een neutraliserende stof (Afbeelding 5).

Voor de modellering van kationisch zetmeel hebben we gebruik gemaakt van gegevens aangeleverd door producent Glycanex. Het reagens dat Glycanex voor de productie van kationisch zetmeel gebruikt is gelijkwaardig aan het reagens 'Quab 151', wat staat voor 2,3 epoxypropylene trimethylammonium chloride. Deze stof staat niet in de EcoInvent database, maar de twee stoffen waaruit het wordt gesynthetiseerd, epichloorhydrine en trimethylamine, wel. Met behulp van de reactievergelijking (stoichiometrie) is berekend hoeveel van deze twee stoffen nodig is voor de synthese van Quab 151.

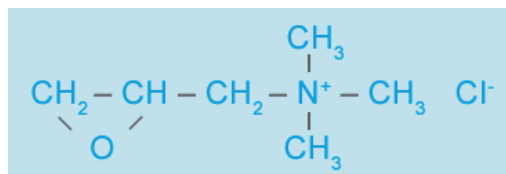
De scheikundige formules van deze stoffen zijn:

Epichloorhydrine:  $C_3H_5ClO$

Trimethylamine:  $C_3H_9N$

In Afbeelding 10 is de chemische samenstelling van Quab 151 weergegeven.

AFBEELDING 10 CHEMISCHE SAMENSTELLING QUAB 151 (QUAB CHEMICALS, 2015)



TABEL 9 BEREKENING REAGERENDE HOEVEELHEDEN QUAB 151

Element Symbool	Moleculair gewicht (gram)/(mol)	Epichloorhydrine (n)	Trimethylamine (n)	Quab 151 (n)
C	12,01	3	3	6
H	1,008	5	9	14
O	16	1	0	1
N	14,01	0	1	1
Cl	35,45	1	0	1
Totaal (gram/mol)		92,5	59,1	151,6

Deze verdeling levert een verhouding op van 61% epichloorhydrine en 39% trimethylamine. Voor de benodigde energie gaan we uit van de standaard energiebehoefte die de Ecoinvent database aanhoudt voor chemische processen: 0,33 kWh elektriciteit en 2 MJ warmte door stoom.

Naast het reagens Quab 151 is er voor het productieproces van kationisch zetmeel ook een neutraliserende stof nodig. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van de proceskaart 'Neutralising agent, sodium hydroxide-equivalent' uit de database Ecoinvent 3.1.

De benodigde hoeveelheden elektriciteit en stoom voor productie zijn aangegeven door een leverancier van kationisch zetmeel en gebruikt in de modellering.

### 6.3.2 RESULTATEN

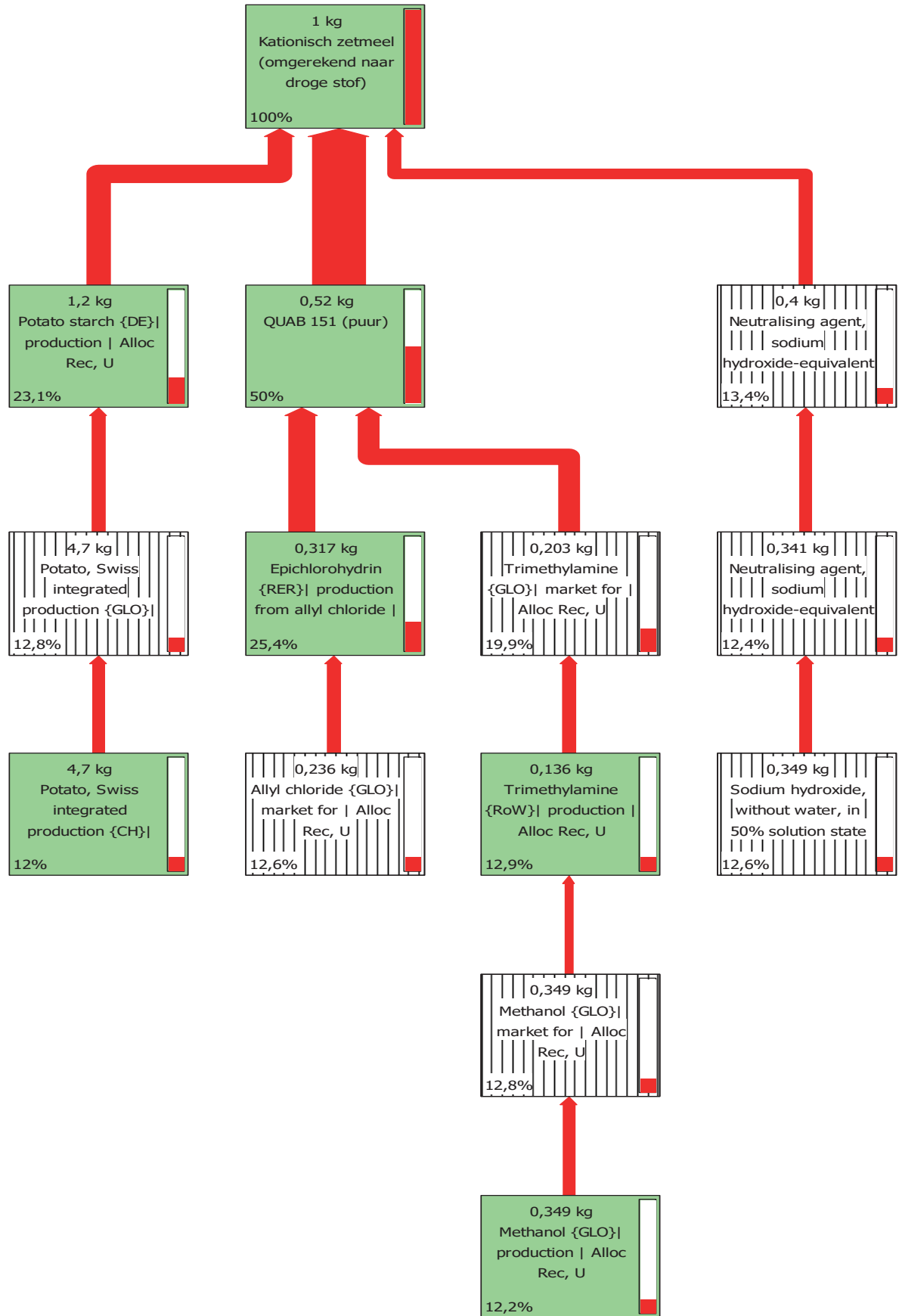
Voor de aangeleverde data is gegeven dat de concentratie kationisch zetmeel na de reactievergelijking 25% bedraagt. Dit kan worden omgerekend naar 100% droge stof. Beide uitkomsten zijn weergegeven in Tabel 10. De hoge score voor het kationisch zetmeel komt voornamelijk voort uit het gebruik van het reagens.

TABEL 10 RESULTATEN GER WAARDEN BEPALING KATIONISCH ZETMEEL

Naam product	GER-waarde (MJ/kg)			ReCiPe-score (dPt/kg)
	Totaal	Niet-hernieuwbaar	Hernieuwbaar	Totaal
Kationisch zetmeel (droge stof)	83	61	12	3,7
Kationisch zetmeel (oplossing, 25% droge stof)	21	15	6	0,91



AFBEELDING 11 PROCESBOOM KATIONISCH ZETMEEL O.B.V. RECIPE-SCORE, CUT-OFF 12%



## 6.4 KATIONISCH TANNINE

### 6.4.1 MODELLERING

Tannine wordt gewonnen uit boomschors van de acaciaboom. Vervolgens wordt het tannine kationisch gemaakt door het tannine via chemische reacties te voorzien een geladen groep.

Voor het berekenen van de GER-waarde wordt eerst de productie van tannine uit boomschors gemodelleerd op basis van het artikel '*Commercial production of tannins from radiata pine bark for wood adhesives*' (Li & Maplesden, 1998). Vervolgens wordt het kationiseerproces toegevoegd. Dit hebben we op twee manieren kunnen doen:

- 1 Op basis reactievergelijkingen volgens (Li & Maplesden, 1998), met aanvulling van energiegebruik van een producent van kationisch tannine.
- 2 Op basis van gegevens van een producent van kationisch tannine.

In eerste instantie werden geen gegevens van fabrikanten verkregen, vandaar de aanpak via het artikel. In tweede instantie werden wel gegevens van een fabrikant verkregen. De aanpak van de modellering is zeer verschillend.

### 6.4.2 MODELLERING VAN TANNINE

In (Li & Maplesden, 1998) worden de volgende gegevens aangeleverd voor de productie van 3300 kg tannine:

- Ovengedroogde bast: 16500 kg
- Natriumsulfiet: 330 kg
- Natriumcarbonaat: 83 kg
- Water: 66000 kg

Deze inputs worden gemodelleerd met milieugegevens van de Ecoinvent database. Voor de bast maken we gebruik van de Ecoinvent proceskaart "*Bark chips, wet, measured as dry mass {CH} debarking, hardwood*". Deze proceskaart gaat uit van gecertificeerd Europees hardhout en bevat (gealloceerde) milieugegevens over landgebruik, brandstofgebruik voor beheer en kap en transport van het bos naar de verwerklocatie.

De modellering van het productieproces van tannine is een onderschatting, omdat energieverbruik en afvalverwerking niet is inbegrepen.

Deze gegevens voor bosbeheer, grondstofgebruik en energieverbruik kunnen verschillen voor bosproductiesystemen op andere locaties. Zo is te zien in het Carbon Footprintrapport van tannineproducent TANAC<sup>4</sup> dat hout wordt ingezet voor de energiebehoefte en dat bossen worden aangeplant. Met het rapport kan helaas geen GER-waarde worden bepaald. Wel geeft het aan dat het bosbeheer en energievoorziening op een duurzame manier geschieden.

#### 6.4.2.1 MODELLERING VOLGENS (LI & MAPLEDEN, 1998)

De modellering volgens het artikel gaat op basis van reactievergelijkingen. Het is daarmee een benadering voor de productie. De daadwerkelijke processen in een fabriek worden niet optimaal weergegeven. Zo is energie voor productie en verwerking van afvalstoffen niet inbegrepen.

Tannine heeft van nature geen positieve lading, maar kan door een reactie met diethanolamine en formaldehyde voorzien worden van positief geladen tertiaire of quaternaire aminogroepen. Het wetenschappelijk artikel '*New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies*' (Beltrán-Heredia, Sánchez-Martin, & Gómez-Munoz, 2010) is gebruikt voor

4 Development of products from Acacia mearnsii: a case of sustainability in the leather industry

het bepalen van de benodigde hoeveelheden van elk van de drie stoffen bij het productieproces.

De volgende stappen worden in het productieproces doorlopen (Li, 1998):

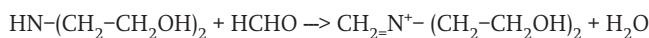
- Een bepaalde hoeveelheid tannine extract wordt in gedestilleerd water opgelost. Vervolgens wordt deze oplossing opgewarmd tot 30 graden.
- Een bepaalde hoeveelheid amine wordt toegevoegd aan de oplossing: diethanolamine, ammonium chloride of glycidyltrimethylammonium-chloride. In onze modellering is uitgegaan van diethanolamine.
- Onder thermische controle wordt formaldehyde toegevoegd.
- Het product moet vervolgens onder agitatie worden gehouden op dezelfde temperatuur gedurende 24 uur.

De hoeveelheid kationisch tannine dat wordt gemaakt tijdens het reactieproces, wordt bepaald met behulp van stoichiometrie (reactievergelijking). De hoeveelheid benodigde energie voor het laten verlopen van de reactie is verkregen via een producent van kationisch tannine (vertrouwelijke gegevens).

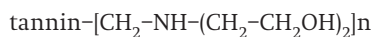
Het productieproces van kationisch tannine is niet compleet bekend, maar met het volgen van de regels van Mannich reacties, kan men zeker wel een benadering maken (Li & Maplesden, 1998).

De reactievergelijkingen zijn als volgt:

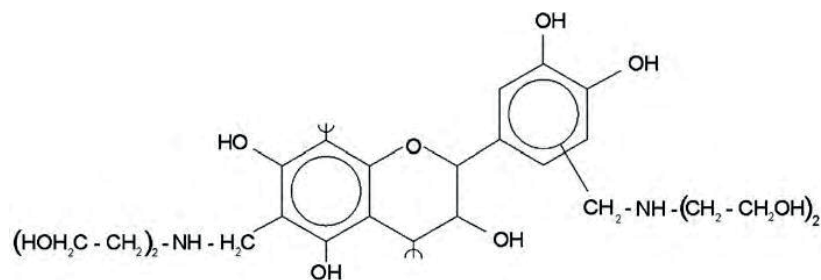
Amine + Formaldehyde → Imine + water



Tannine + n\*Imine → kationisch tannine



AFBEELDING 12 WAARSCHIJNLIJKE CHEMISCHE STRUCTUUR VAN KATIONISCH TANNINE, BRON: (LI & MAPLESDEN, 1998)



Per herhalingseenheid van tannine, worden twee imine-deeltjes gekoppeld. Daarnaast gaan we er in de berekening van uit dat dit bij 100% van het tannine gebeurt. De genoemde waarden bij 'massa in reactie' in Tabel 11 zijn gebruikt in de modellering.

TABEL 11 BEREKENING REAGERENDE HOEVEELHEDEN KATIONISCH TANNINE

Element	Moleculair gewicht	Tannine	Amine	Formaldehyde	Imine	Kationisch tannine
Symbol	(gram)/(mol)	(n)	(n)	(n)	(n)	(n)
C	12,01	15	4	1	5	25
H	1,008	9	11	2	12	33
O	16	6	2	1	2	10
N	14,01	0	1	0	1	2
Moleculair gewicht	[gram]/[mol]	285	105	30	118	522
Massa in reactie	[gram]	2,5	10,8	1,5		4,57
Mol	[n]	0,00877	0,103	0,050		0,00877

#### 6.4.2.2 MODELLERING MET GEGEVENS VAN EEN PRODUCENT

Via een producent van kationisch tannine zijn in vertrouwen gegevens aangeleverd over de energiebehoefte en hulpstoffen voor de productie van kationisch tannine uit tannine. Deze gegevens mogen we niet weergegeven in deze rapportage. Ook deze modellering bevat niet alle details van productie; zo zijn afvalverwerking en afvalwaterverwerking niet is inbegrepen.

#### 6.4.3 RESULTATEN

De resultaten worden in Tabel 12 weergegeven voor zowel de droge stof als in oplossing (concentratie) die door (Li & Maplesden, 1998)<sup>5</sup> en de producent worden aangehouden. Men kan de resultaten voor droge stof met elkaar vergelijken. De resultaten komen voort uit twee compleet verschillende manieren van modelleren. De resultaten volgens de producent zien wij als realistischer dan de resultaten volgens het artikel, o.b.v. reactievergelijkingen.

TABEL 12 RESULTATEN KATIONISCH TANNINE

Naam product		GER-waarde (MJ/kg)			ReCiPe-score (dPt/kg)
		Totaal	Niet-hernieuwbaar	Hernieuwbaar	Indicatie
Droge stof	Kationisch tannine volgens (Li & Maplesden, 1998)	221	186	34	9,6
	Kationisch tannine volgens producent	108	47	61	4,6
Oplossing	Kationisch tannine volgens (Li & Maplesden, 1998): concentratie 9,1%	20	17	3	0,9
	Kationisch tannine volgens producent: concentratie 28%	30	13	17	1,3

Te zien is dat het aandeel niet-hernieuwbare energie voor productie volgens de producent een stuk lager ligt dan volgens de reactievergelijking. Dit komt doordat er andere stoffen en in lagere hoeveelheden worden gebruikt bij de producent dan genoemd in (Li & Maplesden, 1998).

Het hernieuwbare aandeel ligt bij de producent juist hoger. Dit komt doordat er in realiteit meer tannine (3 kg per kg kationisch tannine) wordt gebruikt dan berekend via de reactievergelijking, marginaal. De ReCiPe single score is een indicatie, omdat niet alle emissies naar bodem, water en lucht zijn onderzocht in de inventarisatie.

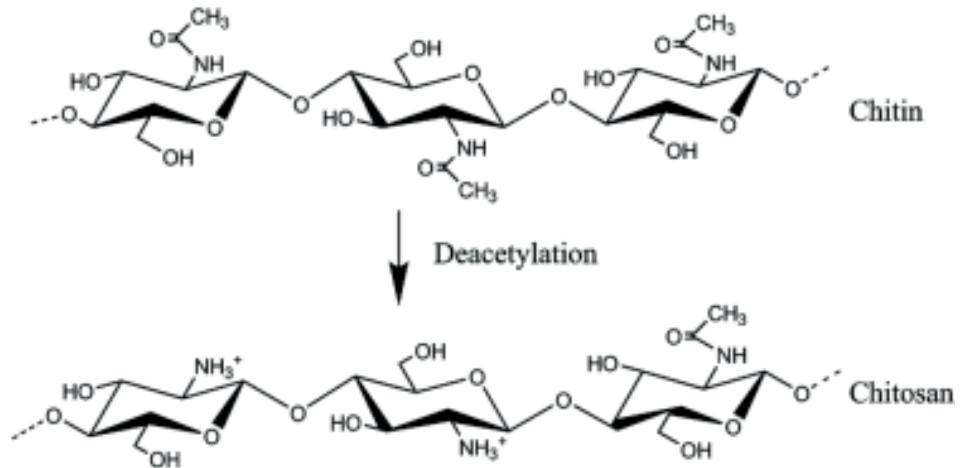
<sup>5</sup> (Li & Maplesden, 1998) gaat ervan uit dat de oplossing die wordt gemaakt tijdens de reactie wordt aangevuld met water, tot 50 ml. De concentratie kationisch tannine = 4,57 g/ 50 g = 0,091 (g/g).

## 6.5 CHITOSAN

### 6.5.1 MODELLERING

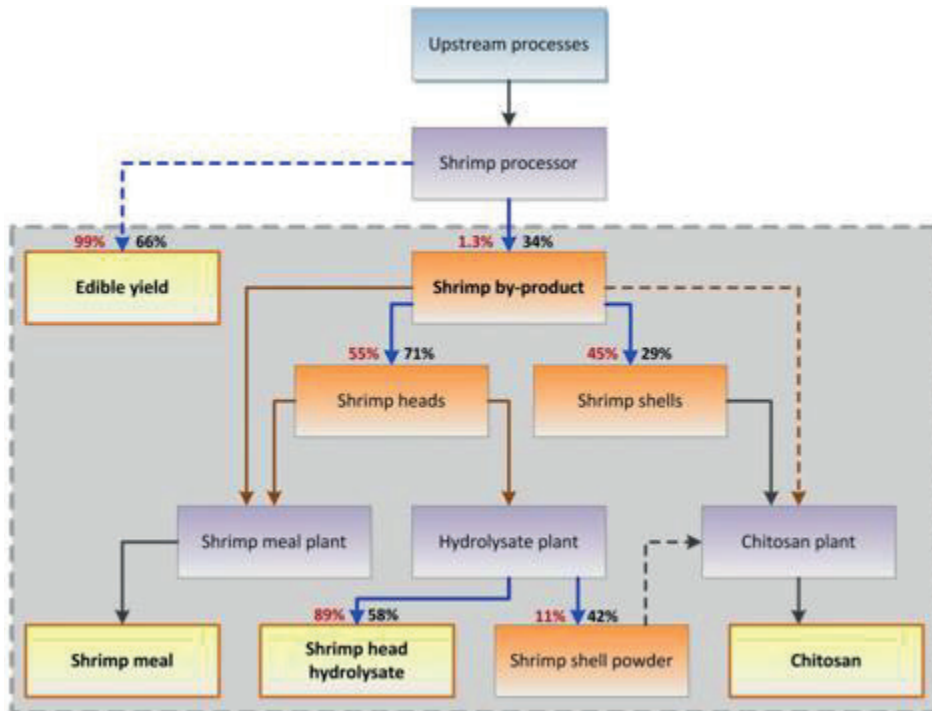
Chitosan wordt gemaakt uit chitine door de schalen van krab of garnaal te koken in een sterke loogoplossing. In 2014 is er door Richard Newton een studie gedaan naar de milieu-impact van de productie van chitosan bij vier verschillende Thaise productielocaties (Newton, 2014). Deze studie hebben wij gebruikt voor de berekening van de ReCiPe-score en de GER-waarde van chitosan.

AFBEELDING 13 STRUCTUUR CHITINE EN CHITOSAN, BRON: (NILSEN-NYGAARD, STRAND, VÅRUM, DRAGET, & NORDGÅRD, 2015).



Chitosan wordt in de Thaise fabrieken gemaakt van de schalen van garnalen. In eerste instantie worden deze garnalen gevangen voor het eetbare deel. De schalen zijn het restproduct. In Fout! Verwijzingsbron niet gevonden. is de allocatie weergegeven.

AFBEELDING 14 BIJPRODUCTKETEN VAN GARNALEN, BRON: (NEWTON, 2014).



In Afbeelding 14 wordt de economische allocatie weergegeven met rode percentages en de massa-allocatie met zwarte percentages. Uit de figuur volgt dat bij economische allocatie maar 1,3% van de milieu-impact van de garnaal wordt toegeschreven aan de schalen (afval-product) en 98,7% aan het eetbare deel.

De milieu-impact van garnalen is bepaald met behulp van een LCA-rapport waarin het energieverbruik is vermeld dat nodig is voor de productie van één ton garnalen in Thailand. 1,3% van dit energieverbruik is toegerekend aan de schalen van de garnalen.

Voor de productie van chitosan zelf, is een gemiddelde bepaald van de benodigde grondstoffen en energie van vier verschillende fabrieken in Thailand. De resultaten van deze fabrieken lopen nogal uiteen, wat vooral wordt veroorzaakt door de omvang van de productie (hoe groter, hoe efficiënter). Bij productie op grotere schaal, gaat de milieu-impact enorm omlaag.

### 6.5.2 RESULTATEN

Tabel 13 geeft het gemiddelde resultaat is van de productie in vier verschillende fabrieken, maar laat ook de resultaten van de afzonderlijke fabrieken zien. Er is voor gekozen het gemiddelde, en expliciet niet het gewogen gemiddelde, weer te geven, omdat het niet duidelijk is dat de verhouding van de productie per fabriek ook de werkelijke verhouding van de globale productie van chitosan weergeeft. Het kan zijn dat er 100 kleine fabrieken chitosan produceren tegenover één hele grote fabriek. Dit is niet onderzocht.

TABEL 13

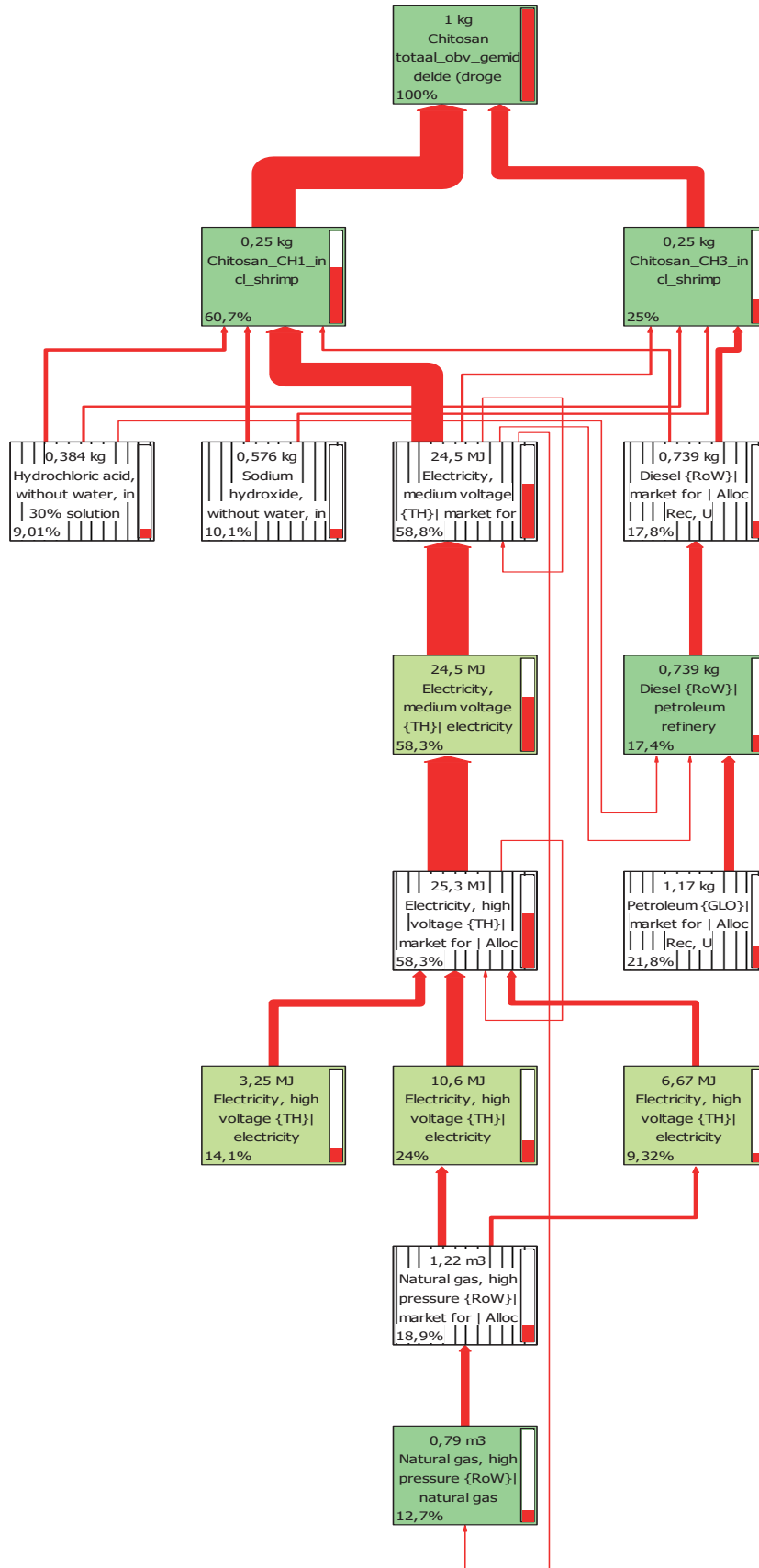
RESULTATEN GER WAARDEN BEPALING CHITOSAN

Naam product	Totaal	GER-waarde (MJ/kg)		ReCiPe-score (dPt/kg)
		Niet-hernieuwbaar	Hernieuwbaar	Totaal
Chitosan, gemiddelde	145	139	6	7,5
Chitosan fabriek 1 (CH1)	316	299	17	18
Chitosan fabriek 2 (CH2)	49	47	2	2,5
Chitosan fabriek 3(CH3)	179	175	4	7,5
Chitosan fabriek 4 (CH4)	36	35	1	1,8

In de boomstructuur is te zien dat vooral fabriek 1 en fabriek 3 bijdragen aan de gemiddelde score. In Tabel 13 is te zien dat de milieu-impact van het chitosan geproduceerd in fabriek 1 en 3 inderdaad door de kleinere schaalgrootte veel hoger is dan de milieu-impact van het chitosan geproduceerd in fabriek 2 en 4.

Biolog, de Europese leverancier van chitosan geeft aan dat hun productie proces een lagere milieu-impact heeft dan in deze studie is aangenomen. De milieu-impact is lager omdat zij deels ook de hoofden van schaaldieren meeverwerken. Bovendien maken zij gebruik van een mechanisch proces voor het verwijderen van eiwitten in plaats van een chemisch proces. Bovendien zouden zij ook meer chemicaliën hergebruiken.

FIGUUR 1 PROCESBOOM CHITOSAN O.B.V. RECIPE-SCORE, CUT-OFF 9%



## 6.6 KWALITEITSCONTROLE DATA

Voor het bepalen van de kwaliteit van de data, is de pedigree-matrix ontwikkeld. Met deze matrix wordt de kwaliteit van data beoordeeld op een schaal van 1 tot en met 5. In Bijlage xx is de pedigree-matrix weergegeven waarin is aangegeven wat de betekenis is van de scores.

Voor deze studie is de pedigree-matrix ingevuld van de vier onderzochte flocculanten. In Tabel 14 zijn de resultaten weergegeven. Het is niet goed mogelijk om de score te koppelen aan een orde grootte van de onzekerheid. Een hoge score (4 of 5) kan echter betekenen dat de foutenmarge groot is en dat de daadwerkelijke score een factor 2 tot 3 hoger of lager kan zijn.

TABEL 14 KWALITEITSCONTROLE DATA VOLGENS PEDIGREE-MATRIX

Flocculant	Reliability	Completeness	Temporal correlation	Geographical correlation	Technological correlation
Beta-cyclodextrine	2: data gepubliceerd in wetenschappelijk artikel	5: niet bekend van hoeveel sites de data afkomstig zijn	4: Data uit 2004 (publicatiejaar gebruikt artikel)	5: de data in het wetenschappelijk artikel zijn gebaseerd op wereldwijde productgegevens, er is geen locatie gegeven	4: de modellering van het proces berust op de productie van $\alpha$ -CD i.p.v. van $\beta$ -CD. De processen komen waarschijnlijk overeen
Kationisch zetmeel	3: productiedata van één producent	4: data zijn afkomstig van slechts één producent, die wel relevant wordt geacht voor de markt	1: de producent heeft de data verzameld in 2015	1: productiedata van Nederland, Duitsland, Zweden en Finland	2: data van één van de producenten van kationisch zetmeel
Kationisch tannine (a.h.v. artikel)	1: data opgenomen in wetenschappelijk artikel gebaseerd op pilotproces	3: van verschillende productieprocessen zijn data verzameld voor het artikel	5: data uit 1998 (publicatiejaar gebruikt artikel)	3: extractieproces bekeken van Zuid-Afrika, Chili en Nieuw Zeeland. Wereldmarkt dus product kan worden ingekocht uit deze gebieden.	5: proces wordt benaderd m.b.v. reactievergelijkingen
Kationisch tannine (a.h.v. gegevens producent)	3: deels productiedata van één producent. Ander deel vertrouwelijk, waarvoor aannames zijn gemaakt	4: data zijn afkomstig van slechts één producent, die wel relevant wordt geacht voor de markt	1: de producent heeft de data verzameld in 2015	1: productiedata Spanje	2: data van één van de producenten van kationisch tannine
Chitosan	3: datasets van producenten, maar niet altijd complete informatie verschaft i.v.m. geheimhouding	3: representatieve data van vier fabrieken	1: gebruikte data uit studie gedaan in 2014	3: productiedata van vier fabrieken in Thailand. Import kan daarvandaan komen, maar voor een groot deel ook uit andere fabrieken	2: data van fabrieken, processen en materialen waar chitosan van kan worden ingekocht. Een groot deel komt uit andere fabrieken

## 6.7 SAMENVATTING RESULTATEN

Als we de scores van de droge stof bekijken, zien we dat er vaak naast de natuurlijke basis van de vier flocculanten, veel andere stoffen moeten worden toegevoegd om de natuurlijke grondstoffen bruikbaar te maken als flocculant. Het is daarom zeker niet altijd zo dat een flocculant op natuurlijke basis een lagere milieu-impact of GER-waarde heeft dan de traditionele flocculanten.

De GER-waarde bestaat uit een aandeel hernieuwbare energie en een aandeel niet-hernieuwbare energie. De hernieuwbare energie representeert o.a. de calorische waarde van het materiaal. Bij tannine is dit bijvoorbeeld de calorische waarde van het schors. Het hernieuwbare



aandeel kan aanzienlijk zijn. Verduurzaming gaat echter onder andere om het terugdringen van het gebruik van fossiele grondstoffen. Daarom raden we aan om, bij vergelijking van de GER-waarde van een biobased flocculant met een flocculant op fossiele basis, de niet-hernieuwbare scores met elkaar te vergelijken. Dus niet de totale GER-waarde.

De resultaten van de verschillende flocculanten staan in onderstaande tabel op een rij. Maar directe vergelijking is pas echt goed mogelijk als men de benodigde dosis voor zuivering ook in beschouwing neemt. De eigenschappen van de flocculanten zijn niet gelijk en daardoor zijn verschillende hoeveelheden nodig voor het zuiveren van een bepaalde hoeveelheid water. **Let op: houd dus rekening met de dosis.**

Daarnaast is het belangrijk te realiseren dat de resultaten een grote foutenmarge hebben die groter kan zijn dan de onderlinge verschillen. Deze waarden moet daarom ook slechts als indicatie worden gebruikt.

TABEL 15 SAMENVATTENDE TABEL MET RESULTATEN GER WAARDEN BEPALINGEN VOOR VERSCHILLENDE 'GROENE' FLOCCULANTEN.

Naam product	GER-waarde (MJ/kg actief materiaal)			ReCiPe-score (dPt/kg)
	Totaal	Niet- hernieuwbaar	Hernieuwbaar	Totaal
<b>"Groene" poly-elektrolyten</b>				
Beta-cyclodextrine (droge stof)	26	19	7	1,2
Kationisch zetmeel (droge stof)	83	61	23	3,7
Kationisch tannine, op basis van producent (droge stof)	108	47	61	4,6
Chitosan, gemiddelde en range (droge stof)	145	139	6	7,5
	(36-316)	(35-299)	(1,3-17)	(1,8-18)
<b>Poly-elektrolyten op basis van polyacrylamide</b>				
Polyacrylamide, kationisch, vloeibaar, emulsie 50% (obv droge stof)	133	131	2,0	7,2
Polyacrylamide, kationisch, poeder, 99% puur (droge stof)	86	84	1,5	4,9

## 7

## PROEFNEMINGEN

## 7.1 INLEIDING

Om de kansen voor het toepassen van groene flocculanten goed in te kunnen schatten, is het nodig een indicatie te hebben van de benodigde doseringen in vergelijking met op polyacrylamide gebaseerde poly-electrolyten. Er is maar weinig openbare literatuur die de werking van groene flocculanten voor toepassing op zuiveringsslib beschrijft en er zijn geen ervaringen beschreven met Nederlands slib. Daarom is in het kader van dit STOWA onderzoek laboratorium onderzoek uitgevoerd met de meest kansrijke flocculanten. Daarbij is besloten het onderzoek vooral te richten op indikking van slib en niet op de eindontwatering van slib. Deze toepassing stelt geringere eisen aan het poly-elektrolyt waardoor de kans op een succesvolle toepassing groter is.

## 7.2 GEBRUIKTE GROENE POLY-ELEKTROLYTEN

Op basis van de voorselectie van kansrijke groene flocculanten (hoofdstuk 5) is besloten om de volgende vier soorten groene flocculanten te testen:

- 1 Beta-cyclodextrine;
- 2 Kationisch tannine;
- 3 Kationisch zetmeel;
- 4 Chitosan.

Voor deze producten zijn leveranciers benaderd voor het leveren van producten die zij geschikt achten voor toepassing op zuiveringsslib. De leveranciers zijn voorafgaand aan het onderzoek in de gelegenheid gesteld om hun product eerst zelf op zuiveringsslib uit te testen, maar hier is alleen door één leverancier gebruik van gemaakt.

Tabel 16 geeft een overzicht van de producten die door de verschillende leveranciers ter beschikking zijn gesteld voor dit onderzoek. Voor de proeven zijn steeds verdunningen gemaakt met een concentratie van 1% actief materiaal.

TABEL 16 GROENE POLY-ELECTROLYTEN DIE GEBRUIKT ZIJN BIJ DE PROEFNEMINGEN

Type product	Productnaam	Concentratie	Leverancier
Beta-cyclodextrine	CAVAMAX W7	100% (poeder)	Wacker
Kationisch tannine	Ecotan Bio 200	30%	Melspring
	Ecotan Bio 100	30%	
	Ecotan S03	30%	
	Ecotan Bio 100 CA	30%	
	Coffloc SG	30%	Atana
Kationisch zetmeel	Emfloc KC750	25%	Emsland Staerke
	Emfloc ECG 750	25%	
	Emfloc KCG 750	25%	
	Glycasol 3080	20%	Glycanex
Chitosan	Cationic starch	100% (poeder)	Atana
	Heppix I	1%	Biolog Heppe
	Heppix II	1%	

### 7.3 SELECTIE SLIBSOORTEN

Het onderzoek is uitgevoerd op drie verschillende slibsoorten. Bij de keuze van de slibsoorten is gezocht naar variatie in het type fosfaatverwijdering en de aanwezigheid van een voorbezinking. Dit heeft geleid tot de volgende drie slibsoorten:

- Secundair slib van de rwzi Dronten. De rwzi heeft een voorbezinking en fosfaatverwijdering vindt chemisch plaats door dosering van aluminium zouten.
- Secundair slib van de rwzi **Amsterdam West**. De rwzi heeft een voorbezinking en fosfaat wordt voornamelijk biologisch verwijderd.
- Slib van de rwzi **Leeuwarden**. De rwzi heeft geen voorbezinking en fosfaat wordt biologisch verwijderd met ondersteuning van ijzer dosering.

### 7.4 OPZET VAN HET ONDERZOEK

Het onderzoek heeft in een periode van 5 weken plaatsgevonden in september en oktober 2015. Het onderzoek is uitgevoerd door HBO studenten van het Van Hall instituut onder begeleiding van het Centre of Expertise of Water Technology (CEW) in Leeuwarden. De proefopzet en verwerking van de resultaten is uitgevoerd door Aiforo. De proeven vonden plaats in het Water Applicatie Centrum (WAC) in Leeuwarden.

Het onderzoek bestond uit twee onderdelen:

- Een eerste screening van de werking van de flocculanten met jar testen (2 weken);
- Kwantitatief onderzoek naar de filtreerbaarheid (3 weken).

Elke week is er op maandag vers slib gehaald bij de drie verschillende zuiveringen. Daarnaast is er steeds een monster van het aangemaakte poly-elektrolyt meegenomen dat normaal op de zuivering wordt gebruikt. Tussen de verschillende weken waren er kleine variaties in het droge stof gehalte van het slib. Bij de proeven is steeds de prestatie vergeleken met de prestatie van het normale PE op de zuivering. Daardoor zijn kleine variaties in het droge stof gehalte voor de resultaten acceptabel. Elke week zijn er meerdere referentie proeven met het PE uitgevoerd om eventuele variaties in droge stof gehalte op te vangen. Tussen de referenties van de verschillende weken zaten weinig verschillen in prestatie.

#### 7.4.1 SCREENINGSONDERZOEK

Om een eerste indruk te krijgen van de werking van de flocculanten is gebruik gemaakt van jar testen. Met deze testen is de werking van de verschillende poly-elektrolyten met elkaar vergeleken en is een inschatting gemaakt van de noodzakelijke doseringen. In totaal zijn 39 jar testen uitgevoerd. De gebruikte jartester (Afbeelding 15) had de mogelijkheid om 6 verschillende proeven tegelijk uit te voeren, zodat in totaal 234 flocculatie testen zijn uitgevoerd.

AFBEELDING 15 JARTESTER



Bij elke proef werd 400 ml slib gedurende 30 seconden geroerd op een toerental van 250 rpm. Aan het begin werd van deze periode werd de poly-elektrolyt oplossing toegevoegd met een injectiespuit. Na deze periode werd het toerental verlaagd tot 100 rpm en werd nog 180 seconden geroerd. Na deze periode werd het slib minimaal 900 seconden gegeven om te bezinken. Daarna werd een foto gemaakt, de dikte van de sliblaag genoteerd en werd de troebelheid van het supernatant bepaald.

#### 7.4.2 ONDERZOEK FILTREERBAARHEID

Om meer kwantitatief inzicht te krijgen in de filtreerbaarheid van het geflocculeerde slib zijn na het screeningsonderzoek filtreerproeven uitgevoerd. Hiervoor zijn twee methoden gebruikt: de Capillary suction Time (CST) test en een drainage test over een filter.

AFBEELDING 16 CAPILLARY SUCTION TEST



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

AFBEELDING 17 DRAINAGE FREE RETENTION METER



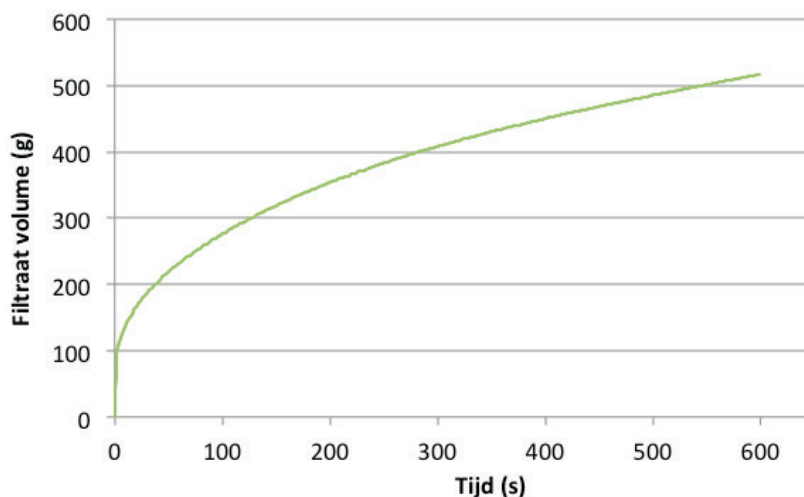
Deze test wordt algemeen toegepast bij ontwateringsonderzoeken op labschaal. Voor geflocculeerd slib leidt deze test echter tot zeer kleine CST-tijden waardoor de waarde van deze meting voor dit onderzoek beperkt bleek. Bij deze methode is er normaal veel de spreiding in de meetresultaten en daarom is de test minimaal in triplo uitgevoerd. Bij een grote onderlinge afwijking is de test vaker uitgevoerd.

In aanvulling op de CST meting is een Drainage Free Retention meter (DFR) gebruikt. Dit is een apparaat dat in de papierindustrie gebruikt wordt. Het meet de snelheid van ontwatering over een filter. Hierdoor lijkt de werking erg op die van een banddikker. Het voordeel van dit apparaat is dat de gebruikte volumes groter zijn waardoor de meting nauwkeuriger is. Voor de proeven is een BTG Müttek DFR-04 van de firma Inven gebruikt met een mesh 60 filter.

Voor een meting wordt het apparaat gevuld met 1000 ml slib. Vervolgens kan een programma worden ingesteld voor de menging van het slib in de meetkamer. Voor deze proeven is het slib steeds 30 seconden geroerd met een toerental van 200 rpm. Vervolgens is het toerental opgevoerd naar 600 rpm gedurende 60 seconden. Aan het begin van deze periode werd het poly-elektrolyt toegevoegd en gemengd met het slib. Na deze periode van intensieve menging werd het geflocculeerde slib nog gedurende 180 seconden geroerd met een toerental van 200 rpm. Dit is het minimale toerental van het apparaat. Na deze rustige mengperiode wordt de conus in de mengkamer omhoog gehaald en draint het water uit het slib over het filter in een maatbeker. Het apparaat registreert de gewichtstoename van deze maatbeker als functie van de tijd (Afbeelding 18). De volledige curves zijn voor alle proeven geregistreerd. Voor een eenvoudige interpretatie van de meetresultaten zijn steeds de filtraat volumes na respectievelijk 60, 300 en 600 seconden met elkaar vergeleken. In totaal zijn 106 testen uitgevoerd.

AFBEELDING 18

DRAINAGE CURVE VOOR SLIB VAN LEEUWARDEN GEFLOCCULEERD MET KATIONISCH ZETMEEL (1,6 G/KG DS)



### 7.4.3 DOSERINGEN

De werking van de "groene" polyelektrolyten is steeds vergeleken met de normale dosering van het poly-elektrolyt dat op de desbetreffende zuivering wordt gehanteerd. Tabel 16 geeft een overzicht van de condities die op de zuiveringen gehanteerd worden voor het indikken van de slibben die in dit onderzoek gebruikt zijn. Deze doseringen zijn gehanteerd als de referentie dosering (100%). De dosering van de "groene" poly-elektrolyten wordt steeds vergeleken met deze referentie dosering. Een dosering van 200% van een kationisch zetmeel betekent dan dat 2 keer zo veel zetmeel is gedoseerd als normaal wordt gedoseerd voor die slibsoort met het klassieke poly-elektrolyt. Voor het slib van de rwzi Dronten betekent dit dan bijvoorbeeld een dosering van 8 g/kg ds.

In de gekozen aanpak is er dus niet gezocht naar de meest optimale dosering van het "groene" flocculant maar is vooral onderzocht of met een vergelijkbare dosering een vergelijkbaar effect kan worden bereikt. Er is steeds wel onderzocht of een lagere of hogere dosering tot een verbetering van het resultaat leidde. Deze aanpak is gekozen omdat op basis van het lite-

ratuuronderzoek verwacht werd dat de alternatieve flocculanten hogere doseringen zouden vragen. Voor chitosan zijn er aanwijzingen dat een lagere dosering wellicht mogelijk is. Toch lijkt overdosering ook bij chitosan onwaarschijnlijk omdat steeds relatief lage doseringen zijn gehanteerd die passen bij slibindikking. Bij deze doseringen is normaal nog niet alle negatieve lading in het slib geneutraliseerd. Dit gebeurt pas bij de hogere doseringen die nodig zijn voor de eindontwatering van het slib.

TABEL 17 OVERZICHT REFERENTIE DOSERINGEN (100% WAARDE)

Slibsoort	Droge stof gehalte (g/l)	Concentratie PE oplossing (g actief/l oplossing)	Dosering (g actief/kg droge stof)
Rwzi Dronten	9	4	4
Rwzi Amsterdam W.	3,5	5	7
Rwzi Leeuwarden	6,7	3	1,6

## 7.5 RESULTATEN

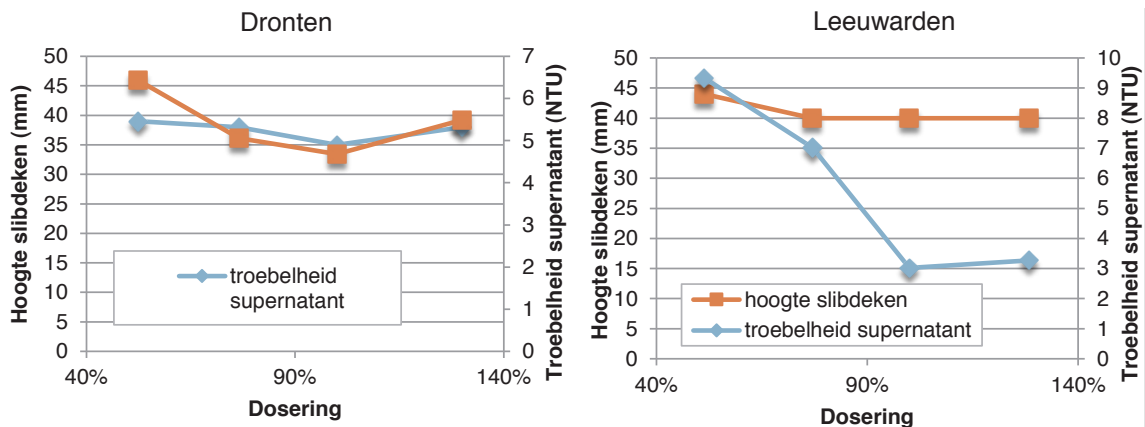
### 7.5.1 SCREENING

#### 7.5.1.1 EFFECT DOSERING NORMAAL POLY-ELEKTROLYT

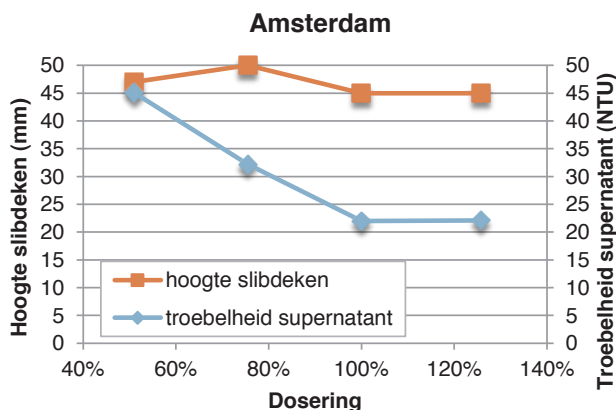
Voor alle drie de slibsoorten zijn jar testen uitgevoerd om het effect te bepalen van de dosering van het poly-elektrolyt dat normaal op de zuivering wordt gebruikt (Afbeelding 19 en Afbeelding 20). Voor alle drie de slibsoorten geeft de dosering die normaal op de zuivering wordt gehanteerd (100% waarde) het helderste supernatant en de meest compacte slibdeken. Deze jartesten bevestigen daarmee dat de referentie dosering een goede dosering is voor deze slibben.

Het slib van de rwzi Leeuwarden geeft bij een lage dosering van 1,6 g/kg ds al een helder supernatant. Van de drie slibsoorten werd met dit slib de laagste troebelheid gemeten. Op de rwzi Dronten wordt een hogere dosering gebruikt (4 g/kg ds) en wordt ook een helder supernatant verkregen. Hoewel dit slib het hoogste droge stof gehalte heeft, wordt met dit slib de meest compacte slibdeken verkregen. Voor het slib van Amsterdam wordt op de rwzi een vrij hoge dosering van 7 g/kg ds gebruikt. Dit slib gaf ondanks deze hoge dosering het meest troebele supernatant en de minst compacte slibdeken.

AFBEELDING 19 LINKS: JARTEST MET VERSCHILLENDE PE DOSERINGEN MET SLIB DRONTEN (100% = 4 G/KG DS), RECHTS: JARTEST MET VERSCHILLENDE PE DOSERINGEN MET SLIB LEEUWARDEN (100% = 1,6 G/KG DS).



AFBEELDING 20 JARTEST MET VERSCHILLENDE PE DOSERINGEN MET SLIB AMSTERDAM (100% = 7 G/KG DS).



### 7.5.1.2 KATIONISCH ZETMEEL

De jar testen zijn gebruikt om een inschatting te maken van de relatieve werking van de vijf verschillende soorten kationische zetmelen die voor dit onderzoek ter beschikking waren gesteld. Bovendien is de werking vergeleken met de werking van het normale poly-elektrolyt dat op de zuivering wordt gebruikt. De tabel en de foto's hieronder geven de resultaten voor de drie verschillende slibben.

De jar testen laten zien dat bij een gelijke dosering de kationische zetmelen bij het slib van Dronten en Leeuwarden een iets helderder supernatant geven. De slibdeken was voor het slib van Dronten wel minder compact. Bij het slib van Leeuwarden was de dikte van de slibdeken vergelijkbaar met de dikte die met normaal poly-elektrolyt werd verkregen. Voor het slib van Amsterdam is de helderheid van het supernatant bij gebruik van de kationische zetmelen juist slechter. Ook hier is de slibdeken minder compact. Bij alle slibben waren de slibvlokken kleiner dan bij het normale poly-elektrolyt. De verschillen tussen de zetmelen zijn gering en er is geen zetmeel die heel duidelijk betere resultaten geeft.

Naast de weergegeven resultaten zijn nog meer testen uitgevoerd die het beschreven beeld bevestigen. Een twee keer zo hoge dosering van kationisch zetmeel zorgde bij alle slibsoorten voor een slibdeken die compacter was dan de referentie (100% dosering normaal poly-elektrolyt). De hogere dosering zorgde ook voor een helderder supernatant.

TABEL 18 RESULTATEN JARTESTEN MET VERSCHILLENDE ZETMELEN (DOSERING 100%).

Slib	Parameter	PE	ZM1	ZM2	ZM3	ZM4	ZM5
Dronten	Slibhoogte (mm)	18	22	20	21	19	20
JT10	Troebelheid (NTU)	4,8	3,3	3,6	3,5	2,7	3,5
Leeuwarden	Slibhoogte (mm)	18	22	20	21	19	20
JT12	Troebelheid (NTU)	4,8	3,3	3,6	3,5	2,7	3,5
Amsterdam	Slibhoogte (mm)			Niet geregistreerd			
JT11	Troebelheid (NTU)	25	24	29	32	32	27



AFBEELDING 21 JARTEST (JT10) MET SLIB VAN RWZI DRONTEN. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAZEN 2-6: KATIONISCHE ZETMELEN. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 4 G/KG DS).



AFBEELDING 22 JARTEST (JT12) MET SLIB VAN RWZI LEEUWARDEN. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAZEN 2-6: VERSCHILLENDE KATIONISCHE ZETMELEN. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 1,6 G/KG DS).



AFBEELDING 23 JARTEST (JT11) MET SLIB VAN RWZI AMSTERDAM. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAZEN 2-6: VERSCHILLENDE KATIONISCHE ZETMELEN. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 7 G/KG DS).



### 7.5.1.3 KATIONISCH TANNINE

De tabel en de foto's hieronder geven de resultaten voor de jar testen met de verschillende kationische tannines. Voor het slib van Leeuwarden en Amsterdam gaven de kationische tannines een minder helder supernatant en een duidelijk dikkere slibdeken. Voor het slib van Dronten was de slibhoogte vergelijkbaar en was het supernatant juist helderder bij alle geteste tannines. Van proef JT7 is geen foto gemaakt en daarom is een foto opgenomen van proef JT19 waarbij ook twee tannines zijn getest en vergeleken met het normale poly-elektrolyt en een dosering van 100%. Ook bij deze proef was het supernatant helderder en was de slibdeken iets kleiner dan met het normale poly-elektrolyt.

Een verhoging van de dosering van de tannines (tot maximaal 200%) leidde bij de slibben van Amsterdam en Leeuwarden niet tot een duidelijke verbetering. Bij het slib van Dronten gaf een 25% hogere dosering bij alle tannines een compactere slibdeken.



TABEL 19 RESULTATEN JARTESTEN MET VERSCHILLENDE TANNINES (DOSERING 100%).

Slib	Parameter	PE	TA1	TA2	TA3	TA4	TA5
Dronten	Slibhoogte (mm)	40	42	43	42	44	43
JT7	Troebelheid (NTU)	4,1	2,1	2,9	2,1	3,6	4,1
Leeuwarden	Slibhoogte (mm) <sup>6</sup>	20	28	27	27	27	25
JT8	Troebelheid (NTU)	3	6	10	6	13	10
Amsterdam	Slibhoogte (mm)	44	55	53	50	52	52
JT9	Troebelheid (NTU)	20	28	40	32	53	155

AFBEELDING 24 JARTEST (JT19) MET SLIB VAN RWZI DRONTEN. BEKERGLAS 3: NORMAAL PE, BEKERGLAS 4: TA1, BEKERGLAS 5: TA2. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 4 G/KG DS).



AFBEELDING 25 JARTEST (JT8) MET SLIB VAN RWZI LEEUWARDEN. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAZEN 2-6: VERSCHILLENDE KATIONISCHE TANNINES. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 1,6 G/KG DS).



AFBEELDING 26 JARTEST (JT8) MET SLIB VAN RWZI AMSTERDAM. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAZEN 2-6: VERSCHILLENDE KATIONISCHE TANNINES. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 7,0 G/KG DS).



#### 7.5.1.4 CHITOSAN

Bij het slib van de rwzi Dronten werd met chitosan een helder supernatant verkegen dan met het normale poly-elektrolyt. De slibdeken was wel minder compact. Ook bij het slib van Amsterdam was de slibdeken bij gebruik van chitosan duidelijk minder compact en was de troebelheid vergelijkbaar. Bij het slib van de rwzi Leeuwarden was de slibhoogte vergelijkbaar en het supernatant vergelijkbaar en bij enkele proeven zelfs iets helderder.

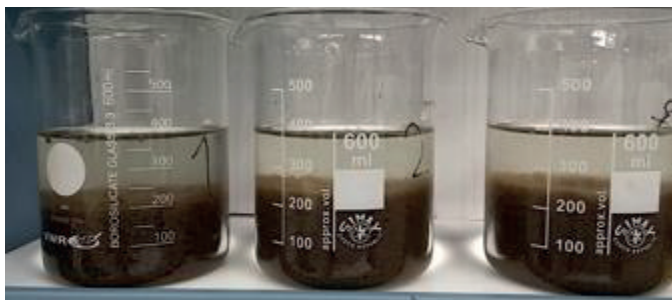
Een verhoging van de chitosan dosering tot 200% zorgt er bij alle slibben voor dat de slibdeken compacter wordt en vergelijkbaar wordt met de dikte van de slibdeken bij een 100% dosering van het normale poly-elektrolyt. De troebelheid van het supernatant blijft dan vergelijkbaar.

6 Afwijkende meetmethode, daardoor een relatief lagere slibhoogte.

TABEL 20 RESULTATEN JARTESTEN MET CHITOSAN (DOSERING STEEDS 100%).

Slib	Parameter	PE	CH1	CH2
Dronten	Slibhoogte (mm)	35	40	40
JT13	Troebelheid (NTU)	4,7	1,8	2,2
Leeuwarden	Slibhoogte (mm)	40	41	45
JT15	Troebelheid (NTU)	3,0	3,6	5,2
Amsterdam	Slibhoogte (mm)	45	53	56
JT14	Troebelheid (NTU)	22	23	18

AFBEELDING 27 JARTEST (JT13) MET SLIB VAN RWZI DRONTEN. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAS 2: CH1, BEKERGLAS 3: CH2. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 4 G/KG DS).



AFBEELDING 28 JARTEST (JT15) MET SLIB VAN RWZI LEEUWARDEN. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAS 2: CH1, BEKERGLAS 3: CH2. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 1,6 G/KG DS).



AFBEELDING 29 JARTEST (JT14) MET SLIB VAN RWZI AMSTERDAM. BEKERGLAS 1: NORMAAL PE, BEKERGLAS 2: CH1, BEKERGLAS 3: CH2. ALLE BEKERGLAZEN HEBBEN EEN GELIJKE DOSERING (100% = 7 G/KG DS).



#### 7.5.1.5 CYCLODEXTRINE

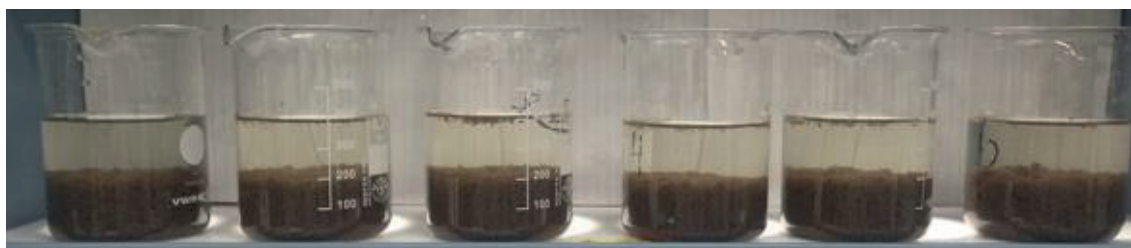
Voor elke slibsoort zijn er twee series jar testen uitgevoerd om het effect van de toevoeging van cyclodextrine te onderzoeken. Cyclodextrine kan alleen de werking van een flocculant kan verbeteren, maar is zelf geen flocculant. Daarom is cyclodextrine altijd gedoseerd in combinatie met het PE dat normaal op de rwzi gebruikt wordt. De insteek van de proeven was steeds door de dosering van cyclodextrine een verlaging van de PE dosering te realiseren. De tabel en de foto's hieronder geven de resultaten van één jar test per slibsoort. De resultaten van de andere jar test zijn in overeenstemming met de resultaten van de weergegeven test. De

test laat zien dat de toevoeging van cyclodextrine bij deze manier van testen bij geen van de drie slibsoorten een aantoonbaar positief effect heeft.

TABEL 21 RESULTATEN JARTESTEN MET TOEVOEGING VAN CYCLODEXTRINE

Slib	Parameter	PE 100%	PE 75%	PE 75%	PE 75%	PE 75%	PE 100%
Toevoeging cyclodextrine ->:		-	-	0,25 g/kg ds	0,5 g/kg ds	1,0 g/kg ds	-
Dronten	Slibhoogte (mm)	36	32	35	31	38	34
JT29	Troebelheid (NTU)	6,4	6,1	6,4	6,7	6,6	6,3
Leeuwarden	Slibhoogte (mm)	30	31	34	32	30	32
JT31	Troebelheid (NTU)	6,4	6,1	6,4	6,7	6,6	6,3
Amsterdam	Slibhoogte (mm)	47	48	47	49	50	50
JT30	Troebelheid (NTU)	29	28	50	40	35	29

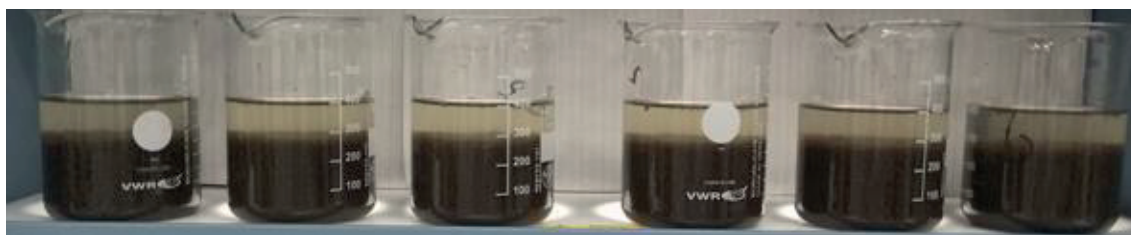
AFBEELDING 30 JARTEST (JT29) MET SLIB VAN RWZI DRONTEN. BEKERGLAS 1 & 6: 100% PE, BEKERGLAZEN 2-5: 75% PE. BIJ GLAS 3,4 EN 5 OPLOPENDE DOSERING CYCLODEXTRINE: 0,25; 0,5 EN 1,0 G/KG DS.



AFBEELDING 31 JARTEST (JT30) MET SLIB VAN RWZI LEEUWARDEN. BEKERGLAS 1 & 6: 100% PE, BEKERGLAZEN 2-5: 75% PE. BIJ GLAS 3,4 EN 5 OPLOPENDE DOSERING CYCLODEXTRINE: 0,25; 0,5 EN 1,0 G/KG DS.



AFBEELDING 32 JARTEST (JT30) MET SLIB VAN RWZI AMSTERDAM. BEKERGLAS 1 & 6: 100% PE, BEKERGLAZEN 2-5: 75% PE. BIJ GLAS 3,4 EN 5 OPLOPENDE DOSERING CYCLODEXTRINE: 0,25; 0,5 EN 1,0 G/KG DS.

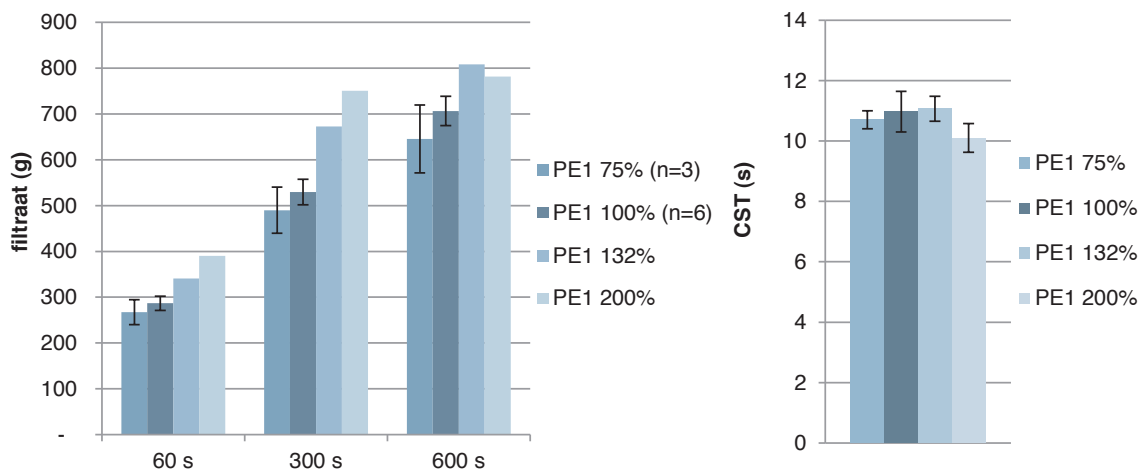


## 7.5.2 FILTRATIETESTEN

### 7.5.2.1 SLIB RWZI DRONTEN

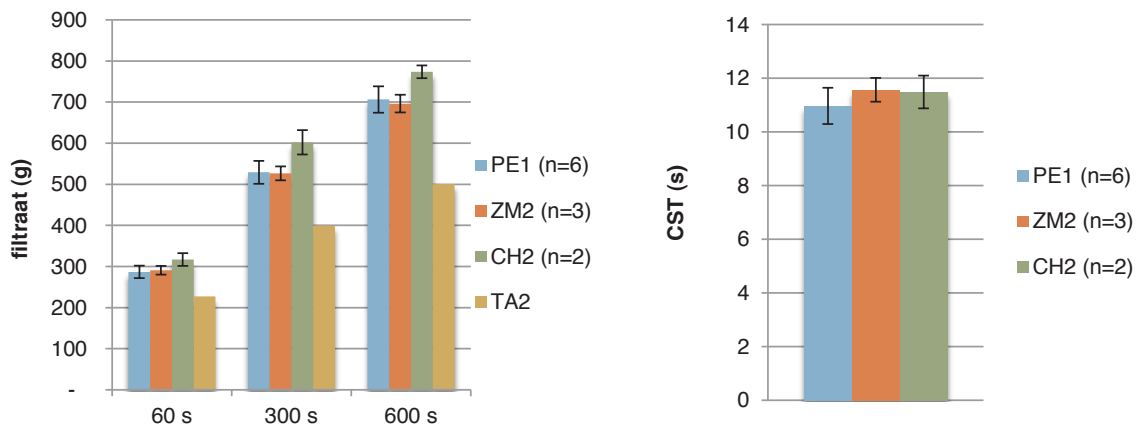
Afbeelding 33 laat de resultaten zien van de filtratietesten voor slib van de rwzi Dronten voor de twee gehanteerde meetmethoden. De DFR filtratie laat een duidelijke toename zien van het filtraat bij een toename van de poly-elektrolyt dosering. Daarentegen is er weinig verschil te zien in de resultaten voor de CST test. De tijden van de CST test zijn zeer kort doordat door de flocculatie van het slib het vrije water snel kan weglopen uit het slib.

AFBEELDING 33 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN (LINKS) EN CST-TESTEN (RECHTS) VOOR SLIB VAN DE RWZI DRONTEN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN MET HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT (100% = 4 G ACTIEF/KG DS).



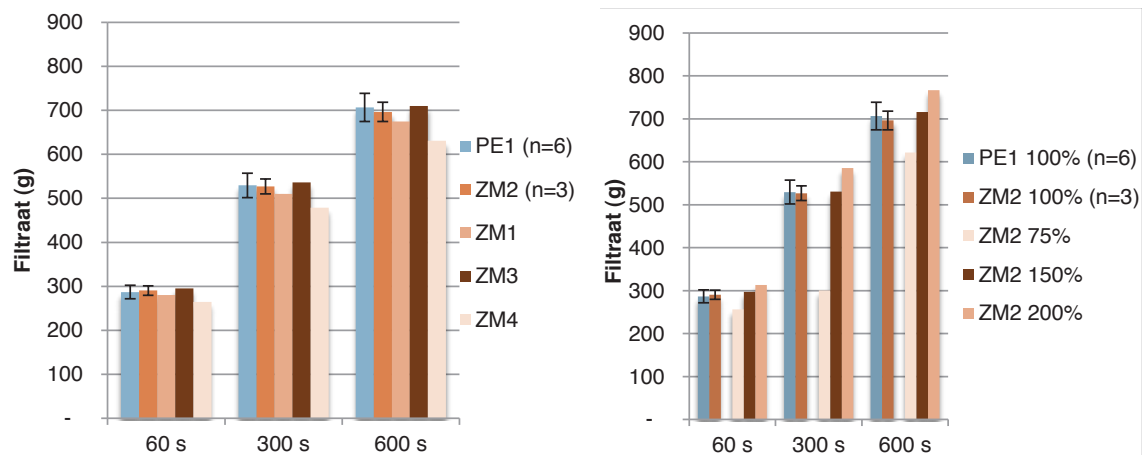
De filtratie testen laten zien dat kationisch zetmeel bij dezelfde dosering ongeveer even goed filtreert als het normale poly-elektrolyt (Afbeelding 34). Flocculatie met chitosan leidt zelfs tot iets betere filtratie, terwijl kationisch tannine een duidelijk minder goede filtratie geeft. De CST testen bevestigen het beeld dat kationisch zetmeel en chitosan voor dit slib vergelijkbare filtratie eigenschappen geven als het normale poly-elektrolyt. De CST proeven met verschillende doseringen poly-elektrolyt lieten echter ook weinig verschillen zien, terwijl de filtratie testen wel duidelijke verschillen laten zien. Voor kationisch tannine zijn geen CST testen uitgevoerd. Gezien de beperkte verschillen in de resultaten van de CST testen zijn de resultaten voor deze testen verder niet opgenomen in deze rapportage.

AFBEELDING 34 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN (LINKS) EN CST-TESTEN (RECHTS) MET GROENE POLY-ELEKTROLYTEN IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI DRONTEN. ALLE POLY-ELEKTROLYTEN HEBBEN DEZELFDE DOSERING (100% = 4 G ACTIEF/KG DS).



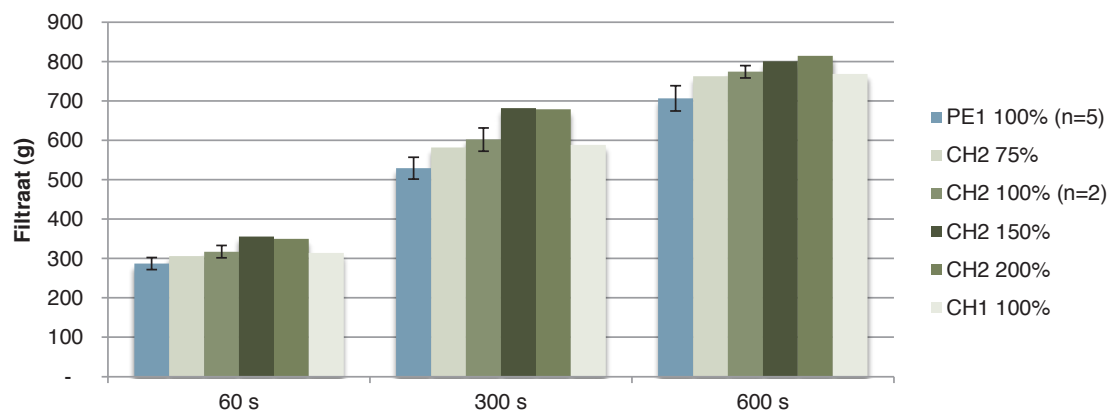
Er zijn ook proeven uitgevoerd met andere kationische zetmelen en bij verschillende doseringen (Afbeelding 35). Deze proeven laten zien dat de andere kationische zetmelen vergelijkbare resultaten geven als zetmeel ZM2. Een hogere dosering leidt tot beperkt betere resultaten. Een lagere dosering zorgt wel meteen voor een verslechtering van de filtratie. Dit wijst erop dat een 100% dosering voor dit zetmeel redelijk optimaal is voor deze slibsoort.

AFBEELDING 35 RESULTATEN DFR FILTRATIE-TESTEN MET VERSCHILLENDE KATIONISCH ZETMELEN (LINKS) EN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN (RECHTS) (100% = 4 G ACTIEF/KG DS).



Ook voor chitosan zijn verschillende doseringen getest. Deze testen laten zien dat een 25% lagere dosering nog steeds een vergelijkbaar resultaat geeft als het normale poly-elektrolyt bij de normale dosering. Chitosan functioneert voor dit slib beter en zou tot een besparing op het verbruik kunnen leiden. Hogere chitosan doseringen leiden niet tot veel betere filtratie resultaten. Een alternatief chitosan functioneert vergelijkbaar goed als chitosan CH2.

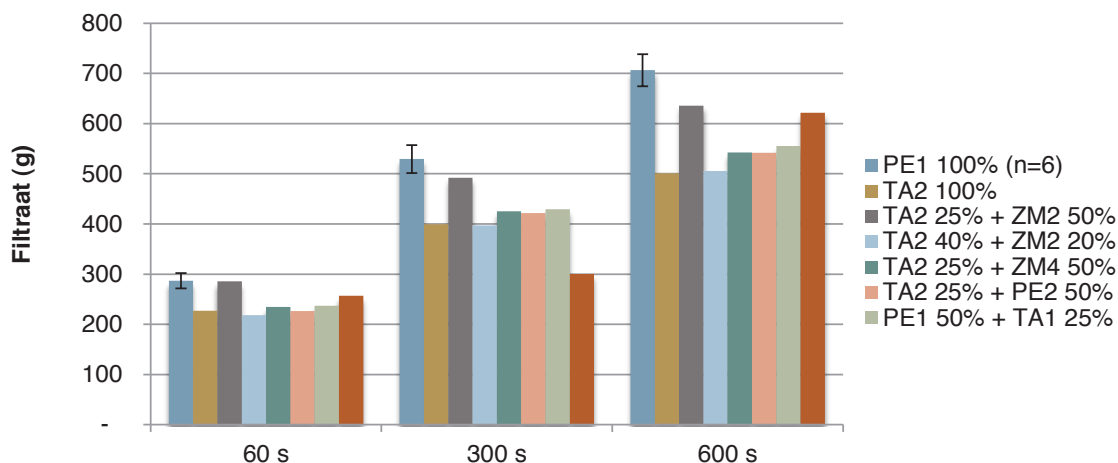
AFBEELDING 36 RESULTATEN DFR FILTRATIE-TESTEN MET CHITOSAN BIJ VERSCHILLENDE DOSERINGEN EN EEN TWEEDE CHITOSAN SOORT (100% = 4 G ACTIEF/KG DS).



Kationisch tannine functioneerde slechter dan de andere poly-elektrolyten. Kationisch tannine heeft een kortere ketenlengte dan kationisch zetmeel en chitosan en heeft daardoor mogelijk meer een coagulerende werking dan een flocculerende werking. Daarom is ook onderzocht of combinaties van tannine met andere poly-elektrolyten een voordeel heeft boven de individuele werking. Omdat van de combinatie een voordeel wordt verwacht, is er voor gekozen om de totale dosering van de combinatie (tannine en tweede flocculant) te beperken tot 75% van de referentie dosering.

Afbeelding 37 laat zien dat de onderzochte combinaties niet tot een significant voordeel leiden. Wel is de filtratie van de combinaties bij een totale dosering van 75% beter dan wanneer alleen tannine wordt gedoseerd met een dosering van 100%. De filtratie is dan echter niet beter dan wanneer alleen kationisch zetmeel bij dezelfde dosering wordt gebruikt. Alleen de combinatie van 25% TA2 en 50% ZM2 leidt tot een (geringe) verbetering van de filtratie.

AFBEELDING 37 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN MET COMBINATIES VAN TANNINE MET KATIONISCH ZETMEEL EN CONVENTIONEEL POLY-ELEKTROLYT (100% = 4 G ACTIEF/KG DS).

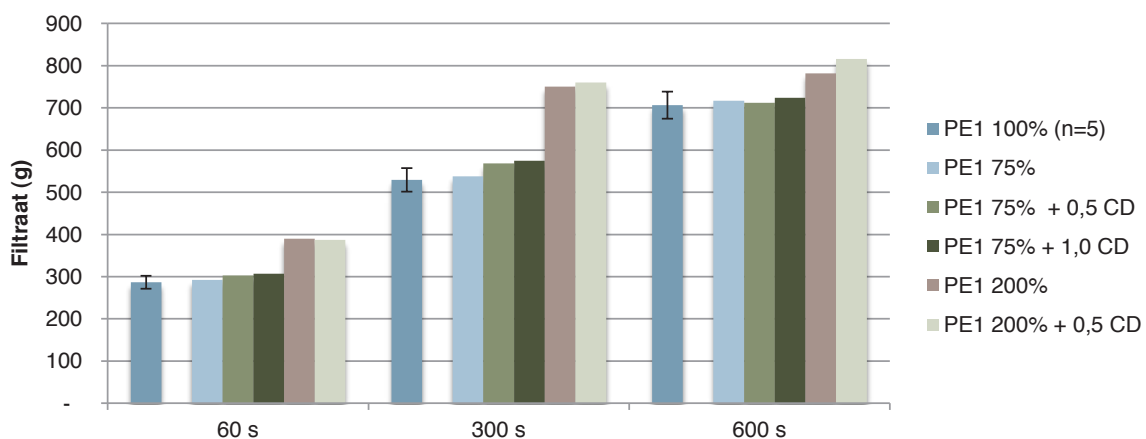


Cyclodextrine verschilt van de andere poly-elektrolyten omdat het zelf geen poly-elektrolyt is, maar de werking van deze poly-elektrolyten versterkt. In dit onderzoek is cyclodextrine alleen getest in combinatie met het normale poly-elektrolyt. Als cyclodextrine hier een positief effect laat zien, dan kan dit effect ook positief zijn in combinatie met groene poly-elektrolyten.

Cyclodextrine is getest in combinatie met een 25% lagere dosering poly-elektrolyt om te onderzoeken of de dosering van cyclodextrine kan leiden tot een lager verbruik. Bij slib van de rwzi Dronten komt een 25% lagere dosering overeen met een vermindering van 1 g/kg ds. Cyclodextrine is gedoseerd met concentraties van 0,5 of 1,0 g/kg ds zodat het cyclodextrine een deel van de normale poly-elektrolyte dosering overneemt. Eerder onderzoek bij de ontwatering van papier slib liet al effecten zien bij een dosering van 0,2 g/kg ds (Hartong 2009). In dit onderzoek zijn iets hogere doseringen gebruikt om zekerder omdat hier het doel vooral was een effect aan te tonen. Cyclodextrine is vooral effectief doordat het lokale overdosering van poly-elektrolyt afschermt en mogelijk is het daarom effectiever bij hogere doseringen. Daarom is ook het effect bij een poly-elektrolyt dosering van 200% (8 g/kg ds) onderzocht.

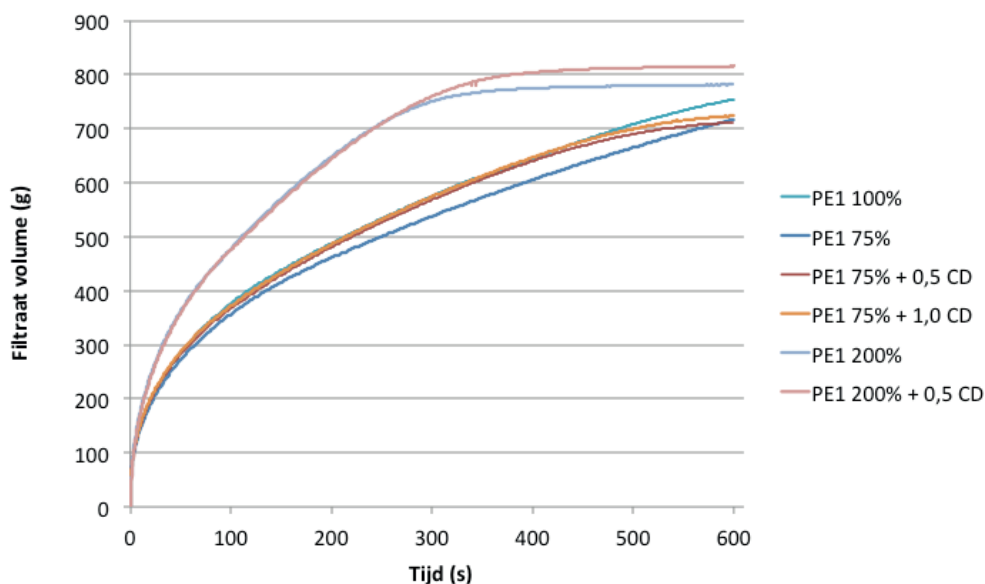
Afbeelding 38 laat zien dat de dosering van cyclodextrine een kleine verbetering geeft van de filtreerbaarheid. De verbetering is echter beperkt en valt binnen de spreiding van de resultaten van de 100% PE proeven. Opvallend is wel dat door de dosering van cyclodextrine de vorm van de filtratiecurve lijkt te veranderen (Afbeelding 39).

AFBEELDING 38 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN MET TOEVOEGING VAN CYCLODEXTRINE (100% = 4 G ACTIEF/KG DS, 0,5 CD: TOEVOEGING VAN 0,5 G/KG DS CYCLODEXTRINE, 1,0 CD: TOEVOEGING VAN 1,0 G/KG DS CYCLODEXTRINE).





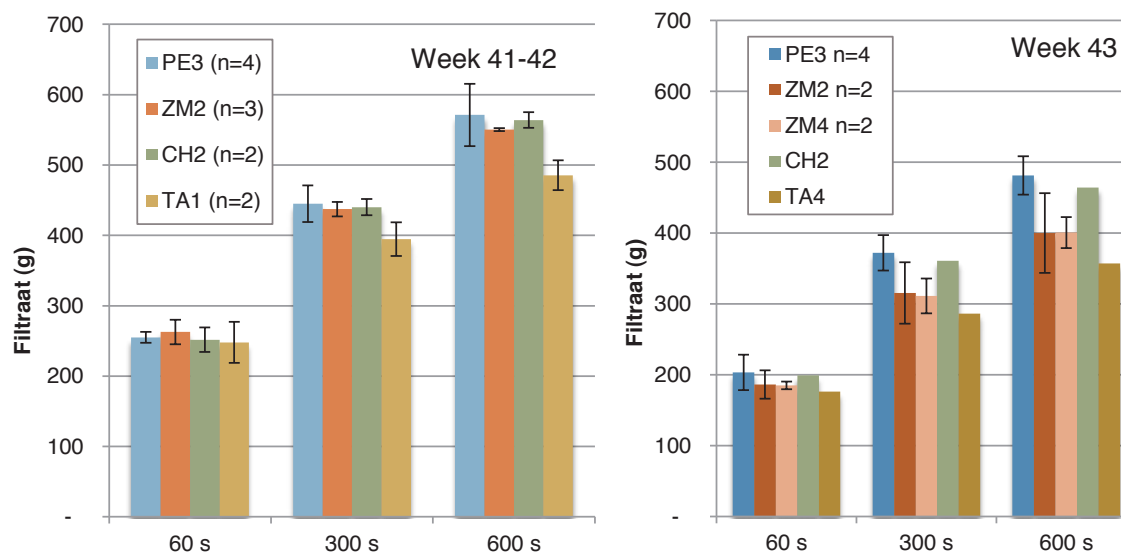
AFBEELDING 39 FILTRATIECURVES VOOR TESTEN MET CYCLODEXTRINE. (100% = 4 G ACTIEF/KG DS, 0,5 CD: TOEVOEGING VAN 0,5 G/KG DS CYCLODEXTRINE, 1,0 CD: TOEVOEGING VAN 1,0 G/KG DS CYCLODEXTRINE).



### 7.5.2.2 SLIB RWZI LEEUWARDEN

In vergelijking met de rwzi Dronten wordt op de rwzi Leeuwarden veel minder poly-elektrolyt gedoseerd (1,6 g/kg ds). Deze zuivering heeft geen voorbezinking zodat de bezinkbaarheid van nature mogelijk beter is. Het slibmonster dat in week 43 genomen was had duidelijk slechtere filtratie eigenschappen dan het slib van week 41 en 42. Daarom zijn de resultaten opgesplitst in twee perioden (Afbeelding 40). In de eerste periode was de werking van kationisch zetmeel en chitosan vergelijkbaar met de werking van het normale poly-elektrolyt. Ook hier was de werking van kationisch tannine slechter, maar wel relatief wel wat beter dan bij het slib van de rwzi Dronten. In de tweede periode functioneerde het kationisch zetmeel juist wat slechter, terwijl chitosan wel vergelijkbaar bleef functioneren.

AFBEELDING 40 RESULTATEN DFR FILTRATIE-TESTEN MET GROENE POLY-ELEKTROLYTEN IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI LEEUWARDEN. ALLE POLY-ELEKTROLYTEN HEBBEN DEZELFDE DOSERING (100% = 1,6 G ACTIEF/KG DS). DE LINKER GRAFIEK IS GEBASEERD OP SLIBMONSTERS GENOMEN IN WEEK 41 EN 42, DE RECHTER GRAFIEK OP SLIBMONSTERS GENOMEN IN WEEK 43.

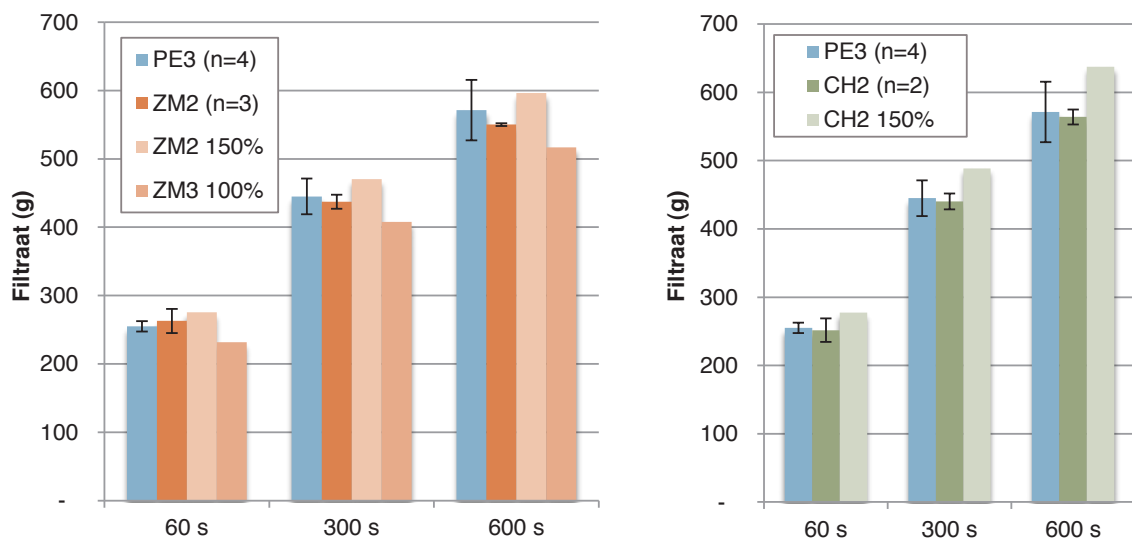


Voor de drie groene poly-elektrolyten is het effect van een hogere dosering onderzocht (Afbeelding 41 en Afbeelding 42). De verhoging van de dosering met 50% leidt bij kationisch zetmeel en chitosan weliswaar tot een iets betere filtratie maar het effect is niet heel groot. Dit wijst er op dat de gekozen dosering redelijk optimaal is. Een verdubbeling van de dosering van tannine leidt niet tot duidelijk betere resultaten.

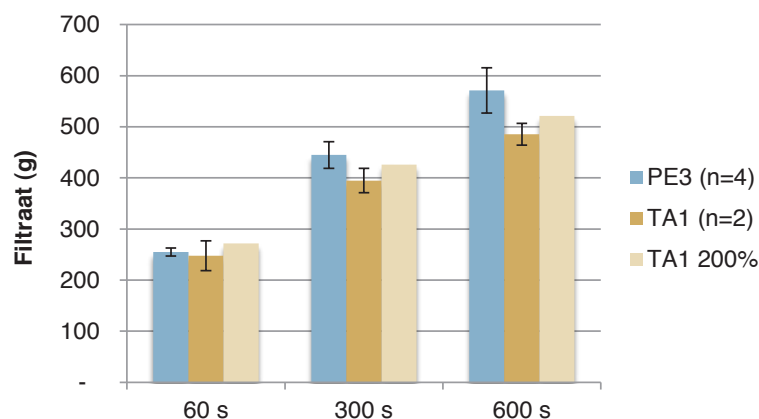
Voor kationisch zetmeel zijn ook twee alternatieven onderzocht (Afbeelding 40 & Afbeelding 41). Het alternatieve zetmeel ZM3 functioneerde iets minder goed dan ZM2. In week 43 is zetmeel ZM4 getest en dit zetmeel gaf een vergelijkbaar resultaat als ZM2.

Cyclodextrine is bij de rwzi Leeuwarden niet getest omdat de PE dosering op deze rwzi vrij laag is. Cyclodextrine heeft naar verwachting vooral een effect bij hogere PE doseringen.

AFBEELDING 41 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN MET KATIONISCH ZETMEEL EN CHITOSAN IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI LEEUWARDEN (100% = 1,6 G ACTIEF/KG DS, WEEK 42).



AFBEELDING 42 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN MET TANNINE IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI LEEUWARDEN (100% = 1,6 G ACTIEF/KG DS, WEEK 42).



### 7.5.2.3 SLIB RWZI AMSTERDAM WEST

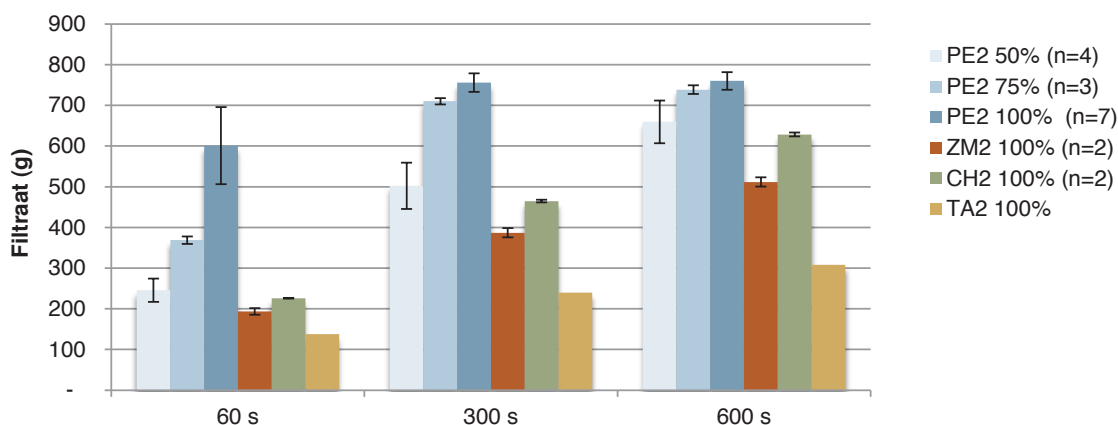
Voor de indikking van het slib op de rwzi Amsterdam West wordt een vrij hoge dosering van 7 g/kg ds gebruikt. Bij deze dosering laten de filtratieproeven een zeer snelle vorming van filtraat zien en is het meeste filtraat al na 300 seconden uit het slib gelopen. Hierin verschilt het gedrag van dit slib met deze dosering sterk van de slibben van Dronten en Leeuwarden.



Wanneer de dosering met 25% verlaagd wordt, wordt na 300-600 seconden nog steeds bijna evenveel filtraat verzameld (Afbeelding 43). Bij een halvering van de dosering neemt de filtraat productie af, maar is deze nog steeds vergelijkbaar met de karakteristieken voor het slib van Dronten en Leeuwarden.

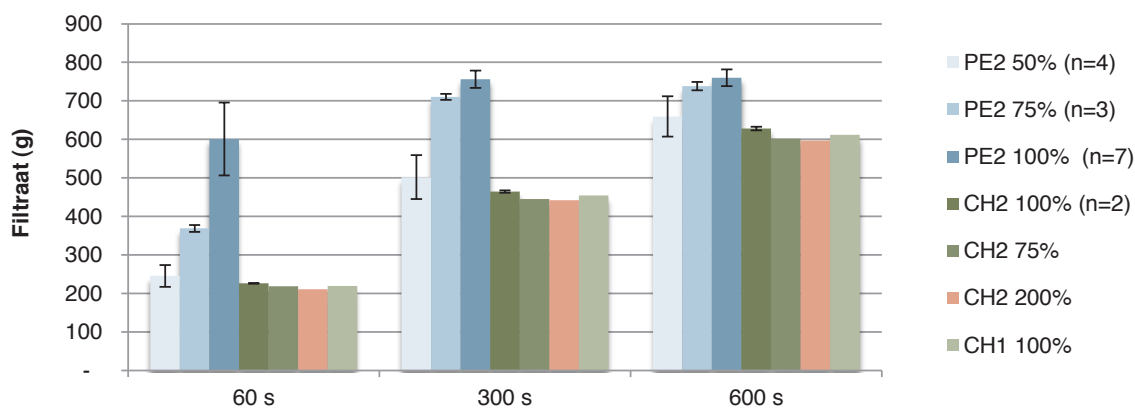
Bij dezelfde doseringen functioneren de groene poly-elektrolyten voor dit slib duidelijk slechter dan het normale poly-elektrolyt (Afbeelding 43). Met chitosan worden de beste resultaten behaald, maar de filtratie is dan ongeveer vergelijkbaar met een 50% dosering van het normale poly-elektrolyt. Kationisch zetmeel functioneert nog iets minder goed. Kationisch tannine functioneert het slechtst en geeft lage filtraat producties.

AFBEELDING 43 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN MET GROENE POLY-ELEKTROLYTEN IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI AMSTERDAM (100% = 7 G ACTIEF/KG DS).

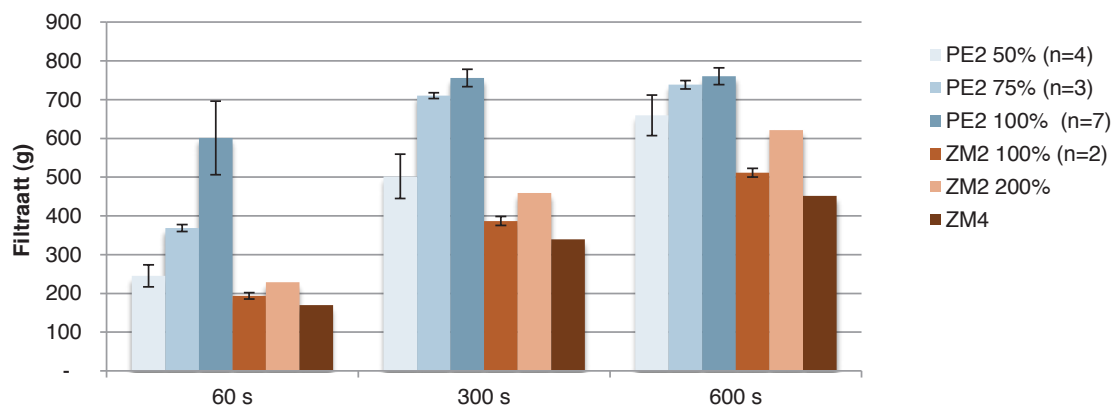


Voor chitosan en kationisch zetmeel zijn verschillende soorten getest en is ook het effect van een hogere dosering gecontroleerd (Afbeelding 44 en Afbeelding 45). Bij chitosan had een hogere dosering (200%) nauwelijks effect en ook bij kationisch zetmeel was het effect van een veel hogere dosering (200%) beperkt. Een ander soort zetmeel of chitosan gaf geen wezenlijk ander resultaat.

AFBEELDING 44 RESULTATEN DFR FILTRATIETESTEN MET CHITOSAN IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI AMSTERDAM (100% = 7 G ACTIEF/KG DS).

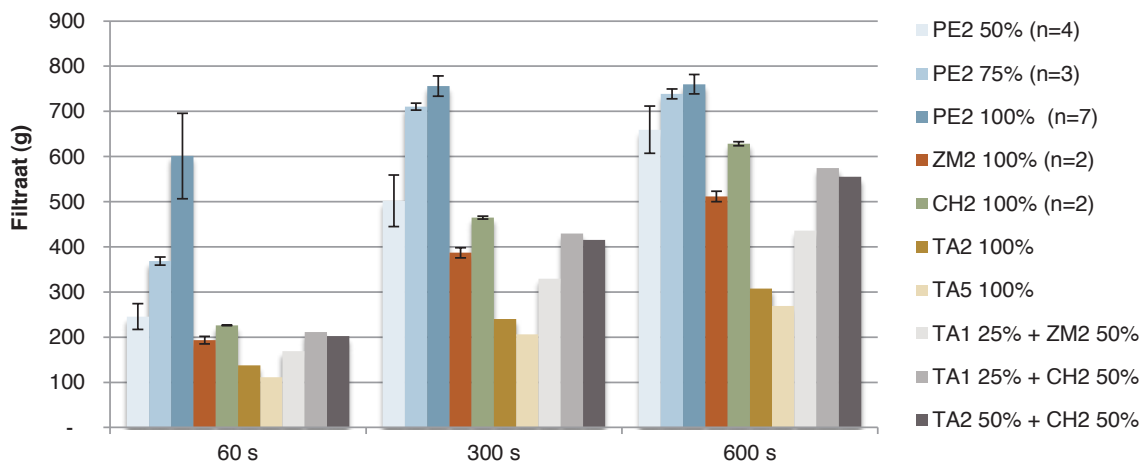


AFBEELDING 45 RESULTATEN DFR FILTRATIE-TESTEN MET KATIONISCH ZETMEEL IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI AMSTERDAM (100% = 7 G ACTIEF/KG DS).



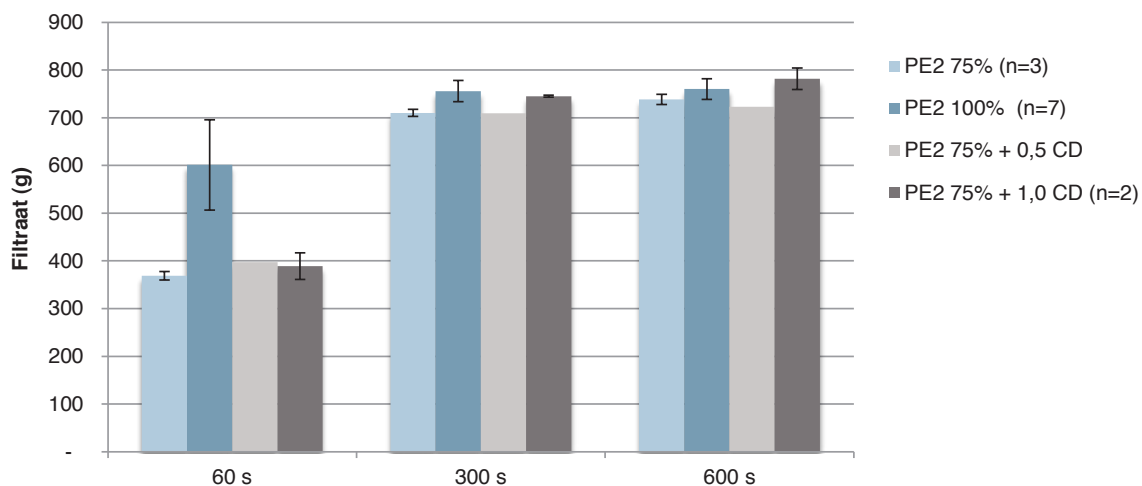
Ook voor kationisch tannine is een alternatief tannine getest (Afbeelding 46), maar ook hier gaf het eerst geteste tannine het beste resultaat. Net als bij het slib van Leeuwarden zijn voor het slib van Amsterdam ook combinaties van tannine en andere poly-elektrolyten getest. Bij een 25% lagere dosering kwamen deze combinaties in de buurt van de dosering van enkel kationisch zetmeel en chitosan.

AFBEELDING 46 RESULTATEN DFR FILTRATIE-TESTEN MET KATIONISCH TANNINE EN COMBINATIES MET TANNINE IN VERGELIJKING MET DE WERKING VAN HET NORMALE POLY-ELEKTROLYT IN GEBRUIK OP DE RWZI AMSTERDAM (100% = 7 G ACTIEF/KG DS).

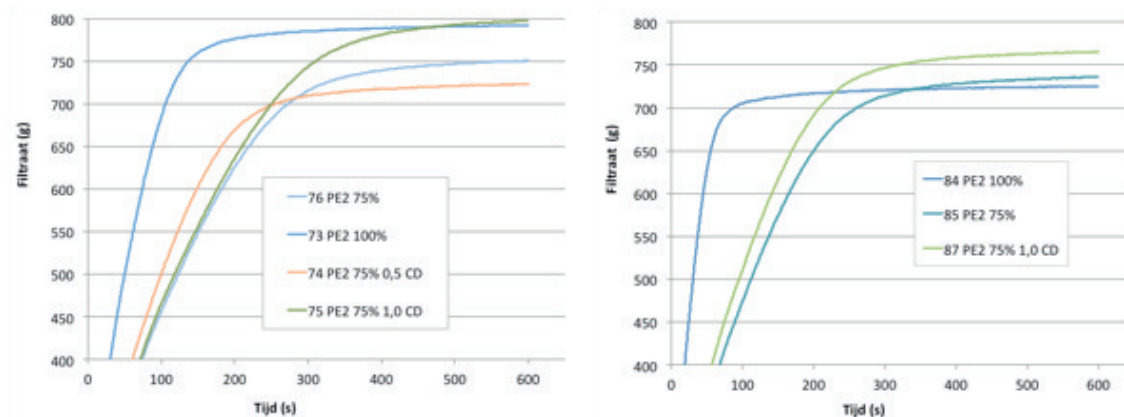


Ook voor het slib van Amsterdam is de invloed van de toevoeging van cyclodextrine onderzocht (Afbeelding 47) door het cyclodextrine te doseren aan slib waarbij 25% minder poly-elektrolyt (1,8 g/kg ds) was toegevoegd dan normaal. Deze lagere dosering leidde echter niet tot hele grote verschillen in filtratie eigenschappen waardoor het effect van cyclodextrine moeilijk is aan te tonen. Toch lijkt een de toevoeging van cyclodextrine met een dosering van 1,0 g/kg ds te leiden tot een verbetering van de filtratie eigenschappen waardoor uiteindelijk zelfs meer filtraat wordt verkregen dan wanneer de normale (100%) dosering wordt gebruikt. In Afbeelding 47 is het gemiddelde van alle referentie proeven weergegeven met een dosering van 75 en 100%. De variatie in de proeven kan het gevolg zijn van veranderingen in de slibkwaliteit. Afbeelding 48 vergelijkt daarom de filtratiecurves van de proeven met cyclodextrine met de referentieproeven die op dezelfde dag zijn uitgevoerd. Deze curven laten duidelijker zien dat een dosering van 1,0 g/kg ds leidt tot een verbetering van de filtreerbaarheid van het slibmonster. Het cyclodextrine lijkt er vooral voor te zorgen dat er meer water uit het slibmonster kan weglopen. De snelheid van filtraatvorming wordt niet zo sterk beïnvloed.

AFBEELDING 47 RESULTATEN DFR FILTRATIE-TESTEN MET TOEVOEGING VAN CYCLODEXTRINE MET SLIB VAN DE RWZI AMSTERDAM (100% = 7 G ACTIEF/KG DS, 0,5 CD: TOEVOEGING VAN 0,5 G/KG DS CYCLODEXTRINE, 1,0 CD: TOEVOEGING VAN 1,0 G/KG DS CYCLODEXTRINE).



AFBEELDING 48 VOLLEDIGE FILTRATIECURVES VAN PROEVEN MET TOEVOEGING VAN CYCLODEXTRINE AAN SLIB VAN DE RWZI AMSTERDAM. LINKS: RESULTATEN PROEVEN 21/10, RECHTS: RESULTATEN PROEVEN 22/10 (100% = 7 G ACTIEF/KG DS, 0,5 CD: TOEVOEGING VAN 0,5 G/KG DS CYCLODEXTRINE, 1,0 CD: TOEVOEGING VAN 1,0 G/KG DS CYCLODEXTRINE).



## 7.6 CONCLUSIES

In het kader van dit STOWA onderzoek is laboratorium onderzoek uitgevoerd om een indruk te krijgen van de prestatie van een aantal interessante “groene” poly-elektrolyten in vergelijking met het poly-elektrolyt dat normaal op de zuivering gebruikt wordt. Tabel 21 geeft een overzicht van de resultaten van dit onderzoek.

TABEL 22 OVERZICHT PRESTATIE “GROENE” POLY ELEKTROLYTEN IN VERGELIJKING MET NORMAAL POLY-ELEKTROLYT

		Dronten	Leeuwarden	Amsterdam W
<b>Kationisch zetmeel</b>				
Jar test	Slibhoogte	Hoger	Hoger	Hoger
	Troebelheid	Beter	Beter	Slechter
Filtratiesnelheid		Vergelijkbaar	Vergelijkbaar	Slechter
<b>Chitosan</b>				
Jar test	Slibhoogte	Hoger	Vergelijkbaar	Hoger
	Troebelheid	Beter	Vergelijkbaar	Vergelijkbaar
Filtratiesnelheid		Beter	Vergelijkbaar	Slechter
<b>Kationisch tannine</b>				
Jar test	Slibhoogte	Vergelijkbaar	Dikker	Dikker
	Troebelheid	Beter	Troebeler	Troebeler
Filtratiesnelheid		Slechter	Slechter/Vergelijkbaar	Slechter
<b>Cyclodextrine</b>				
Jar test	Slibhoogte	Geen verbetering	Geen effect	Geen effect
	Troebelheid	Geen effect	Geen effect	Geen effect
Filtratiesnelheid		Verbetering	Niet getest	Verbetering

Het onderzoek laat zien dat kationisch zetmeel en chitosan voor twee van de drie onderzochte slibsoorten (Dronten, Leeuwarden) bij gelijke doseringen vergelijkbare filtratie en bezink eigenschappen hadden als het normale poly-elektrolyt. Chitosan gaf bij het slib van Dronten zelfs een verbetering van de filtratiesnelheid. De kostprijs van kationisch zetmeel is vergelijkbaar met of zelfs lager dan normaal poly-elektrolyt zodat voor deze twee zuiveringen de inzet van kationisch zetmeel voor de indikking van het slib overwogen zou kunnen worden. Chitosan is echter meer dan vier keer duurder dan normaal poly-elektrolyt en ondanks de goede prestatie zal de inzet van chitosan relatief duur zijn.

Voor het slib van Amsterdam West gaf geen van de onderzochte “groene” poly-elektrolyten een resultaat dat vergelijkbaar was met het resultaat van het normale PE. De filtratie eigenschappen verbeterden werden wel met een hogere dosering, maar zelfs bij een twee keer zo grote dosering als normaal, kon niet dezelfde prestatie worden verkregen. Een verschil tussen Dronten en Leeuwarden in vergelijking met Amsterdam W is dat bij deze eerste twee zuiveringen metaal zouten (Dronten: Al en Leeuwarden: Fe) gedoseerd wordt. Wellicht verklaart dit de verschillen.

Kationisch tannine kon alleen bij het slib van de rwzi Dronten enigszins in de buurt komen van de prestatie van de andere flocculanten. Bij het slib van Leeuwarden en Amsterdam was de prestatie duidelijk minder en deze prestatie werd bij hogere doseringen niet significant beter. In vergelijking met de andere poly-elektrolyten heeft kationisch tannine een kleinere ketenlengte. Het functioneert daarom waarschijnlijk meer als coagulant dan als flocculant. Om die reden zijn ook combinaties van tannine en de andere poly-elektolyten onderzocht. Deze combinaties functioneerden goed, maar niet wezenlijk beter dan wanneer de andere poly-elektrolyten alleen werden gebruikt bij dezelfde dosering.

Cyclodextrine is onderzocht omdat literatuurreferenties laten zien dat het de werking van de een poly-elektrolyt kan verbeteren. De jar testen lieten geen duidelijk effect zien van de dosering van cyclodextrine. Bij de filtratietesten werd wel een effect waargenomen, maar dit effect was niet heel sterk. De literatuur referentie die het effect van cyclodextrine onderzocht maakte gebruik van drukfiltratie terwijl nu alleen bezinking en gravitaire filtratie werd onderzocht. Van cyclodextrine wordt gedacht dat het de positieve lading van lokale overdoseringen maskeert en mogelijk is dit effect vooral van belang tijdens de drukfiltratie wanneer de lading dicht bij elkaar wordt gebracht.

# 8

## CONCLUSIES & AANBEVELINGEN

### 8.1 CONCLUSIES

De waterschappen in Nederland gebruiken grote hoeveelheden poly-elektrolyt (floculant) voor slibindikking en slibontwatering. Deze poly-elektrolyten zijn niet hernieuwbaar en gebaseerd op polyacrylamide. Deze studie onderzocht de mogelijkheden voor het toepassen van milieuvriendelijkere en hernieuwbare alternatieven voor de huidige poly-elektrolyten. Deze studie leidde tot de volgende conclusies.

#### *Beschikbaarheid “groene” alternatieven*

- Het onderzoek laat zien dat er alternatieven voor de huidige op acrylamide gebaseerde poly-elektrolyten beschikbaar of in ontwikkeling zijn. De klassieke leveranciers van poly-elektrolyten geven aan dat er geen duidelijke marktvraag is naar alternatieve poly-elektrolyten en dat deze alternatieven niet dezelfde prestatie kunnen leveren als op polyacrylamide gebaseerde poly-elektrolyten. Doordat waterschappen in hun aanbestedingen geen aandacht besteden aan de milieu impact van de producten is er geen drijfveer voor producenten om hun R&D hierop in te richten.
- Een aantal leveranciers geven aan interesse te hebben de werking van hun groene poly-elektrolyten te onderzoeken en willen hierbij samenwerken met STOWA in nader onderzoek. Dit zijn meestal leveranciers die nu nog niet actief zijn in de markt voor slibindikking en slibontwatering.
- De ervaringen met de toepassing van dergelijke natuurlijke, groene poly-elektrolyten op zuiveringsslib zijn beperkt en weinig gedocumenteerd. Dit geldt zowel voor positieve als negatieve claims van leveranciers. Het literatuuronderzoek laat zien dat sommige “groene” poly-elektrolyten een vergelijkbare flocculerende werking kunnen hebben als polyacrylamides. Dit zijn echter wel vaak toepassingen op labschaal waarbij geen drukfiltratie en afschuifspanningen zijn toegepast. Door verschillende leveranciers wordt aangegeven dat juist de weerstand van de vlok tegen afschuifspanningen een probleem vormt. Om deze reden lijkt slibindikking in eerste instantie de meest aangewezen starttoepassing voor dit soort flocculanten.
- De meest kansrijke groene poly-elektrolyten zijn kationisch zetmeel, kationisch tannine, chitosan en cyclodextrine. Met uitzondering van chitosan is de kostprijs van deze producten vergelijkbaar met de kostprijs van de normale poly-elektrolyten. Chitosan is een factor drie tot vier duurder. Deze producten zijn goed verkrijgbaar en er zijn ervaringen op praktijkschaal, hoewel niet altijd met zuiveringsslib.
- Soja-eiwit, het gebruik van ultrageluid, cactus extract en bacteriële flocculanten (EPS) hebben ook potentie voor gebruik bij slibindikking en slibontwatering, maar vergen nog meer ontwikkeling. De ervaring met deze producten is beperkt evenals de beschikbaarheid.

#### *Milieu-impact*

- In andere Europese landen en vooral in Duitsland is de biologische afbreekbaarheid van het poly-elektrolyt een belangrijk aandachtspunt wanneer het zuiveringsslib in de land-

bouw wordt ingezet. Voor de Nederlandse situatie is vooral de milieu-impact van de productie van de bestaande poly-elektrolyten het belangrijkste aandachtspunt. Deze poly-elektrolyten worden voornamelijk gebruikt voor slibindikking en slibontwatering en dit verbruik vertegenwoordigt circa 10% van de totale milieu-impact van een zuivering. Een ander aandachtspunt is het feit dat bij de productie acrylamide wordt gebruikt dat kankerverwekkend en mutageen is. Acrylamide staat op de Europese en Nederlandse lijst van stoffen van zeer ernstige zorg. Op grond van deze indeling zouden beperkingen in het gebruik overwogen moeten worden.

- Anderzijds hebben poly-elektrolyten een zeer gunstig milieueffect omdat zij noodzakelijk zijn voor een goede ontwatering van zuiveringslib. Zonder poly-elektrolyt is een goede ontwatering niet mogelijk. Alternatieven zullen daarom een vergelijkbare prestatie moeten leveren.
- Voor vier kansrijke alternatieve “groene” poly-elektrolyten is in het kader van deze studie de Gross Energy Requirement (GER-waarde) ingeschat voor de productie van deze stoffen (cradle-to-gate) en vergeleken met de GER-waarden van de normaal toegepaste poly-elektrolyten. Deze berekening laat zien dat de totale GER waarde van de alternatieve “groene” polyelektrolyten iets lager is, maar ook weer niet heel veel lager. Wel is het aandeel hernieuwbare energie duidelijk groter. Met name de kationisatie van de biobased uitgangsmaterialen vergt een significante energie-bijdrage. De berekeningen zijn indicatief doordat niet alle informatie over het productieproces kon worden achterhaald. Bovendien worden niet alle milieueffecten meegenomen in de berekening.

#### *Onderzoek*

In deze studie is op labschaal de werking van de “groene” poly-elektrolyten onderzocht voor slib van drie rioolwaterzuiveringen (Dronten, Leeuwarden, Amsterdam West) en vergeleken met de prestatie van het poly-elektrolyt dat normaal op die zuivering wordt toegepast. Het labonderzoek bestond uit een combinatie van jar testen en filtratie experimenten. Omdat de focus lag op toepassing bij slibindikking zijn geen persfiltraties uitgevoerd.

- Het onderzoek laat zien dat kationisch zetmeel en chitosan bij het slib van Dronten en Leeuwarden bij dezelfde dosering vergelijkbare bezink- en filtratie eigenschappen gaven als het normale poly-elektrolyt. Chitosan gaf zelfs een verbetering van de eigenschappen bij het slib van Dronten. Kationisch tannine functioneerde bij dezelfde doseringen minder goed. Dit product is wellicht meer geschikt als coagulant dan als flocculant. Voor het slib van Amsterdam West kon geen van de “groene” flocculanten de prestatie van het normale poly-elektrolyt benaderen. Dit slib had de slechtste bezinkeigenschappen.
- Cyclodextrine is zelf geen poly-elektrolyt maar kan wel de werking van poly-elektrolyten verbeteren. Het uitgevoerde labonderzoek laat zien dat cyclodextrine inderdaad een invloed heeft op de werking van poly-elektrolyt, maar het effect was in dit onderzoek beperkt. In dit onderzoek is geen drukfiltratie uitgevoerd en mogelijk heeft cyclodextrine juist dan het grootste effect.
- Kationisch zetmeel is voor waterschappen het interessantste alternatief voor de normale poly-elektrolyten. De GER waarde van dit product is met ca. 83 MJ/kg actief lager dan de GER waarde van een normale kationisch polyelektrolyt op emulsie basis (133 MJ/kg actief). Bij twee van de drie slibsoorten kon met dezelfde dosering als met het normale poly-elektrolyt een vergelijkbaar resultaat worden behaald en ook de kostprijs is vergelijkbaar.

## 8.2 AANBEVELINGEN

### *Creër een markt vraag*

- Dit onderzoek laat zien dat er kansen zijn voor de toepassing van “groene” poly-elektrolyten. Voor een echte doorbraak is het nodig dat er een duidelijke markt vraag ontstaat. Een dergelijke markt vraag is nodig om investeringen in R&D bij de leveranciers te rechtvaardigen. Waterschappen zouden een dergelijke markt vraag kunnen creëren door aan te geven dat een percentage van de door hun ingekochte poly-elektrolyten “groen” moet zijn.

### *Start bij slibindikking*

- In eerste instantie lijkt de toepassing van “groene” poly-elektrolyten het meeste succes te kunnen hebben bij de slibindikking. De eisen aan het flocculant zijn hier geringer en met deze toepassing kunnen leveranciers ervaring opdoen zodat deze flocculanten later ook beter bij de slibontwatering kunnen worden ingezet.
- Schroefpersen, Filterpersen en zeefbandpersen lijken geschikter voor toepassing van “groene” poly-elektrolyten dan centrifuges omdat de afschuifkrachten in deze apparaten geringer zijn. Het is dan ook aan te raden “groene” poly-elektrolyten eerst bij deze ontwateringsmachines uit te testen.

### *Kationisch zetmeel is nu al interessant*

- Op basis van dit onderzoek biedt kationisch zetmeel op korte termijn een interessant perspectief voor toepassing door waterschappen. Waterschappen zouden de inzet van dit alternatief nu al kunnen overwegen.
- Door verdere ontwikkeling kunnen de andere soorten poly-elektrolyt in de toekomst ook in beeld komen. Chitosan functioneerde bijvoorbeeld ook goed, maar heeft een hoge kostprijs. Er zijn wel aanwijzingen in de literatuur dat met chitosan lagere doseringen mogelijk zijn dan met polyacrylamide of kationisch zetmeel. De kostprijs van kationische tannines is concurrerend, maar de werking is nog onvoldoende. Deze kan wellicht verder verbeterd worden als meer ervaring met slib is opgedaan en er een markt vraag ontstaat. De toepassing van cyclodextrine lijkt ook interessant, maar vergt nog verder onderzoek om de positieve werking aan te tonen.



## 9

## REFERENTIES

## 9.1 LITERATUURONDERZOEK

Atana, 2014, persoonlijke communicatie

Banerjee, Sujit. "Dewatering Fibrous Sludge with Soy Protein." *Process Biochemistry* 49, no. 1 (January 2014): 120–23. doi:10.1016/j.procbio.2013.09.002.

Banerjee, Sujit. "Sludge Dewatering with Cyclodextrins: A New Cost-Effective Approach." In *Thirteenth International Water Technology Conference, IWTC 13 2009, Hurghada, Egypt*, 395–401, 2009.

Banerjee, Sujit "Method for Improving the Consolidation and Dewatering of Suspended Particulate Matter," US patent 7,718,075 B2, 2010.

Beltrán-Heredia, J., and J. Sánchez-Martín. "Municipal Wastewater Treatment by Modified Tannin Flocculant Agent." *Desalination* 249 (2009): 353–58. doi:10.1016/j.desal.2009.01.039.

Beltrán-Heredia, J., J. Sánchez-Martín, and M. C. Gómez-Muñoz. "New Coagulant Agents from Tannin Extracts: Preliminary Optimisation Studies." *Chemical Engineering Journal* 162 (2010): 1019–25. doi:10.1016/j.cej.2010.07.011.

Betatache, H., A. Aouabed, N. Drouiche, and H. Lounici. "Conditioning of Sewage Sludge by Prickly Pear Cactus (*Opuntia Ficus Indica*) Juice." *Ecological Engineering* 70 (2014): 465–69. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.06.031.

Bharti, Srijita, Sumit Mishra, and Gautam Sen. "Ceric Ion Initiated Synthesis of Polyacrylamide Grafted Oatmeal: Its Application as Flocculant for Wastewater Treatment." *Carbohydrate Polymers* 93, no. 2 (April 2, 2013): 528–36. doi:10.1016/j.carbpol.2012.11.072.

Blok, J., C.P. Groshart, A.L.M. Rutten, and E.G. Wypkema. "An Investigation into the Environmental Impact of Polyelectrolytes in Waste Water Treatment Plants." STOWA, 1995. STOWA 1995-17E.

Bolto, Brian, and John Gregory. "Organic Polyelectrolytes in Water Treatment." *Water Research* 41, no. 11 (June 2007): 2301–24. doi:10.1016/j.watres.2007.03.012.

Bratskaya, S. Yu., S. Schwarz, T. Liebert, and T. Heinze. "Flocculation and Binding Properties of Highly Substituted Cationic Starches." *Russian Journal of Applied Chemistry* 81, no. 5 (July 1, 2008): 862–66. doi:10.1134/S1070427208050273.

Brostow, Witold, HEH Lobland, Sagar Pal, and RP Singh. "Polymeric Flocculants for Wastewater and Industrial Effluent Treatment." *Journal of Materials Education* 31 (2009): 157–66.

Campos, E, M Almirall, J Mtnez-Almela, J Palatsi, and X Flotats. "Feasibility Study of the Anaerobic Digestion of Dewatered Pig Slurry by Means of Polyacrylamide." *Bioresource Technology* 99, no. 2 (January 2008): 387–95. doi:10.1016/j.biortech.2006.12.008.

Chu, C P, D J Lee, Bea-Ven Chang, C H You, C S Liao, and J H Tay. "Anaerobic Digestion of Polyelectrolyte Flocculated Waste Activated Sludge." *Chemosphere* 53, no. 7 (November 2003): 757–64. doi:10.1016/S0045-6535(03)00553-8.

DWA. *Aufbereitung von Synthetischen Polymeren Flockungsmitteln Zur Klarschlammkonditionierung*, DWA-M 350, 2014.

Garcia, M C, a a Szogi, M B Vanotti, J P Chastain, and P D Millner. "Enhanced Solid-Liquid Separation of Dairy Manure with Natural Flocculants." *Bioresource Technology* 100, no. 22 (November 2009): 5417–23. doi:10.1016/j.biortech.2008.11.012.

Garcia, R A, S D Stein, and G J Piazza. "Poultry Blood Preservation and the Impact of Preservation on Flocculant Activity." *Applied Engineering in Agriculture* 30, no. 3 (July 14, 2014): 445–53. doi:10.13031/aea.30.10436.

Graham, Nigel, Fang Gang, Geoffrey Fowler, and Mark Watts. "Characterisation and Coagulation Performance of a Tannin-Based Cationic Polymer: A Preliminary Assessment." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 327 (2008): 9–16. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.05.045.

Hartong, BH, M Abu-Daibes, and T Le. "Sludge Dewatering with Cyclodextrins." *Water Research* 41 (2007): 1201–6. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406007081>.

IC Consultants ltd, and European Commission. *Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge*. ISBN 92-894-1735-8, 2001.

Jusof Khadidi, M H, and E Abdul Hamid. "A New Flocculant-Coagulant with Potential Use for Industrial Wastewater Treatment." *2nd International Conference on Environment, Energy and Biotechnology* 51 (2013): 139–42. doi:10.7763/IPCBE.

Keesman, K.J., N. de Beus, and H.J. Cappon. "Ultrasound Standing-Wave Bio-Reactor Design and Testing on Aerobic Activated Sludge." In *Proceedings of the Ultrasonics Symposium (IUS) IEEE International*, 1331–32., 2013.

Krentz, Dirk-Oliver, Claudia Lohmann, Simona Schwarz, Svetlana Bratskaya, Tim Liebert, Johannes Laube, Thomas Heinze, and Werner-Michael Kulicke. "Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives." *Starch - Stärke* 58, no. 3–4 (April 2006): 161–69. doi:10.1002/star.200500431.

Kulicke, W.-M., and M. Shirzad-Semzar. *Prüfung Und Optimierung von Ionischen Flockungshilfsmitteln Auf Stärkebasis in Technischen Prozessen Unter Einbeziehung Eines Online Sensors Zur Flockungsanalyse*, 2008.

Kutti, Lauri, Sanna Haavisto, Sari Hyvarinen, Hannu Mikkonen, Riika Koski, Soili Peltonen, Tapani Suortti, and Hanna Kyllönen. "Properties and flocculation efficiency of papermaking and in conditioning of pulp and paper" *BioResources* 6, no. 3 (2011): 2836–50.

Liimatainen, Henrikki, Juho Sirviö, Ola Sundman, Miikka Visanko, Osmo Hormi, and Jouko Niinimäki. "Flocculation Performance of a Cationic Biopolymer Derived from a Cellulosic Source in Mild Aqueous Solution." *Bioresource Technology* 102, no. 20 (October 2011): 9626–32. doi:10.1016/j.biortech.2011.07.099.

Melspring, 2014, persoonlijke communicatie

Miller, M, J Fugate, A Smith, and New Haven. "Toward Understanding the Efficacy and Mechanism of Opuntia Spp. as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Treatment" 42, no. 12 (2008): 4274–79.

More, T T, S Yan, N V Hoang, R D Tyagi, and R Y Surampalli. "Bacterial Polymer Production Using Pre-Treated Sludge as Raw Material and Its Flocculation and Dewatering Potential." *Bioresource Technology* 121 (2012): 425–31. doi:10.1016/j.biortech.2012.06.075.

Mulder, M. 2015, persoonlijke communicatie

Murgatroyd, C., M. Barry, K. Bailey, and P. Whitehouse. *A Review of Polyelectrolytes to Identify Priorities for EQS Development*, commissioned by the UK Environment Agency, R&D Technical Report P21, 1996.

Okuda, T., a. U. Baes, W. Nishijima, and M. Okada. "Coagulation Mechanism of Salt Solution-Extracted Active Component in Moringa Oleifera Seeds." *Water Research* 35, no. 3 (2001): 830–34. doi:10.1016/S0043-1354(00)00296-7.

Padhye, Lokesh, Ulas Tezel, William a. Mitch, Spyros G. Pavlostathis, and Ching-Hua Huang. "Occurrence and Fate of Nitrosamines and Their Precursors in Municipal Sludge and Anaerobic Digestion Systems." *Environmental Science & Technology* 43, no. 9 (May 2009): 3087–93. doi:10.1021/es803067p.

Pal, S., D. Mal, and R.P. Singh. "Cationic Starch: An Effective Flocculating Agent." *Carbohydrate Polymers* 59, no. 4 (March 2005): 417–23. doi:10.1016/j.carbpol.2004.06.047.

Pal, Sagar, D. Mal, and R.P. Singh. "Synthesis, Characterization and Flocculation Characteristics of Cationic Glycogen: A Novel Polymeric Flocculant." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 289, no. 1–3 (October 2006): 193–99. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.04.034.

Pal, Sagar, Gautam Sen, Sandipta Ghosh, and R.P. Singh. "High Performance Polymeric Flocculants Based on Modified polysaccharides—Microwave Assisted Synthesis." *Carbohydrate Polymers* 87, no. 1 (January 2012): 336–42. doi:10.1016/j.carbpol.2011.07.052.

Piazza, G. J., and R. Garcia. "Meat & Bone Meal Extract and Gelatin as Renewable Flocculants." *Bioresource Technology* 101, no. 2 (2010): 781–87. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.078.

Piazza, G. J., and R.A. Garcia. "Proteins and Peptides as Renewable Flocculants." *Bioresource Technology* 101, no. 15 (2010): 5759–66. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.073.

Piazza, G. J., A. J. McAloon, and R. A. Garcia. "A Renewable Flocculant from a Poultry Slaughterhouse Waste and Preliminary Estimate of Production Costs." *Resources, Conservation and Recycling* 55, no. 9–10 (2011): 842–48. doi:10.1016/j.resconrec.2011.04.004.

Pichler, Thomas, Kevin Young, and Norma Alcantar. "Eliminating Turbidity in Drinking Water Using the Mucilage of a Common Cactus." *Water Science and Technology: Water Supply* 12, no. 2 (2012): 179–86. doi:10.2166/ws.2012.126.

Renault, F., B. Sancey, P.-M. Badot, and G. Crini. "Chitosan for Coagulation/flocculation Processes – An Eco-Friendly Approach." *European Polymer Journal* 45, no. 5 (May 2009): 1337–48. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027.

Rojas-Reyna, Rosana, Simona Schwarz, Gert Heinrich, Gudrun Petzold, Sandra Schütze, and Jörg Bohrisch. "Flocculation Efficiency of Modified Water Soluble Chitosan versus Commonly Used Commercial Polyelectrolytes." *Carbohydrate Polymers* 81, no. 2 (June 2010): 317–22. doi:10.1016/j.carbpol.2010.02.010.

Rudén, C. "Acrylamide and Cancer Risk-Expert Risk Assessments and the Public Debate." *Food and Chemical Toxicology : An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association* 42, no. 3 (March 2004): 335–49. doi:10.1016/j.fct.2003.10.017.

Sableviciene, Dalia, Rima Klimaviciute, Joana Bendoraitiene, and Algirdas Zemaitaitis. "Flocculation Properties of High-Substituted Cationic Starches." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 259, no. 1–3 (May 2005): 23–30. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.02.004.

Sánchez-Martín, J., J. Beltrán-Heredia, and J. a. Peres. "Improvement of the Flocculation Process in Water Treatment by Using Moringa Oleifera Seeds Extract." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 29, no. 3 (2012): 495–501. doi:10.1590/S0104-66322012000300006.

Sánchez-Martín, J., J. Beltrán-Heredia, and C. Solera-Hernández. "Surface Water and Wastewater Treatment Using a New Tannin-Based Coagulant. Pilot Plant Trials." *Journal of Environmental Management* 91, no. 10 (2010): 2051–58. doi:10.1016/j.jenvman.2010.05.013.

Schwarz, Simona, Claudia Hans, Volker Kühn, Gudrun Petzold, and Sandra Schütze. "Vergleich Der Wirksamkeit Natürlicher Und Synthetischer Flockungsmittel Mit Blick Auf Das Düngegesetz." *Gwf - Wasser | Abwasser* 153, no. 4 (2012): 482–87.

Seeger, Michaela, and Marc Stüben. "Einsatz Kationischer Erbsenstärke Zur Maschinellen Überschussschlammwindickung Bei Den Wolfsburger Entwässerungsbetrieben." *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 62, no. 10 (2015): 910–16. doi:10.3242/kae2015.10.004

Shirzad-Semzar, M., S. Scholz, and W. M. Kulicke. "Cationic Starches as Substitute for Synthetic Cationic Flocculants in Solid-Liquid Separation of Harbor Sludge." In *Journal of Physical Chemistry B*, 111:8641–48, 2007.

Sievers, Michael, and Michael Niedermeiser. "Klärschlammkonditionierung Mit Biologisch Abbaubaren Polymeren Auf Basis Nachwachsender Rohstoffe." In *Klärschlammbehandlung - 5. VDI-Fachkonferenz Mit Begleitender Fachausstellung*, 2014.

Singh, R P, T Tripathy, G P Karmakar, S K Rath, N C Karmakar, S R Pandey, K Kannan, S K Jain, and N T Lan. "Novel Biodegradable Flocculants Based on Polysaccharides." *Current Science* 78, no. 7 (2000): 7-12.

Singh, Ram P., Sagar Pal, S. Krishnamoorthy, P. Adhikary, and Sk. Akbar Ali. "High-Technology Materials Based on Modified Polysaccharides." *Pure and Applied Chemistry* 81, no. 3 (January 1, 2009): 525-47. doi:10.1351/PAC-CON-08-08-17.

Singh, RP, and GP Karmakar. "Biodegradable Drag Reducing Agents and Flocculants Based on Polysaccharides: Materials and Applications." *Polymer Engineering and Science*, Volume 40, pages 46-60 (2000).

Sojka, R.E., D.L. Bjorneberg, J.A. Entry, R.D. Lentz, and W.J. Orts. "Polyacrylamide in Agriculture and Environmental Land Management." *Advances in Agronomy* 92, no. 04 (2007): 75-162. doi:10.1016/S0065-2113(04)92002-0.

Tripathy, Tridib, and RP Singh. "High Performance Flocculating Agent Based on Partially Hydrolysed Sodium Alginate-G-Polyacrylamide." *European Polymer Journal* 36 (2000): 1471-76.

Wai, Kien Tat, Azni Idris, Megat Mohd Noor Megat Johari, Thamer a. Mohammad, Abdul Halim Ghazali, and Suleyman a. Muyibi. "Evaluation on Different Forms of Moringa Oleifera Seeds Dosing on Sewage Sludge Conditioning." *Desalination and Water Treatment* 10, no. 1-3 (2009): 87-94. doi:10.5004/dwt.2009.783.

Wang, Jian Ping, Yong Zhen Chen, Xue Wu Ge, and Han Qing Yu. "Gamma Radiation-Induced Grafting of a Cationic Monomer onto Chitosan as a Flocculant." *Chemosphere* 66 (2007): 1752-57. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.06.072.

Wang, Jian Ping, Yong Zhen Chen, Shi Jie Yuan, Guo Ping Sheng, and Han Qing Yu. "Synthesis and Characterization of a Novel Cationic Chitosan-Based Flocculant with a High Water-Solubility for Pulp Mill Wastewater Treatment." *Water Research* 43, no. 20 (2009): 5267-75. doi:10.1016/j.watres.2009.08.040.

Yang, Qi, Kun Luo, De-xiang Liao, Xiao-ming Li, Dong-bo Wang, Xian Liu, Guang-ming Zeng, and Xu Li. "A Novel Bioflocculant Produced by Klebsiella Sp . and Its Application to Sludge Dewatering." *Water and Environment Journal* 26, no. 4 (December 12, 2012): 560-66. doi:10.1111/j.1747-6593.2012.00319.x.

Yin, Chun-yang. "Emerging Usage of Plant-Based Coagulants for Water and Wastewater Treatment." *Process Biochemistry* 45, no. 9 (2010): 1437-44. doi:10.1016/j.procbio.2010.05.030.

You, Lijun, Feifei Lu, Dan Li, Zhongming Qiao, and Yeping Yin. "Preparation and Flocculation Properties of Cationic Starch/chitosan Crosslinking-Copolymer." *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009): 38-45. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.120.

Zhang, Jingdong, Fang Zhang, Yuhong Luo, and Hong Yang. "A Preliminary Study on Cactus as Coagulant in Water Treatment." *Process Biochemistry* 41 (2006): 730–33. doi:10.1016/j.procbio.2005.08.016.

Zhang, Panyue, Tian Wan, and Guangming Zhang. "Enhancement of Sludge Gravitational Thickening with Weak Ultrasound." *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 6, no. 5 (2012): 753–60. doi:10.1007/s11783-011-0368-5.

## 9.2 BEPALING GER WAARDEN

Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martin, J. & Gómez-Munoz, M., 2010. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*, Volume 162, pp. 1019-1025.

Biwer, A., Antranakian, G. & Heinzle, E., 2002. Enzymatic production of cyclodextrins. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 59, pp. 609-617.

Biwer, A. & Heinzle, E., 2004. Process modeling and simulation can guide process : development: case study a-cyclodextrin. *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 34, pp. 642-650.

CE Delft; Mirabella Mulder Waste Water Management, 2012. GER-waarden en milieu-impactscores productie van hulpstoffen in de waterketen. Amersfoort: Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer (STOWA).

Li, J. & Maplesden, F., 1998. Commercial production of tannins from radiata pine bark for wood adhesives. *IPENZ Transactions*, 25(1/EMCh), pp. 46-52.

Newton, R., 2014. Assessing environmental sustainability and value addition opportunities for by-products from aquaculture. Stirling: University of Stirling.

Nilsen-Nygaard, J. et al., 2015. Chitosan: Gels and Interfacial Properties, review. *Polymers*, 7(3), pp. 552-579.

QUAB Chemicals, 2015. Quab chemicals. [Online] Available at: [http://www.quab.com/products\\_quab151\\_general.html](http://www.quab.com/products_quab151_general.html) [Geopend 16 juni 2015].

# 10

## AFKORTINGEN

C2C	Cradle-to-cradle
CD	Cyclodextrine
CH	Chitosan
CST	Capillary Suction Test, een maat voor de ontwaterbaarheid van slib
DD	Degree of deacetylation, de mate van deacetylering van chitine om chitosan te verkrijgen.
DFR	Drainage Free Retention test, een maat voor de ontwaterbaarheid van slib
DMEAMA	dimethylaminoethyl methacrylaat
ds	droge stof
DS-graad	Degree of Substitution, de mate van substitutie van hydroxyl groepen door geladen groepen.
EPS	extra cellulaire polymere substantie
GER	Gross Energy Requirement voor de productie van een stof (cradle-to-gate)
GHS	Globally Harmonised System, criteria voor indeling en etikettering van chemische stoffen.
IBC	Intermediate bulk container
JT	Jar test
NEC	No effect environmental concentration
NTU	number of turbidity units
PAC	Polyaluminiumchloride
PAM	Polyacrylamide
PE	Poly-elektrolyt
PEC	Predicted environmental concentration
TA	tannine
ZM	zetmeel