

Fundamentele aspecten van slibontwatering ; Deel 5 : Slib-water binding

Citation for published version (APA):

Herwijn, A. J. M., Heij, I. a, E. J., Janssen, P. M. H., Coumans, W. J., & Kerkhof, P. J. A. M. (1994). *Fundamentele aspecten van slibontwatering ; Deel 5 : Slib-water binding*. (Toekomstige generatie rioolwaterzuiveringsinrichtingen RWZI 2000; Vol. 35-5). STOWA.

Document status and date:

Published: 01/01/1994

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

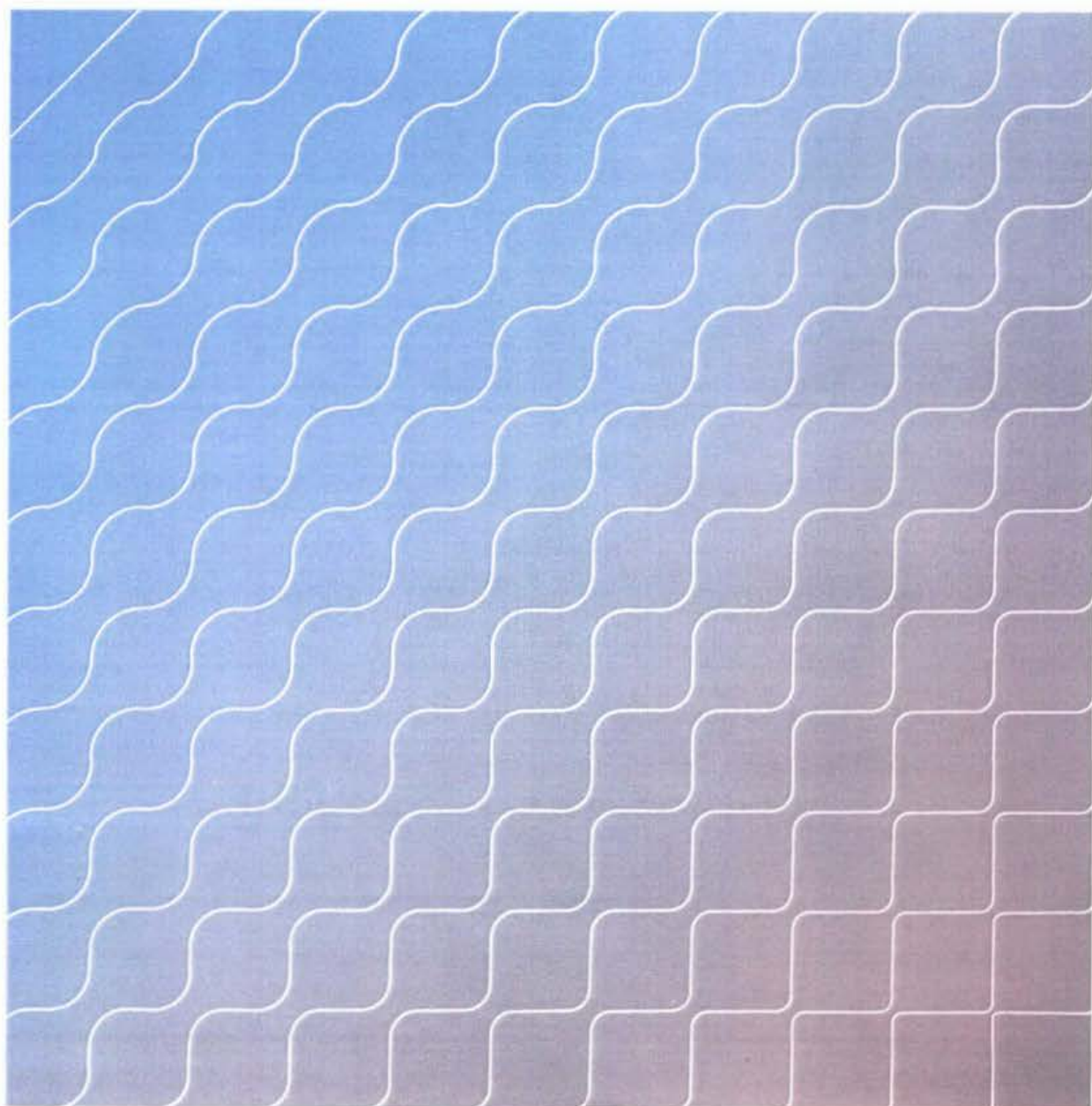
R1994-02/5

T o e k o m s t i g e
g e n e r a t i e r i o o l w a t e r -
z u i v e r i n g s i n r i c h t i n g e n



FUNDAMENTELE ASPEKTEN VAN SLIBONTWATERING

Deel 5: Slib-water binding





FUNDAMENTELE ASPEKTEN VAN SLIBONTWATERING

Deel 5: Slib-water binding

auteur(s):

TU-Eindhoven, Laboratorium
voor Scheidingstechnologie:

ir. A.J.M. Herwijn

drs. E.J. La Heij

ing. P.M.H. Janssen

dr.ir. W.J. Coumans

prof.dr.ir. P.J.A.M. Kerkhof

RWZI 2000 94-02

VOORWOORD

De problematiek rond de nuttige afzet van zuiveringsslib heeft binnen het RWZI 2000 onderzoekprogramma ruim aandacht gekregen. Naast kwaliteitsverbetering van zuiveringsslib kan de omvang van het probleem worden verkleind door het volume van de hoeveelheid slib, dat vrij komt te beperken. Enerzijds door een verminderde produktie van slib bij het zuiveren van rioolwater, anderzijds door het drogestofgehalte van het gevormde zuiveringsslib te verhogen o.a door een verbeterde ontwatering. Aangezien destijds met de toenmalige, veelal op empirisch onderzoek gebaseerde inzichten en kennis geen substantiële verhoging van het drogestofgehalte was te verwachten, is in 1990 een fundamenteel onderzoek gestart naar slib/waterscheiding.

Het onderzoek is uitgevoerd in het Laboratorium voor Scheidingstechnologie van de TU-Eindhoven door een projectgroep, bestaande uit ir. A.J.M. Herwijn, drs. E.J. La Heij en ing. P.M.H. Janssen onder begeleiding van dr.ir. W.J. Coumans en prof.dr.ir. P.J.A.M. Kerkhof. Een belangrijke bijdrage aan het onderzoek is geleverd door tien afstudeerders van de faculteit Scheikundige Technologie.

Bij de uitvoering van het onderzoek werd het projectteam begeleid door een commissie bestaande uit ir. H.A. Meijer (Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden), prof.ir. J.H.J.M. van der Graaf (TU-Delft/Witteveen & Bos), ing. R. Kampf (Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen), ir. R.E.M. van Oers (Hoogheemraadschap West-Brabant), prof.dr.ir. W.H. Rulkens (LU-Wageningen), ing. G.B.J. Rijs (RIZA) en ir. P.C. Stamperius (STOWA).

Het voorliggende rapport geeft een overzicht van de verkregen onderzoeksresultaten en vormt een onderdeel van het uit acht deelrapportages bestaande eindrapport, t.w.:

- deel 1: Samenvattend verslag
- deel 2: Flocculatiemechanismen
- deel 3: Filtratie-expressie modellering
- deel 4: Filtratie-expressie experimenten
- deel 5: Slib-water binding
- deel 6: Karakterisering van slibben
- deel 7: Ontwikkeling nieuw CST-apparaat
- deel 8: Congresbijdragen

Lelystad, juli 1994

Voor de Stuurgroep RWZI 2000

prof. dr. J. de Jong
(voorzitter)

DANKWOORD

Onze dank gaat uit naar de studenten die in de projectgroep hun afstudeerwerk hebben verricht en een grote bijdrage hebben geleverd aan het onderzoek: Albert van Veldhuizen, Lotte Boon, Paul Dohmen, Frank Pijpers, Juul IJzermans, Diederic van Dijke, Oscar Meijer, Marga Verduin, Annemiek van der Zande en Moshe van Berlo.

Gerben Mooiweer wordt bedankt voor zijn bijdrage aan het ontwikkelen van rekenprogramma's.

Leo Pel van de faculteit Bouwkunde en Klaas Kopinga van de faculteit Technische Natuurkunde bedanken wij voor het deskundige advies en het beschikbaar stellen van de NMR-apparatuur.

Paul Buijs, Wies van Diemen en Prof. Stein van de vakgroep Thermodynamica en Colloidchemie worden bedankt voor het beschikbaar stellen van de het ESA-meetinstrument.

Jan Denissen van TNO-keramiek wordt bedankt voor het fabriceren van keramiek voor het gemodificeerde CST-apparaat.

De technici, bedankt voor jullie ondersteuning bij het ontwerpen en bouwen van meetopstellingen.

Anniek van Bemmelen en May Rijvers bedanken wij voor het verzorgen van het eindrapport.

Namens de projectgroep.



Prof.dr.ir. P.J.A.M. Kerkhof

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	3
2 HISTORISCH OVERZICHT	4
3 THEORIE	6
3.1 Thermogravimetrische en differentiële thermische analyse	6
3.1.1 Het verdampen van zuiver water	7
3.1.2 Het drogen van een slibkoek bij constante temperatuur	11
3.2 Differentiële scanning calorimetrie	13
3.3 Theorie sorptie-isothermen	16
3.3.1 Theorie waterdampsorptie-isothermen	16
3.3.2 Sorptie-modellen	18
3.3.3 Het Langmuir-model	18
3.3.4 Het BET-model	19
3.3.5 Het GAB-model	21
3.3.6 Het TLGAB-model	22
3.3.7 De sorptie-enthalpie	23
3.3.8 Hysterese	24
4 MEETOPSTELLINGEN	26
4.1 TGA-DTA	26
4.2 DSC	29
4.3 De nieuwe meetopstelling om waterdampsorptie-isothermen te meten: de sorptiecarrousel	32
4.4 Omnisorp 100	39
5 THERMISCHE ANALYSE-EXPERIMENTEN	43
5.1 Doel van de experimenten	43
5.2 Monsterbereiding	43
5.3 Schema thermische analyse-experimenten	44
5.4 Uitvoering TGA-DTA-experimenten	45
5.5 Resultaten en discussie TGA-DTA-experimenten	46
5.6 Uitvoering DSC-experimenten	52
5.7 Resultaten en discussie DSC-experimenten	52
6 SCHIMMELGROEIBESTRIJDING	55
6.1 Experimenten	56
6.1.1 Schimmelbestrijding	56
6.1.2 Filtratiedrag	57
6.1.3 Sorptiedrag	59
6.2 Conclusie	59
7 DESORPTIE-EXPERIMENTEN	61

7.1 Doel van de experimenten	61
7.2 Monsterbereiding	61
7.3 Uitvoering experimenten sorptiecarrousel	61
7.4 Resultaten en discussie experimenten met sorptiecarrousel	62
7.4.1 De temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking	67
7.5 Vergelijking desorptieresultaten met resultaten van TGA-DTA	70
7.6 Combinatie DSC met desorptie-isothermen	71
7.7 Uitvoering experimenten met Omnisorp 100	75
7.8 Resultaten en discussie experimenten met Omnisorp 100	76
8 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	78
8.1 Conclusies	78
8.2 Aanbevelingen	79
9 SYMBOLENLIJST	80
10 LITERATUUR	83
BIJLAGE 1 SAS-programma: Berekening van de warmteoverdrachtscoëfficiënt door middel van het isotherm verdampen van water in de TGA-DTA opstelling	85
BIJLAGE 2 Temperatuurafhankelijkheid van de warmteoverdrachtscoëfficiënt	86
BIJLAGE 3 Reactietemperatuur en reactiewarmte van n-alkanen	87
BIJLAGE 4 Wateractiviteiten van de verzadigde zoutoplossingen in de sorptiecarrousel als functie van de temperatuur	88
BIJLAGE 5 SAS-programma: Bepaling specifieke filtratieweerstand	
BIJLAGE 6 SAS-programma: Berekening van de bindingsenthalpie met TGA-DTA	91
BIJLAGE 7 Diffusie van water in zoutoplossing	95
BIJLAGE 8 SAS-programma: GAB-vergelijking fitten	
BIJLAGE 9 Desorptie-isothermen	
BIJLAGE 10 Partiële molaire sorptie-enthalpie als functie van vochtgehalte	102
BIJLAGE 11 Desorptie-experimenten uitgevoerd met de Omnisorp	103
BIJLAGE 12 Warmteberekeningen aan het slibkoekmonster	104

SAMENVATTING

Door fysisch-chemische interacties zal er een binding zijn tussen slibdeeltjes en water. Een belangrijke waterbindingseigenschap is de bindingsenthalpie. Deze bindingsenthalpie is gedefinieerd als de extra enthalpie die nodig is om vloeibaar water en vaste slibdeeltjes van elkaar te scheiden.

Informatie over de slib-waterbinding kan op verschillende manieren worden verkregen:

Door een droogcurve op te nemen met thermogravimetrische en differentiële thermische analyse (TGA-DTA) kan de bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte bepaald worden. Via energie- en massabalansen die opgesteld worden voor het slibkoekmonster wordt de bindingsenthalpie berekend.

Indien waterdampsorptie-isothermen gemeten worden bij verschillende temperaturen kan via de relatie van Clausius-Clapeyron de bindingsenthalpie bepaald worden bij verschillende vochtgehalten. Waterdampsorptie-isothermen zijn gemeten met de sorptiecarrousel en de Omnisorp 100.

Met differentiële-scanning-calorimetrie (DSC) worden vriescurven opgenomen. Het oppervlak van de stolpiek van het slibkoekmonster, die optreedt zodra het water zal bevriezen, komt overeen met de hoeveelheid water die een bindingsenthalpie heeft kleiner dan $330 \text{ kJ}(\text{kg})^{-1}$. De hoeveelheid water die een bindingsenthalpie heeft groter dan $330 \text{ kJ}(\text{kg})^{-1}$ wordt in deze context "gebonden water" genoemd.

Om de invloed van de flocculant op de bindingsenthalpie te onderzoeken zijn meerdere flocculanten gebruikt in verschillende concentraties.

Om een juiste interpretatie te geven aan de resultaten van de TGA-DTA experimenten is een stofoverdrachtsmodel opgesteld voor de meetprobe die in de apparatuur aanwezig is. Met dit stofoverdrachtsmodel kan de bindingsenthalpie van het water in slib worden berekend. Uit de resultaten van de TGA-DTA experimenten is gebleken dat de bindingsenthalpie pas bij zeer lage vochtgehalten zal gaan toenemen. Voor een groot vochtgehaltegebied is de bindingsenthalpie vrijwel gelijk aan 0 kJ/kg . In de slibkoek bevindt zich nog veel water dat niet gebonden is. Bij een vochtgehalte kleiner dan ongeveer $0,4 \text{ kg water/kg droog slib}$ zal de bindingsenthalpie significant gaan toenemen.

Er zijn geen duidelijke verschillen te zien in de bindingsenthalpie wanneer het slib met verschillende flocculanten en in verschillende concentraties geconditioneerd wordt.

De resultaten zijn voor de verschillende slibsoorten hetzelfde.

Om schimmelgroei op de slibkoek te voorkomen tijdens de langdurige desorptie-experimenten in de sorptiecarrousel is thymol aan het slib toegevoegd. Thymol bleek effectief genoeg te zijn om de monsters voor een periode langer dan 3 maanden vrij te houden van schimmelgroei. Het

desorptiegedrag werd niet beïnvloed.

De meetresultaten van de desorptie zijn gefit met de GAB-vergelijking en de temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking. Deze vergelijkingen geven een goede beschrijving van de gemeten desorptie-isotherm binnen bepaalde grenzen (0,06-0,8) van de wateractiviteit. De resultaten van de TGA-DTA experimenten stemmen redelijk overeen met de resultaten van de desorptie-experimenten. De verschillen, die pas bij lage waarden voor het vochtgehalte optreden, zijn het gevolg van de verschillende wijzen waarop de experimenten worden uitgevoerd.

Met de Omnisorp 100 zijn vrij nauwkeurige desorptiemetingen uitgevoerd die, indien de evenwichtinstellingen correct zijn, een betrouwbare desorptie-isotherm opleveren. Alle meetpunten van de isotherm zijn afkomstig van één monster.

Uit de metingen is gebleken dat het grote voordeel van de Omnisorp 100 ten opzichte van de sorptiecarrousel ligt in het gebied waar de wateractiviteit kleiner is dan 0,1. De metingen die met de carrousel worden uitgevoerd, zijn door de kleine gewichtsverschillen niet betrouwbaar. De resultaten van metingen met de Omnisorp kunnen meer informatie geven over het desorptiegedrag van slib bij lage wateractiviteiten.

Voor de hoeveelheid "gebonden water" bepaald uit een vriescurve worden waarden gevonden variërend van 0,2 tot 5 kg water (kg ds)⁻¹. De resultaten uit de DSC-experimenten zijn niet te correleren met die van TGA-DTA-experimenten en van waterdamp-sorptie-isothermen.

1 INLEIDING

In dit onderdeel van het verslag wordt nader ingegaan op de slib-waterbinding. Het in dit deel van het eindrapport beschreven onderzoek is voornamelijk uitgevoerd door de afstudeerders A. v.d. Zande en D. van Dijke.

Door fysisch-chemische interacties zal er een binding zijn tussen slibdeeltjes en water. Een belangrijke parameter is de bindingsenthalpie. Deze bindingsenthalpie geeft de extra enthalpie aan die nodig is bovenop de verdampingsenthalpie van vrij water, om water te verwijderen uit een monster.

Het doel van dit deelonderzoek is de karakterisering van de slib-water binding van verschillende slibsoorten. Informatie over de slib-waterbinding kan op verschillende manieren worden verkregen.

Met thermogravimetrische en differentiële thermische analyse (TGA-DTA) wordt gelijktijdig de verdampingssnelheid van water in slib en de voor verdamping benodigde warmtestroom gemeten. De bindingsenthalpie van het water kan hieruit worden berekend.

Differentiële scanning calorimetrie (DSC) wordt gebruikt om vriescurven van slib te meten. Uit de curve kan de fractie water worden bepaald die niet zal kristalliseren. De hoeveelheid water die niet zal kristalliseren wordt in deze context "gebonden water" genoemd.

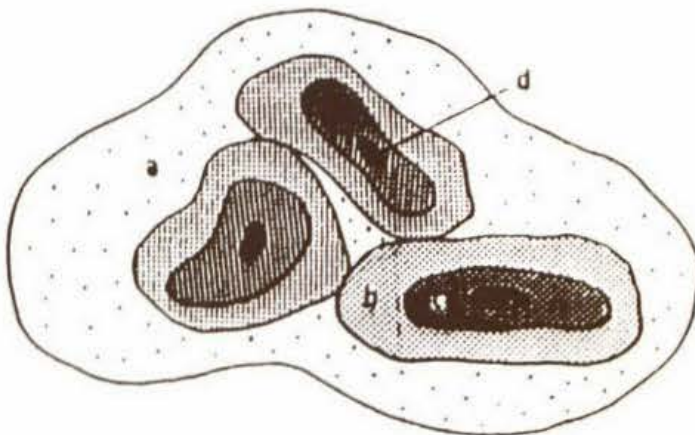
Sorptie-isothermen die opgenomen zijn bij verschillende temperaturen geven via de relatie van Clausius-Clapeyron een waarde voor de bindingsenthalpie. Een sorptie-isotherm is de evenwichtsrelatie tussen het vochtgehalte van het slib en de relatieve vochtigheid van de lucht. Er zijn twee methoden gebruikt om sorptie-isothermen te bepalen, namelijk de sorptiecarrousel en de Coulter Omnisorp 100.

2 HISTORISCH OVERZICHT

In de literatuur zijn met behulp van verschillende technieken uitspraken gedaan over de indeling van afzonderlijke watertypen in rioolslib. Deze indelingen zijn gebaseerd op resultaten verkregen uit experimenten verricht met DSC-, TGA- en DTA-apparatuur.

Katsiris en Kouzeli [1986] hebben met behulp van differentiële thermische analyse vriescurven opgenomen. Er werd uitgegaan van ongefiltreerd rioolslib, waaraan verschillende concentraties flocculanten werden toegevoegd (drogestofgehalte van het slib was 0,4 gew%). Er bleek dat bij toename van concentratie FeCl_3 of polyelektrolyt de gebonden hoeveelheid water in het slib afneemt. De hoeveelheid gebonden water was ook afhankelijk van het drogestofgehalte. Deze hoeveelheid gebonden water nam voor zowel geactiveerd als gegist slib toe bij verlaging van de drogestofconcentratie. Deze resultaten werden in relatie gebracht met het specifiek oppervlak. Voor geactiveerd rioolslib, met een drogestofconcentratie van 0,4 gew%, werd een hoeveelheid gebonden water gevonden van 10 g water/g ds. Door toevoeging van 10 gew% FeCl_3 op droge stof basis werd deze hoeveelheid verlaagd tot 5 g water/g ds.

Smollen [1988] heeft de slibkoek, verkregen na centrifugeren (5 min 3960 G), gedroogd bij 35 °C onder vacuüm (60 kPa). Aangenomen werd dat na centrifugeren al het vrije water verwijderd was. Het water dat tijdens het droogproces verwijderd werd in de "constant rate period" werd betiteld als geïmmobiliseerd water. Het water wat er daarna nog verdampte noemde men fysisch gebonden. De hoeveelheid water dat niet verdampt, de evenwichtconcentratie, werd bepaald via drogen bij 105 °C. Dit leverde de hoeveelheid chemisch gebonden water. In figuur 1 zijn de verschillende watertypen schematisch weergegeven. De overgang van fysisch naar chemisch gebonden werd hier al bereikt bij een vochtgehalte van ± 50 gew%.



Figuur 1. De verschillende watertypen in zuiverings-slib: (a) vrij water (b) geïmmobiliseerd water (c) gebonden water en (d) chemisch gebonden [Smollen, 1988].

Halde [1979] interpreteerde de droogcurven, gemeten met behulp van vacuümdroging, op de volgende manier. Water dat wordt verwijderd tijdens de "constant rate period" is vrij water. Al het water dat verdampt tijdens het droogproces tussen het eerste en tweede kritische punt is het capillaire water. De rest is het intracellulaire water, dat zich bevindt in de slibvlokken. Het eerste kritische punt lag hier bij ± 70 gew%, het tweede bij ± 20 gew% water. De gebruikte slibkoek werd verkregen uit een drukfiltratie.

Coackly en Allos [1962] geven in hun werk enkele geregistreerde droogcurven. Uitgezet werd de verdampingssnelheid tegen het vochtgehalte. Het droogproces bestaat uit een "constant rate period" en een "falling rate period". Coackly en Allos beweren nu dat tijdens de "falling rate period":

1. De droogsnelheid wordt bepaald door de verdamping aan het oppervlak, indien de "falling rate period" een rechte of convex-verlopende curve is.
2. De droogsnelheid wordt bepaald door diffusie, indien de "falling rate period" een concaaf-verlopende curve is. De verdamping van het water vindt in het monster plaats.

In het geval er twee "falling rate periods" zijn met twee kritische punten, concluderen Coackly en Allos het volgende:

1. De eerste "falling rate period" wordt bepaald door externe condities (zoals temperatuur, druk en luchtdebiet). Het eerste kritische punt verschuift naar hogere waterconcentraties wanneer er sneller gedroogd wordt.
2. Tijdens de tweede "falling rate period" is het oppervlak volledig droog, de verdamping vindt plaats in het materiaal. Het tweede kritische punt verandert niet onder verschillende externe condities.

Bij rioolslib werden twee "falling rate periods" met twee kritische punten waargenomen. Er zijn echter, op basis van deze resultaten, geen uitspraken gedaan over verschillende watertypen. Het eerste kritische punt lag hier bij ± 75 gew%, het tweede bij ± 50 gew% water.

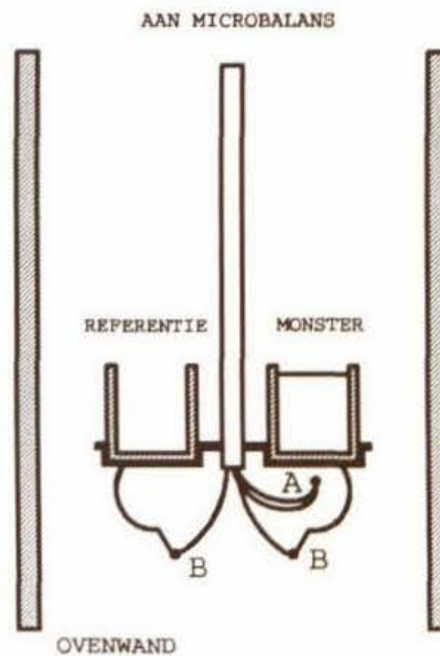
3 THEORIE

3.1 Thermogravimetrische en differentiële thermische analyse

Met de thermische analyse-apparatuur van Setaram kan gelijktijdig thermogravimetrische analyse (TGA) en differentiële thermische analyse (DTA) uitgevoerd worden. Met TGA wordt de gewichtsverandering gemeten van het slibkoekmonster terwijl met DTA de warmte die nodig is voor het verdampen van water gemeten kan worden. Het monster wordt onderworpen aan een ingesteld temperatuurprogramma. Het monster bevindt zich samen met een referentie op een probe die in een oven hangt (zie figuur 2). De probe is bevestigd aan een microbalans, zodat het gewicht van het monster als functie van de tijd kan worden geregistreerd. Het type probe dat gebruikt is, wordt in de literatuur beschreven als het Boersma-type DTA probe [Boersma, 1955]. De referentie moet in het betreffende temperatuurgebied inert zijn. Met thermokoppel A wordt de temperatuur van het monster gemeten.

In de door ons uitgevoerde experimenten wordt deze temperatuur constant gehouden.

Het monstermateriaal wordt aangebracht in een aluminium cupje. Als referentie wordt een leeg aluminium cupje gebruikt.



Figuur 2. Probe TGA-DTA

Het monster zal warmte opnemen die gebruikt wordt voor het verdampen van water. De monstertemperatuur wordt dan lager dan de temperatuur van de referentie. Het temperatuurverschil wordt geregistreerd met twee thermokoppels B die zich onder het monster

en de referentie bevinden. De grootte van het verschil tussen monster- en referentietemperatuur is een maat voor de warmtestroom. Het signaal, afkomstig van de twee thermokoppels B wordt geregistreerd in μV .

De temperatuurscoëfficiënt c geeft het verband weer tussen $\Delta\mu\text{V}$ en ΔT :

$$\Delta\mu\text{V} = c \cdot \Delta T \quad (1)$$

waarin:

$\Delta\mu\text{V}$ = het spanningsverschil tussen de thermokoppels in μV

ΔT = het temperatuurverschil tussen de thermokoppels in K

Binnen een niet al te groot temperatuurgebied zal c constant zijn.

Het temperatuurverschil dat door de thermokoppels gemeten wordt, zal niet exact gelijk zijn aan het werkelijke verschil tussen monster- en referentietemperatuur. Dit is het gevolg van de positie van de thermokoppels. De meetpunten (lassen van de thermokoppels) bevinden zich onder het monster en de referentie, zodat omgevingsinvloeden een fout in het thermokoppelsignaal veroorzaken.

Om de gemaakte meetfouten te corrigeren moet de apparatuur geijkt worden. Het ijken kan gebeuren door een experiment uit te voeren, waarbij op voorhand de reactiewarmte bekend zal zijn. Tevens moeten de procescondities van het ijkexperiment dezelfde zijn als bij de experimenten met slib. Een goed gedefinieerd ijkproces is het verdampen van zuiver water bij constante temperatuur.

3.1.1. Het verdampen van zuiver water

Tijdens het verdampingsproces van water zijn gedurende een bepaalde tijd de warmtestroom en de verdampingssnelheid nagenoeg constant. De constante warmtestroom blijkt uit het constante signaal van de thermokoppels. Zie figuur 3.

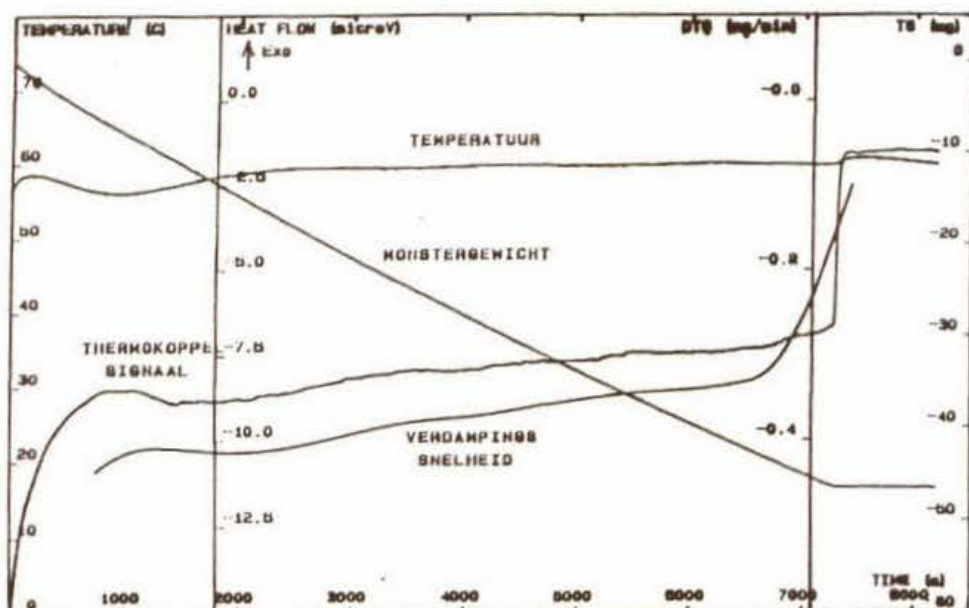
Als het spanningsverschil constant is zal ook ΔT constant zijn.

$$\Delta\mu\text{V} = c \cdot \Delta T$$

$$\Delta T \sim T_m - T_r$$

$$T_m = \text{constant} \quad - \quad T_r = \text{constant} \quad (2)$$

Bij het opstellen van de energiebalansen voor monster en referentie zijn de volgende aannamen gemaakt:



Figuur 3. TGA-DTA opname van het isotherm verdampen van water.

1. Het dunne plaatje van de houder waarop het cupje geplaatst wordt, vormt geen weerstand voor de warmteoverdracht van de omgeving naar het cupje. Dit heeft tot gevolg dat de houder en het cupje dezelfde temperatuur hebben.
2. Het cupje van aluminium beschouwen we als zeer goed geleidend. Het water zal dan dezelfde temperatuur aannemen. Het monster, bestaande uit houder, cupje en water beschouwen we als één geheel met een homogene temperatuur.
3. Voor wateroppervlak en de verschillende wanden van het cupje en de houder zal de bijdrage aan de warmteoverdracht verschillend zijn. Omdat het te ver voert om al deze bijdragen apart in rekening te brengen definiëren we een gemiddelde convectieve warmteoverdrachtscoëfficiënt betrokken op het gezamenlijke overdragend oppervlak van cupje, houder en water.
4. Het monster en de referentie kunnen gezien worden als een klein voorwerp dat zich in een gesloten ruimte (oven) bevindt. Het monster en de referentie ontvangen de straling van de ovenwand met een veel groter oppervlak. In dat geval zal de stralingsbijdrage onafhankelijk zijn van de emissiecoëfficiënt van de ovenwand.
5. Het warmteoverdragend oppervlak voor convectie is gelijk aan dat voor straling.
6. De emissiecoëfficiënt ϵ is voor monster en referentie gelijk. Evenals voor de warmteoverdrachtscoëfficiënt is dit een gemiddelde waarde voor de verschillende materialen waaruit het monster en de referentie bestaan.

Energiebalans voor referentie

Warmteophoping = Warmteoverdracht door convectie + Warmteoverdracht door straling

$$\frac{d}{dt}(\rho \cdot V \cdot C_p \cdot T)_r = \alpha_{c,r} \cdot A_r \cdot (T_{\text{omg}} - T_r) + \varepsilon \cdot \sigma_s \cdot A_r \cdot (T_{\text{wand}}^4 - T_r^4) \quad (3)$$

waarin:

index r = referentie (houder + cupje)

ρ = dichtheid in kg/m³

V = volume in m³

C_p = soortelijke warmte in J/kg.K

α_c = gemiddelde warmteoverdrachtscoëfficiënt voor convectie (betrokken op het totale warmteoverdragend oppervlak) in J/m².K.s

A = totale warmteoverdragend oppervlak in m²

T_{omg} = omgevingstemperatuur in K

ε = emissiecoëfficiënt (-)

σ_s = Stefan-Boltzmann-constante = 5.8*10⁻⁸ W/m².K⁴

T_{wand} = temperatuur van de ovenwand in K

Wanneer we er vanuit gaan dat T, C_p, ρ en V voor de referentie constant zijn in de tijd en bovendien de wandtemperatuur van de oven bij benadering gelijk is aan de omgevingstemperatuur, dan volgt uit vergelijking (3):

$$0 = A_r \cdot (T_{\text{omg}} - T_r) \cdot [\alpha_{c,r} + \varepsilon \cdot \sigma_s \cdot (T_{\text{omg}}^3 + T_{\text{omg}}^2 \cdot T_r + T_{\text{omg}} \cdot T_r^2 + T_r^3)] \quad (4)$$

Dus:

$$T_{\text{omg}} = T_r = \text{constant} \quad (5)$$

Energiebalans voor monster

*Warmteophoping = Warmteoverdracht door convectie + Warmteoverdracht door straling
- Warmte nodig voor verdamping*

$$\frac{d}{dt}(V \cdot \rho \cdot C_p \cdot T)_{\text{houder}} + \frac{d}{dt}(V \cdot \rho \cdot C_p \cdot T)_{\text{cupje}} + \frac{d}{dt}(V \cdot \rho \cdot C_p \cdot T)_w = \quad (6)$$

$$\alpha_{c,m} * A_m * (T_{omg} - T_m) + \epsilon * \sigma_s * A_m * (T_{wand}^4 - T_m^4) - j_w * A_w * \Delta H_v$$

waarin:

index w = water

index m = monster (= houder + cupje + water)

j_w = stofflux door oppervlak A_w in $kg/m^2 \cdot s$

A_w = overdragend oppervlak voor stofoverdracht in m^2

ΔH_v = verdampingswarmte van water bij temperatuur T_w in J/kg

De verdampingswarmte van water kan als volgt geschreven worden:

$$\Delta H_v = \Delta H_{v,0} + (Cp_d - Cp_w) * (T_w - 273,15) \quad (7)$$

waarin:

$\Delta H_{v,0}$ = verdampingswarmte van water bij 273,15 K en 1 atm in J/kg

Cp_d = soortelijke warmte van waterdamp in $J/kg \cdot K$

Cp_w = soortelijke warmte van water in $J/kg \cdot K$

De temperatuur van het monster wordt constant gehouden. Er is geen warmteophoping in het cupje en de houder. De massa van het water zal afnemen door verdamping. De eerste twee termen aan de linkerzijde van vergelijking (6) zijn bij constante monstertemperatuur gelijk aan 0. Als we ook aannemen dat de wandtemperatuur gelijk is aan de omgevingstemperatuur, dan kunnen we vergelijking (6) omschrijven naar:

$$Cp_w * T_w * \frac{d}{dt}(M_w) = A_m * (T_{omg} - T_m) * (\alpha_{c,m} + \epsilon * \sigma_s * (T_{omg}^3 + T_{omg}^2 * T_m + T_{omg} * T_m^2 + T_m^3)) \quad (8)$$

$$+ (\Delta H_{v,0} + (Cp_d - Cp_w) * (T_w - 273,15)) * \frac{d}{dt}(M_w)$$

waarin:

$M_w = V_w * \rho_w$ = massa van het water in kg

Invullen van (5) en $T_w = T_m$ geeft:

$$C_{p_w} \cdot T_m \cdot \frac{d}{dt}(M_w) = A_m \cdot (T_r - T_m) \cdot (\alpha_{c,m} + \epsilon \cdot \sigma_s \cdot (T_r^3 + T_r^2 \cdot T_m + T_r \cdot T_m^2 + T_m^3)) \quad (9)$$

$$+ (\Delta H_{v,0} + (C_{p_d} - C_{p_w}) \cdot (T_m - 273,15)) \cdot \frac{d}{dt}(M_w)$$

Alle grootheden behalve de warmteoverdrachtscoëfficiënt zijn bekend. Voor het temperatuurverschil tussen monster en referentie vullen we de grootte van het thermokoppelsignaal in μV in, gedeeld door de thermokoppelconstante c . Uit dit verschil kan tevens de referentietemperatuur bepaald worden. Op deze manier worden de meetfouten meegenomen in de ijking.

De warmteoverdrachtscoëfficiënt $\alpha_{c,m}$ zal gedurende de tijd dat de warmtestroom constant is, niet helemaal constant zijn. Dit geldt ook voor A_m , het totale oppervlak van het monster. Aangezien er water uit het cupje verdwijnt, komt er meer oppervlak van het aluminium cupje vrij dat beschikbaar is voor de warmteoverdracht. Hoe meer water er verdampt is, hoe beter de grootte van het warmteoverdragend monsteroppervlak overeen zal komen met het oppervlak van de referentie. In dat geval kunnen we stellen dat $\alpha_{c,m}$ ongeveer gelijk zal worden aan $\alpha_{c,r}$. Het feit dat de monstertemperatuur niet gelijk is aan de referentietemperatuur zal voor de warmteoverdrachtscoëfficiënt geen grote invloed hebben omdat het verschil slechts enkele graden zal bedragen.

3.1.2. Het drogen van een slibkoek bij constante temperatuur

We definiëren het monster als een geheel van de houder, cupje en slibkoek. Het vochtgehalte van de slibkoek is gelijk aan u kg water/kg droge stof.

Dan geldt voor de enthalpie van de slibkoek H_{sl} :

$$H_{sl} = C_{p_s} + u \cdot C_{p_w} \quad (10)$$

waarin:

C_{p_s} = soortelijke warmte van de droge stof in J/kg.K

Aannamen: zie pagina 8.

Energiebalans voor referentie

Warmteophoping = Warmteoverdracht door convectie + Warmteoverdracht door straling

$$\frac{d}{dt}(\rho \cdot V \cdot C_p \cdot T)_r = \alpha_{c,r} \cdot A_r \cdot (T_{omg} - T_r) + \epsilon \cdot \sigma_s \cdot A_r \cdot (T_{wmd}^4 - T_r^4) \quad (11)$$

De warmtestroom zal bij het drogen van de slibkoek niet constant zijn, omdat de verdamping

steeds langzamer zal gaan. Het temperatuurverschil van de thermokoppels is een maat voor deze warmtestroom. De monstertemperatuur wordt constant gehouden, zodat de referentietemperatuur varieert afhankelijk van het thermokoppelsignaal. Uit vergelijking (11) volgt dus dat hiermee de omgevingstemperatuur (die we gelijk stellen aan de wandtemperatuur) ook zal variëren.

De referentietemperatuur is op elk tijdstip bekend (volgt uit het thermokoppelsignaal). De omgevingstemperatuur kan nu als functie van de tijd berekend worden.

Massabalans voor monster

$$j_w \cdot A_w = -V_{sl} \cdot \rho_s \cdot \frac{du}{dt} \quad (12)$$

waarin:

V_{sl} = volume van het slibkoekmonster in m^3

ρ_s = massaconcentratie van de droge stof in het slibkoekmonster in $kg\ ds/m^3$

Energiebalans voor monster

$$\frac{d}{dt}(V \cdot \rho \cdot Cp \cdot T)_{houder} + \frac{d}{dt}(V \cdot \rho \cdot Cp \cdot T)_{cupje} + \frac{d}{dt}(V_{sl} \cdot \rho_s \cdot H_{sl} \cdot T_{sl}) = \quad (13)$$

$$\alpha_{c,m} \cdot A_m \cdot (T_{omg} - T_m) + \epsilon \cdot \sigma_s \cdot A_m \cdot (T_{omg}^4 - T_m^4) - j_w \cdot A_w \cdot (\Delta H_v + \Delta H_{bind})$$

waarin:

ΔH_{bind} = bindingsenthalpie van water in de slibkoek in kJ/kg

Er is geen warmteophoping in het cupje en de houder zodat deze termen komen te vervallen. Na invullen van de vergelijkingen (7), (10), (12) en $T_w = T_m$ volgt:

$$\frac{d}{dt}(\rho_s \cdot V_{sl} \cdot (Cp_s + u \cdot Cp_w) \cdot T_m) = \alpha_{c,m} \cdot A_m \cdot (T_{omg} - T_m) + \epsilon \cdot \sigma_s \cdot A_m \cdot (T_{omg}^4 - T_m^4) + \quad (14)$$

$$V_{sl} \cdot \rho_s \cdot \frac{du}{dt} \cdot [\Delta H_{v,0} + (Cp_d - Cp_w) \cdot (T_m - 273,15) + \Delta H_{bind}]$$

waarin:

$\rho_s \cdot V_{sl}$ = hoeveelheid drogestof in het slibkoekmonster in kg

De hoeveelheid drogestof in het slibkoekmonster blijft tijdens het droogproces constant. Uitwerken van de term voor warmteophoping in het slib geeft dan:

$$\frac{d}{dt}(\rho_s \cdot V_{sl} \cdot (C_{p_s} + u \cdot C_{p_w}) \cdot T_m) = \rho_s \cdot V_{sl} \left[C_{p_s} \cdot \frac{dT_m}{dt} + C_{p_w} \cdot T_m \cdot \frac{du}{dt} + u \cdot C_{p_w} \cdot \frac{dT_m}{dt} \right] \quad (15)$$

De monstertemperatuur is constant gedurende een meting, waardoor de eerste en de derde term aan de rechterzijde van vergelijking (15) gelijk zijn aan nul.

Invullen in (14) geeft:

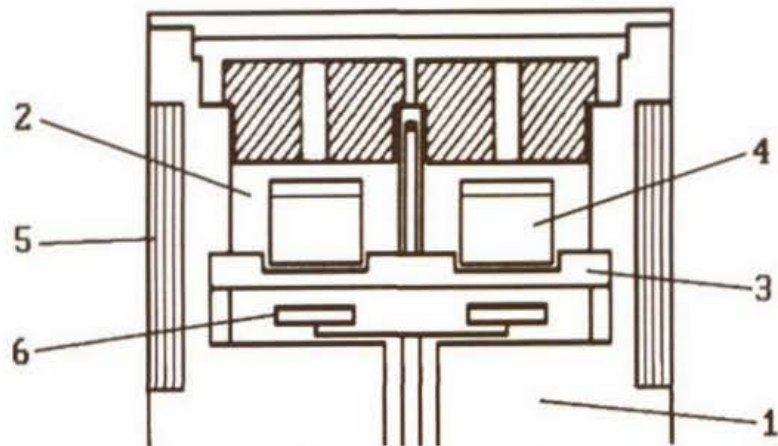
$$\rho_s \cdot V_{sl} \cdot C_{p_w} \cdot T_m \cdot \frac{du}{dt} = A_m \cdot (T_{omg} - T_m) [\alpha_{c,m} + \epsilon \cdot \sigma_s \cdot (T_{omg}^3 + T_{omg}^2 \cdot T_m + T_m^2 \cdot T_{omg} + T_m^3)]$$

$$+ V_{sl} \cdot \rho_s \cdot \frac{du}{dt} \cdot [\Delta H_{v,0} + (C_{p_d} - C_{p_w}) \cdot (T_w - 273,15) + \Delta H_{blind}] \quad (16)$$

Met deze vergelijking kan op elk tijdstip de bindingsenthalpie van het water in slib bepaald worden. De omgevingstemperatuur volgt uit de energiebalans voor de referentie, du/dt is gelijk aan de verdampingssnelheid en wordt tijdens het experiment gemeten. De gemiddelde warmteoverdrachtscoëfficiënt voor de referentie en voor het monster is bepaald uit het ijkexperiment.

3.2 Differentiële scanning calorimetrie

Het principe van DSC is hetzelfde als bij DTA. De meetcel, die gebruikt wordt om de vriescurven van slib op te nemen, is weergegeven in figuur 4. In het calorimetrisch blok (1) bevinden zich twee cilindrische meetkamers (2). Elke meetkamer heeft een houder (3) waarop het monster en de referentie geplaatst kunnen worden. Het blok wordt verwarmd met een verwarmingselement (5). De temperatuur van het blok kan geregeld en gemeten worden. Het monster bestaat uit een gesloten aluminium cupje dat gevuld is met een slibkoekmonster. De referentie is een leeg cupje. Als het water in het slib zal bevroren komt de reactiewarmte vrij. Door verschillen in de warmteflux van het monster en de referentie zal een klein temperatuurverschil ontstaan. Dit verschil wordt met twee thermokoppels (6) gemeten die direct onder de houders liggen. De meetcel wordt uitwendig gekoeld met vloeibare stikstof. De uitwendige koeling zorgt samen met het verwarmingselement voor een gecontroleerde afkoelsnelheid van de meetcel.



Figuur 4. DSC-meetcel

1. Calorimetrisch blok
2. Cilindrische meetkamer
3. Houder voor monster en referentie
4. Cupje
5. Verwarmingselement
6. Thermokoppel

Energiebalansen voor monster en referentie

Warmtestroom = Warmteophoping + Warmte nodig voor reactie

$$\frac{dq_m}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho \cdot V \cdot C_p \cdot T)_m + \frac{dH_m}{dt} \quad (17)$$

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho \cdot V \cdot C_p \cdot T)_r + \frac{dH_r}{dt} \quad (18)$$

waarin:

dq/dt = warmtestroom in J/s

dH/dt = verandering van de reactie-enthalpie in J/s

De referentie is inert zodat dH_r/dt gelijk is aan 0.

Het verschil tussen beide fluxen veroorzaakt een temperatuurverschil. Dit temperatuurverschil zorgt voor een spanningsverschil tussen de thermokoppels.

Het signaal dat gemeten wordt, is gelijk aan dit spanningsverschil en wordt geregistreerd in μV .

$$\frac{d(\Delta q)}{dt} = \frac{dq_m}{dt} - \frac{dq_r}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho * V * C_p * T)_m - \frac{d}{dt}(\rho * V * C_p * T)_r + \frac{dH_m}{dt} \quad (19)$$

Het afkoelen van de meetcel gebeurt met een ingestelde afkoelsnelheid. De afkoelsnelheden van het monster, de referentie en de meetcel zullen niet op elk tijdstip aan elkaar gelijk zijn. Met name tijdens de reactie van het monster zal dit het geval zijn.

Het signaal van de warmtestroom is opgebouwd uit drie termen: de warmteophoping in respectievelijk de referentie en het monster en de reactiewarmte van het monster.

Het niveau van de basislijn van het signaal wordt gevormd door het verschil tussen de warmteophoping in monster en referentie. De helling van deze basislijn is het gevolg van de temperatuurafhankelijkheid van de soortelijke warmte van monster en referentie.

Zodra reactie optreedt zal in het signaal een piek ontstaan. Het oppervlak van de piek (ten opzichte van de basislijn) is evenredig met de reactiewarmte van het monster.

Voor de warmtestroom tussen het monster en het calorimetrisch blok geldt:

$$\frac{dq_m}{dt} = \frac{1}{R}(T_m - T_{\text{blok}}) \quad (20a)$$

Voor de warmtestroom van referentie naar het calorimetrisch blok geldt hetzelfde:

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{1}{R}(T_r - T_{\text{blok}}) \quad (20b)$$

waarin:

R = warmteweerstand van het materiaal in K/W

T_{blok} = temperatuur van het calorimetrisch blok in K

$$\frac{d(\Delta q)}{dt} = \frac{1}{R}(T_m - T_r) = \frac{1}{R}(\Delta T) = \frac{1}{R * c}(\Delta \mu V) \quad (21)$$

Met een ijkfactor K kan het signaal van de thermokoppels in μV worden omgezet naar een energiestroom in J/s.

De ijkfactor kan bepaald worden via experimenten waarbij de reactiewarmte van het monster bekend is.

Integratie van het signaal geeft:

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{d(\Delta q)}{dt} \cdot dt = \frac{1}{R} \int_{t_1}^{t_2} (\Delta T) \cdot dt = \frac{1}{Rc} \int_{t_1}^{t_2} \Delta(\mu V) \cdot dt = \frac{1}{K} \int_{t_1}^{t_2} \Delta(\mu V) \cdot dt = \Delta H_w \cdot M_w \quad (22)$$

waarin:

ΔH_w = reactiewarmte van water in J/kg

M_w = hoeveelheid water die bevroert in kg

3.3 Theorie sorptie-isothermen

In paragraaf 3.3.1 wordt het begrip sorptie-isotherm uitgelegd.

In de paragrafen 3.3.2 t/m 3.3.6 worden enkele sorptie-modellen behandeld.

In paragraaf 3.3.7 wordt de sorptie-enthalpie besproken, in hoofdstuk 3.3.8 het hysteresis-effect.

3.3.1 Theorie waterdampsorptie-isothermen [Kerkhof en Coumans, 1990]

Een techniek om de slib-waterbinding te karakteriseren is de bepaling van de sorptie-isotherm. De evenwichtsrelatie bij constante temperatuur tussen de wateractiviteit a_w en het watergehalte van het product X_w , uitgedrukt in kg water per kg drogestof, wordt de sorptie-isotherm genoemd. De wateractiviteit a_w is een maat voor de slib-waterbindingsenergie en is als volgt gedefinieerd:

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^0} \quad (23)$$

waarin:

f_w = de fugaciteit van de waterdamp in evenwicht met het produkt.

f_w^0 = de fugaciteit van de waterdamp in evenwicht met zuiver water van dezelfde temperatuur.

Onder normale droogomstandigheden mag ideaal gedrag van de gasfase verondersteld worden. De fugaciteiten mogen dan vervangen worden door de waterdampspanning P_w en P_{w0} . De wateractiviteit a_w is dan gelijk aan de evenwichtsrelatieve vochtigheid E.R.H. (=Equilibrium Relative Humidity).

$$a_w = \text{E.R.H.} = \frac{P_w}{P_{w0}} \quad (24)$$

Voor een bepaald produkt is a_w een functie van temperatuur en watergehalte. Er geldt altijd: $0 \leq a_w \leq 1$.

Indien a_w significant kleiner is dan 1, dan duidt dit op de aanwezigheid van gebonden water in het produkt.

Voor de berekening van alle droogprocessen moet de sorptie-isotherm bekend zijn, omdat via

de sorptie-isotherm kan worden vastgesteld tot welke eindvochtgehalten kan worden gedroogd bij gegeven condities van de drooglucht.

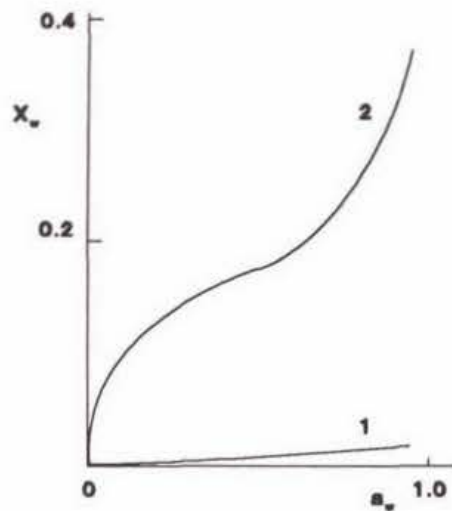
Bovendien wordt via de sorptie-isotherm een verband gelegd tussen de grensvlakconcentraties van water in produkt en drooglucht, zoals dit voorkomt in de randvoorwaarden van simulatiemodellen voor droogprocessen.

In de komende paragrafen worden enkele fysisch-mathematische beschrijvingen van sorptie-isothermen behandeld die gebaseerd zijn op de belangrijkste bindingsmechanismen van water. Deze mechanismen zijn: fysische adsorptie, chemische adsorptie, absorptie en capillaire binding. Er wordt van chemisorptie gesproken, indien het water chemisch gebonden is aan het sorbens. Kenmerkend is dat de bindingsenthalpie veel groter is dan bij fysisorptie.

Ten aanzien van het sorptiegedrag is het belangrijk in hoeverre het water een weekmaker is van de interne structuur van in dit geval het slib. Zo zal in het geval van slib de capillaire binding nauwelijks een rol spelen, terwijl bij materialen met een starre poriënstructuur het capillair mechanisme wel belangrijk is.

Het is echter meestal niet mogelijk een scherp onderscheid te maken tussen genoemde mechanismen, terwijl de produktsamenstelling vaak zo gecompliceerd is dat een modelmatige beschrijving ondoenlijk is.

In dat geval neemt men zijn toevlucht tot (semi-)empirische relaties voor de sorptie-isotherm. In figuur 5 zijn een tweetal waterdampsorptie-isothermen opgenomen.



Figuur 5. Sorptie-isotherm van asbestvezel (1) en van aardappel (2)

Sorptie-isotherm 1 betreft een sorptie-isotherm van asbestvezels. Het water in een asbestvezelmonster laat zich gemakkelijk verwijderen. Sorptie-isotherm 2 betreft een sorptie-isotherm van aardappel. Uit de sorptie-isotherm blijkt dat door de interactie met de vaste stof het water in het aardappelmonster zich moeilijker zal laten verwijderen dan het water in het asbestvezel-

monster.

Bovendien blijkt de sorptie-isotherm afhankelijk te zijn van de richting van het sorptieproces: resorptie of desorptie. Dit verschijnsel wordt hysteresis genoemd en komt eveneens kort ter sprake.

3.3.2 Sorptiemodellen

In de literatuur zijn ongeveer tachtig vergelijkingen voor sorptie-isothermen bekend [Iglesias en Chirifíe, 1982; v.d.Berg en Bruin, 1978]. Hieruit blijkt hoe gecompliceerd de interacties tussen water (het sorbaat) en de vaste stof (het sorbens) zijn.

Een sorptietheorie die rekening houdt met al deze interacties zal leiden tot een isothermvergelijking die zeer complex is en veel constanten zal bevatten, die experimenteel geëvalueerd dienen te worden.

Echter, er zijn relatief eenvoudige sorptiemodellen die leiden tot praktisch hanteerbare isothermvergelijkingen met twee of drie constanten met fysische betekenis en die toch een goede beschrijving geven van de experimentele sorptie-isotherm.

In het volgende zullen vier sorptiemodellen kort besproken worden.

3.3.3 Het Langmuir-model [Langmuir, 1918]

Met gebruikmaking van kinetische argumenten leidde Langmuir zijn klassieke monolaag isothermvergelijking voor gelokaliseerde adsorptie van moleculen af. In het Langmuir-model gaat men er van uit dat aan het oppervlak van de vaste stof een aantal actieve plaatsen, sites, aanwezig is.

Gemaakte aannamen zijn:

- elke site vertoont een even grote affiniteit tot het sorbaat.
- aan elke site kan slechts één molecuul gebonden worden (monolaag).
- een geadsorbeerd molecuul kan niet over het oppervlak bewegen (gelokaliseerde adsorptie), er treedt geen interactie op tussen de geadsorbeerde moleculen.
- de adsorptie is reversibel.

De Langmuir adsorptie-isotherm kan op onderstaande manier gevonden worden.

Stel dat per kilogram drogestof het aantal bezette sites een fractie ϵ (=bezettingsgraad) is van het totaal aantal beschikbare sites N en stel dat de waterdamp in evenwicht met het produkt een dampspanning P_w heeft. De hoeveelheid waterdamp die per kilogram drogestof en per tijdseenheid adsorbeert bedraagt:

$$\phi_{\text{adsorptie}} = k_1 P_w (1 - \epsilon) N \quad (25)$$

Voor het desorptie-proces geldt:

$$\phi_{\text{desorptie}} = k_{-1} \epsilon N \quad (26)$$

In de formules (25) en (26) zijn k_1 en k_{-1} "reactiesnelheidsconstanten" die alleen een functie van de temperatuur zijn.

Bij evenwicht zal $\phi_{\text{adsorptie}}$ gelijk zijn aan $\phi_{\text{desorptie}}$, zodat na gelijkstelling van de formules (25) en (26), met $K = k_1/k_{-1}$, de volgende uitdrukking voor ϵ verkregen kan worden:

$$\epsilon = \frac{KP_w}{(1+KP_w)} \quad (27)$$

De maximale hoeveelheid water die geadsorbeerd kan worden in de laag per kilogram drogestof wordt monolaag-waarde genoemd.

Stel X_{w1} gelijk aan de monolaagwaarde [kg water/kg ds].

ϵ is dan gelijk aan X_w/X_{w1} en voor formule (27) geldt nu:

$$\frac{X_w}{X_{w1}} = \frac{C_1 a_w}{1+C_1 a_w} \quad (28)$$

met

X_w = hoeveelheid water per hoeveelheid drogestof [kg water/kg ds]

$C_1 = KP_{w0}$.

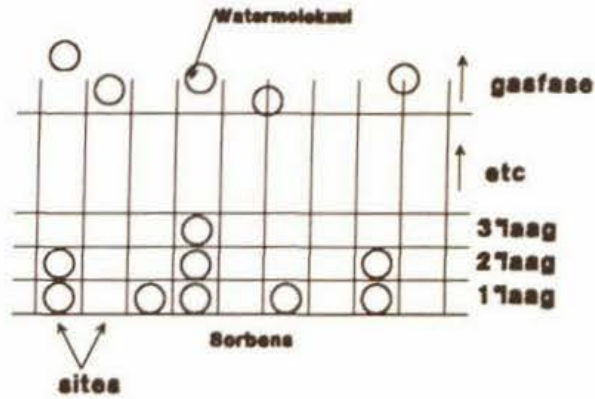
C_1 wordt de Langmuir-adsorptieconstante genoemd en kan worden gezien als een maat voor de adsorptieneiging.

3.3.4 Het BET-model [Brunauer et al., 1938]

Door Brunauer, Emmett en Teller werd een isothermvergelijking voor multilaag-adsorptie afgeleid. Gemaakte aannamen zijn:

- het sorbens heeft een aantal identieke sites, waarop gelokaliseerde adsorptie kan plaatsvinden.
- per site kunnen meerdere molekulen, boven elkaar gelegen, adsorberen (multilaag).
- de adsorptie-enthalpie van de watermolekulen in de eerste laag (ΔH_1) is groter dan de condensatie-enthalpie van zuiver water (ΔH_{cond}), voor de tweede, derde...nde laag geldt dat de invloed van de site is uitgestorven, dat wil zeggen de binding van de geadsorbeerde molekulen wordt gelijk gesteld met de binding van de molekulen in de zuivere vloeistof. Dus $\Delta H_2 = \Delta H_3 = \dots = \Delta H_{\text{cond}}$.

Indien het aantal lagen oneindig groot is, kan de volgende vergelijking voor de BET-isotherm afgeleid worden:



Figuur 2. Het BET-model.

$$\frac{X_w}{X_{w1}} = \frac{C_b a_w}{(1-a_w)(1-a_w+C_b a_w)} \quad (29)$$

met:

X_w = hoeveelheid water per hoeveelheid drogestof [kg water/kg ds].

X_{w1} = monolaagwaarde: de maximale hoeveelheid water per laag in kilogram water per kilogram drogestof. In tegenstelling tot het Langmuir-model kan X_w/X_{w1} groter dan 1 zijn.

C_b = de BET-adsorptieconstante en kan worden geïnterpreteerd als een maat voor de adsorptieneiging. De temperatuurafhankelijkheid wordt gegeven door:

$$C_b = C_{b,0} \exp\left\{\frac{(\Delta H_1 - \Delta H_{\text{cond}})}{RT}\right\} \quad (30)$$

waarin

ΔH_1 de molaire adsorptie-enthalpie van water in de eerste laag voorstelt.
Meestal ligt ΔH_1 in de orde van 60 kJ/mol.

ΔH_{cond} de molaire condensatie-enthalpie van zuiver water is.
Bij 20°C is $\Delta H_{\text{cond}} \approx 44$ kJ/mol.

$C_{b,0}$ een temperatuuronafhankelijke constante is met een entropisch karakter.
Meestal geldt: $C_{b,0} \approx 1$.

Formule (29) kan ook als volgt geschreven worden:

$$\frac{X_w}{X_{w1}} = \frac{C_1}{1+C_1 a_w} + \frac{a_w}{1-a_w} \quad (31)$$

met:

$$C_1 = C_b - 1.$$

Formule (27) laat duidelijk zien dat de BET-adsorptie kan worden gezien als Langmuir-adsorptie waaraan een term is toegevoegd voor de vorming van een multilaag.

De gevormde multilaag beïnvloedt de wateractiviteit op een wijze die een sterke overeenkomst vertoont met de wet van Raoult, die een relatie aangeeft tussen de molfractie van een component en de dampdruk in het geval van een ideale oplossing.

Voor een ideale oplossing geldt:

$$x_w = a_w = \frac{N(w)}{N(w)+N(s)} \quad (32)$$

De x is de molfractie en de N is het totale aantal moleculen. De letters w en s slaan op respectievelijk het water en de vaste stof.

De massafractie van water op drogestofbasis, X_w [kg water/kg ds] wordt als volgt gedefinieerd:

$$X_w = \frac{N(w)M_w}{N(s)M_s} \quad (33)$$

M in formule (33) is het molecuulgewicht van de vaste stof.

Wanneer formule (33) ingevuld wordt in (32) wordt de volgende relatie verkregen:

$$\frac{X_w}{M_w/M_s} = \frac{a_w}{1-a_w} \quad (34)$$

Indien nu wordt aangenomen dat de verhouding van de molecuulgewichten in een zekere relatie staat met de monolaagwaarde, mag de tweede term uit formule (31) worden geïnterpreteerd als een bijdrage volgens de wet van Raoult.

Uit vele onderzoeken blijkt dat voor a_w -waarden kleiner dan 0,35 de BET-vergelijking de meeste experimentele sorptie-isothermen goed beschrijft.

3.3.5 Het GAB-model

Het BET-model zegt niets over de ruimtelijke configuratie van de adsorptieplaatsen, zodat zowel adsorptie als absorptie is inbegrepen.

Anderson [1946] veronderstelde dat de sorptie-enthalpie van de watermoleculen die in de multilaag sorberen niet gelijk zal zijn aan de condensatie-enthalpie van zuiver water. Er zal een duidelijke sorbaatactiviteit aanwezig zijn. Deze sorbaatactiviteit werd door Anderson in rekening

gebracht door in de BET-vergelijking een parameter k te introduceren. Later kwamen de Boer [1953] en Guggenheim [1966] via thermodynamische weg tot vrijwel hetzelfde resultaat.

De GAB-vergelijking ziet er als volgt uit:

$$\frac{X_w}{X_{w1}} = \frac{C_g k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C_g k a_w)} \quad (35)$$

X_w = hoeveelheid water per hoeveelheid drogestof [kg water/kg ds].

X_{w1} = monolaagwaarde: de maximale hoeveelheid water per laag in kilogram water per kilogram drogestof.

C_g = de Guggenheim-constante, die in fysische zin dezelfde betekenis heeft als de Langmuir- en BET-sorptieconstanten.

Voor de temperatuurafhankelijkheid geldt:

$$C_g = C_{g,0} \exp\left\{\frac{(\Delta H_1 - \Delta H_m)}{RT}\right\} = C_{g,0} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (36)$$

waarin

ΔH_m de molaire sorptie-enthalpie van water in de tweede, derde, ... laag voorstelt. Dus $\Delta H_2 = \Delta H_3 = \dots = \Delta H_m \neq \Delta H_{cond}$.

k = factor die corrigeert voor het verschil in eigenschappen van watermoleculen in de multilaag ten opzichte van zuiver water.

De temperatuurafhankelijkheid van k wordt gegeven door:

$$k = k_0 \exp\left\{\frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cond})}{RT}\right\} = k_0 \exp\left(\frac{E_2}{RT}\right) \quad (37)$$

Van den Berg heeft aangetoond dat de GAB-vergelijking voor zetmeelprodukten in het bereik $0,05 \leq a_w \leq 0,9$ een zeer goede aanpassing geeft van de experimentele sorptie-isothermen. In het algemeen kan gesteld worden dat voor voedingsmiddelen met hoogmoleculaire componenten het GAB-model zowel in fysische als mathematische zin boven het BET-model te verkiezen is.

3.3.6 Het TLGAB-model [v.d. Berg, 1981]

Het TLGAB-model is een modificatie van het GAB-model.

In het TLGAB-model wordt aangenomen dat de molaire sorptie-enthalpie van de watermoleculen in de tweede laag niet gelijk is aan de molaire sorptie-enthalpie van de watermoleculen in de derde laag.

De TLGAB-vergelijking luidt nu:

$$\frac{X_w}{X_{w1}} = \frac{C_g k a_w (1 - 2k a_w + (k a_w)^2) + 2C_{ig} k a_w - C_{ig} (k a_w)^2}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C_g k a_w - C_g (k a_w)^2) + C_g C_{ig} (k a_w)^2} \quad (38)$$

X_{w1} , X_w , C_g , k en a_w zijn dezelfde parameters als in het GAB-model. C_{ig} is een nieuwe parameter die als volgt uitgedrukt kan worden:

$$C_{ig} = C_{ig,0} \exp\left\{\frac{(\Delta H_2 - \Delta H_m)}{RT}\right\} \quad (39)$$

Hier is $\Delta H_2 \neq \Delta H_3 = \Delta H_4 = \dots = \Delta H_m \neq \Delta H_{\text{cond}}$.

Als C_{ig} naar 1 nadert, dan gaat de TLGAB-vergelijking over in de GAB-vergelijking (35).

3.3.7 De sorptie-enthalpie

Voor een isotherm sorptieproces geldt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (40)$$

met:

G = Gibbs-vrije energie [J/mol]

H = enthalpie [J/mol]

T = temperatuur [K]

S = entropie [J/(mol*K)]

Resorptie is meestal een spontaan verlopend proces ($\Delta G < 0$), waarbij watermoleculen uit de gasfase aan het sorbens worden geïmmobiliseerd ($\Delta S < 0$). Resorptie zal dus in het algemeen een exotherm proces zijn ($\Delta H < 0$).

Bij hogere wateractiviteit is bij sorptie van watermoleculen uit de gasfase de molaire sorptie-enthalpie (ΔH_{sor}) gelijk aan decondensatie-enthalpie (ΔH_{cond}) van water. Bij lagere wateractiviteit neemt de molaire sorptie-enthalpie toe. De exces sorptie-enthalpie (ΔH_{exc}) wordt nu als volgt gedefinieerd:

$$\Delta H_{\text{exc}} = \Delta H_{\text{sor}} - \Delta H_{\text{cond}} \quad (41)$$

Bij fysisorptie: $\Delta H_{\text{exc}} < 50$ kJ/mol.

Bij chemisorptie: $\Delta H_{\text{exc}} > 80$ kJ/mol.

De exces sorptie-enthalpie kan direct worden gemeten via thermische analysetechnieken, maar kan ook indirect verkregen worden uit sorptie-isothermen bij verschillende temperaturen door toepassing van de Clausius-Clapeyron-vergelijking:

$$\left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \right)_{x_w} = \frac{\Delta H_w}{R} \quad (42)$$

waarin

ΔH_w = partiële molaire sorptie-enthalpie van water, ook wel differentiële sorptiewarmte genoemd.

R = de gasconstante (=8,31 J/(mol*K)).

De partiële bijdrage van het sorbens in het enthalpie-effect is gering, zodat $\Delta H_w \approx \Delta H_{exc}$. Door bij constante X_w in een grafiek $\ln a_w$ uit te zetten tegen $1/T$ kan de differentiële sorptiewarmte worden bepaald.

Voor de bepaling van de sorptie-enthalpie is een directe methode aan te bevelen, omdat bij toepassing van de Clausius-Clapeyron-vergelijking:

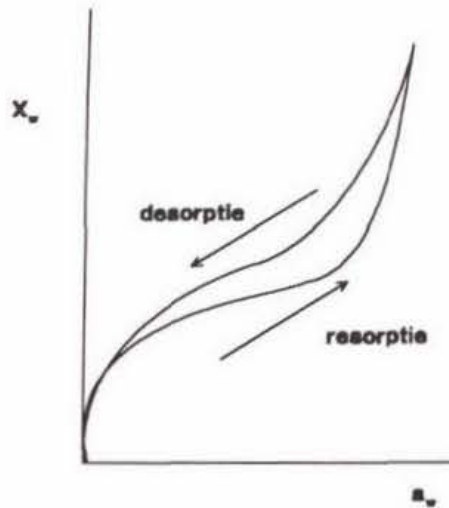
- relatief grote warmte-effecten worden afgeleid uit relatief kleine waargenomen verschillen in sorptiegedrag. Dit stelt zeer hoge eisen aan de kwaliteit van de experimentele gegevens.
- aan de eis van constante samenstelling niet altijd kan worden voldaan, immers bij dezelfde overall samenstelling kan bij verschillende temperaturen een andere verdeling van water over de sorptieplaatsen optreden, of verandert de toegankelijkheid van bepaalde ruimten (voids) in het produkt.

De Clausius-Clapeyron-vergelijking geeft echter wel een goede benadering van de sorptie-enthalpie.

3.3.8 Hysterese

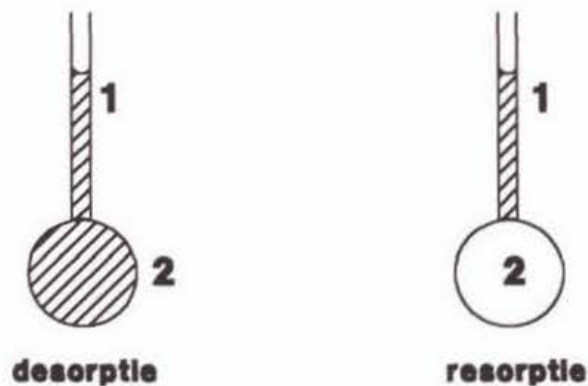
Vaak wordt een beduidend hysterese-effect waargenomen tussen desorptie en resorptie-evenwicht (zie figuur 7).

De hysterese is het grootst als het resorptieproces vanaf de volledige droge toestand en het desorptieproces start vanaf de volledig verzadigde toestand. Afhankelijk van de sorptiehistorie kan elke toestand binnen deze hysterese-lus worden verkregen. Een eenmaal ingesteld evenwicht kan langdurig stabiel zijn. Vaak blijkt dat het hystereseverschijnsel goed reproduceerbaar is en minder wordt bij hogere temperaturen. Het effect wordt niet waargenomen als de vaste stof is opgelost, dus alleen als er nog sprake is van een vaste toestand treedt hysterese op. Er bestaan vele theorieën die het hysterese-effect trachten te verklaren. Vaak wordt hysterese toegeschreven aan capillaire condensatieverschijnselen. Een van de verklaringen is de zogenaamde 'inktflestheorie'. De 'inktflestheorie' neemt aan dat de poriën onregelmatig van vorm zijn: met



Figuur 7. *Het hysteresis-effect.*

vernauwingen, verwijdingen en dode hoeken. Bij resorptie zullen eerst de kleinere capillairen (1), zie figuur 8, met water worden opgevuld, zodra de wateractiviteit overeenkomt met de afmetingen van (2) zal ook deze ruimte met water worden opgevuld. Bij desorptie zullen de kleinere capillairen (1) hun water pas afstaan bij lagere wateractiviteiten, zodat het water in de grotere ruimte (2) een tijd opgesloten heeft gezeten. Bij dezelfde wateractiviteit zal bij desorptie het watergehalte in het produkt hoger zijn dan bij resorptie.

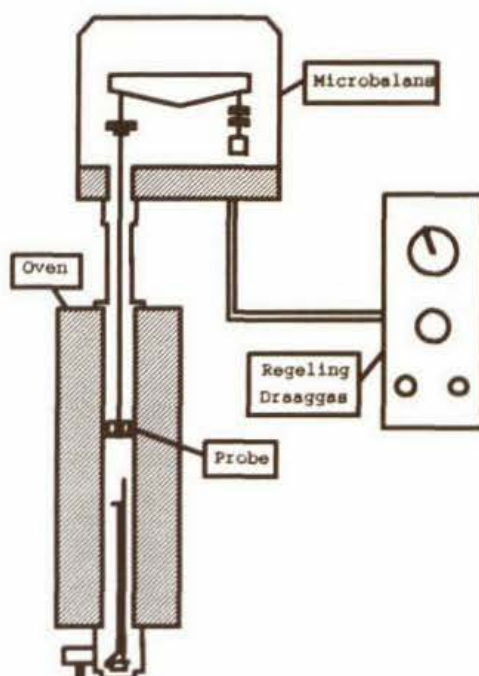


Figuur 8. *De inktflestheorie, kleine capillairen(1) en grote ruimten(2).*

4 MEETOPSTELLINGEN

4.1 TGA-DTA

De apparatuur bestaat uit een thermobalans, een regelunit en een computer. De regelunit is tussen de computer en de thermobalans aangesloten. Met de computer wordt via deze regelunit automatisch het verloop van het experiment geregeld. De thermobalans ziet er schematisch als volgt uit:



Figuur 9. Thermobalans

De microbalans meet op elk tijdstip het gewicht van het monster. Het monster en de referentie bevinden zich op de probe die in een cilindrische oven hangt (zie ook figuur 9). De oven wordt uitwendig gekoeld met koelwater. Tijdens een experiment wordt stikstof toegevoerd (draaggas) om ervoor te zorgen dat de verdampende componenten worden afgevoerd. Het draaggas komt de apparatuur binnen bij de microbalans en stroomt via de oven weer naar buiten. De druk en de gassnelheid kunnen worden ingesteld. Tijdens een experiment worden drie signalen als functie van de tijd geregistreerd; de monstertemperatuur, het monstergewicht en het thermokoppelsignaal (afkomstig van thermokoppels B).

De verdampingssnelheid wordt uit het gewicht berekend. De temperatuur van het monster wordt constant gehouden. Dit is de temperatuur die met thermokoppel A gemeten wordt. De thermokoppels die gebruikt worden in de apparatuur zijn gemaakt van Pt/Pt-Rh 10%. Platina en legeringen van platina met rhodium zijn zeer geschikt als thermokoppelmateriaal [van der

Zande, 1993].

Het ijken van de apparatuur

Ter correctie van de meetfouten van de thermokoppels zijn metingen uitgevoerd aan het verdampen van water bij constante temperatuur. De metingen zijn verricht bij temperaturen tussen 30 en 80 °C. Uit de resultaten van de experimenten is met relatie (8) de warmteoverdrachtscoëfficiënt voor convectie bepaald.

Aangenomen is dat de emissiecoëfficiënt ϵ onafhankelijk is van de temperatuur. Het cupje is gemaakt van ongepolijst aluminium. De emissie komt overeen met de warmtestraling van een grijs lichaam. Voor zwarte lichamen is de emissiecoëfficiënt gelijk aan 1. Gepolijst aluminium en platina hebben een emissiecoëfficiënt kleiner dan 0,1 [Handbook of Chemistry and Physics]. Aangezien de cupjes niet gepolijst zijn en de houder van de probe enigszins dof is, is voor ϵ de waarde 0,2 ingevuld.

Met een SAS-programma (zie bijlage 1) is voor elk experiment het verloop van α_c als functie van het warmteoverdragend oppervlak berekend. Tijdens een experiment zal dit oppervlak toenemen door het verdampen van water. Van het cupje is nu meer oppervlak beschikbaar voor warmteoverdracht. Vervolgens is de warmteoverdrachtscoëfficiënt uitgezet tegen de reciproke waarde van het oppervlak en gefit met lineaire regressie. Uit vergelijking (9) volgt dat het verband tussen α_c en $1/A$ lineair is onder de geldende condities. Een van deze condities is dat het thermokoppelsignaal constant is (en dus ook de referentietemperatuur). Alleen de meetgegevens in het gebied waarvoor geldt dat het thermokoppelsignaal constant is, zijn meegenomen in de regressie. In figuur 10 en 11 zijn de resultaten bij 50 °C en 60 °C te zien. De berekende waarden voor α_c en de bijbehorende fit zijn in één figuur uitgezet.

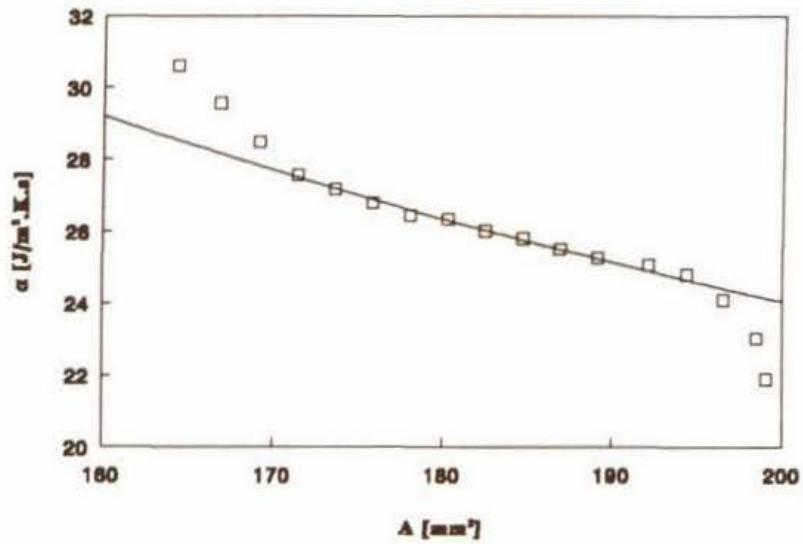
In beide figuren is duidelijk te zien dat α_c aan het begin en het einde van een experiment afwijkt van de fit. Aan het begin van de metingen heeft de monstertemperatuur nog niet de ingestelde waarde bereikt en zal de opwarming een duidelijke bijdrage leveren aan de energiebalans. In het experiment bij 50 °C is de monstertemperatuur in het begin nog te hoog. In het experiment bij 60 °C is de monstertemperatuur in het begin te laag.

Aan het einde van een experiment maakt het thermokoppelsignaal een grote sprong zodra het monstercupje geen water meer bevat. Dit veroorzaakt een sterke daling in de warmteoverdrachtscoëfficiënt.

Bij een monstertemperatuur van 60 °C, de temperatuur waarbij de experimenten met slib uitgevoerd zullen worden, is de volgende relatie tussen α_c in J/m².K.s en A in m² gevonden:

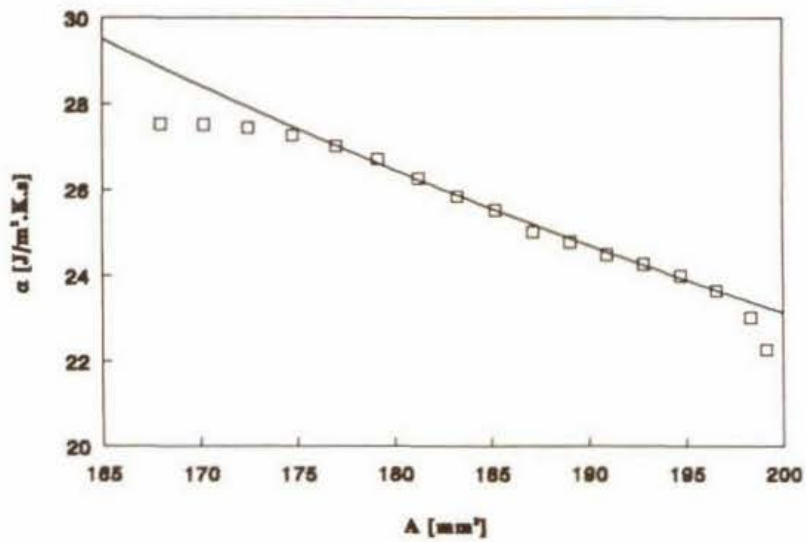
$$\alpha_c = -6,923 + \frac{0,06012}{A} \quad (43)$$

Warmteoverdrachtscoefficient Temperatuur = 50 °C



Figuur 10. Warmteoverdrachtscoëfficiënt bij 50 °C

Warmteoverdrachtscoefficient Temperatuur = 60 °C

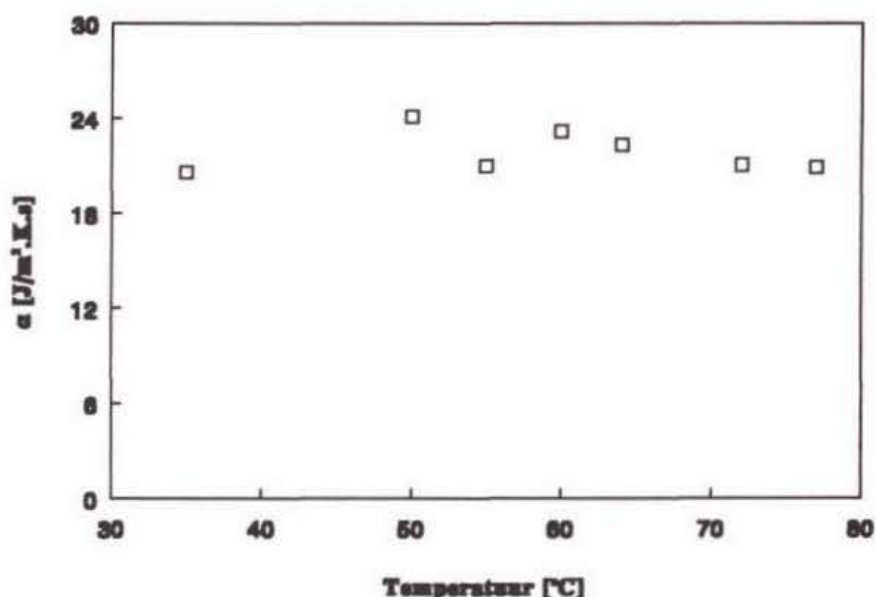


Figuur 11. Warmteoverdrachtscoëfficiënt bij 60 °C

Voor elke temperatuur is met de fit-vergelijking de warmteoverdrachtscoëfficiënt berekend als het cupje leeg is. Het warmteoverdragend oppervlak komt dan overeen met dat van de referentie. Aangezien het temperatuurverschil tussen monster en referentie niet meer dan enkele Kelvin zal bedragen, stellen we dat deze berekende warmteoverdrachtscoëfficiënt gelijk is aan $\alpha_{c,r}$. Het warmteoverdragend oppervlak van de referentie is gelijk aan 199 mm².

De berekende waarden voor $\alpha_{c,r}$ zijn in figuur 12 uitgezet tegen de temperatuur. De warmteoverdrachtscoëfficiënt blijkt weinig afhankelijk te zijn van de temperatuur binnen het gebied van 30 °C tot 80 °C. In bijlage 2 is via een Nusselt-relatie nagegaan of dit onder de geldende omstandigheden inderdaad het geval is.

Warmteoverdrachtscoëfficiënt voor de referentie



Figuur 12. Warmteoverdrachtscoëfficiënt voor referentie als functie van de temperatuur.

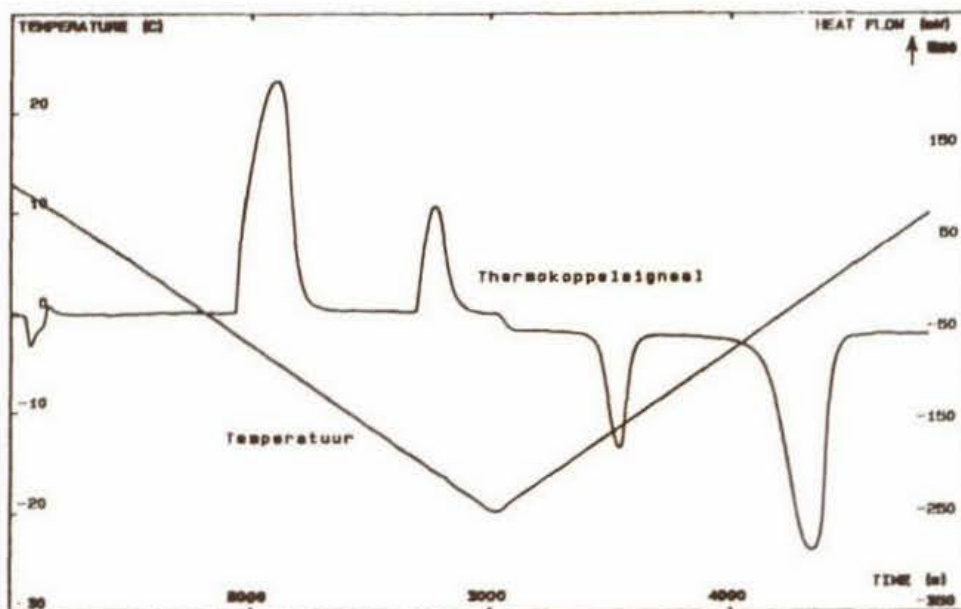
4.2 DSC

Evenals de TGA-DTA apparatuur is de DSC meetapparatuur geleverd door Setaram. Het regelen van het verloop van het experiment gebeurt via dezelfde regelunit en dezelfde software als bij TGA-DTA. Een schematische weergave van de DSC-meetcel is reeds in figuur 4 gegeven.

Met de DSC-apparatuur kunnen vriescurven opgenomen worden van slibkoekmonsters. De vriescurve is het verloop van het thermokoppelsignaal als functie van de tijd (of temperatuur) terwijl het monster met een opgelegde snelheid wordt afgekoeld. Zodra het water in het slibkoekmonster zal bevroren ontstaat een piek in het thermokoppelsignaal.

Om met vergelijking (22) het geïntegreerde piekoppervlak om te rekenen naar een hoeveelheid energie, moet de ijkfactor K in $\mu\text{V}/\text{mW}$ bepaald worden. Om K te berekenen zijn bij twee afkoelsnelheden de smelt- en stolpieken gemeten van enkele n-alkanen.

Deze stoffen hebben een smelpunt gelegen tussen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ en $+20\text{ }^\circ\text{C}$. Pentadecaan en tridecaan hebben in dit temperatuurgebied naast een overgang van vloeibare naar vaste fase en andersom ook een overgang in de vaste fase ($\alpha \rightarrow \beta$ en $\beta \rightarrow \alpha$). In figuur 13 is het resultaat van een experiment met tridecaan te zien. Het thermokoppelsignaal vertoont 4 pieken voor de volgende reacties: stollen bij $-4,90\text{ }^\circ\text{C}$, overgang $\alpha \rightarrow \beta$ bij $-15,97\text{ }^\circ\text{C}$, overgang $\beta \rightarrow \alpha$ bij $-11,53\text{ }^\circ\text{C}$ en smelten bij $1,93\text{ }^\circ\text{C}$.



Figuur 13. DSC-curve van tridecaan

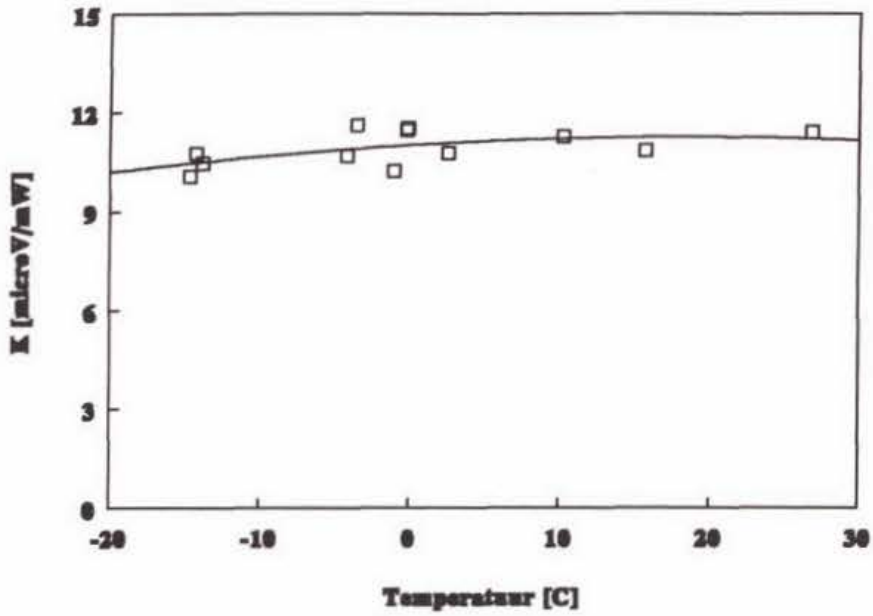
De massa van de alkaanmonsters is bekend zodat met de reactiewarmte de ijkfactor berekend kan worden bij de betreffende reactietemperatuur. In bijlage 3 is een overzicht gegeven van de gebruikte n-alkanen en de resultaten. De waarden voor K zijn als functie van de temperatuur gefit met een 2^e-graads-polynoomvergelijking. De fitvergelijkingen bij $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en $1,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ zien er als volgt uit:

$$0,5^\circ\text{C}/\text{min} : K = 11,012096 + 0,0026575 \cdot T - 0,000729 \cdot T^2 \quad (44)$$

$$1,0^\circ\text{C}/\text{min} : K = 11,414013 + 0,0026072 \cdot T - 0,002504 \cdot T^2 \quad (45)$$

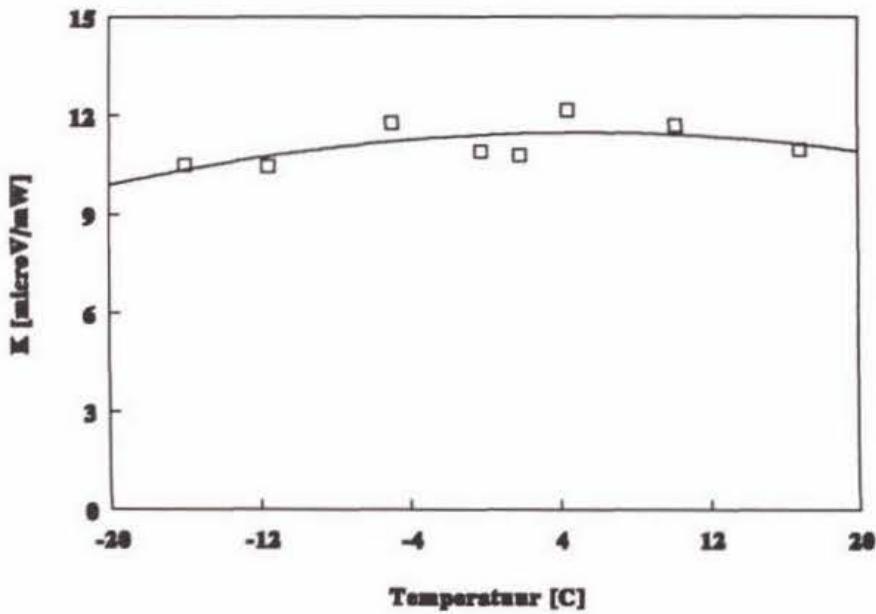
De resultaten zijn weergegeven in figuur 14 en 15.

IJKCURVE VOOR DSC 0.5 C/min



Figuur 14. IJkcurve bij 0,5 °C/min

IJKCURVE VOOR DSC 1.0 C/min



Figuur 14a. IJkcurve bij 1,0 °C/min

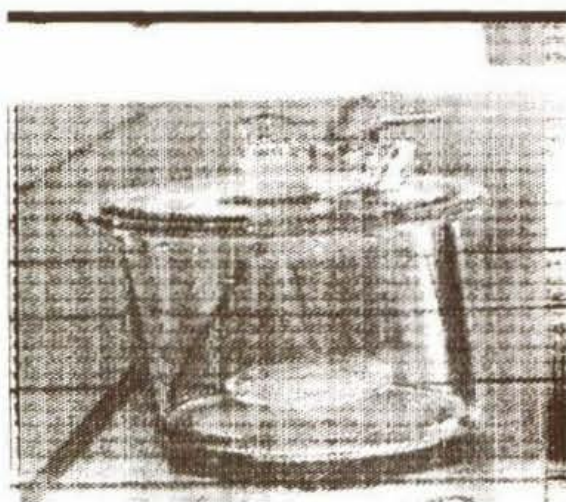
De ijkfactor is voor beide afkoelsnelheden vrijwel gelijk. Voor het meten van vriescurven van slibkoekmonsters gaat de voorkeur uit naar 1,0 °C/min, aangezien negen monsters gemeten moeten worden in een kort tijdsbestek.

4.3 De nieuwe meetopstelling om waterdampsorptie-isothermen te meten: de sorptie-carrousel

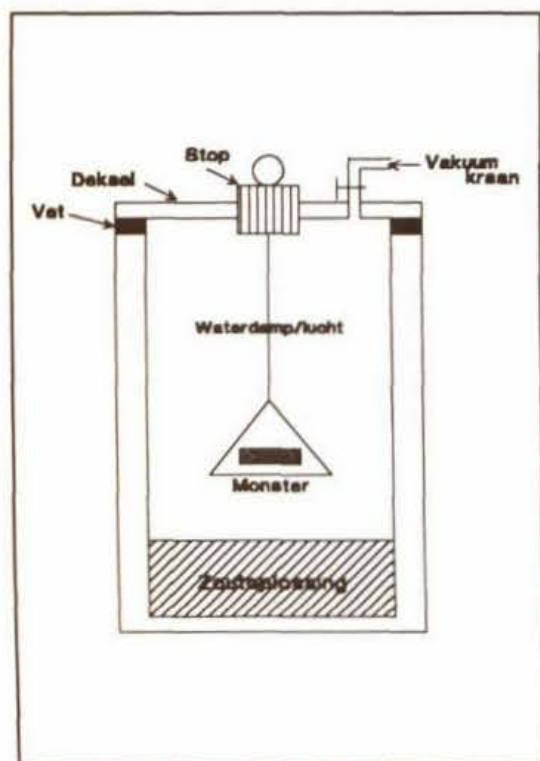
De ontworpen en gebouwde meetopstelling om sorptie-isothermen te meten gaat uit van de verzadigde zoutoplossingenmethode. Bij de verzadigde zoutoplossingenmethode wordt het monster waarvan de waterdampsorptie-isotherm bepaald moet worden in een luchtdichte ruimte gebracht. De evenwichtsrelatieve vochtigheid in deze ruimte wordt ingesteld met behulp van een verzadigde zoutoplossing. Er is gekozen voor een meetopstelling met de mogelijkheid om twaalf verzadigde zoutoplossingen tegelijk te gebruiken.

L. Greenspan heeft voor 28 verschillende verzadigde zoutoplossingen de evenwichtsrelatieve vochtigheid als functie van de temperatuur bepaald.

In bijlage 4 is een tabel opgenomen waarin de evenwichtsrelatieve vochtigheden van de 12 geselecteerde zoutoplossingen staan bij een temperatuur van 30, 50 en 70°C. Omdat er met verzadigde zoutoplossingen gewerkt moet worden zijn in bijlage 13 de oplosbaarheden van de geselecteerde zouten opgenomen. De verzadigde zoutoplossing is aanwezig op de bodem van een exsiccatorvaatje. Het exsiccatorvaatje is weergegeven in figuur 15 en 16.

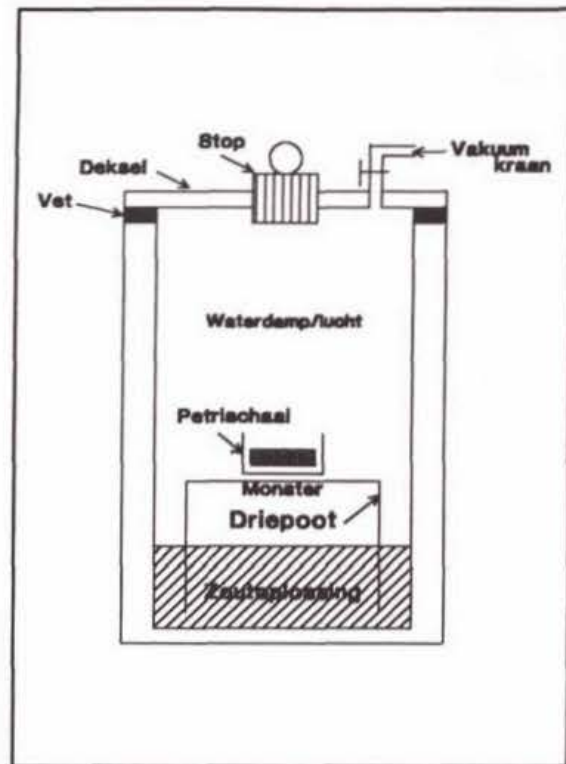


Figuur 15. Exsiccatorvaatje met monsterschuitje.



Figuur 16. Exsiccatorvaatje met monsterschuitje en monster.

Het exsiccatorvaatje bestaat uit een glazen deksel met daarin een geslepen stop met daaraan een oog om het te onderzoeken monster eventueel aan te hangen. De rest van het exsiccatorvaatje bestaat uit een glazen pot van 15 cm hoog en een uitwendige diameter van 11 cm. De dikte van het glas bedraagt 0,5 cm. Verder zit er op het deksel een kraantje om indien gewenst het exsiccatorvaatje vacuüm te trekken. De rand van de onderkant van het deksel bestaat uit geslepen glas zodat het deksel gemakkelijk met behulp van vaseline op de bovenkant van de exsiccatorpot, die ook uit geslepen glas bestaat, geschoven kan worden. Bovendien zorgt de vaseline er voor dat het exsiccatorvaatje gemakkelijk vacuüm gezogen kan worden.



Figuur 17. Exsiccatorvaatje met monster in petrischaal op driepoot.

Er zijn twee manieren om het monster in de exsiccatorpot te positioneren. De eerste mogelijkheid, zoals te zien is in de figuren 15 en

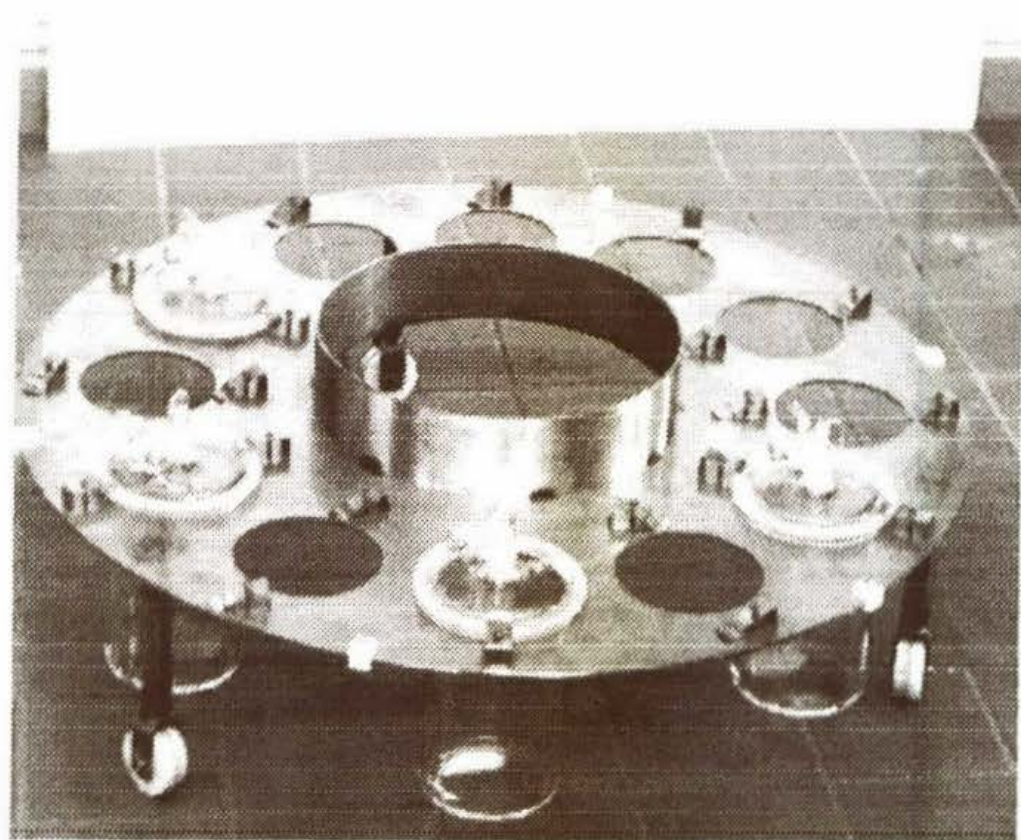
16, is een aan het deksel hangend schaalje waarin het monster ligt. Dit schaalje is bevestigd aan een stop in het deksel. De tweede mogelijkheid is een petrischaal waarin het monster ligt. Deze petrischaal staat op een driepoot, die in de zoutoplossing geplaatst is (zie figuur 17).

De twaalf exsiccatorpotten moeten alle op eenzelfde constante temperatuur gehouden worden. Dit wordt bereikt door de potten te rangschikken in een cilindrisch waterbad. Er is gekozen voor een cirkelvormige constructie van het waterbad om de volgende redenen:

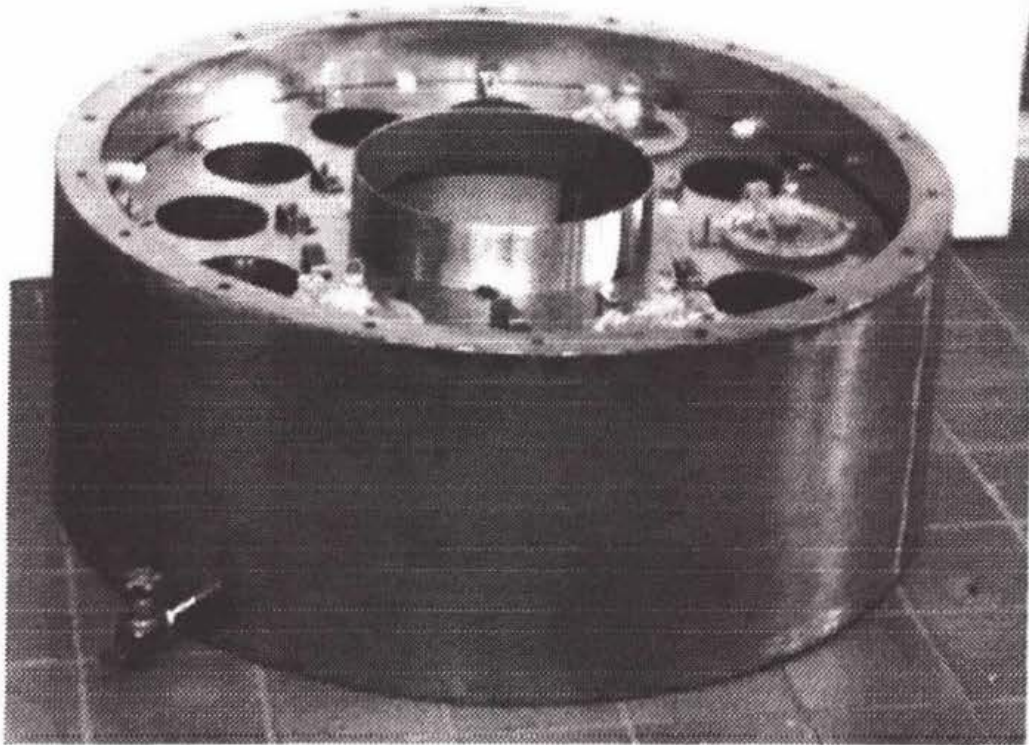
- De exsiccatorpotten zijn allemaal op eenzelfde manier gerangschikt in het waterbad.
- Om een betere homogene menging van het water in het waterbad te bewerkstelligen en aldus een homogenere temperatuur te krijgen.
- Er in het waterbad een carrouselachtige constructie geplaatst kan worden, zodat er maar één opening in het isolatiedeksel boven het waterbad nodig is, om bij de exsiccatorpot te komen.

De carrouselachtige constructie zoals in figuur 18 te zien is kan in zijn geheel in het waterbad geplaatst worden.

De exsiccatorpotten hangen in de cirkelvormige openingen van de carrousel. De carrousel met exsiccatorpotten is in zijn geheel draaibaar in het waterbad (zie figuur 19).



Figuur18. *De carrousel.*



Figuur 19. *Waterbad met carousel.*

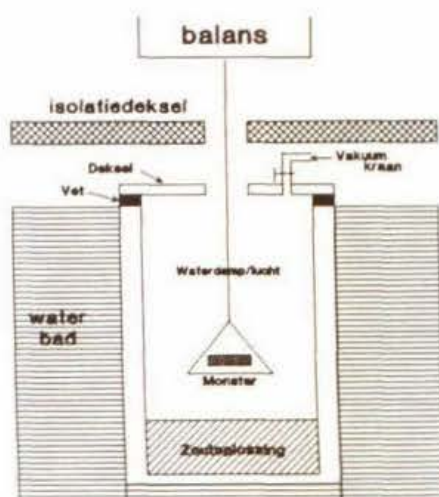
Omdat het waterbad afgesloten wordt met een isolatiedeksel en er maar op één plaats een opening in dit isolatiedeksel aanwezig is, is het nodig dat de exsiccatorpotten in het waterbad gedraaid kunnen worden.

Het water in het waterbad wordt door middel van een inhangthermostaat, die in het midden van het waterbad gesitueerd is, op temperatuur gehouden. Het waterbad met isolatiedeksel en inhangthermostaat is in figuur 20 te zien.



Figuur 20. Waterbad en inhangthermostaat.

Omdat het nodig is het gewicht van het monster te bepalen is er een balans boven het waterbad geplaatst (zie figuur 21).



Figuur 21. Weging van monster in exsiccator-vaatje.

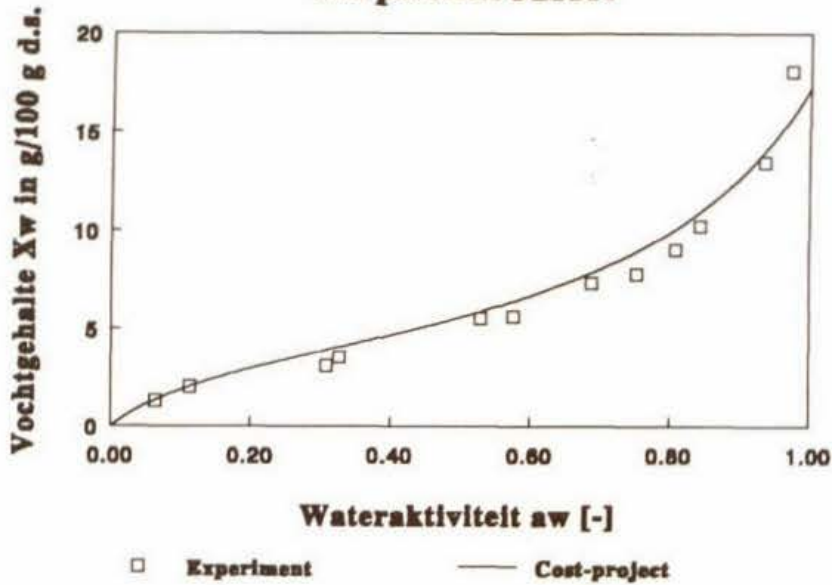
Het is nu mogelijk om het monster te wegen in het exsiccatorvaatje door de stop uit het exsiccatorvaatje te trekken waar het monsterschuitje met monster aanhangt. Het monsterschuitje met monster kan nu direct aan de balans bevestigd worden en de massa kan dan afgelezen worden. Wanneer er een evenwichtssituatie bereikt is, dat wil zeggen dat de massa van het monster constant blijft, kan de meting beëindigd worden. Verder is het natuurlijk ook mogelijk om het monster buiten het exsiccatorvaatje te wegen. Voordat met het ontwerp en de bouw van de sorptiemeetopstelling begonnen werd zijn eerst warmteberekeningen uitgevoerd. De warmteberekeningen zijn uitgevoerd om te onderzoeken hoe lang het duurt voordat het monster de gewenste temperatuur heeft bereikt. De warmteberekeningen zijn opgenomen in bijlage 12. Uit de warmteberekeningen blijkt dat het monster binnen 50 minuten op de gewenste temperatuur is gebracht (temperatuurtraject: 25°C tot 80°C).

De benodigde evenwichtstijd is erg lang. Door enerzijds de potten regelmatig vacuüm te pompen en anderzijds de zoutoplossing regelmatig handmatig te roeren kan deze tijd enigszins verkort worden. Bij de desorptie van water uit het slib zal dit water eerst door de gasfase diffunderen om vervolgens terecht te komen op de zoutoplossing en daar een klein laagje water boven op de zoutoplossing te vormen. De activiteit van dit laagje is hoger dan van de zoutoplossing zodat de drijvende kracht voor desorptie zal afnemen. Om dit zoveel mogelijk te voorkomen moet in een bepaald tijdsbestek de oplossing geroerd worden zodat het opliggende waterlaagje vermengd wordt met de zoutoplossing. De desorptie-isotherm wordt verkregen door het eindvochtgehalte van de slibkoekmonsters uit te zetten tegen de bijbehorende wateractiviteit. De wateractiviteiten van de verzadigde zoutoplossingen staan in bijlage 4 voor verschillende temperaturen getabelleerd.

Zodra evenwicht bereikt is voor de slibkoekmonsters wordt de temperatuur verhoogd en wordt opnieuw gewacht tot er evenwicht is. Zo worden enkele isothermen opgenomen bij verschillende temperaturen.

Om te onderzoeken of de meetopstelling voldoet aan de criteria van het COST-project 90, is er een sorptie-isotherm opgenomen van microkristallijn cellulose (MCC). In het artikel van Wolf, Spiess en Jung wordt een gestandaardiseerde methode voor het meten van sorptie-isothermen beschreven. Als standaardmateriaal is MCC gebruikt en hiervan is in 32 verschillende laboratoria de adsorptie-isotherm gemeten. Als de opstelling voldoet aan de criteria moet de adsorptie-isotherm die gemeten is met de sorptiecarrousel overeenkomen met de isotherm die gemeten is met de gestandaardiseerde methode. Het MCC dat door ons gebruikt is, is afkomstig van een andere fabrikant dan het materiaal dat in de literatuur gebruikt wordt. Dit kan tot gevolg hebben dat de structuur (deeltjesgrootte, porositeit) niet helemaal overeenkomt. De resultaten zijn weergegeven in figuur 22.

Adsorptie-isotherm van MCC bij T=25 Sorptiekaroussel



Figuur 22. Adsorptie-isotherm van MCC bij 25 °C gemeten met de sorptiecarroussel en volgens het COST-project 90.

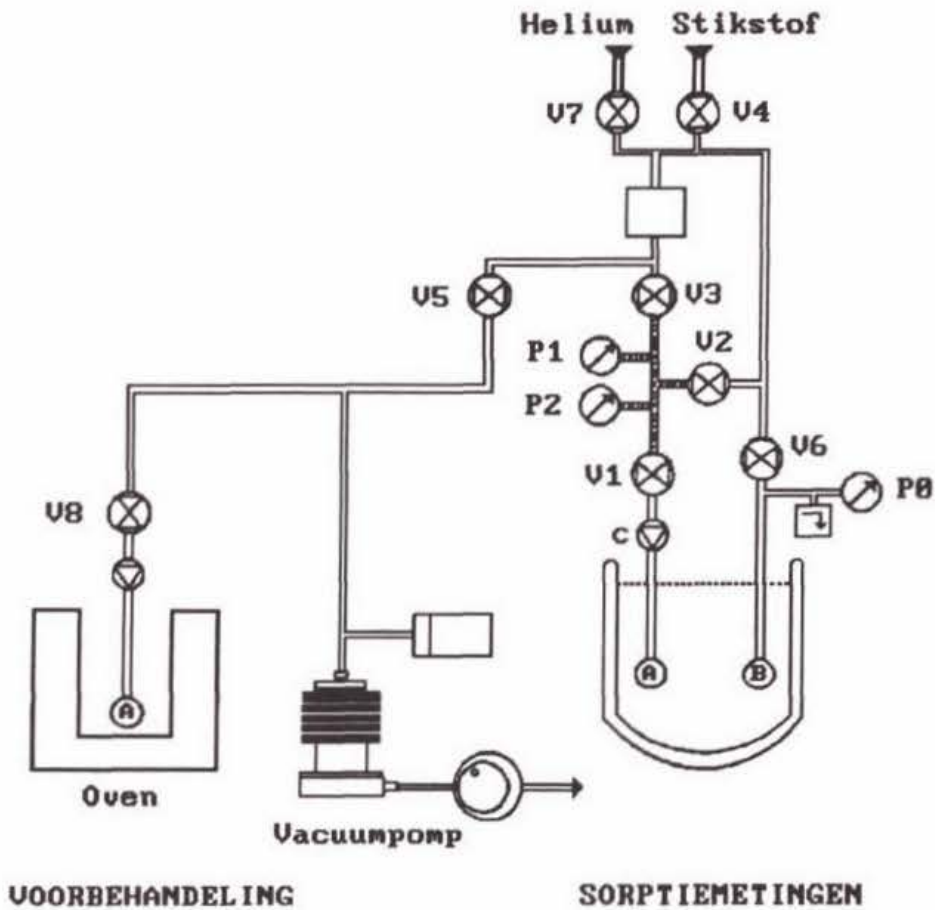
De isothermen komen goed overeen. Bij zeer hoge wateractiviteiten ($a_w > 0,95$) wijkt de gemeten isotherm af van de isotherm volgens het COST-project 90. Mogelijk is dit het gevolg van de structuurverschillen in de gebruikte MCC-soorten. De resultaten zijn gefit met de GAB-vergelijking. De GAB-constanten van de gemeten isotherm en de literatuurwaarden voor deze constanten staan in tabel 1 gegeven.

GAB-constanten	COST-project 90	Carroussel
K	0,772	0,859
C_g	8,776	10,344
$X_{w,l}$	4,064	2,910

Tabel 1. GAB-constanten gevonden met sorptiecarroussel en de gestandaardiseerde methode uit het COST-project 90

4.4 Omnisorp 100

Met de Omnisorp 100 van de firma Coulter Electronics kunnen geheel geautomatiseerd adsorptie- en desorptie-isothermen gemeten worden. De sorptie kan continu of stapsgewijs uitgevoerd worden. Voor de sorptie van waterdamp wordt de laatste methode toegepast. In figuur 23 is een schematische weergave van het apparaat te zien.



Figuur 23. Omnisorp 100

De Omnisorp 100 bestaat uit twee afzonderlijke gedeelten; een ruimte voor de voorbehandeling van het monster en een gedeelte waar de sorptie-experimenten uitgevoerd worden. De voorbehandeling bestaat uit het ontgassen van het monster onder vacuüm bij hogere temperaturen. Alleen als adsorptie uitgevoerd zal worden, moet het monster vooraf worden ontgast. Bij desorptie kan een nat monster worden gebruikt en hoeft het monster dus geen voorbehandeling te ondergaan. De sorptiesectie bestaat uit een manifold (is in de figuur met een gestippelde lijn aangegeven), een monsterbuis (A) en een referentiebuis (B). De referentiebuis bevat een kleine hoeveelheid van het sorbens, in dit geval gedemineraliseerd water. In de monsterbuis wordt het monster gebracht. De referentiebuis is via de kleppen 1, 2 en 6 verbonden met de monsterbuis. In de referentiebuis heerst continu de verzadigingsdampspanning

van water. Deze wordt gemeten met de manometer P_0 .

De druk in de manifold wordt gemeten met de manometers P_1 en P_2 . Als klep 1 open is, komt deze druk overeen met de waterdampspanning in de monsterbuis. Het verloop van een experiment wordt geregeld met de computer.

De temperatuur van de ruimte waarin zich de monster- en referentiebuis bevinden is gelijk aan kamertemperatuur.

Als het desorptie-experiment gestart wordt, zal eerst het overtollige water dat in het monster aanwezig is verwijderd worden. Vervolgens wordt wat waterdamp vanuit de referentiebuis in de monsterbuis gebracht. Dit gebeurt zodanig dat de verhouding tussen de evenwichtsdruk en de verzadigde waterdampspanning voor een slibkoekmonster gelijk is aan ongeveer 0,84. Daarna zal de desorptie beginnen.

Van de waterdamp boven het monster zal een gedeelte, overeenkomend met een drukverschil van 2 Torr, worden verwijderd (met vacuümpomp). Er zal een nieuwe evenwichtssituatie ontstaan waarbij een nieuwe evenwichtsdruk hoort. Indien de variatie in een aantal opeenvolgende drukmetingen (36, elke 10 seconden gemeten) kleiner is dan een opgelegde tolerantie (0,25 %), dan is de evenwichtssituatie bereikt. De evenwichtsdruk en de verzadigingsdruk worden geregistreerd. Vervolgens wordt weer een hoeveelheid waterdamp verwijderd. Er stelt zich weer een nieuw evenwicht in, etcetera. Op deze manier wordt de hele desorptie-isotherm doorlopen. Als de verhouding van de evenwichtsdruk tot de verzadigde waterdampspanning gelijk is aan een opgegeven eindwaarde, wordt de desorptie automatisch gestopt. Het experiment wordt afgesloten met een heliumcalibratie. Met de calibratie wordt het dode volume van de monsterbuis + manifold bepaald. Het dode volume is in dit geval gelijk aan het volume van de monsterbuis + manifold waar geen sorptie zal plaatsvinden. Helium is geschikt voor de calibratie, omdat het een niet-adsorptief gas is.

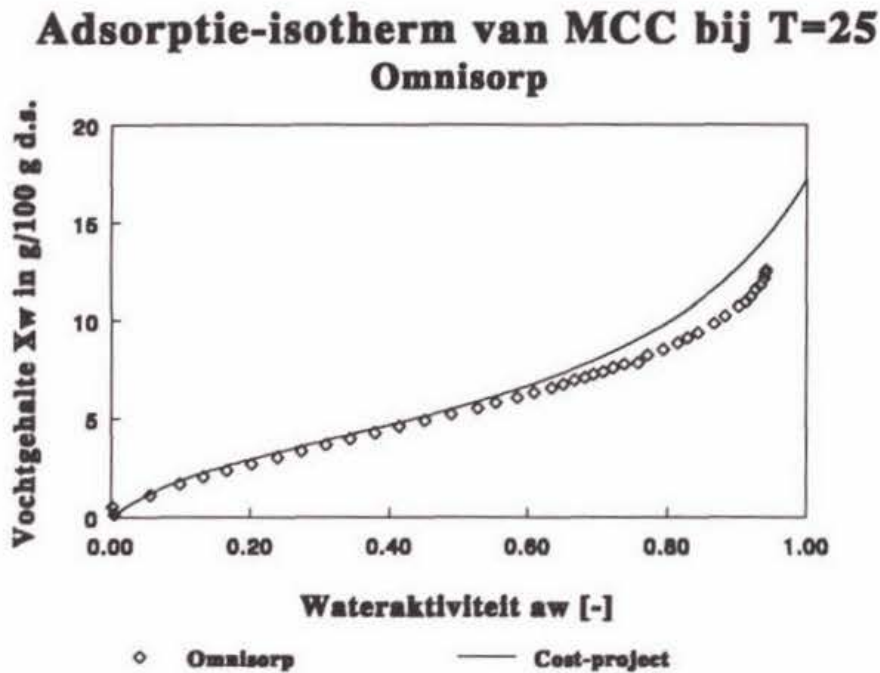
Uit het verschil tussen de druk vóór elke sorptiestap en de bijbehorende evenwichtsdruk wordt met de ideale gaswet het gedesorbeerd waterdampvolume berekend.

Één van de grote voordelen van de Omnisorp 100 boven de sorptiecarrousel is dat aan één monster gemeten wordt. Bij de sorptiecarrousel wordt aan twaalf monsters gemeten, die in het geval van slib, qua samenstelling kunnen variëren. Een ander belangrijk aspect is de enorme tijdwinst die behaald wordt wanneer een isotherm met de Omnisorp 100 gemeten wordt. In het algemeen zal een desorptie-experiment van een slibkoekmonster een tijdsduur hebben van enige dagen. De tijd die gepaard gaat met het meten van een desorptie-isotherm bij 25 °C in de sorptiecarrousel bedraagt al snel 4-6 weken.

Het aantal meetpunten is bij de Omnisorp 100 vele malen groter dan bij de sorptiecarrousel (twaalf meetpunten of minder). Met name bij lage wateractiviteiten zullen de metingen met de sorptiecarrousel minder nauwkeurig zijn, omdat de monstergewichten zeer klein zijn. De meetpunten van de Omnisorp 100 zullen waarschijnlijk een hogere nauwkeurigheid hebben dan de meetpunten van de sorptiecarrousel.

De eerste experimenten zijn uitgevoerd met microkristallijn cellulose (MCC). Evenals bij de sorptiecarrousel willen we weten of de gemeten adsorptie-isotherm van MCC overeenkomt met de literatuurwaarde [Wolf en Spiess, 1985]. Het MCC is vooraf in de voorbehandelingssectie ontgast onder lage druk bij 80 °C. Daarna is een adsorptie-isotherm gemeten. De werkwijze is vrijwel dezelfde als beschreven voor de desorptie-experimenten. De heliumcalibratie wordt nu vóór de adsorptie uitgevoerd (bij desorptie is dit erna). Vanuit de referentiebus wordt telkens een hoeveelheid waterdamp in de monsterbus gedoseerd.

De resultaten van de waterdampsorptie-isotherm van MCC staan in figuur 24 weergegeven.



Figuur 24. Adsorptie-isotherm van MCC gemeten met de Omnisorp 100 en met de gestandaardiseerde methode volgens het COST-project 90

De resultaten zijn gefit met de GAB-vergelijking. De gevonden GAB-constanten staan in tabel 2 gegeven.

GAB-constanten	COST-project 90	Omnisorp 100	Carrousel
K	0.772	0.736	0.859
C_g	8.776	9.336	10.344
$X_{w,l}$	4.064	3.883	2.910

Tabel 2. GAB-constanten gevonden met de Omnisorp 100, de sorptiecarrousel en de gestandaardiseerde methode volgens COST-project 90

Uit bovenstaande tabel volgt dat de fitparameters beter overeenkomen met de fitparameters van de isotherm volgens COST-project 90 dan de waarden die met de sorptiecarroussel gemeten zijn. Ook hier wijkt de isotherm alleen voor hogere wateractiviteiten af.

5 THERMISCHE ANALYSE-EXPERIMENTEN

5.1 Doel van de experimenten

1. TGA-DTA: Het bepalen van de bindingsenthalpie van water in de slibkoek als functie van het vochtgehalte.
2. DSC: Uit vriescurven de fractie water in de slibkoek bepalen die een bindingsenthalpie groter dan 330 kJ/kg heeft.

5.2 Monsterbereiding

De TGA-DTA-experimenten en DSC experimenten zijn uitgevoerd met slibkoeken die ontstaan na filtratie van het zuiveringsslib in de filtratie-/expressiecel. Er wordt uitgegaan van 100 ml slib per slibkoek. Om het slib geschikt te maken voor filtratie wordt het eerst geconditioneerd door middel van flocculatie. Het doel van de conditionering is het verkrijgen van grote stabiele slibvlokken die beter filtreerbaar zijn. De flocculatie bestaat uit het toevoegen van chemische conditioneringsmiddelen, die onder optimale mengcondities zorgen voor vlokvorming van de slibdeeltjes. De volgende flocculanten zijn in het onderzoek gebruikt:

1. IJzerchloride in combinatie met kalk.

Als FeCl_3 wordt toegevoegd worden ijzerhydroxydecomplexen gevormd die positief geladen zijn. Flocculatie kan optreden ten gevolge van elektrostatische aantrekking tussen onbedekte en door ijzerhydroxydecomplexen bedekte plaatsen van slibdeeltjes. Tevens kan brugvorming optreden doordat gepolymeriseerde ijzerhydroxydecomplexen verbindingen vormen tussen slibdeeltjes. Vervolgens moet Ca(OH)_2 toegevoegd worden om een stevige slibvlok te krijgen die bestand is tegen de grote afschuifkrachten die bij filtratie optreden. Nadeel van het gebruik van FeCl_3 en Ca(OH)_2 is dat hoge doseringen noodzakelijk zijn, waardoor de drogestofmassa sterk kan toenemen.

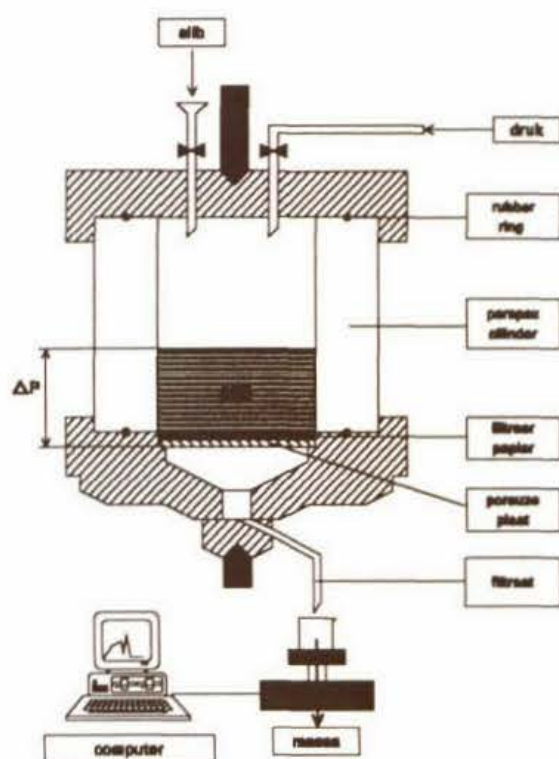
2. Organische polyelektrolyten

Er zijn voor elke slibsoort twee verschillende polyelektrolyten gebruikt, KF975 en het polymeer dat in de betreffende zuiverings- of verwerkingsinstallatie gebruikt wordt. Het voordeel van deze flocculanten boven ijzerchloride en kalk is dat de dosering laag gehouden kan worden en dat het organische karakter van het slib behouden blijft. De gevormde grove vlokken zijn goed ontwaterbaar.

Op de dag dat het slib wordt opgehaald bij de zuiveringsinstallatie wordt het drogestofgehalte van het slib bepaald, door het te drogen in een oven bij 105 °C. Op basis van dit drogestofgehalte worden diezelfde dag de optimale flocculatiecondities (roertijd, roersnelheid en dosering) voor elke flocculant bepaald. De optimale condities zijn gedefinieerd als die condities waarbij de slibkoek, die gemaakt is met filtratie, het hoogste drogestofgehalte bereikt.

Aangezien de flocculanten in de slibkoek gaan zitten en dus deel uit maken van het totale drogestofgehalte, moet voor het toevoegen van de flocculanten gecorrigeerd worden. De dosis van polyelektrolyten is in het algemeen zo laag dat correctie niet noodzakelijk is. Bij FeCl_3 en Ca(OH)_2 is een correctie wel nodig. In dit geval zullen de optimale flocculatiecondities een zo hoog mogelijk gehalte droog slib in de slibkoek opleveren. Elke flocculant is in drie doseringen gevarieerd rond de optimale waarde, zodat uiteindelijk 9 slibkoeken per slibsoort onderzocht zijn. Met elke slibkoek is één TGA-DTA-meting en één DSC-meting uitgevoerd.

Vervolgens wordt met de filtratie-expressiecel, zoals die in figuur 25 getekend is, een slibkoek met diameter 7 cm gemaakt onder een druk van 2 bar. Met een computer die aangesloten is op de opstelling wordt tijdens de filtratie het gewicht van het filtraat als functie van de tijd geregistreerd. Uit deze data kan met de wet van Darcy de specifieke filtratieweerstand van de slibkoek berekend worden met een SAS-programma (zie bijlage 5).



Figuur 25. De filtratie-/expressiecel

5.3 Schema thermische analyse-experimenten

Slib is een biologisch actief materiaal en zal in de loop van de tijd veranderen. Om de resultaten van de experimenten goed met elkaar te kunnen vergelijken is het noodzakelijk dat de experimenten direct na elkaar worden uitgevoerd in een kort tijdsbestek. Als werktem-

peratuur is gekozen voor 60 °C. Een TGA-DTA-experiment bij 60 °C zal ongeveer 2 tot 3 uren duren, afhankelijk van de monsterhoeveelheid en het vochtgehalte van het slibkoekmonster. Een hogere werktemperatuur is niet aan te bevelen, omdat door de hoge verdampingsnelheid het monster snel zal afkoelen. Dit heeft tot gevolg dat de monstertemperatuur pas de constante waarde bereikt als het experiment al enige tijd loopt.

De vriescurven worden opgenomen bij een afkoelsnelheid van 1 °C/min, zodat afkoelen van 20 °C naar -20 °C 40 minuten zal duren. Op basis van de experimentele tijdsduur is het volgende schema opgesteld voor 5 opeenvolgende werkdagen.

Dag 1	Slib ophalen bij RWZI Bepaling van het drogestofgehalte van het slib Bepaling van optimale flocculatiecondities
Dag 2	Drukfiltratie van 9 slibmonsters 3 TGA-DTA-experimenten
Dag 3	3 TGA-DTA-experimenten
Dag 4	3 TGA-DTA-experimenten
Dag 5	9 DSC-experimenten

Tabel 3. Tijdschema thermische analyse-experimenten

De slibkoeken worden in de koelkast bewaard om de biologische activiteit zoveel mogelijk te remmen.

5.4 Uitvoering TGA-DTA-experimenten

Alle experimenten zijn onder exact dezelfde condities uitgevoerd. De monstertemperatuur is constant gehouden op 60 °C en de flow van het toegevoerde stikstof is ingesteld op ongeveer 1 liter(uur)⁻¹. Voordat het experiment gestart zal worden, wordt de oven van de thermobalans voorverwarmd tot 60 °C. De temperatuur die geregeld wordt is de temperatuur die gemeten wordt met thermokoppel A (zie figuur 2). Het aluminium cupje wordt gevuld met een slibkoekmonster (40-50 mg) dat met een stans uit de slibkoek is gehaald.

Zodra de oven de gewenste temperatuur bereikt heeft wordt de probe omhoog gehaald en worden monster en referentie (leeg aluminium cupje) op de houder van de probe geplaatst. De probe wordt weer naar beneden gehaald zodat deze ongeveer in het midden van de oven hangt. Met de computer worden de experimentele parameters ingevoerd, waarna het experiment gestart wordt.

Op het moment waarop het experiment gestart wordt ook het monstergewicht getarreerd. Het water dat uit de slibkoek verdampt zal met de stikstof afgevoerd worden. Tijdens een

experiment worden het thermokoppelsignaal (met thermokoppels B), de monstertemperatuur en de gewichtsafname die het gevolg is van het verdampen van het water gemeten en geregistreerd. De verdampingssnelheid wordt berekend uit de verandering van het monstergewicht in de tijd. De verdampingssnelheid en het thermokoppelsignaal zullen in de tijd afnemen.

Omdat tussen het inbrengen van het monster en het starten van het experiment enige tijd zit, is het vochtgehalte bij de start van het experiment niet bekend. In de tussenliggende tijd zal er water verdampen uit het monster. Het werkelijke beginvochtgehalte van het slibkoekmonster kan berekend worden uit een massabalans:

$$X_{w,0} * M_{ds} - M_c = X_{w,e} * M_{ds} \quad (46)$$

waarin:

- $X_{w,0}$ = het vochtgehalte bij de start van het experiment in kg water/kg ds
- M_{ds} = massa van de droge stof die aanwezig is in het slibkoekmonster in kg
- $M_{w,e}$ = totale hoeveelheid verdampt water in kg
- $X_{w,e}$ = het vochtgehalte aan het einde van het experiment in kg water/kg ds

Het eindvochtgehalte $X_{w,e}$ en de drogestofmassa M_{ds} worden berekend door het slibkoekmonster na het experiment te drogen in een oven bij 105 °C. De massa die na drogen overblijft is gelijk aan de drogestofmassa. Voor elk experiment wordt ook het drogestofgehalte bepaald van de slibkoek. Een gedeelte van de koek wordt gedroogd in een oven bij 105 °C (de rest van de koek moet gebruikt worden voor de DSC-experimenten). Met het drogestofgehalte van de slibkoek zou in principe ook de hoeveelheid drogestof in het slibkoekmonster, dat wordt gebruikt in de TGA-DTA-experimenten, berekend kunnen worden. Door het niet homogene karakter van zuiveringsslib is deze methode vaak niet nauwkeurig genoeg. Slib uit Mierlo heeft bijvoorbeeld een zeer gevarieerde samenstelling. Slib uit Amsterdam is homogener. Het is dus nauwkeuriger om de drogestofmassa van het slibkoekmonster te berekenen door het monster te drogen in de oven.

Na afloop van het experiment wordt direct een nieuw monster ingezet, zodat het voorverwarmen van de oven achterwege gelaten kan worden.

5.5 Resultaten en discussie TGA-DTA-experimenten

Om de experimentele resultaten van de verschillende slibkoekmonsters met elkaar te kunnen vergelijken wordt het vochtgehalte X_w gebaseerd op het droogslibgehalte. Het droogslibgehalte is gelijk aan het drogestofgehalte dat gecorrigeerd is voor de hoeveelheid flocculant die toegevoegd is aan de slibkoek.

Voor het berekenen van de bindingsenthalpie ΔH_{bind} met vergelijking (16) is een SAS-programma geschreven. Het programma staat in bijlage 1.

Om de experimentele data te kunnen verwerken met SAS moet de datafile via een conver-

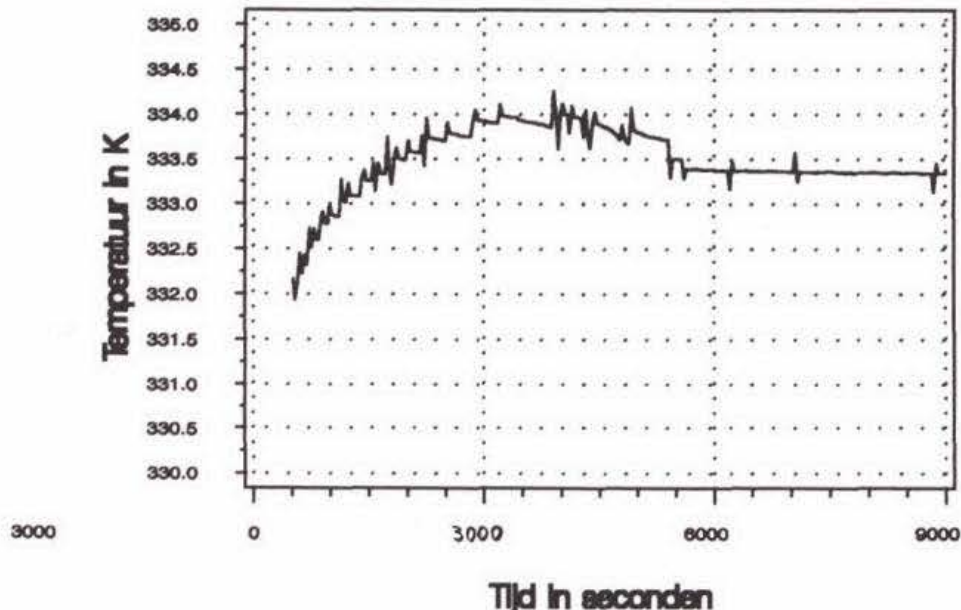
sieprogramma omgeschreven worden naar een ASCII-file [v.der Zande, 1993].

Met vergelijking (11) kan de omgevingstemperatuur als functie van de tijd numeriek berekend worden. De gebruikte numerieke nulpuntsroutine staat bekend als de Regula Falsi methode [Kreyszig, 1988]. De materiaalconstanten van de houder (Pt) en het cupje (Al) zijn evenals de warmteoverdrachtcoëfficiënt $\alpha_{c,r}$ en het warmteoverdragend oppervlak A_r ingevoerd in het SAS-programma. De variabele T_r wordt berekend uit het thermokoppelsignaal. Het thermokoppelsignaal wordt via de datafile ingelezen. De omgevingstemperatuur wordt dus bepaald via T_r en dT_r/dt . De afgeleide van T_r in de tijd heeft een grillig verloop. Dit is het gevolg van kleine fluctuaties in de referentietemperatuur. Op de plaatsen waar T_r enigszins zal dalen of stijgen verschijnen pieken in het verloop van de omgevingstemperatuur (zie figuur 26).

Indien we de omgevingstemperatuur invullen in vergelijking (16) om de bindingsenthalpie te berekenen, vertoont het verloop van de bindingsenthalpie zeer grote fluctuaties.

Verloop van de omgevingstemperatuur

Slib Amsterdam ds=2.4 %, flocculant 3.0% Zetag



Figuur 26. Verloop van de omgevingstemperatuur in de tijd

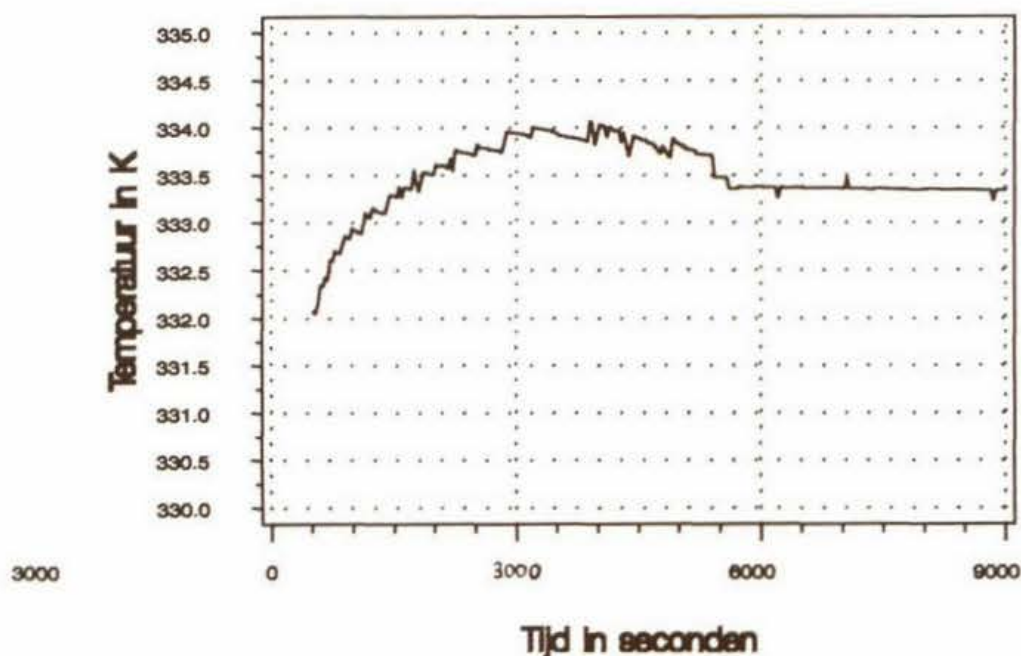
Dit is in eerste instantie te ondervangen door de afgeleide van T_r niet uit de verschillen tussen twee opeenvolgende punten te berekenen maar uit de verschillen tussen datapunt 1 en

datapunt 10, tussen datapunt 2 en datapunt 11 etc.

Het verloop van dT_r/dt zal minder grillig zijn, de referentietemperatuur wordt als het ware gefilterd. Zoals in figuur 27 te zien is, is de ruis in het verloop van de omgevingstemperatuur duidelijk minder geworden.

Verloop van de omgevingstemperatuur

Slib Amsterdam $d_s=2.4\%$, flocculant 3.0% Zetag

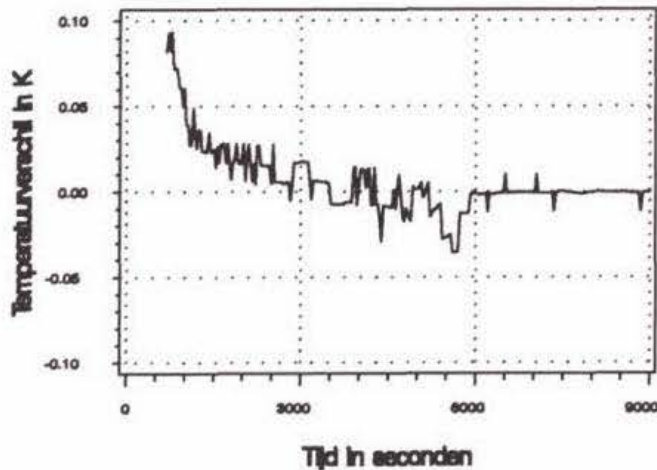


Figuur 27. Verloop van omgevingstemperatuur na filteren

Als we de berekende waarden van de omgevingstemperatuur vergelijken met de referentietemperatuur blijkt dat de onderlinge verschillen erg klein zijn. Bovendien zijn de variaties in T_r als functie van de tijd in dezelfde grootte-orde als de variatie in T_m . Aangezien we aangenomen hebben dat de monstertemperatuur vrijwel constant is, mogen we ook T_r constant in de tijd veronderstellen. Uit vergelijking (11) volgt dan direct dat $T_{\text{omg}} = T_r$. In figuur 28 is te zien dat de verschillen tussen T_{omg} en T_r relatief gezien erg klein zijn ten opzichte van het temperatuurverschil tussen monster en referentie, $T_m - T_r$. Het temperatuurverschil tussen monster en referentie bedraagt in het begin van het experiment ongeveer 1-2 °C. Op het tijdstip waar de bindingsenthalpie van het slib sterk gaat toenemen is dit verschil nog altijd 0,2-0,3°C. Het verschil tussen de omgevingstemperatuur en de referentie-

Temperatuurverschil tussen omgeving en referentie

Slib Amsterdam ds=2.4 %, flocculant 3.0% Zetag



Figuur 28. *Temperatuurverschil tussen de omgeving en referentie*

tietemperatuur is op dat moment gereduceerd tot 0,01-0,03 °C.

De berekende waarde voor T_{omg} wordt vervolgens ingevuld in vergelijking (16), zodat de bindingsenthalpie berekend kan worden als functie van het vochtgehalte van de slibkoek. In figuur 29 en 30 is een voorbeeld gegeven.

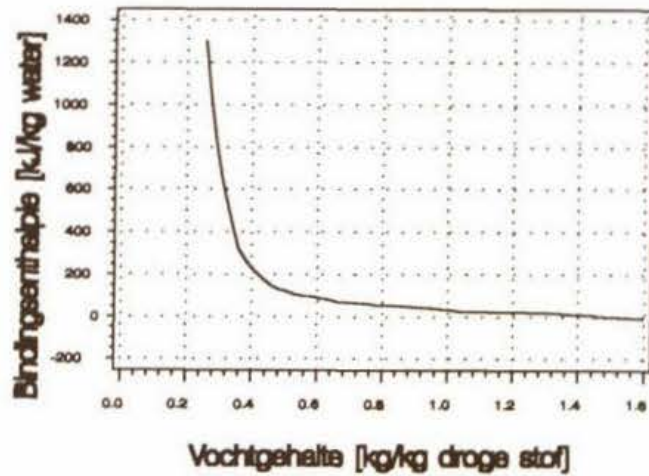
Het verschil tussen de twee figuren is dat in figuur 29 aangenomen is dat $T_{\text{omg}} = T_r$, terwijl de bindingsenthalpie in figuur 30 niet onder deze aanname berekend is. De omgevingstemperatuur is in dit geval berekend via dT_r/dt . De afgeleide wordt, zoals hierboven reeds vermeld is, tussen 10 datapunten berekend om de ruis zoveel mogelijk weg te filteren.

De grafiek van de bindingsenthalpie is voor beide figuren vrijwel gelijk. Figuur 29 vertoont veel minder variaties in de bindingsenthalpie dan figuur 30, omdat ervan uitgegaan is dat de omgevingstemperatuur gelijk is aan de referentietemperatuur.

De schommelingen in de bindingsenthalpiecurve in figuur 30 ontstaan door de schommelingen in de omgevingstemperatuur, die weer veroorzaakt worden door de variaties in dT_r/dt . De grafieken van de bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte zijn voor de verschillende flocculanten en de slibsoorten bijeengevoegd in een appendix. De basislijn van de curves ligt in een aantal gevallen onder het nulniveau. Dit kan het gevolg zijn van meetfouten. Kleine afwijkingen in het gemeten thermokoppelsignaal kunnen grote gevolgen hebben voor de waarde van de bindingsenthalpie. Om de bindingsenthalpie uit te drukken in

Bindingsenthalpie van water in slib

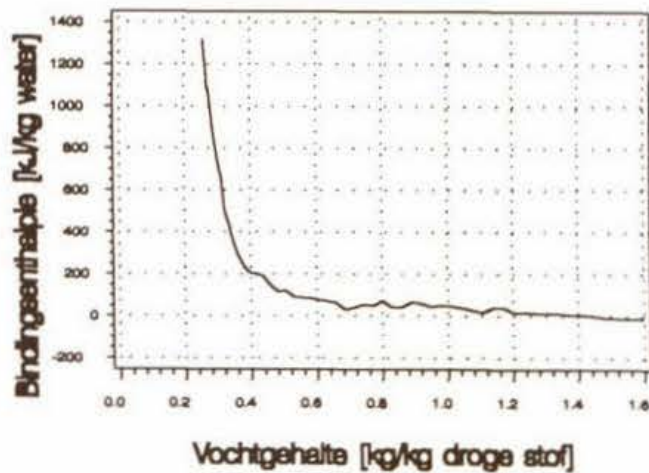
Slib Amsterdam $d_s=2.6\%$, flocculant 3.0% Zetag



Figuur 29. Bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte.
Aanname $T_{ong} = T_r$

Bindingsenthalpie van water in slib

Slib Amsterdam $d_s=2.6\%$, flocculant 3.0% Zetag

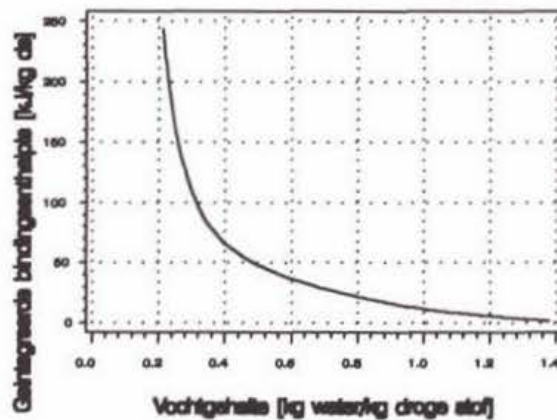


Figuur 30. Bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte
(zonder aanname)

een totale hoeveelheid energie die per massa-eenheid slib toegevoerd moet worden om het slib te drogen, is de bindingsenthalpie-curve geïntegreerd vanaf het punt $X_w = 1,5$ kg water/kg droog slib. Om de integratie correct uit te kunnen voeren is op het punt $X_w = 1,5$ kg water/kg droog slib de basislijn van de bindingsenthalpie-curve verschoven naar het nulniveau. Elk punt op de integratiecurve stelt de totale bindingsenthalpie in kJ/kg ds voor die als energie extra toegevoerd moet worden om het slib te drogen van een vochtgehalte $X_w = 1,5$ tot het gewenste eindvochtgehalte. In onderstaande figuur is een geïntegreerde bindingsenthalpiecurve gegeven.

Integratie van de bindingsenthalpie curve

SKb Amsterdam ds=2.4 %, flocculant 3.0% Zetag



Figuur 31. *Geïntegreerde bindingsenthalpiecurve*

De verschillende flocculanten kunnen alleen dan goed met elkaar vergeleken worden als het vochtgehalte gebaseerd wordt op het droogslibgehalte. De uitgewerkte grafieken van de geïntegreerde bindingsenthalpie zijn voor de slibsoorten en de verschillende flocculanten samengevoegd in de appendix. Als we de resultaten bekijken dan zien we dat pas bij zeer lage vochtgehalten de bindingsenthalpie toe zal nemen. In het droogproces is de bindingsenthalpie over een vrij groot vochtgebied praktisch gelijk aan 0 kJ/kg. Dit duidt op de aanwezigheid van ongebonden water in de slibkoek. De slibkoek die na filtratie ontstaat, waarbij door filtratie en expressie bij een maximale druk van 7 bar een minimaal vochtgehalte van 1,2 kg water/kg ds te bereiken is, zal dus nog veel ongebonden water bevatten. Mogelijk wordt het water door de vlokdeeltjes ingesloten. Het ingesloten water is in het droogproces wel te verwijderen terwijl dit vrijwel geen extra energie kost. De onderlinge verschillen tussen de verschillende flocculanten zijn gering. Er is geen duidelijke uitspraak

over te doen. In het algemeen kan men stellen dat de bindingsenthalpie bij afnemende vochtgehaltes vanaf $\pm 0,5$ kg water (kg ds)⁻¹ sterk toeneemt.

5.6 Uitvoering DSC-experimenten

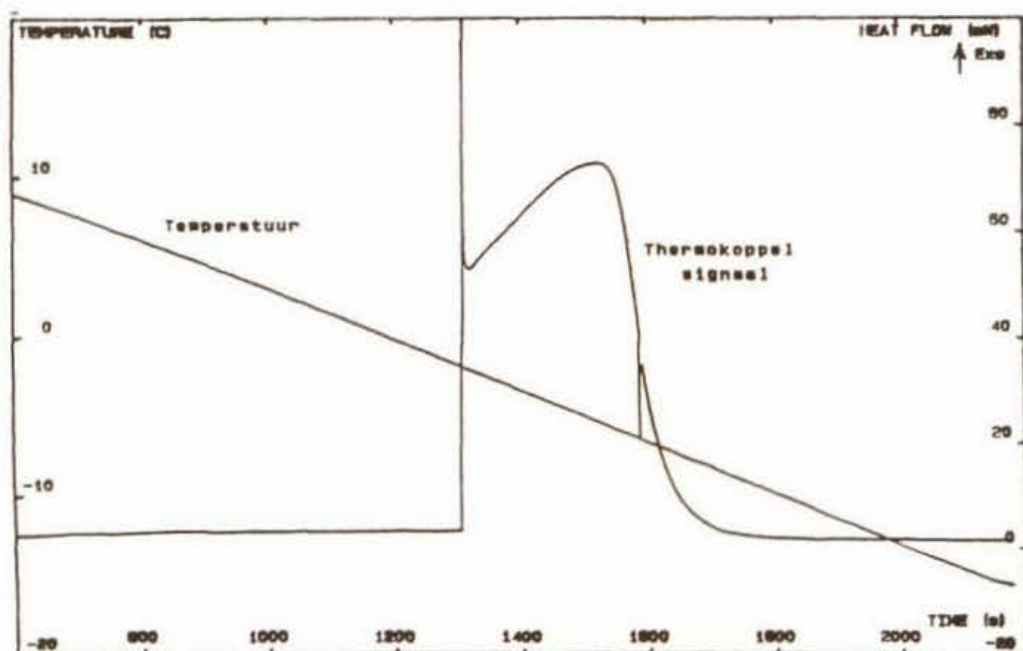
Een slibkoekmonster met een massa van 60-90 mg wordt in een aluminium cupje gedaan dat wordt afgesloten met een dekseltje. Het dekseltje wordt in het cupje geperst, zodat een goede afdichting ontstaat. Het monster en de referentie (leeg cupje) worden op de houder in de meetcel geplaatst. De meetkamers worden afgesloten. Een metalen dekplaatje sluit de meetcel af. Over de meetcel wordt een mantel geplaatst die gevuld wordt met vloeibare stikstof. Het stikstof zorgt voor de afkoeling van de meetcel. De temperatuur van de meetcel wordt geregeld via de computer. Het verwarmingselement zorgt voor extra warmtetoevoer om de afkoeling geleidelijk te laten verlopen. De temperatuur van de meetcel wordt bij de experimenten met slib verlaagd van 20 °C tot -20 °C met een snelheid van 1 °C/min.

5.7 Resultaten en discussie DSC-experimenten

De opgenomen vriescurve is het signaal van de thermokoppels in μV , dat met de ijkfactor K is omgezet in W, als functie van de tijd. Een voorbeeld is in figuur 32 gegeven.

De kristallisatiewarmte van water is gelijk aan 330 kJ/kg.

Indien het kristallisatieproces wordt doorlopen, zal een gedeelte van het water aanwezig in een slibkoekmonster bevriezen. Het water dat niet zal bevriezen en een bindingsenthalpie heeft die groter is dan 330 kJ/kg wordt in deze context "gebonden waer" genoemd. Uit de DSC-experimenten blijkt dat uiteenlopende waarden voor de hoeveelheid gebonden water worden gevonden variërend van 0,2 tot 5 kg gebonden water per kilogram drogestof.



Figuur 32. Vriescurve van een slibkoekmonster, gemeten met DSC

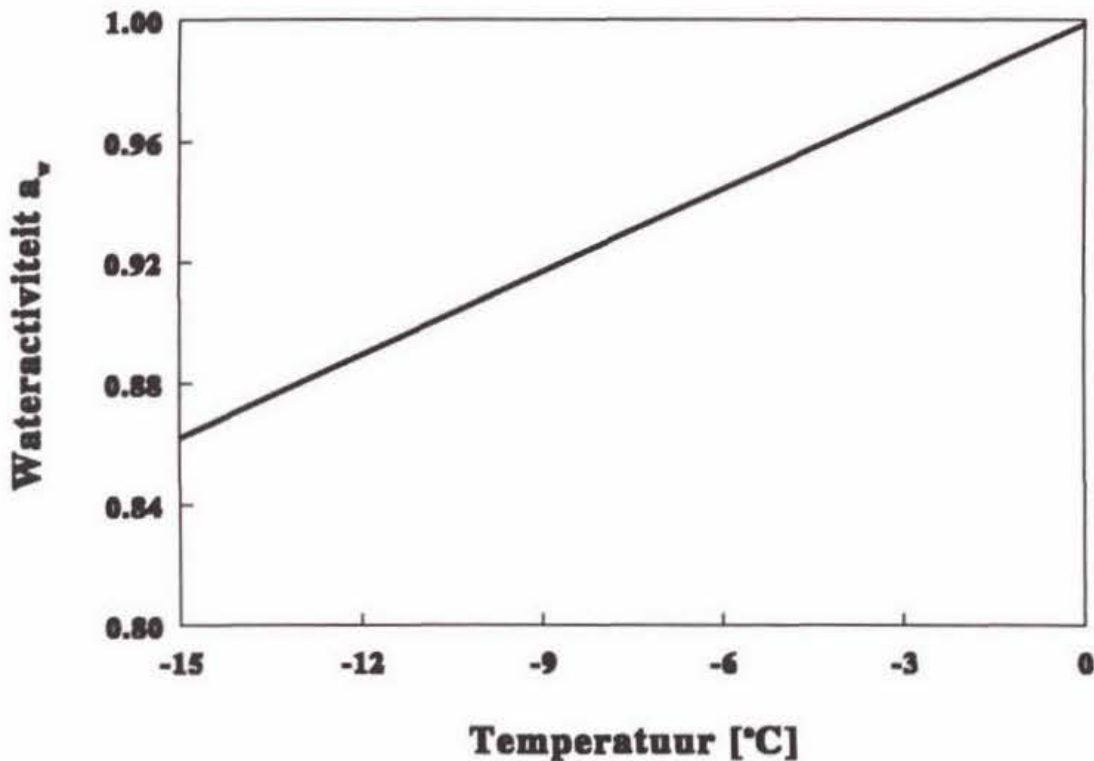
In een systeem waarin zich water in evenwicht met ijs bevindt, wordt de wateractiviteit a_w bepaald door de waterdampspanning van ijs, $P_{w,ijs}$, en de verzadigde dampspanning van onderkoeld water, P_w^0 .

$$a_w = \frac{P_{w,ijs}}{P_w^0} \quad (47)$$

Deze dampspanningen zijn alleen een functie van de temperatuur. Het vriespunt van het systeem of vriespuntsdaling wordt bepaald door de wateractiviteit. In figuur 33 is te zien hoe het vriespunt afhankelijk is van de wateractiviteit.

Hebben we te maken met een slibkoekmonster, dan zal het vriespunt van het water in het slib bepaald worden door de wateractiviteit van het monster. Hoe sterker het water in het slib gebonden is, hoe lager de wateractiviteit, hoe meer het vriespunt zal dalen ten opzichte van het vriespunt van zuiver water (= 0 °C).

Vriespunt als functie van a_w



Figuur 33. Vriespunt als functie van de wateractiviteit

Als het kristallisatieproces in het DSC-experiment doorlopen wordt, daalt de temperatuur met een snelheid van $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zodra de temperatuur bereikt wordt die overeenkomt met de kristallisatietemperatuur van het water in het slibkoekmonster, zal kristallisatie optreden en verschijnt er een piek in het thermokoppelsignaal.

Bij deze temperatuur hoort een wateractiviteit a_w . De hoeveelheid gekristalliseerd water bij een bepaalde temperatuur kan worden berekend door een deel van het oppervlak onder de stolpiek (warmtestroom versus temperatuur) te bepalen. Het gedeelte van het water dat niet bevriest drukken we uit in een vochtgehalte X_w .

De relatie tussen a_w en X_w bij de heersende temperatuur wordt gegeven door de sorptie-isotherm. Omdat de resultaten van de desorptiemetingen in hoofdstuk 7 worden behandeld, zullen de interpretatie van de DSC-resultaten en eventuele correlatie met desorptie-isothermen in paragraaf 7.6 behandeld worden.

6 SCHIMMELGROEIBESTRIJDING

Het meten van desorptie-isothermen volgens de methode van de verzadigde zoutoplossingen gaat gepaard met een lange evenwichtstijd. Aangezien meerdere isothermen (bij verschillende temperaturen) van een slibsoort zullen worden opgenomen komt de aanwezigheid van de slibkoekmonsters al snel overeen met een tijdsduur van 1 tot 2 maanden.

Slib is een biologisch actief materiaal. Vooral bij een hoge relatieve vochtigheid van de atmosfeer treedt snelle groei op van schimmels en bacteriën. Een onbehandelde slibkoek verandert binnen twee dagen in een witte pluizenbol. Door de optredende schimmelvorming zullen de sorptie-eigenschappen van de slibkoek veranderen. De uitgroei van de schimmels kan belemmerd worden door het slib vooraf te conserveren met een effectief fungicide.

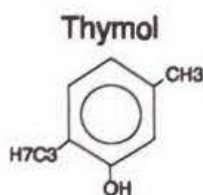
Om als middel tegen schimmelgroei geschikt te zijn moet het fungicide aan de volgende voorwaarden voldoen:

1. Het gebruik van het fungicide mag geen risico's van welke aard dan ook met zich meebrengen.
2. De slibeigenschappen zoals het filtratie- en sorptiegedrag mogen door toevoeging van het fungicide niet veranderen.
3. De slibkoek moet gedurende een tijd langer dan de benodigde verblijftijd in de carrousel vrij blijven van enige schimmelvorming.

Twee chemische stoffen zijn op hun fungicidale werking getest. Dit zijn formaldehyde en thymol (5-methyl-2-isopropylphenol).

Formaldehyde is een zeer snel werkend fungicide. De werking berust op het vermogen van formaldehyde om tot het inwendige van de schimmelspore te penetreren en daar de uitgroei tot een schimmel te belemmeren [Russel, 1982]. Formaldehyde is het meest effectief als een 1%-oplossing [v.d.Oever, 1993]. Met betrekking tot de veiligheidsaspecten kan opgemerkt worden dat het een carcinogene en mutagene stof is [Roth, 1983].

Thymol is een phenol waaraan twee alkylgroepen gesubstitueerd zijn.



Figuur 34. *Thymol*

Alkylering van een phenol vergroot de toxiciteit voor schimmels. Door de alkylering wordt mogelijk de lipofiliteit bevorderd die permeatie door de vetachtige membranen van de

schimmelcellen mogelijk maakt.

6.1 Experimenten

Formaldehyde is alleen getest als 1%-oplossing omdat dit de optimale concentratie is [v.d.Oever, 1993]. Voor thymol is in eerste instantie de dosis gevarieerd en is bovendien ethanol toegevoegd om het thymol goed te doen oplossen. Ethanol heeft zelf al een desinfecterende werking. De chemicaliën worden vóór het flocculeren aan het slib toegevoegd. Door de intensieve menging tijdens het flocculeren zal het contact met de slibdeeltjes zeer goed zijn. Dit heeft samen met de goede oplosbaarheid van de chemicaliën tot gevolg dat de benodigde inwerktijd laag is.

In een aantal experimenten zijn thymol en formaldehyde getest op hun schimmelbestrijdende werking. Tevens is de mogelijke invloed op het filtratie- en sorptiegedrag onderzocht.

6.1.1 Schimmelbestrijding

Het slib is vóór de flocculatie (flocculanten zijn 10 % FeCl_3 plus 20 % Ca(OH)_2 op droge stof basis) behandeld met thymol en formaldehyde. Van de slibkoeken die door filtratie in de drukcel worden verkregen, zijn enkele monsters genomen. De monsters zijn bij kamertemperatuur in een geëvacueerde exsiccator bewaard waarin een relatieve vochtigheid heerst van 97 %. Dit is tevens de hoogste wateractiviteit die in de sorptiecarrousel aanwezig is. De monsters zijn vervolgens dagelijks gecontroleerd op schimmelvorming. Deze experimenten zijn alleen uitgevoerd met slib uit Mierlo en uit Eindhoven. In tabel 4 staan de resultaten weergegeven.

Toegevoegd aan 100 ml slib	Schimmelvrije tijd in dagen	
	Mierlo-slib	Eindhoven-slib
niets	1	1
0,1 gram thymol + 2 ml ethanol	12	6
0,13 gram thymol + 2 ml ethanol	-	11
0,2 gram thymol + 2 ml ethanol	19	> 3 maanden
0,3 gram thymol + 2 ml ethanol	> 3 maanden	> 3 maanden
3 ml 35%-formaldehyde	> 3 maanden	> 3 maanden

Tabel 4. Schimmelvrije tijd in dagen

Zowel formaldehyde als thymol zijn effectief tegen schimmelgroei voor een periode die langer is dan de verblijftijd in de carrousel. Om enige zekerheid te hebben moet de dosis van thymol bij voorkeur niet lager gekozen worden dan 0,3 gram per 100 ml slib.

Vanwege de carcinogeniteit van formaldehyde zal uit veiligheidsoverwegingen de voorkeur uitgaan naar thymol. Een dosis van 0,3 gram thymol + 2 ml ethanol per 100 ml slib zal voldoende zijn om de slibkoek schimmelvrij te houden.

6.1.2 Filtratiedrag

Voor 4 verschillende slibsoorten (Eindhoven, Amsterdam, Veghel en Mierlo) is de invloed op het filtratiedrag onderzocht. De behandeling is dezelfde zoals die hierboven beschreven staat. In tabel 5 staan de gebruikte stoffen plus doseringen aangegeven.

Slibmonster	Toegevoegd aan 100 ml slib
1	niets
2	3 ml 35%-formaldehyde
3	2 ml ethanol
4	0,1 gram thymol + 2 ml ethanol
5	0,2 gram thymol + 2 ml ethanol
6	0,3 gram thymol + 2 ml ethanol

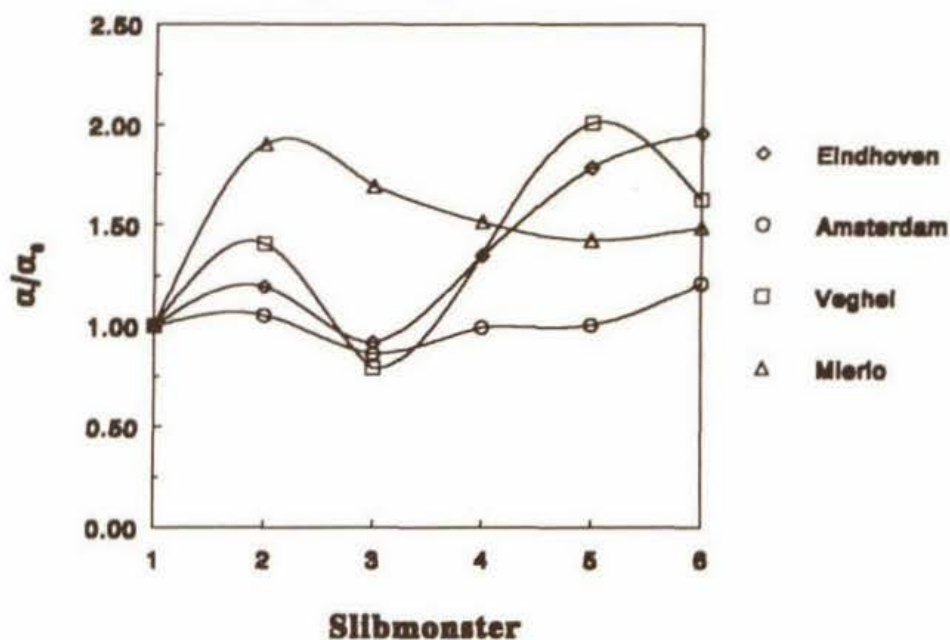
Tabel 5. Toevoegingen aan 100 ml slib

Tijdens de filtratie wordt het filtraatvolume als functie van de tijd geregistreerd. Uit deze curve kan met een SAS-programma (zie bijlage 5) via het model van Darcy de specifieke filtratieweerstand van de slibkoek berekend worden. Figuur 35 laat de resultaten zien. Op de verticale as is de verhouding tussen de specifieke filtratieweerstand α en de specifieke filtratieweerstand van het slibmonster waaraan niets is toegevoegd α_0 uitgezet. Van de slibkoeken is tevens het drogestof-gehalte bepaald door de koek te drogen in een oven bij 105 °C. In figuur 36 is het drogestofgehalte van de slibkoek voor elk slibmonster uitgezet.

De toegevoegde stoffen lijken de specifieke filtratieweerstand te vergroten voor alle slibsoorten. Het slib uit Amsterdam is het minst gevoelig. De grootste afwijkingen zijn in dit geval te vinden bij slib uit Veghel. Wanneer dezelfde monsters gemeten worden zal α niet constant zijn maar variëren binnen een bepaalde marge (max. 15% afwijking). De afwijkingen die hier optreden liggen echter niet meer binnen die marge. De metingen die verricht zijn aan het slib uit Eindhoven zijn in duplo uitgevoerd. In beide gevallen was dezelfde trend waarneembaar.

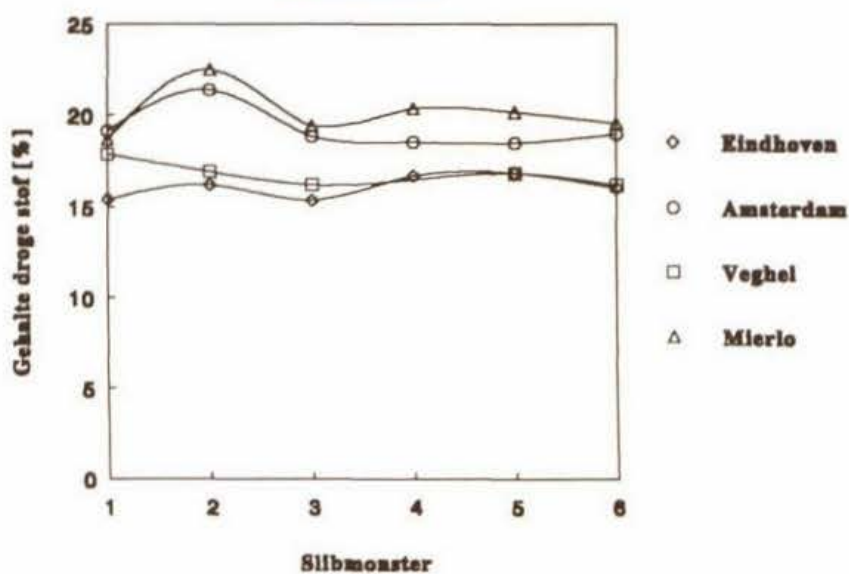
Het effect van formaldehyde en thymol op het drogestofgehalte van de slibkoeken is gering.

Invloed op het filtratiegedrag formaldehyde, thymol en ethanol



Figuur 35. De invloed van thymol, formaldehyde en ethanol op de specifieke filtratieweerstand voor meerdere slibsoorten.

Droge stof gehalte Slibkoek

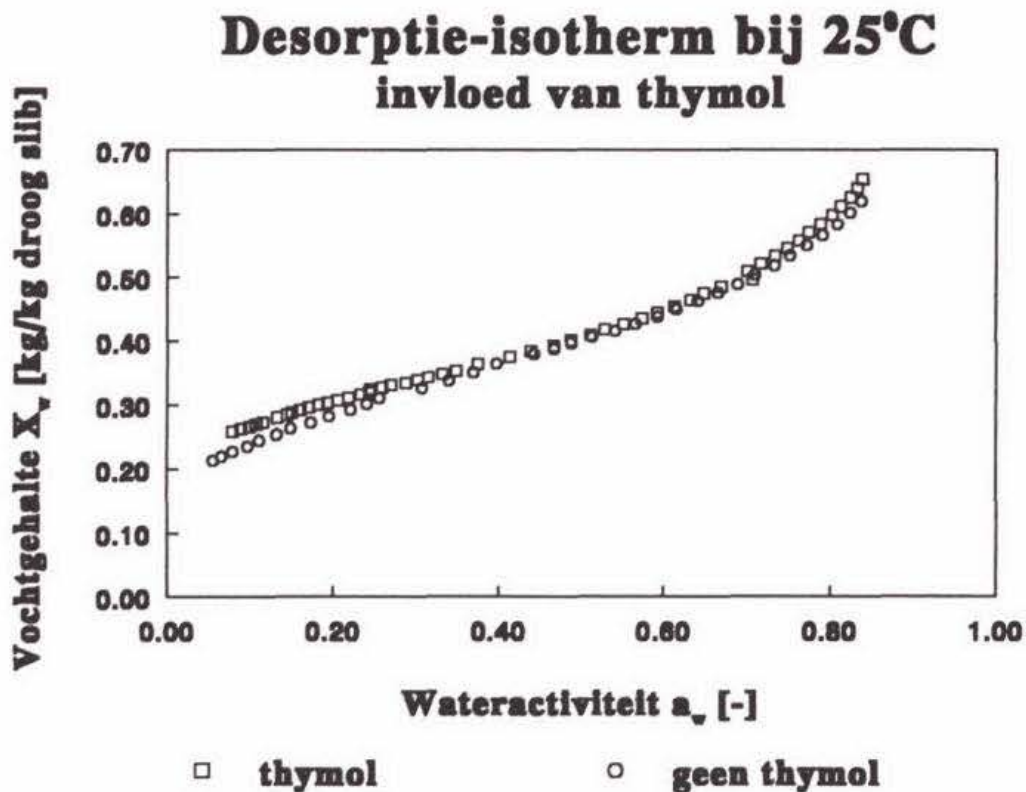


Figuur 36. Drogestofgehalte van de slibkoeken na drogen bij 105 °C voor de verschillende slibmonsters

6.1.3 Sorptiegedrag

De belangrijkste eis is natuurlijk dat het sorptiegedrag van het slib niet mag veranderen. In het artikel van Wolf, Spiess en Jung wordt thymol aanbevolen als schimmelbestrijdend middel dat geen invloed heeft op het sorptiegedrag [Wolf et al., 1985].

Om dit te toetsen zijn desorptie-isothermen gemeten van slib waaraan thymol is toegevoegd en slib zonder extra toevoegingen. Beide slibmonsters zijn vervolgens onder dezelfde omstandigheden geflocculeerd en gefiltreerd. De metingen zijn verricht met de Omnisorp 100. De resultaten zijn in figuur 37 te zien. De isothermen liggen heel dicht bij elkaar, zodat geconcludeerd mag worden dat thymol het sorptiegedrag vrijwel niet beïnvloedt.



Figuur 37. Invloed van thymol op het sorptiegedrag van slib

6.2 Conclusie

Zowel formaldehyde als thymol voldoen aan de voorwaarde om effectief de vorming van schimmel te bestrijden voor voldoende lange tijd. Aangezien formaldehyde enige risico's met zich mee kan brengen op het gebied van de persoonlijke veiligheid, verdient thymol de voorkeur.

Thymol heeft weinig invloed op de sorptie-eigenschappen. Het filtratiegedrag zal enigszins veranderen, maar er is geen duidelijke uitspraak over te doen. Een dosis van 0,3 gram thymol

+ 2 ml ethanol per 100 ml slib zal voldoende zijn om de slibkoek schimmelvrij te houden tijdens de sorptiemetingen.

7 DESORPTIE-EXPERIMENTEN

7.1 Doel van de experimenten

De bindingsenthalpie van water in het slib bepalen via de relatie van Clausius-Clapeyron door desorptie-isothermen te meten bij verschillende temperaturen.

7.2 Monsterbereiding

De slibkoeken, die als monstermateriaal dienen voor de sorptiecarrousel, worden gemaakt op de wijze zoals dat in hoofdstuk 5 onder monsterbereiding beschreven is. Om schimmelgroei op de slibkoekmonsters te voorkomen, wordt het slib vooraf behandeld met thymol. In hoofdstuk 6 is reeds vermeld dat een dosis van 0,3 gram thymol en 2 ml ethanol per 100 gram slib voldoende is. Vanwege een beperkte ruimte in de potten van de carrousel is het niet mogelijk om 9 verschillende slibkoekmonsters in elke pot te plaatsen. Door deze beperking is besloten slechts één flocculantcombinatie, FeCl_3 en Ca(OH)_2 , te onderzoeken. De concentratie van FeCl_3 is gevarieerd (concentratie kalk wordt constant gehouden), zoals in tabel 6 te zien is.

Slibsoort	Mierlo	Amsterdam	Veghel
Flocculant	Dosering op ds basis (%)	Dosering op ds basis (%)	Dosering op ds basis (%)
FeCl_3 en Ca(OH)_2	4,5/20,0	5,0/40,0	5,0/20,0
FeCl_3 en Ca(OH)_2	9,0/20,0	10,0/40,0	10,0/20,0
FeCl_3 en Ca(OH)_2	27,0/20,0	30,0/40,0	30,0/20,0

Tabel 6. Gebruikte flocculanten plus doseringen voor de diverse slibsoorten

Om de resultaten van de thermische analyse experimenten zo goed mogelijk te kunnen vergelijken met de desorptie-experimenten, wordt hetzelfde slib gebruikt en worden de experimenten in dezelfde week gestart. Volgens het schema in tabel 3 worden de filtraties voor het bereiden van de slibkoeken op dag 2 of dag 3 uitgevoerd. De volgende dag worden de monsters ingezet in de carrousel. Om voldoende monstermateriaal te hebben voor de twaalf potten wordt van elke koek een duplo gemaakt.

7.3 Uitvoering experimenten sorptiecarrousel

Elk paar slibkoeken wordt verdeeld over 12 glazen flesjes. Per flesje wordt ongeveer 1 gram monster afgewogen. De flesjes worden horizontaal op de driepoot gelegd, zodat de opening van het flesje niet toegankelijk is voor vallende condensatiedruppels. Om het wateroverdra-

gend oppervlak zo groot mogelijk te maken worden de monsters in kleine stukjes verdeeld. Tevens wordt elke pot van de carroussel met een pomp geëvacueerd om het desorptieproces te versnellen. In elke pot worden drie verschillende slibmonsters gedaan, overeenkomend met de verschillende flocculantconcentraties.

De evenwichtstijd is afhankelijk van de heersende wateractiviteit in de pot, het vochtgehalte van het monster en de af te leggen diffusieweg.

In bijlage 7 is een berekening uitgevoerd naar de tijdsduur die gepaard gaat met diffusie van het water uit het slibkoekmonster door de gasfase naar de zoutoplossing, totdat het evenwichtsvochtgehalte bereikt is. De monsters hebben een hoog beginvochtgehalte, zodat diffusie enige tijd in beslag zal nemen. De berekeningen zijn uitgevoerd onder de aanname dat de drijvende kracht voor stofoverdracht tijdens het desorptieproces constant blijft. In werkelijkheid neemt de drijvende kracht af en wordt gelijk aan 0 zodra evenwicht bereikt is. De berekende tijd is dan ook een indicatie van de tijdsduur die minimaal nodig is om evenwicht te bereiken. Uit de berekeningen volgt dat bij een wateractiviteit van 0,8084 de benodigde evenwichtstijd ongeveer gelijk is aan 17 dagen. In de praktijk zal deze tijd altijd groter zijn door de afnemende drijvende kracht.

Het gedesorbeerde water diffundeert door de gasfase (waterdamp/lucht) en zal op de zoutoplossing terecht komen. Met een Fo-getal dat we betrekken op de diffusie van het water in de zoutoplossing, kan de tijd berekend worden die het water nodig heeft om door de oplossing te diffunderen (zonder dat er geroerd wordt)(zie bijlage 7).

De zoutoplossingen worden regelmatig handmatig geroerd. Met een balans die boven de karoussel opgesteld is worden de monsters gewogen. Zodra de monsters uit de pot gehaald zijn worden ze direct afgesloten met een dekseltje om waterverdamping te voorkomen. Wanneer het gewicht van de monsters binnen 24 uur niet meer verandert, wordt evenwicht aangenomen. Het monstergewicht in de potten met de twee hoogste relatieve vochtigheden (pot nr. 11 en 12) wordt niet meegenomen in de evenwichtsbepaling.

Nadat evenwicht bereikt is, wordt de temperatuur van het waterbad verhoogd. In verband met de lange experimentele tijdsduur is per slibsoort slechts bij drie temperaturen gemeten. Na afloop van het experiment worden alle monsters bij 105 °C gedroogd om het drogestofgehalte te bepalen.

7.4 Resultaten en discussie experimenten met sorptiecarroussel

Het evenwichtsvochtgehalte van elk monster wordt uitgezet tegen de bijbehorende wateractiviteit. De wateractiviteiten die horen bij de verzadigde zoutoplossingen bij de verschillende temperaturen zijn in bijlage 4 uitgezet [Greenspan, 1977].

De meetresultaten zijn vervolgens via niet-lineaire regressie gefit met de GAB-vergelijking. Het resultaat van deze niet-lineaire regressie zijn de waarden van de drie parameters K , C_s en X_{w1} .

Een andere methode is de meetresultaten te fitten met de temperatuurafhankelijke GAB-

vergelijking. De temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking kan worden verkregen door substitutie van de vergelijkingen (36) en (37) in (35). Deze vergelijking bevat vijf parameters: K_0 , C_{g0} , E_1 , E_2 en X_{w1} . De waarden van deze parameters kunnen worden berekend door de experimentele resultaten (drie sorptie-isothermen van één produkt) te fitten met behulp van deze vijf-parameter-vergelijking. In §7.4.1. worden enkele resultaten hiervan gegeven. In deze paragraaf worden de meetresultaten besproken die gefit zijn met de GAB-vergelijking.

De evenwichtspunten horende bij de potten 11 en 12 met de hoogste wateractiviteiten worden niet meegenomen in de fit, omdat er geen evenwicht bereikt is. In eerste instantie is het tiende evenwichtspunt wel meegenomen voor het fitten met de GAB-vergelijking. De Guggenheim-constante C_g heeft in dit geval een standaard afwijking die in een aantal gevallen zelfs groter is dan de berekende waarde. Het 95%-betrouwbaarheidsinterval is ook zeer breed. Als dit punt wordt uitgesloten van de regressie is de fit beter en heeft C_g een veel kleinere standaardafwijking. De verschillen voor k en X_{w1} zijn niet zo groot. In onderstaande tabel is het resultaat van de regressie met 10 punten en met 9 punten te zien. De regressie is uitgevoerd aan de desorptie-isotherm van slib uit Mierlo, flocculant is 27 % $FeCl_3$ met 20 % $Ca(OH)_2$ op drogestofbasis, de temperatuur is gelijk aan 25 °C.

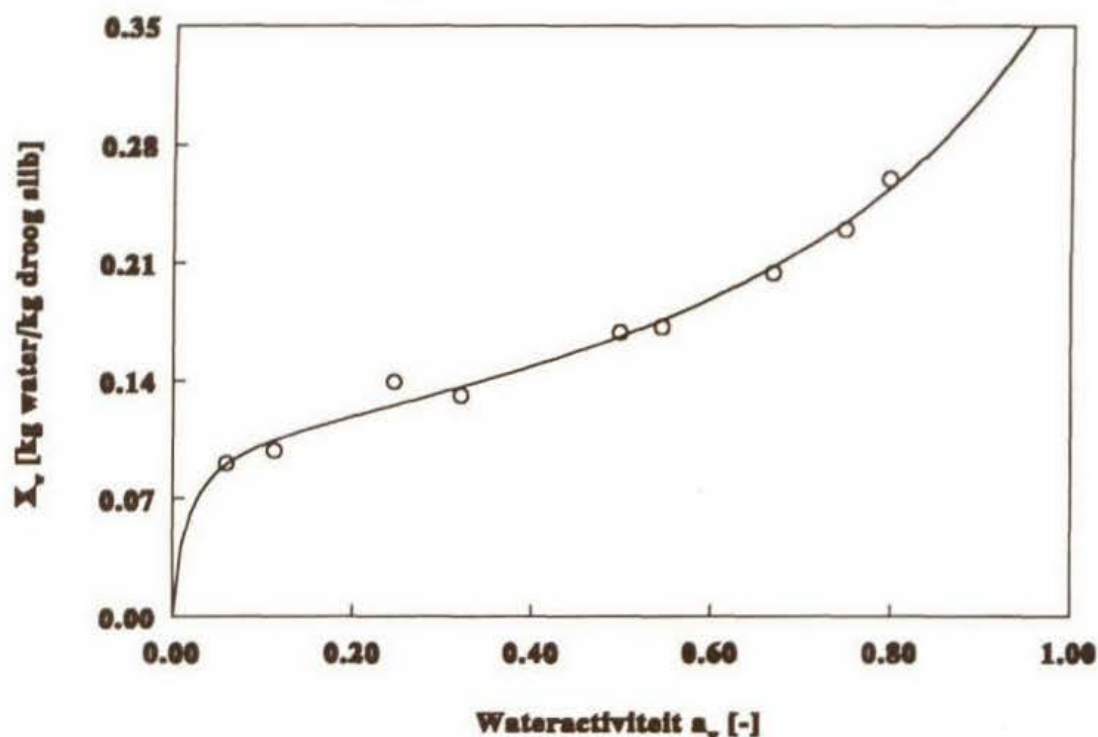
	Fitten met 9 evenwichtspunten			Fitten met 10 evenwichtspunten		
	Berekende waarde	Standaard afwijking	95% -Betrouwbaarheidsinterval	Berekende waarde	Standaard afwijking	95% Betrouwbaarheidsinterval
K	0,7216	0,0338	0,6389 - 0,8044	0,7923	0,0370	0,7047 - 0,8798
C_g	83.900	40.001	-13.978 - 181.778	154.925	216.703	-357.500 - 667.349
X_{w1}	0,1089	0,0058	0,0946 - 0,1231	0,0999	0,0074	0,0823 - 0,1174

Tabel 7. Resultaten van niet-lineaire regressie met de GAB-vergelijking indien 9 en 10 evenwichtspunten meegenomen worden.

Eén van de redenen dat de fit met 10 evenwichtspunten minder goed verloopt, kan zijn dat het vochtgehalte nog zo hoog ligt dat het evenwicht nog niet helemaal ingesteld is. In figuur 38 is een desorptie-isotherm te zien die gefit is met de GAB-vergelijking.

De GAB-vergelijking geeft een goede beschrijving van de desorptie-isotherm voor de negen meetpunten. Buiten het bereik van deze punten (bij hogere vochtgehaltes) wijkt de vergelijking af van het op fysische gronden te verwachten verloop. Zo zal bij een wateractiviteit gelijk aan 1 het vochtgehalte naar oneindig naderen, vanwege het feit dat we in dat geval met zuiver water te maken hebben. De fitvergelijking snijdt echter de as bij $a_w = 1$.

Fitten GAB-vergelijking Desorptie Mierlo T=35°C 27% FeCl₃



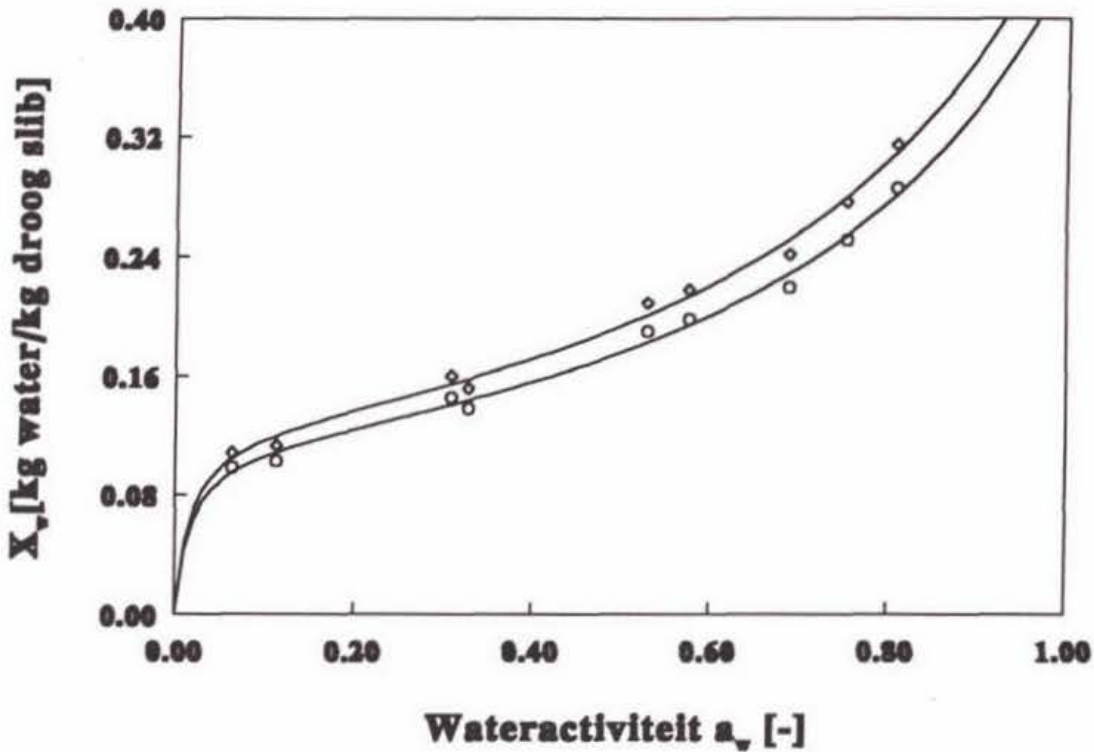
Figuur 38. Fitten van desorptie-isthermen met GAB-vergelijking; slib uit Mierlo 27% FeCl₃, T=35°C

Als we een slibkoekmonster drogen bij verschillende temperaturen zijn er verschillen in het eindgewicht te constateren, indien dezelfde droogtijd wordt aangehouden. Het zal dus verschil uitmaken of we het vochtgehalte baseren op het eindgewicht na drogen bij 25 °C of na drogen bij 105 °C. Uit enkele droogexperimenten die zijn uitgevoerd, blijkt dat het eindgewicht bij 25 °C een factor 1,1 groter is dan het eindgewicht bij 105 °C. In figuur 39 is het verschil te zien in de sorptie-isotherm bij 25 °C indien het vochtgehalte gebaseerd wordt op het eindgewicht na drogen bij 25 °C en bij 105 °C.

Zoals te zien is in de figuur is het verschil tussen beide isothermen klein en is het verloop van de vergelijkingen analoog.

De resultaten van de niet-lineaire regressie met de GAB-vergelijking zijn te zien in bijlage 9. In figuur 40 is een voorbeeld te zien.

Desorptie-isotherm bij 25 °C
Mierlo slibkoek 27% FeCl₃



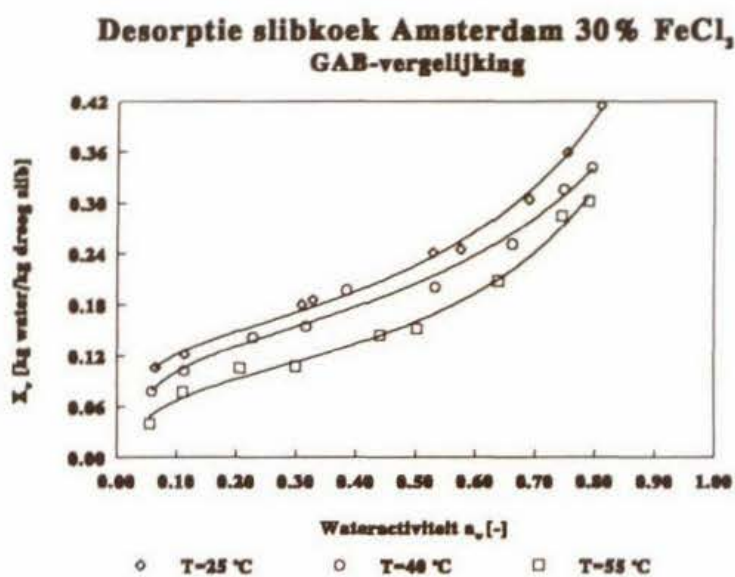
- Vochtgehalte gebaseerd op het eindgewicht na drogen bij 105 °C
- Vochtgehalte gebaseerd op het eindgewicht na drogen bij 25 °C

Figuur 39. Sorptie-isothermen van een slibkoekmonster bij 25 °C waarin het vochtgehalte gebaseerd is op de eindgewichten na drogen bij 25 °C en 105 °C.

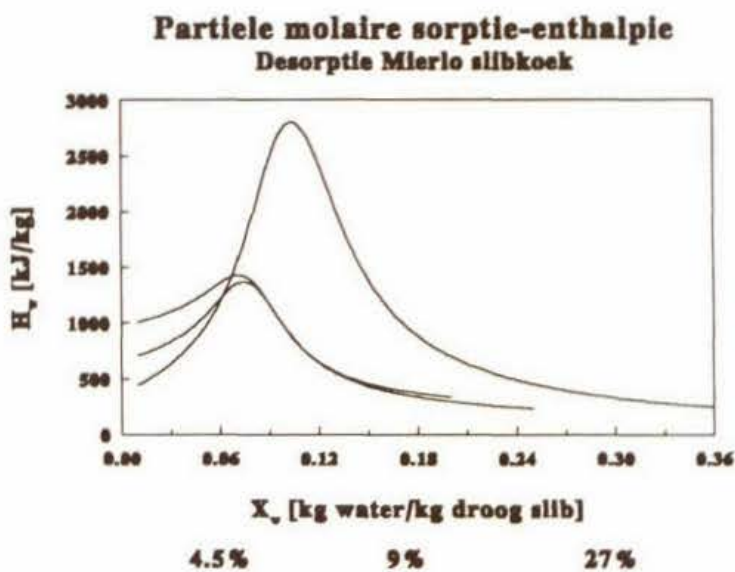
Zoals te verwachten is, liggen de isothermen bij hogere temperaturen lager. De GAB-vergelijkingen zijn vervolgens zodanig omschreven dat a_w een functie is van het vochtgehalte X_w (48).

$$a_w = \frac{(C_g)^{0.5} * (C_g * X_w^2 - 2X_w * X_{w1} * (C_g - 2) + X_{w1}^2 * C_g)^{0.5} + X_w * (C_g - 2) - X_{w1} * C_g}{2X_w * k * (C_g - 1)} \quad (48)$$

Bij verschillende X_w -waarden kunnen de betreffende a_w -waarden bij de drie verschillende temperaturen bepaald worden met behulp van bovenstaande vergelijking. Door toepassing van de Clausius-Clapeyron-vergelijking kan nu de partiële molaire sorptie-enthalpie berekend worden als functie van het vochtgehalte X_w . In figuur 41 en 42 zijn de resultaten te zien voor slib uit Mierlo en slib uit Amsterdam.



Figuur 40. Desorptie-isothermen van slib uit Amsterdam bij 3 temperaturen, flocculant is 27% FeCl₃.

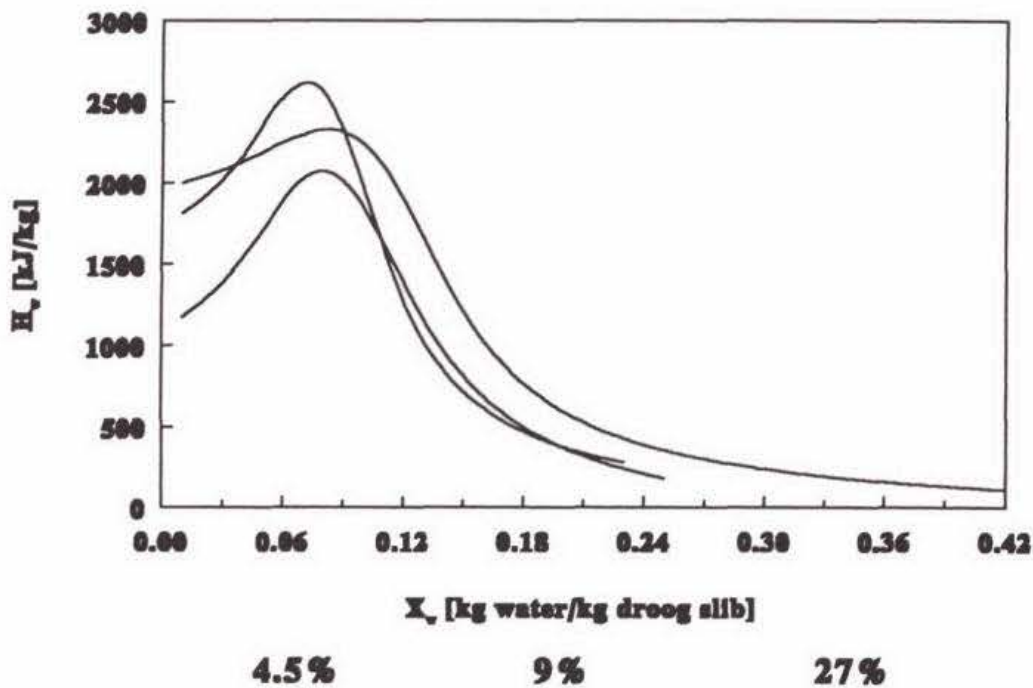


Figuur 41. Bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte voor slib uit Mierlo bij verschillende concentraties van FeCl₃.

Voor de zeer lage vochtgehalten wijkt in alle gevallen de bindingsenthalpiecurve af van het te verwachten patroon. In dit gebied zijn ten eerste geen meetgegevens beschikbaar. De GAB-vergelijking beschrijft in dit gebied het desorptieproces waarschijnlijk niet goed meer, zodat dit de oorzaak is van de afwijking.

Voor beide slibsoorten is duidelijk te zien dat het slib met de hoogste concentratie FeCl_3 de hoogste bindingsenthalpie heeft. De bindingsenthalpiecurves van het slib met de twee lagere concentraties (4,5 en 9 % voor slib uit Mierlo, 5 en 10 % voor slib uit Amsterdam) liggen vrijwel op elkaar. In bijlage 10 zijn de grafieken nogmaals getekend, maar nu is de schaal aangepast aan de schaal die gehanteerd is voor de grafieken uit de TGA-DTA experimenten.

Partiele molaire sorptie-enthalpie Desorptie Amsterdam slibkoek



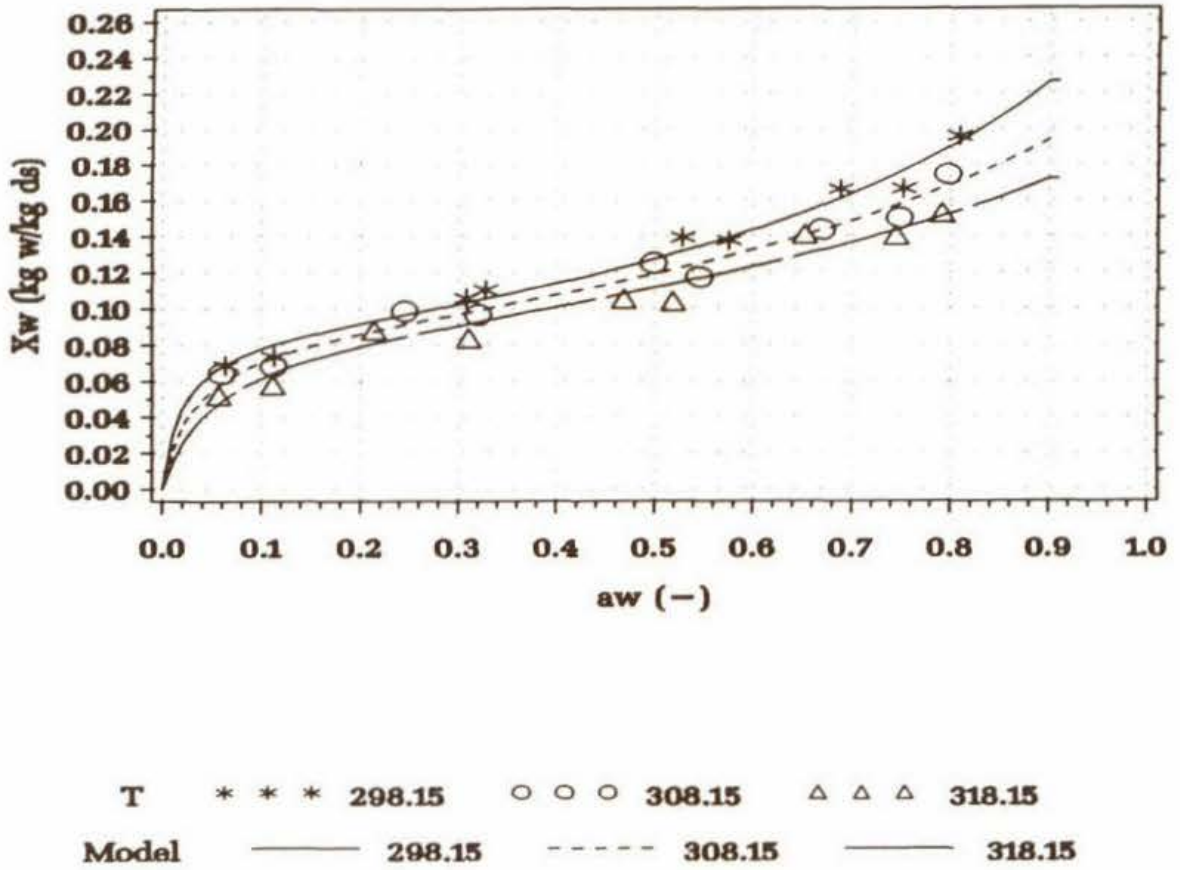
Figuur 42. Bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte voor slib uit Amsterdam bij verschillende concentraties van FeCl_3 .

7.4.1. De temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking

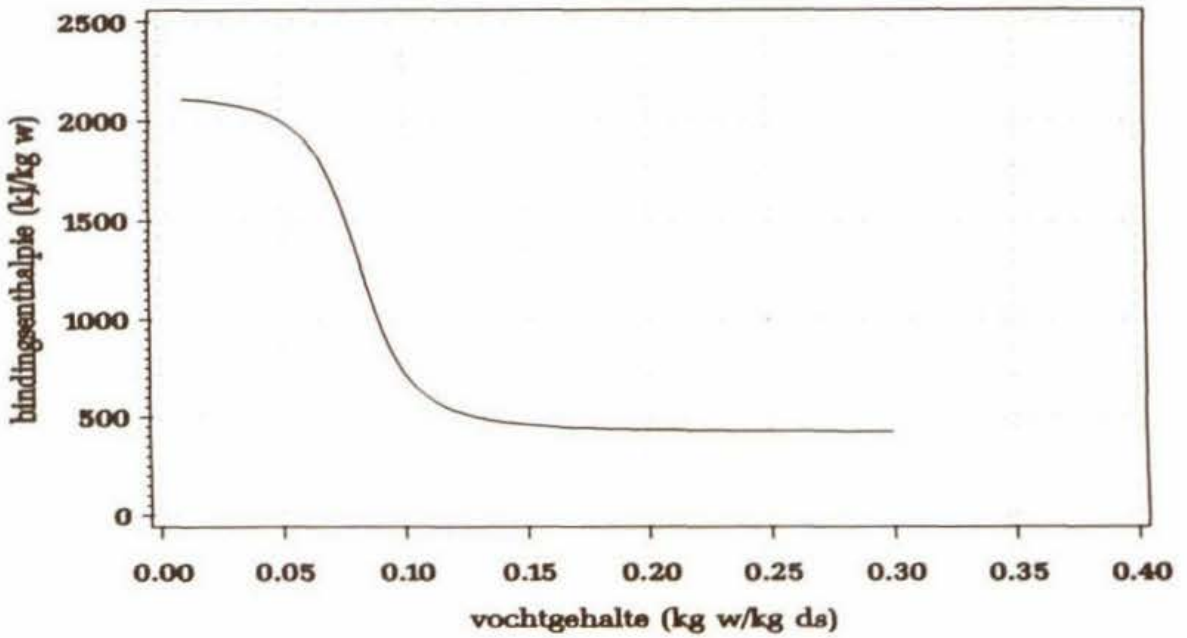
De temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking bevat vijf parameters: k_0 , C_{g0} , E_1 , E_2 en X_{w1} . Door de sorptie-isothermen gemeten bij de drie temperaturen, te fitten met deze vergelijking kunnen de vijf parameters bepaald worden.

De wateractiviteit a_w is nu een functie van het vochtgehalte X_w en de temperatuur T :

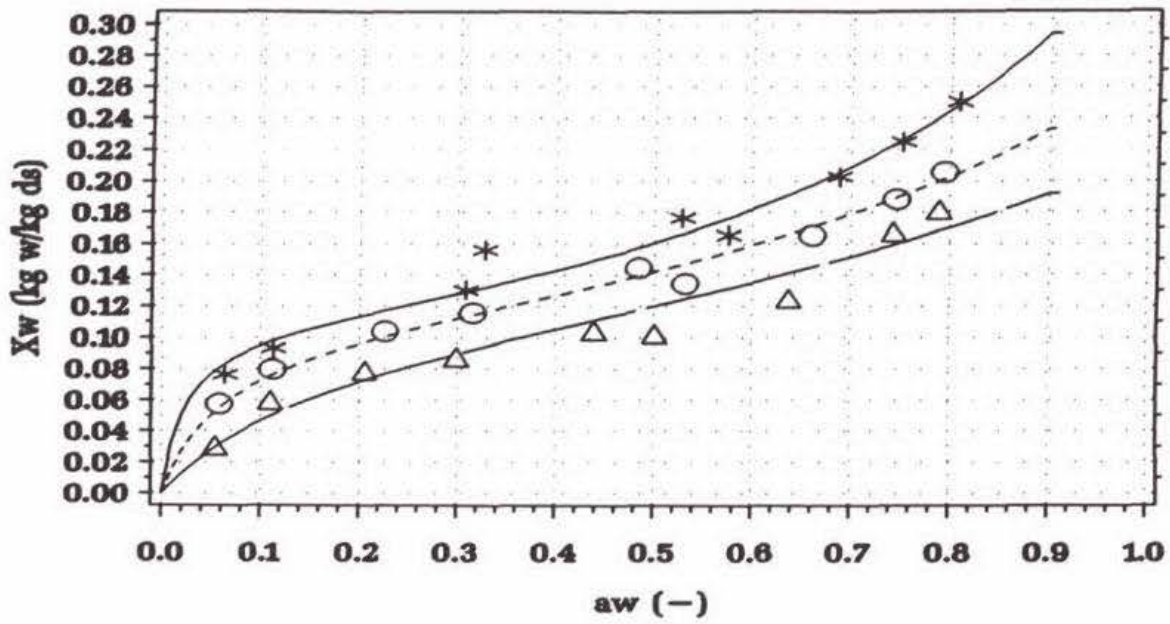
$$a_w = a_w(X_w, T).$$



Figuur 43 Desorptie-isothermen van Mierlo-slib geflocculeerd met 5 gew. % $FeCl_3$.

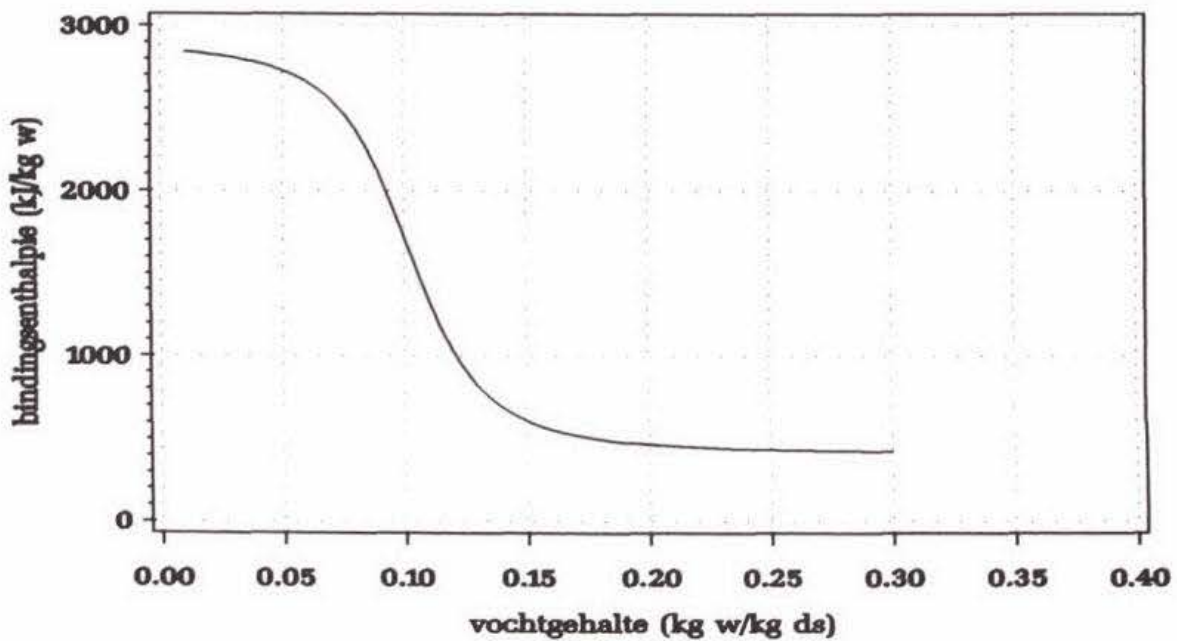


Figuur 45 Bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte voor Mierlo-slib geflocculeerd met 5 gew. % $FeCl_3$.



T * * * 298.15 ○ ○ ○ 313.15 △ △ △ 328.15
 Model ——— 298.15 - - - - 313.15 ——— 328.15

Figuur 44 Desorptie-isothermen van Amsterdam-slib geflocculeerd met 10 gew. % $FeCl_3$

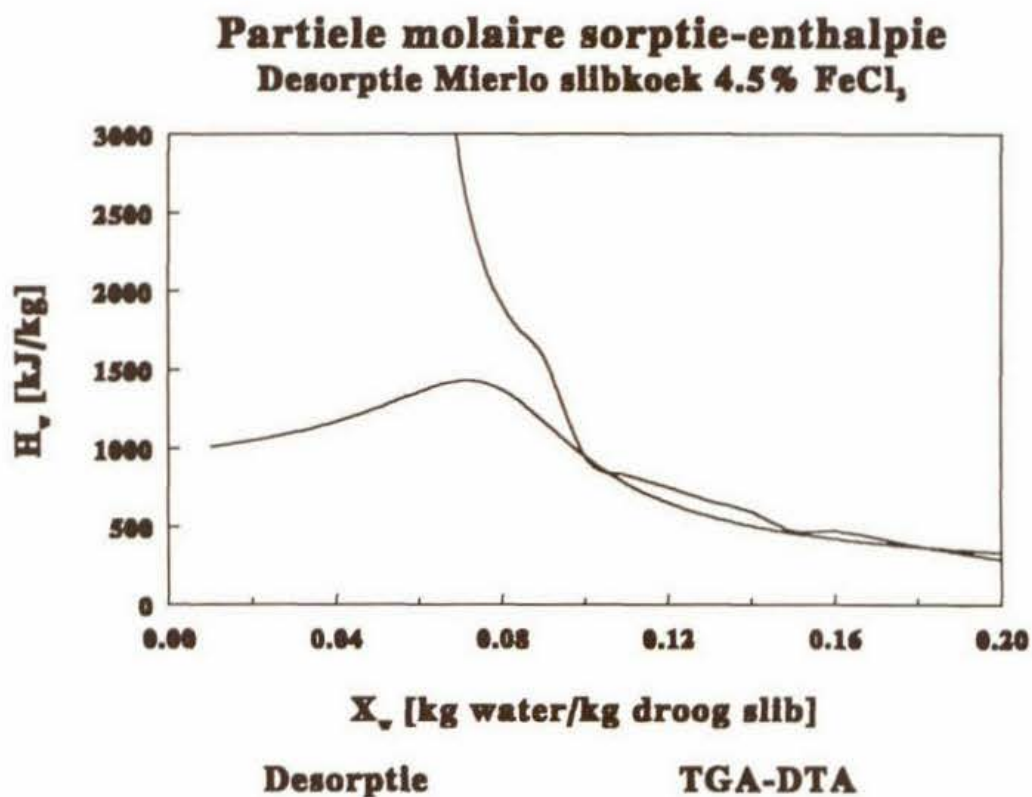


Figuur 46 Bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte voor Amsterdam-slib geflocculeerd met 10 gew. % $FeCl_3$

Toepassing van de Clausius-Clapeyron-vergelijking-(42) levert een (lange) formule op, waarmee de bindingsenthalpie berekend kan worden. De formule wordt derhalve niet gepresenteerd. In figuur 43 en 44 zijn de resultaten gegeven van twee berekeningen. We mogen concluderen dat de temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking de meetresultaten goed beschrijft. In figuur 45 en 46 zijn de resultaten gegeven van de berekening van de bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte. We zien dat bij zeer lage vochtgehalten de curven afvlakken. De vorm van de bindingsenthalpiecurven komen goed overeen met die gemeten aan produkten waarin ook organische cellen voorkomen, zoals aardappel [Göring, 1955] en hout [Pidgeon, 1930]. De op deze manier berekende bindingsenthalpie lijkt reëler dan die berekend op basis van de normale GAB-vergelijking.

7.5 Vergelijking desorptieresultaten met resultaten van TGA-DTA

In de volgende figuren is de bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte uitgezet zoals deze berekend is met TGA-DTA en met de sorptie-isothermen, berekend op basis van de normale GAB-vergelijking.

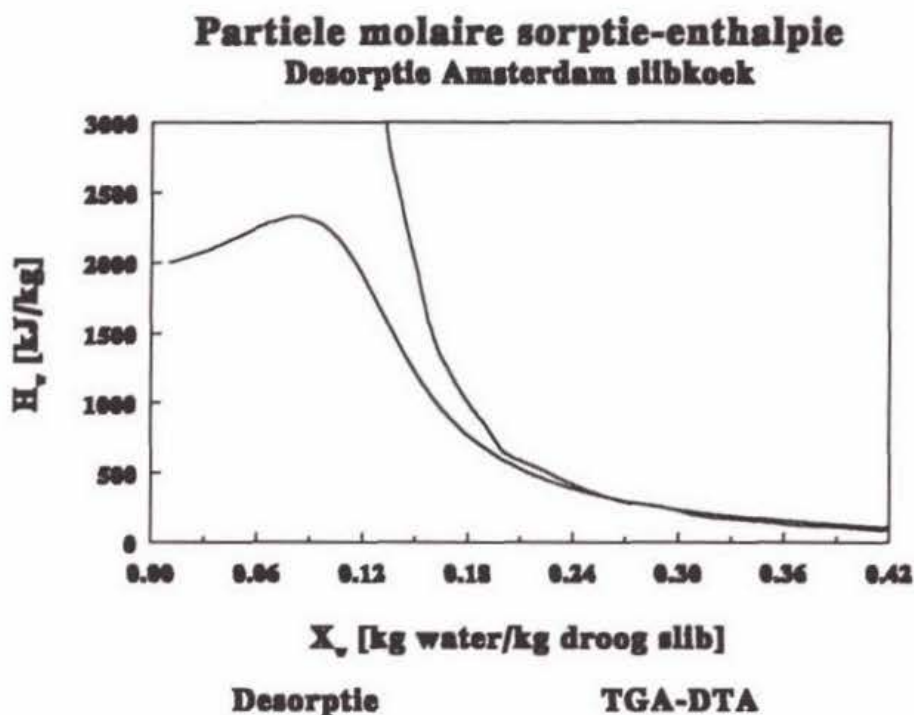


Figuur 47. Bindingsenthalpie bepaald met sorptie-isothermen en TGA-DTA, Mierlo 4,5% FeCl₃

De verschillen tussen beide curves kunnen worden veroorzaakt door de wijze waarop de experimenten worden uitgevoerd. Bij TGA-DTA wordt een klein slibkoekmonster in een betrekkelijk korte tijd gedroogd (2-3 uren).

Het vochtgehalte wordt continu bepaald door middel van gewichtsmetingen. In het korte tijdsbestek waarin het slibkoekmonster gedroogd wordt, mogen we aannemen dat er nog geen evenwicht bereikt is. Aan het grensvlak zal de waterconcentratie dan lager zijn dan in het midden van het monster. In het monster heerst een concentratieprofiel. Omdat we het gewicht bepalen, bepalen we in feite een gemiddelde waarde voor het vochtgehalte.

Als we sorptie-isothermen meten, wordt het vochtgehalte ook berekend door middel van gewichtsmetingen met dit verschil dat de evenwichtssituatie zich nu wel voordoet. In het monster heerst geen concentratieprofiel. De waterconcentratie die we meten is dus gelijk aan de grensvlakconcentratie.



Figuur 48. Bindingsenthalpie berekend met TGA-DTA en sorptie-isothermen, Amsterdam 27% $FeCl_3$

7.6 Combinatie DSC met desorptie-isothermen

Uit de resultaten van de desorptiemetingen met de sorptiecarrousel kan de isotherm bij verschillende temperaturen berekend worden.

Indien de bindingsenthalpie als functie van het vochtgehalte bekend is, kan met de relatie van Clausius-Clapeyron de wateractiviteit bij constante X_w bij verschillende temperaturen berekend worden.

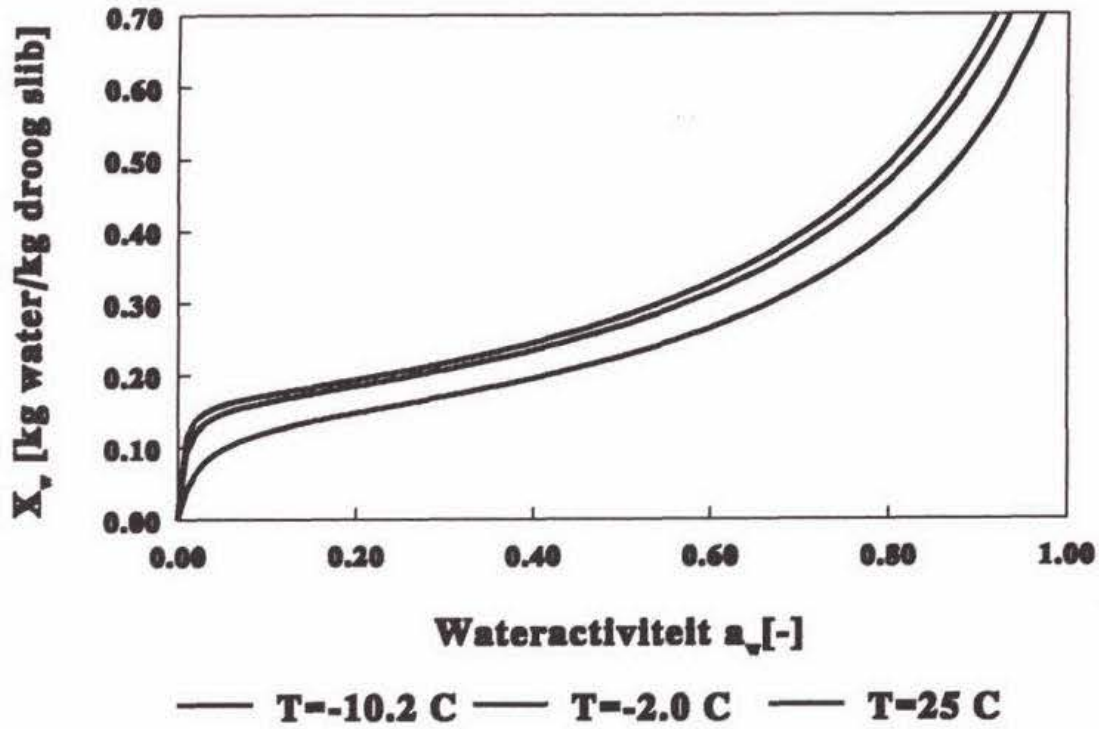
De methode is gebruikt om de sorptie-isotherm bij verschillende temperaturen te berekenen. Met de relatie van Clausius-Clapeyron is uit de GAB-vergelijking voor de sorptie-isothermen bij 25 °C de GAB-vergelijking bij lagere temperaturen berekend. In figuur 49 is een voorbeeld te zien.

Zoals te zien is in figuur 32 reikt het temperatuurgebied waarin het water in slib kristalliseert van ongeveer -0,5 °C tot -11 °C. De wateractiviteit in dit gebied ligt tussen 0,9 en 0,99.

De GAB-vergelijkingen die gebruikt zijn om de desorptieresultaten van de sorptiecarrousel te beschrijven, voldoen slechts in het gebied waarin a_w kleiner is dan 0,9. Het vergelijken van resultaten van DSC-experimenten met desorptie-experimenten is hierdoor vrijwel onmogelijk.

In tabel 8 zijn de berekende waarden voor X_w te zien voor een DSC-experiment met Amsterdam slib, geflocculeerd met 5% FeCl_3 en 40% Ca(OH)_2 . Deze waarden zijn berekend met de GAB-vergelijkingen die horen bij de temperaturen in de tabel. Het vochtgehalte aan het begin van het experiment is gelijk aan 4,9 kg water/kg droog slib.

Desorptie-isotherm bij verschillende temperaturen



Figuur 49. Isothermvergelijkingen bij verschillende temperaturen

Vriespunt (°C)	a_w (-)	X_w (kg water/kg droog slib)
-1,43	0,986	0,411
-1,96	0,981	0,409
-2,63	0,975	0,407
-3,34	0,969	0,405
-4,20	0,960	0,402
-5,03	0,953	0,401
-6,02	0,943	0,397
-7,04	0,934	0,396
-8,38	0,922	0,392

Tabel 8. Berekende waarden voor X_w bij verschillende temperaturen

In tabel 9 zijn de resultaten gegeven van de integratie van de stolpiek (warmtestroom versus temperatuur). De hoeveelheid gebonden water bij een temperatuur kan worden berekend door een deel van het oppervlak onder de stolpiek te bepalen. De hoeveelheid water die niet gekristalliseerd is bij een bepaalde temperatuur (en dus ook wateractiviteit) drukken we uit in een vochtgehalte X_w . De relatie tussen wateractiviteit a_w en vochtgehalte X_w (sorptie-isotherm) kan dus op deze manier bepaald worden.

De algehele conclusie is dat de sorptie-isotherm die is bepaald met behulp van DSC niet overeenkomt met de sorptie-isotherm die is bepaald met behulp van de carousel.

$T_1 - T_2$ (°C)	$a_{w1} - a_{w2}$	$X_{w1} - X_{w2}$ (kg water/kg ds)	Oppervlak (mJ)
-1,18 - -1,43	0,988-0,986	4,92-4,48	934,89
-1,43 - -1,96	0,986-0,981	4,48-3,66	2390,30
-1,96 - -2,63	0,981-0,975	3,66-2,99	2798,45
-2,96 - -3,34	0,975-0,969	2,99-2,55	2947,99
-3,34 - -4,20	0,969-0,960	2,55-2,09	3299,80
04,20 - -5,03	0,960-0,953	2,09-1,84	2177,38
-5,03 - -6,02	0,953-0,943	1,84-1,57	910,50
-6,02 - -7,04	0,943-0,934	1,57-1,39	247,55
-7,04 - -8,38	0,934-0,922	1,39-1,21	76,02

Tabel 9. Bepaling van sorptie-isotherm bij de kristallisatietemperatuur uit DSC-experiment voor Amsterdam-slib, flocculant 5% $FeCl_3$ en 40% $Ca(OH)_2$.

7.7 Uitvoering experimenten met Omnisorp 100

Om de resultaten van de sorptiecarroussel te vergelijken met een nauwkeurig bepaalde isotherm zijn ook experimenten verricht met de Omnisorp 100. Het is niet mogelijk de resultaten te gebruiken voor het berekenen van de bindingsenthalpie, omdat slechts bij één temperatuur gemeten kan worden. Er is gebruik gemaakt van de slibkoeken die ook gebruikt zijn voor de thermische analyse experimenten. Per slibsoort zijn de desorptie-isothermen van twee verschillende slibkoekmonsters gemeten.

Mierlo	Amsterdam
9 % FeCl ₃ en 20 % Ca(OH) ₂	10 % FeCl ₃ en 40 % Ca(OH) ₂
27 % FeCl ₃ en 20 % Ca(OH) ₂	30 % FeCl ₃ en 40 % Ca(OH) ₂

Tabel 10. Flocculantdoseringen van de slibkoekmonsters die gebruikt zijn voor de metingen met de Omnisorp 100

Door de korte tijdsduur van een experiment (3 dagen) is het niet nodig om de monsters te desinfecteren met thymol. De metingen zijn verricht binnen twee weken na het tijdstip waarop het slib van de RWZI is opgehaald. Tussentijds worden de slibkoeken in de koelkast bewaard. Van de slibkoek wordt een klein monster genomen (0,1-0,15 mg) en in de monsterbuis gedaan. Kraantje C (zie figuur 23) moet open gedraaid worden, waarna het experiment gestart kan worden. De besturing van het desorptie-experiment verloopt geheel geautomatiseerd. Na het bereiken van een ingegeven waarde voor P/P_0 wordt het experiment automatisch gestopt. Na het experiment wordt het drogestofgehalte van het slibkoekmonster bepaald door het te drogen bij 105 °C. De apparatuur geeft als uitvoer het gedesorbeerd waterdampvolume per gram monster per stap als functie van P/P_0 . Deze data moeten worden opgeteld en omgeschreven naar een eenheid in kg water (totaal gedesorbeerd)/kg droog slib. Met de waarde voor het initieel vochtgehalte $X_{w,0}$ kan vervolgens de desorptie-isotherm berekend worden. Omdat de apparatuur het desorptie-experiment start bij een onbekend beginvochtgehalte van het monster, moet een massabalans opgesteld worden om $X_{w,0}$ te berekenen.

$$M_{ds} * X_{w,0} - M_{we} = X_{w,e} * M_{ds} \quad (49)$$

waarin:

$X_{w,0}$ = het vochtgehalte bij de start van de desorptie in kg water/kg ds

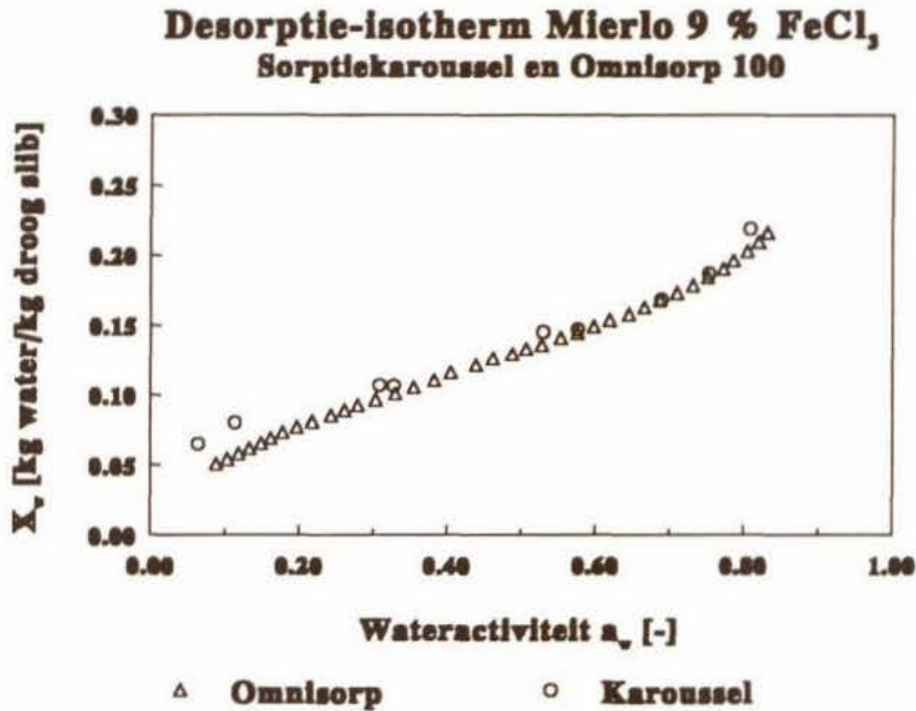
M_{ds} = massa van de droge stof die aanwezig is in het slibkoekmonster in kg

$M_{w,e}$ = totale hoeveelheid gedesorbeerd water in kg

$X_{w,e}$ = het vochtgehalte aan het einde van het experiment in kg water/kg ds

7.8 Resultaten en discussie experimenten met Omnisorp 100

De meetresultaten zijn gefit met de GAB-vergelijking. Vervolgens zijn de desorptie-isothermen vergeleken met de resultaten die verkregen zijn met de sorptiecarroussel (zie bijlage 11).

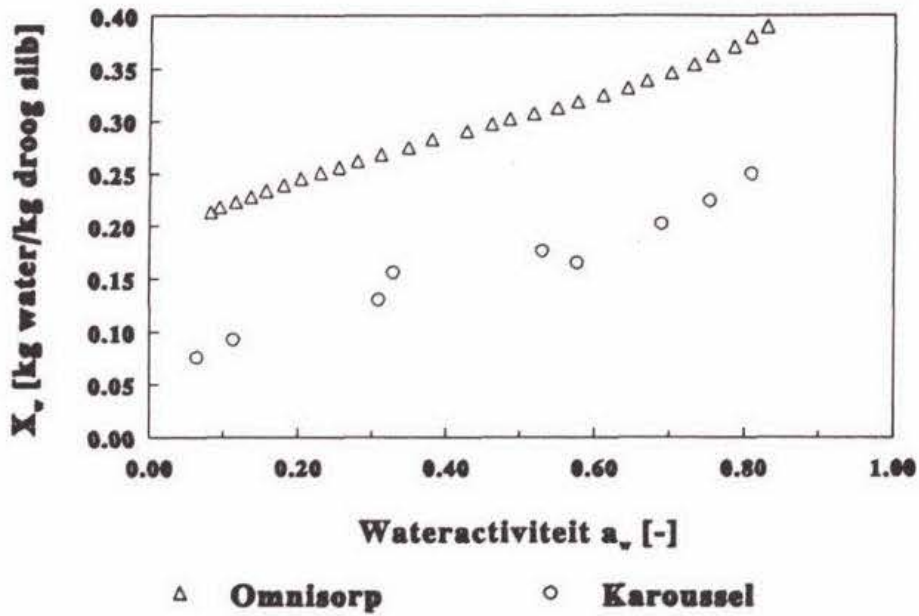


Figuur 50. Desorptie-isotherm gemeten met de sorptiecarroussel en de Omnisorp 100; Mierlo-slib, flocculant is 9% FeCl₃, T=25 °C

Voor Mierlo-slib komen de resultaten van Omnisorp en carroussel goed overeen, zoals in figuur 50 te zien is voor 9 % FeCl₃ als flocculant. Dit geldt ook voor het slibkoekmonster met 27 % FeCl₃.

Er treden grote verschillen op tussen de isothermen die met beide meetopstellingen gemeten zijn voor het slib uit Amsterdam. De verschillen zijn voor de twee gemeten slibkoekmonsters erg groot. Er is geen oorzaak aan te wijzen voor de slechte overeenkomst tussen de isothermen die met de carroussel gemeten zijn en de isothermen die zijn gemeten met de Omnisorp 100.

**Desorptie-isotherm Amsterdam 10% FeCl₃
Sorptiekarroussel en Omnisorp 100**



Figuur 51. Desorptie-isotherm gemeten met de sorptiekarroussel en de Omnisorp 100
Slib uit Amsterdam, flocculant is 10 % FeCl₃, T=25 °C

8 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

8.1 Conclusies

Het stofoverdrachtsmodel dat opgesteld is voor het isotherm drogen van een slibkoekmonster in de TGA-DTA-apparatuur geeft onder de gemaakte aannamen een goede voorspelling voor de bindingsenthalpie van het water in de slibkoek.

De bindingsenthalpie is in het droogproces over een groot vochtgehaltegebied vrijwel gelijk aan 0 kJ/kg. De bindingsenthalpie neemt bij afname van het vochtgehalte vanaf $\pm 0,5$ kg water/kg ds sterk toe.

De slibkoek die na filtratie ontstaat bevat dus nog veel water dat niet gebonden is. In het droogproces is dit water wel te verwijderen. Mogelijk kan het vrije water ook verwijderd worden door de filtratie/expressie bij zeer hoge drukken te laten verlopen.

Er zijn geen significante verschillen in de bindingsenthalpie te constateren wanneer de verschillende slibsoorten met verschillende flocculanten en in verschillende concentraties geconditioneerd worden.

De sorptiecarrousel die is ontwikkeld en de Omnisorp 100 voldoen aan de criteria van het COST-project 90. De gemeten isothermen van MCC komen voor een groot gebied van de wateractiviteit overeen met de isotherm die in het COST-project 90 gemeten is.

Thymol is een geschikt middel om de slibkoekmonsters tijdens de desorptie-experimenten vrij te houden van schimmelgroei. Thymol heeft geen invloed op het sorptiegedrag van het slib. De specifieke filtratieweerstand zal door het toevoegen van thymol wel veranderen. Het drogestofgehalte van de slibkoeken die door filtratie ontstaan, is weinig gevoelig voor thymol.

De bindingsenthalpie, die als functie van het vochtgehalte berekend is uit de desorptie-experimenten, komt redelijk overeen met de bindingsenthalpie die met TGA-DTA bepaald is. De verschillen, die pas bij lage waarden voor het vochtgehalte optreden, worden veroorzaakt door de wijze waarop de verschillende experimenten worden uitgevoerd.

De desorptiemetingen in het lage vochtgehaltegebied, die met de sorptiecarrousel zijn uitgevoerd, zijn door de geringe massaverschillen niet nauwkeurig.

De GAB-vergelijking beschrijft de desorptie-isotherm van slib goed in het gebied $0,06 < a_w < 0,8$. Buiten dit gebied zijn geen meetgegevens beschikbaar, zodat over het desorptiegedrag bij zeer lage en zeer hoge wateractiviteiten geen voorspelling gedaan kan worden.

De sorptie-isothermen kunnen beschreven worden met één temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking door alle desorptieresultaten bij de drie verschillende temperaturen te fitten. De slib-waterbindingsenthalpie berekend met behulp van de temperatuurafhankelijke GAB-vergelijking komt goed overeen met die van andere producten, waarin organische cellen voorkomen.

Het is niet mogelijk om via de sorptie-isothermen, die gemeten zijn met de sorptiecarrousel, te correleren met sorptie-isothermen berekend met behulp van de resultaten van de DSC-experimenten. De oorzaak ligt hierin dat de isothermen gemeten zijn bij $0,06 < a_w < 0,8$, terwijl de wateractiviteit tijdens het kristallisatieproces tussen 0,9 en 0,99 ligt.

8.2 Aanbevelingen

Met de sorptiecarrousel is het niet mogelijk om nauwkeurige desorptiemetingen te verrichten in het gebied waar de wateractiviteit vrij laag is ($a_w < 0,05$). Om in dit gebied de bindingsenthalpie te kunnen bepalen, moeten desorptie-isothermen gemeten worden met de Omnisorp 100 bij verschillende temperaturen.

Het vochtgehalte van een monster bij een wateractiviteit gelijk aan nul kan worden bepaald door het monster te plaatsen in een afgesloten pot die gedeeltelijk gevuld is met P_2O_5 .

9 SYMBOLENLIJST

A	= oppervlakte	[m ²]
a _w	= wateractiviteit	[-]
C _b	= BET-adsorptieconstante	[-]
C _{b0}	= BET-adsorptieconstante	[-]
C _g	= Guggenheim-constante	[-]
C _{g0}	= Guggenheim-constante	[-]
C _p	= soortelijke warmte	[J/kg.K]
C ₁	= BET-adsorptieconstante	[-]
c	= temperatuurcoëfficiënt (thermokoppels)	[μV/K]
D	= diffusiecoëfficiënt	[m ² /s]
d	= diameter of dikte	[m]
E ₁	= GAB-parameter	[J/kg]
E ₂	= GAB-parameter	[J/kg]
Fo	= getal van Fourier	[-]
f	= fugaciteit	[Pa]
G	= Gibbs-vrije energie	[J/mol]
H	= enthalpie of absolute vochtigheid	[J/kg],[J/mol] [kg water/kg droge lucht]
j	= massaflux	[kg/m ² .s]
j _w	= fugaciteit	[-]
k ₁ , k ₋₁	= reactiesnelheidsconstante	[kg w/kg ds.s]
K	= ijkfactor DSC	[μV/mW]
k	= GAB-parameter	[-]
k ₀	= GAB-parameter	[-]
M	= massa of molecuulgewicht	[kg] [-]
N	= aantal sites	[-]
Nu	= getal van Nusselt	[-]
P	= druk	[Pa]
P _w	= waterdampspanning	[Pa]
Pr	= getal van Prandtl	[-]
q	= warmtestroom	[J/s]
R	= gasconstante (8.314) of warmteweerstand	[J/mol.K] [K/W]
Re	= getal van Reynolds	[-]
S	= entropie	[J/mol.K]
T	= temperatuur	[K], [°C]

t	=	tijd	[s]
u	=	vochtgehalte op drogestof- of droogslibbasis	[kg water/kg ds] [kg water/kg droogslib]
V	=	volume	[m ³]
v	=	snelheid of vochtig specifiek volume	[m/s] [m ³ /kg droge lucht]
X _w	=	vochtgehalte op drogestof- of droogslibbasis	[kg water/kg ds] [kg water/kg droogslib]
X _{w1}	=	monolaagwaarde	[kg water/kg ds]

Griekse symbolen

α	=	specifieke filtratieweerstand	[m/kg]
α_c	=	warmteoverdrachtscoëfficiënt voor convectie	[J/m ² .K.s]
δ	=	dikte van de filmlaag	[m]
ε	=	emissiecoëfficiënt	[-]
ε	=	bezettingsgraad	[-]
λ	=	warmtegeleidingscoëfficiënt	[W/m.K]
μ	=	viscositeit	[Pa.s]
ρ	=	dichtheid	[kg/m ³]
σ	=	Stefan-Boltzmann-constante (5,8*1E8)	[W/m ² .K ⁴]
ϕ	=	adsorptiesnelheid	[kg w/kg ds.s]

Afkortingen

ds	=	drogestof of droogslib
DSC	=	differentiële scanning calorimetrie
TGA	=	thermogravimetrische analyse
DTA	=	differentiële thermische analyse
MCC	=	microkristallijn cellulose
ERH	=	Equilibrium Relative Humidity

Indices

c	=	gecorrigeerd
cond	=	condensatie
d	=	waterdamp
exc	=	exces
i	=	grensvlak
'f	=	gemiddelde filmcondities
gem	=	gemiddeld
k	=	kristallisatie

l	=	lucht
m	=	monster
omg	=	omgeving
r	=	referentie
s	=	vaste stof
sl	=	slib
sor	=	sorptie
w	=	water
0	=	standaardconditie, afdeltoestand of beginconditie
∞	=	bulkconditie
[]	=	literatuurverwijzing

10 LITERATUUR

American institute of physics handbook ed. Gray, D.E., McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London.

Anderson, R.B., *J.Am.Chem.Soc.*, Vol 68, 1964, blz. 686.

v.d. Berg, C., Bruin, S., 'Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects', paper presented at: Second international symposium on properties of water in relation to food quality and stability (ISOPOW-II), September 1978, Osaka, Japan.

v.d. Berg, C., 'Vapour sorption equilibria and other water-starch interactions; a physico-chemical approach', proefschrift LH Wageningen, 1981.

de Boer, J.H., 'The dynamical character of adsorption', Clarendon Press, Oxford, 2^e editie, 1968.

Boersma, S.L., 'A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation', *J.Am.Ceram.Soc.* 38(8), 281-284, 1955.

Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 'Adsorption of gases in multimolecular layers', *J.Am.Chem.Soc.*, Vol 60, 1938, blz. 309.

Coackley, P., Allos, R., The drying characteristics of some sewage sludges, *Journal of the institute of sewage purification*, 557-564, 1962.

Coumans, W.J., Kerkhof P.J.A.M., *Collegediktaat Drogen*, TU Eindhoven, 1990.

Greenspan, L., 'Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions', *J.Res.Nat.Bur.Standards*, Vol 81A, 89-96, 1977.

Guggenheim, E.A., in: 'Applications of statistical mechanics', Clarendon Press, Oxford, 1966.

Halde, R.E., Sewage sludge characterization by vacuum drying, *Filtration and Separation* (1979), 238-42.

Handbook of Chemistry and Physics, 69th ed. Widmann, CRC Press, Florida, 1988-1989.

Hell, F., 'Grundlagen der Wärmeübertragung', 3e Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1982.

Iglesias, H.A., Chirife, J., 'Handbook of food isotherms, watersorption parameters for food components', Academic Press Inc., New York, 1982.

Katsiris Nikolas en Kouzeli Alexandra-Katsiris Nikolas, Bound water content of biological sludges in relation to filtration and dewatering, Wat. Res., Vol-21, No-11, 1319-1327, 1987.

Kreyszig, E., 'Advanced Engineering Mathematics', 6th ed., John Wiley & Sons, Ohio, 948-957, 1988.

Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., vol 40, 1918, blz. 1361.

Mooiweer, G.D., 'Het aanpassen van parameters in procestechnologische vergelijkingen met behulp van het SAS-pakket', Collegedictaat TU Eindhoven, 1992.

van den Oever, A., Mondelinge informatie, TU Eindhoven, 1992

Roth, L., 'Krebs erzeugende stoffe', Karlsruhe, 1983.

Russel, A.D., 'The destruction of bacterial spores', Academic Press, Wales, 199-201, 1982.

Smollen, M., Evaluation of municipal sludge drying and dewatering with respect to sludge volume reduction.

Wolf, W., Spiess, W.E.L., Jung, G., 'Standardization of isothermmeasurements', in: Properties of Water in Foods ed. Simatos, D. and Multon, J.L., Nato Asi Series, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 661-677, 1985.

Van der Zande, A., Handleiding voor de TG_DTA₉₂ van Setaram, Technische Universiteit Eindhoven, 1993.

BIJLAGE 1 SAS-programma: Berekening van de warmteoverdrachtscoëfficiënt door middel van het isotherm verdampen van water in de TGA-DTA opstelling

```
TITLE f=SWISS 'Berekening van warmteoverdrachtscoëfficiënt';
TITLE2 f=gitalic 'Water verdampen bij 77 C';
OPTIONS PAGESIZE=60 LINESIZE=64;
DATA MEET;
INFILE 'A:\922210W2.ASA';
INPUT DH TIJD TEMP TGP TG DTGP DTG H;
TM=TEMP+273.15;
TR=TM-(H/6.625);
A=199.925-4*(46.930+TG)/3.8;
ALPHA=((4.176*TM*DTG*1E-3)/60-(2320.57*DTG*1E-3)/60)/(A*1E-6*(TR-TM))
      -0.2*5.8*1E-8*(TR**3+TR**2*TM+TR*TM**2+TM**3);
AR=1/A;
RUN;

DATA FIT;
SET MEET;
WHERE TIJD > 400 AND TIJD < 1800;
RUN;

PROC REG DATA=FIT;
MODEL ALPHA=A/R;
OUTPUT OUT=RESULTS P=ALBER R=RESIDUAL;
RUN;
```

Variabelen:

TEMP gemeten monstertemperatuur in °C
TM monstertemperatuur in K
TR referentietemperatuur in K
H thermokoppelsignaal in μV
A warmteoverdragend oppervlak in mm^2
TG gewicht van het monster in mg (deze is negatief, omdat bij de start van het experiment de massa getarreerd wordt)
ALPHA warmteoverdrachtscoëfficiënt in $\text{J}/\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{s}$
DTG verdampingssnelheid in mg/min
AR inverse van A

BIJLAGE 2 Temperatuurafhankelijkheid van de warmteoverdrachtscoëfficiënt

We beschouwen het monster als een starre bol, die omstroomd wordt met stikstofgas.

Voor het getal van Nusselt geldt de volgende relatie bij gedwongen convectie om een bol:

$$\text{Nu} \sim \text{Re}^{0,5} * \text{Pr}^{0,33}$$

$$\text{Pr} = \frac{\mu * C_p}{\lambda} \quad \text{Re} = \frac{\rho * v * d}{\mu} \quad \text{Nu} = \frac{\alpha * d}{\lambda}$$

Hieruit volgt, aangezien v en d constant blijven, dat α evenredig is met de volgende term.

$$\alpha \sim \left[\frac{\rho}{\mu} \right]^{0,5} * (\mu * C_p * \lambda^2)^{0,3}$$

De grootte van de term is in onderstaande tabel^{[12],[13]} gegeven bij 290 K en 370 K.

T (K)	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kg.K)	λ (W/m.K)	μ (kg/m.s)	TERM
290 K	1,14	1,40	0,02524	1,87*1E-5	6,30
370 K	0,88	2,37	0,03065	2,27*1E-5	7,26

Binnen het temperatuurtraject van 20 °C tot 100 °C zal α vrijwel niet veranderen.

BIJLAGE 3

Alkaan	Reactietemperatuur (°C)	Reactiewarmte (J/g)	K ($\mu\text{V}/\text{mW}$)
Pentadecaan	10,24	162,864	11,69
Pentadecaan	-0,14	43,159	10,92
Pentadecaan	4,50	43,159	12,15
Pentadecaan	16,88	162,864	10,96
Tridecaan	-4,90	154,602	11,77
Tridecaan	-15,97	41,555	10,51
Tridecaan	-11,53	41,555	10,47
Tridecaan	1,93	154,602	10,80

IJken DSC bij 1,0 °C/min

Alkaan	Reactietemperatuur (°C)	Reactiewarmte (J/g)	K ($\mu\text{V}/\text{mW}$)
Tridecaan	-0,21	154,602	11,46
Tridecaan	-0,15	154,602	11,52
Tridecaan	-13,86	41,555	10,46
Tridecaan	-14,27	41,555	10,76
Tridecaan	-14,66	41,555	10,05
Dodecaan	-4,20	216,28	10,68
Hexadecaan	26,83	235,649	11,39
Pentadecaan	15,71	162,864	10,83
Pentadecaan	10,21	162,864	11,26
Pentadecaan	2,57	43,159	10,75
Pentadecaan	-1,05	43,159	10,22

IJken DSC bij 0,5 °C/min

BIJLAGE 4 Wateractiviteiten van de verzadigde zoutoplossingen in de sorptie-carroussel als functie van de temperatuur.

Pot	Zout	T=25 °C	T=35 °C	T=40°C	T=45°C	T=55°C
1	LiBr	0,0637	0,0597	0,0580	0,0565	0,0543
2	LiCl	0,1130	0,1125	0,1121	0,1116	0,1103
3	KF	0,3085	0,2459	0,2268	0,2146	0,2060
4	MgCl ₂	0,3278	0,3205	0,3160	0,3110	0,2993
5	Mg(NO ₃) ₂	0,5289	0,4991	0,4842	0,4693	0,4395
6	NaBr	0,5757	0,5455	0,5317	0,5195	0,5015
7	KI	0,6886	0,6696	0,6609	0,6526	0,6378
8	NaCl	0,7529	0,7487	0,7468	0,7452	0,7441
9	KBr	0,8089	0,7978	0,7943	0,7918	0,7895
10	KCl	0,8434	0,8295	0,8232	0,8174	0,8070
11	KNO ₃	0,9358	0,9079	0,8903	0,8703	0,8230
12	K ₂ SO ₄	0,9730	0,9671	0,9641	0,9612	0,9553

BIJLAGE 5 SAS-programma: Bepaling specifieke filtratieweerstand

```
title f=gitalic box=2 'Filtatie zuiveringsslib uit Amsterdam';
title2 'Flocculant is 10 % FeCl3 + 20 % Ca(OH)2';
data meet;
  infile 'A:\Amst1fil.ASC';
  input ft fv;
  filt=ft-0.0675;          * filt=filtratietijd;
  filv=fv-0.58;          * filv=filtraatvolume;
run;
proc print;
run;
data twee;
  set meet;
  x=filv/0.998;
  x2=filv*filv;
  c=filv/5.03e-3;        * c=filtraatvolume per eenheid van oppervlak;
  y=filt*60;
run;
data params;
  set params;
  B0=intercep;
  B1=x;
  B2=x2;
  keep B0 B1 B2;
run;
proc print;
run;
data zes;
  set params;
  * ;
  * invoering van procesvariabelen;
  * ;
  * drukval      [Pa];    dp=3e5;
  * droge stofgehalte [kg/m3]; c=24.0;
  * viscositeit   [Pa s]; m=1e-3;
  * 2 * opp.kw.   [m4];    AA=2.96e-5;
  * opp.         [m2];    A=3.848E-3;
  * ;
  * berekening specifieke filtratieweerstand en mediumweerstand;
```



```
* ;  
alfa=(B2*1e12*AA*dp)/(m*c);  
rm=(B1*A*dp*1e6)/m;  
run;  
proc print;  
var alfa rm;  
run;
```

BIJLAGE 6 SAS-programma: Berekening van de bindingsenthalpie met TGA-DTA

TITLE F=SWISS 'Bindingsenthalpie van water in slib';
TITLE2 F=GITALIC 'Slib Mierlo ds=2.6 %, flocculant 0.45% KF975';
OPTIONS PAGESIZE=60 LINESIZE=64;
DATA MEET;
INFILE 'b:MIERITGA.ASA';
INPUT TIJD TEMP TGP TG DTGP DTG H DH;
Ar=199.746*1E-6; * Oppervlak van referentie in m²;
ALPHAr=23.174; * Warmteoverdrachtscoefficient voor referentie in J/m².K.s;

EPS=0.2; * Emissiecoefficient (-);
SIGM=5.8*1E-8; * Stefan-Boltzmann-constante in W/m².K⁴;

RHO1r=2.7*1E+3; * Dichtheid van aluminium cupje in kg/m³;

Cp1r=0.911*1E+3; * Soortelijke warmte van aluminium in J/kg.K;

V1r=44.13*1E-9; * Volume van aluminium cupje in m³;
RHO2r=21.45*1E+3; * Dichtheid van platina houder in kg/m³;

Cp2r=0.135*1E+3; * Soortelijke warmte van aluminium in J/kg.K;

V2r=18.31*1E-9; * Volume van platina houder in m³;
c=6.625; * Temperatuurcoefficient van thermokoppels in microV/K;

Cpw=4.170*1E+3; * Soortelijke warmte van water in J/kg.K;

Hverd=2359.92*1E+3; * Verdampingswarmte van water in J/kg;

Mds=9*1E-6; * Hoeveelheid droog slib in slibkoekmonster in kg;

Xw0=3.53; * Initieel vochtgehalte van slibkoekmonster in kg water/kg droog slib;

Mw0=Mds*Xw0; * Beginhoeveelheid water in slibkoekmonster in kg;

Tm=(TEMP+273.15); * Monstertemperatuur in K;
Tr=Tm-H/c; * Referentietemperatuur in K;
DTr10=DIF10(Tr)/DIF10(TIJD); * Afgeleide in de tijd van Tr;
Am=(199.746*1E-6)-4*(Mw0+TG*1E-6)/(3.8); * Oppervlak van monster in m²;

ALPHAm = -6.922979 + 6011.729583 / (Am * 1E + 6);

* Warmteoverdrachtscoëfficiënt voor monster in J/m².K.s;

Xw = Xw0 + (TG * 1E - 6) / Mds;

* Vochtgehalte van slibkoekmonster in kg water/kg droog slib;

Verd = -DTG;

* Verdampingssnelheid in mg/min;

RUN;

* Berekening van de omgevingstemperatuur met de Regula Falsi nulpuntsroutine;

DATA TGA;

SET MEET;

WHERE (TIJD > 500 AND TIJD < 9000);

T1 = 328.15;

* Startwaarde;

T2 = 338.15;

* Startwaarde;

DO UNTIL ((Fn < 1E - 8) AND (Fn > -1E - 8));

ITEL + 1;

IF ITEL > 600 THEN PUT FN = To = ;

F1 = Ar * (ALPHAr * (T1 - Tr) + EPS * SIGM * (T1**4 - Tr**4)) - (RHO1r * V1r * Cp1r + RHO2r * V2r * Cp2r) * DTr10;

F2 = Ar * (ALPHAr * (T2 - Tr) + EPS * SIGM * (T2**4 - Tr**4)) - (RHO1r * V1r * Cp1r + RHO2r * V2r * Cp2r) * DTr10;

To = ((T1 * F2 - T2 * F1) / (F2 - F1));

* Omgevingstemperatuur;

Fn = Ar * (ALPHAr * (To - Tr) + EPS * SIGM * (To**4 - Tr**4)) - (RHO1r * V1r * Cp1r + RHO2r * V2r * Cp2r) * DTr10;

* Nulpuntsfunctie;

IF (Fn * F1) > 0

THEN DO; T1 = To;

END;

ELSE DO; T2 = To;

END;

END;

RUN;

* Berekening van de bindingsenthalpie;

DATA BIND;

SET TGA;

Hbind = (Cpw * Tm - 60 * (Am * (To - Tm) * (ALPHAm + EPS * SIGM * (To**3 + To**2 * Tm + Tm**2 * To + Tm**3)) / (DTG * 1E - 6)) - Hverd) / 1000; * Bindingsenthalpie;

Hb = Hbind + 17.123;

```
RUN;  
PROC PRINT;  
VAR TIJD DTr10 Tm Tr TG DTG H DH To Am ALPHAm Xw Hbind;  
RUN;
```

* Grafieken van bindingsenthalpie;

```
GOPTIONS DEVICE=HPLJ3;  
PROC Gplot DATA=BIND;  
PLOT Hbind*Xw/FRAME GRID VAXIS=AXIS1 HAXIS=AXIS2;  
PLOT2 Verd*Xw/FRAME GRID VAXIS=AXIS3 HAXIS=AXIS2;  
AXIS1 LABEL=(H=1.2 A=90 F=SWISSL 'Bindingsenthalpie [kJ/kg water]')  
ORDER=-1000 TO 10000 BY 1000  
LENGTH=11 CM;  
AXIS2 LABEL=(H=1.2 F=SWISSL 'Vochtgehalte [kg/kg droog slib]')  
ORDER=0 TO 3.0 BY 0.5  
LENGTH=16 CM;  
AXIS3 LABEL=(H=1.2 A=90 F=SWISSL 'Verdampingssnelheid [mg/min]')  
ORDER=0 TO 0.4 BY 0.05  
LENGTH=11 CM;  
SYMBOL1 I=JOIN V=NONE L=1;  
SYMBOL2 I=JOIN V=NONE L=3;
```

```
RUN;  
GOPTIONS DEVICE=HPLJ3;  
PROC Gplot;  
PLOT HBIND*XW/FRAME GRID HAXIS=AXIS2 VAXIS=AXIS1;  
AXIS1 LABEL=(H=1.2 A=90 F=SWISSL 'Bindingsenthalpie [kJ/kg water]')  
ORDER=-200 TO 1400 BY 200  
LENGTH=11 CM;  
AXIS2 LABEL=(H=1.2 F=SWISSL 'Vochtgehalte [kg/kg droog slib]')  
ORDER=0 TO 1.6 BY 0.2  
LENGTH=16 CM;  
SYMBOL1 I=JOIN V=NONE L=1;  
RUN;
```

* Numerieke integratie van de bindingsenthalpiecurve;

```
DATA NUMINT;  
SET BIND;  
WHERE (XW < 1.5) AND (Xw > 0.01);
```

```

RUN;
DATA DUMPIE;
  SET NUMINT;
  Hbnext = Hb;
  Xwnext = Xw;
  KEEP Hbnext Xwnext;
RUN;
DATA INT;
  MERGE NUMINT
    DUMPIE (FIRSTOBS = 2);
  INT = ((Hb + Hbnext)/2)*(Xw - Xwnext);
  SUMINT + INT;
RUN;
PROC PRINT;
  VAR Xw Hbind Hb SUMINT;
RUN;

GOPTIONS DEVICE = HPLJ3;
TITLE F = SWISSL 'Integratie van de bindingsenthalpiecurve';
TITLE2 F = GITALIC 'Slib Mierlo ds = 2.6 %, flocculant 0.45% KF975';
PROC GLOT DATA = INT;
  PLOT SUMINT*Xw/FRAME GRID VAXIS = AXIS1 HAXIS = AXIS2;
  AXIS1 LABEL = (A = 90 F = SWISSL 'Geintegreerde bindingsenthalpie [kJ/kg ds]')
  ORDER = 0 TO 250 BY 50
  LENGTH = 11 CM;
  AXIS2 LABEL = (F = SWISSL 'Vochtgehalte [kg water/kg droog slib]')
  ORDER = 0 TO 1.5 BY 0.3
  LENGTH = 16 CM;
  SYMBOL1 I = JOIN V = NONE;
RUN;

```

BIJLAGE 7

Voor de stofflux van het water geldt [Kerkhof en Coumans, 1990]:

$$j_w = \frac{D}{\delta} * \rho'_f * \ln \left(\frac{1+H_i}{1+H_\infty} \right)$$

waarin:

j_w = massaflux van water door het grensvlak in $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$

D = diffusiecoëfficiënt in de gasfase in m^2/s

δ = dikte van de film in m

ρ'_f = dichtheid bij gemiddelde filmcondities in kg/m^3

H_i = absolute vochtigheid aan het grensvlak [-]

H_∞ = absolute vochtigheid in de bulkfase [-]

Voor de absolute vochtigheid geldt:

$$H = \frac{P_w}{P_t - P_w} * \frac{M_w}{M_l}$$

waarin:

P_w = verzadigde waterdampspanning van water in Pa

P_t = totaal druk in Pa

M_w = molmassa van water = 18 g/mol

M_l = molmassa van lucht = 29 g/mol

De dichtheid bij gemiddelde filmcondities volgt uit de volgende vergelijking:

$$\rho'_f = \frac{1}{v} + \frac{H_f}{v}$$

waarin:

v = vochtig specifiek volume = volume van het mengsel per kg droge lucht

H_f = absolute vochtigheid bij gemiddelde filmcondities [-]

Het vochtig specifiek volume kan gevonden worden uit onderstaande vergelijking:

$$v = \left[\frac{1}{M_l} + \frac{H}{M_w} \right] * \frac{R * T}{P_t}$$

waarin:

R = gasconstante = 8,314 J/mol.K

T = temperatuur in K

De dikte van de filmlaag is in dit geval gelijk aan de afstand van het monster tot de verzadigde zoutoplossing. De afstand is ongeveer gelijk aan 5 cm. De diffusiecoëfficiënt in de gasfase stellen we gelijk aan $1E-5 \text{ m}^2/\text{s}$.

Als de activiteit van de verzadigde zoutoplossing gelijk is aan 0,8434 bij een temperatuur van $25 \text{ }^\circ\text{C}$, leveren berekeningen met bovenstaande formules de volgende getalswaarden op:

$$H_i = 0,02004$$

$$H_\infty = 0,01680$$

$$H_f = 0,01842$$

$$v = 0,8682 \text{ m}^3/\text{kg droge lucht}$$

$$\rho'_f = 1,1732 \text{ kg/m}^3$$

$$j_w = 7,46 \cdot 1E-7 \text{ kg water/m}^2 \cdot \text{s}$$

De totale hoeveelheid water die zal desorberen is ongeveer gelijk aan 0,70 g.

Het wateruitwisselend oppervlak van het monster wordt geschat op ongeveer $7 \cdot 1E-4 \text{ m}^2$. Dit is een zeer grove schatting, omdat het specifiek oppervlak van de slibkoek niet bepaald is.

Met deze getalswaarden kan berekend worden dat de tijd die nodig is om tot evenwicht te komen gelijk is aan 17 dagen. Hierbij is uitgegaan van een constante drijvende kracht.

Met een Fo-getal kan de tijd geschat worden die het water nodig heeft voor diffusie in in de zoutoplossing.

$$Fo = \frac{D \cdot t}{d^2}$$

waarin:

D = diffusiecoëfficiënt in de vloeistoffase in m^2/s .

d = dikte van de verzadigde zoutoplossing in m

t = tijd

De dikte van de verzadigde zoutoplossing is voor vrijwel alle potten van de carrousel. Stel $Fo = 1$ en $D = 1E-9 \text{ m}^2/\text{s}$, dan volgt met $d = 0,02 \text{ m}$, dat de tijd t gelijk is aan $4 \cdot 10^5 \text{ s}$. Dit komt overeen met 111 uren. Deze tijd is te verkorten door de oplossing regelmatig te roeren.

BIJLAGE 8 SAS-programma: GAB-vergelijking fitten

```
title f=centxi 'Desorptie slibkoek Mierlo 9% FeCl3 T=25 C';
title2 f=gitalic 'Sorptiekaroussel';
options pagesize=60 linesize=64;
data sor;
  input aw Xw;
cards;
;
```

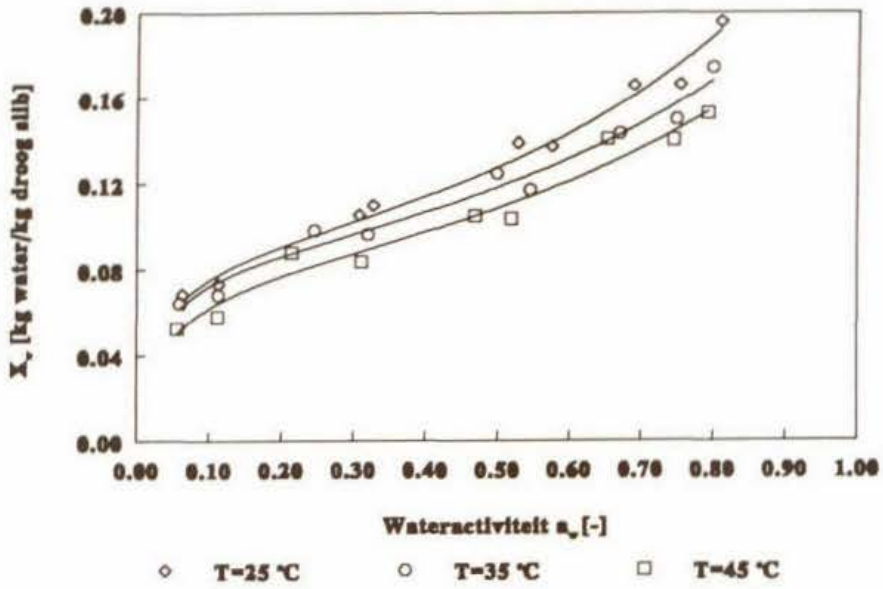
* Niet-lineaire regressie;

```
proc nlin data=sor;
  parameters k=1 Cg=10 Xw1=0.1;
  bounds k>0, Cg>0, Xw1>0;
  Xwber=Xw1*k*Cg*aw/((1-k*aw)*(1-k*aw+Cg*k*aw));
  der.Xw1=-Cg*aw*k/((Cg*aw*k-aw*k+1)*(aw*k-1));
  der.Cg=Xw1*aw*k/(Cg*aw*k-aw*k+1)**2;
  der.k=Cg*Xw1*aw*(Cg*aw**2*k**2-aw**2*k**2+1)/
    ((Cg*aw*k-aw*k+1)**2*(aw*k-1)**2);
  model Xw=Xwber;
  output out=nlres p=Xwber r=residual parms=k Cg Xw1;
run;
proc print data=nlres;
run;
```

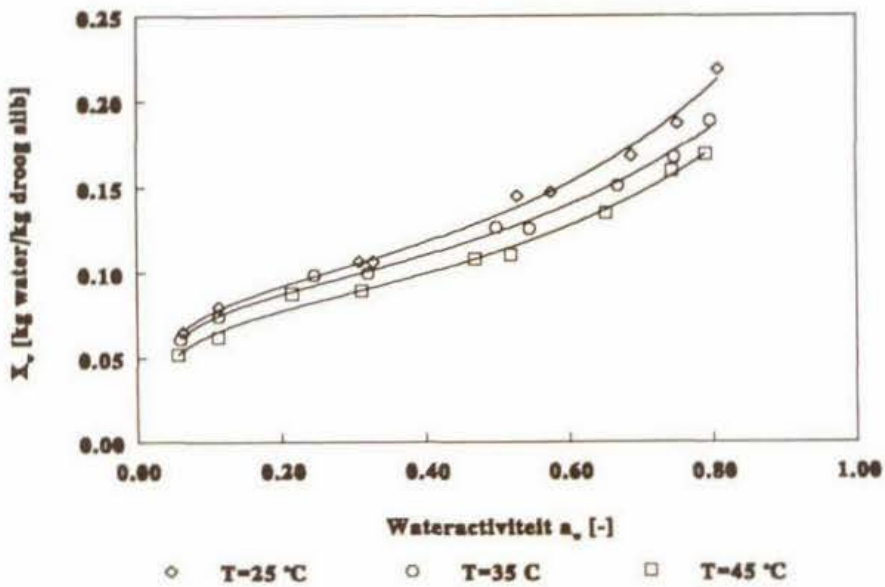
* Grafiek van residuals (moet random patroon zijn);

```
goptions device=hplj3;
proc gplot;
  plot residual*Xwber=1/vref=0;
  symbol1 i=none v=star h=2;
run;
```

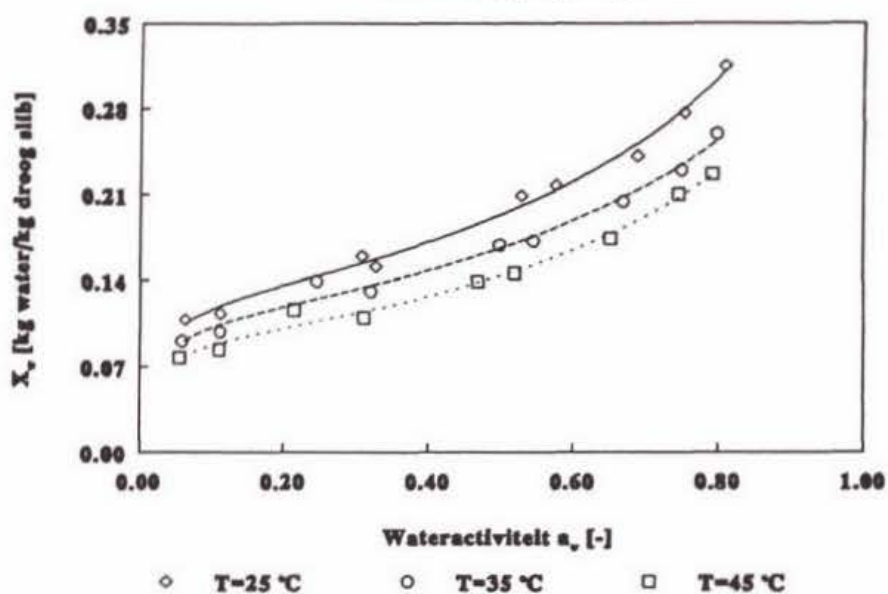

**Desorptie slibkoek Mierlo 4.5 % FeCl₃,
GAB-vergelijking**



**Desorptie slibkoek Mierlo 9 % FeCl₃,
GAB-vergelijking**



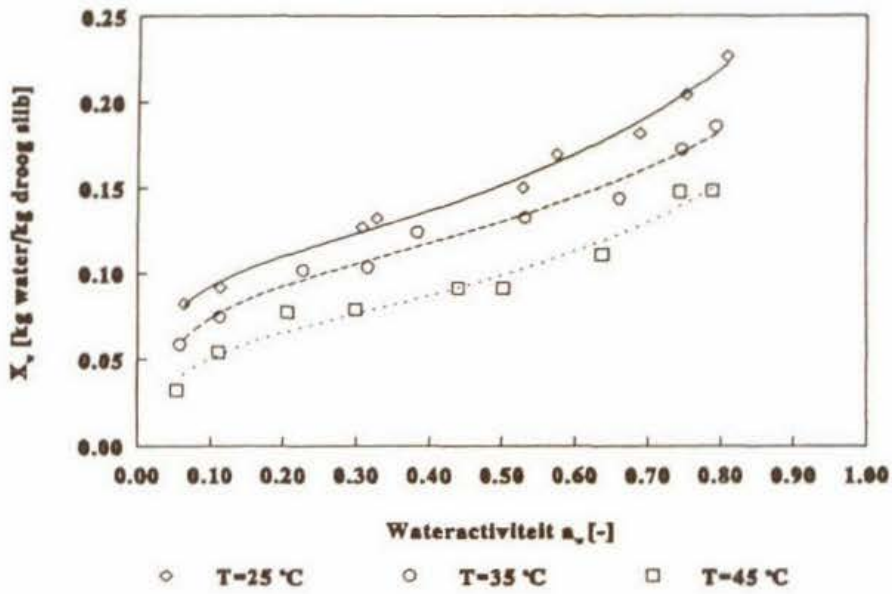
Desorptie slibkoek Mierlo 27 % FeCl₃
GAB-vergelijking



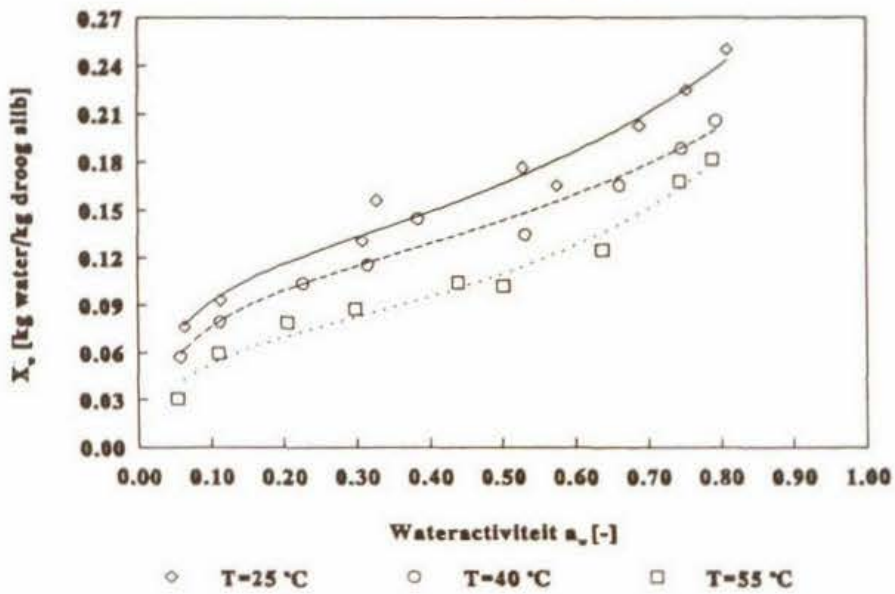
GAB constanten	4.5% FeCl ₃			9% FeCl ₃			27% FeCl ₃		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
C_g	57.544	65.333	44.340	53.930	57.091	47.801	82.656	83.900	93.380
k	0.6855	0.6450	0.6400	0.7369	0.6928	0.7102	0.7462	0.7126	0.7586
X_{w1}	0.0867	0.0828	0.077	0.0872	0.0838	0.0754	0.1239	0.1089	0.0911

Resultaten van de niet-lineaire regressie met de GAB-vergelijking bij verschillende temperaturen voor slib uit Mierlo.

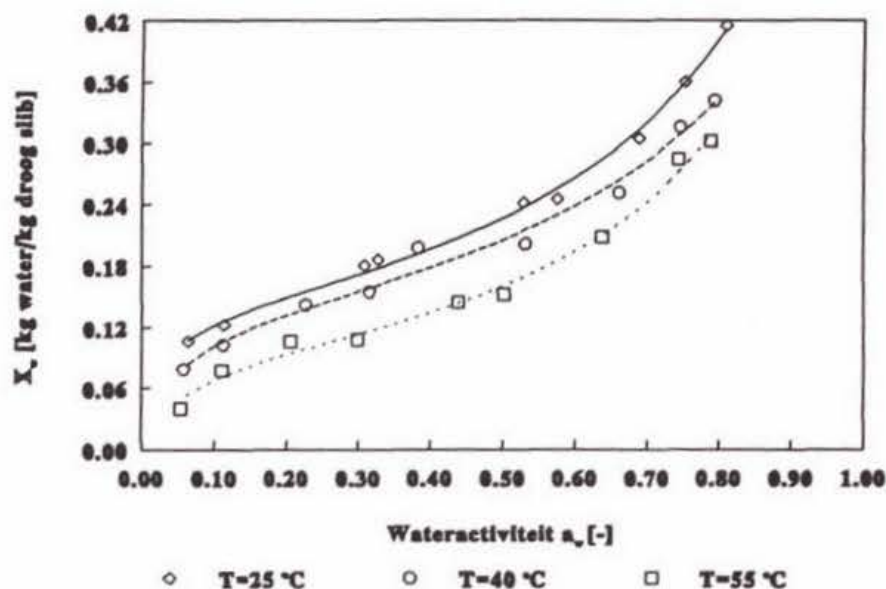
**Desorptie slibkoek Amsterdam 5% FeCl₃,
GAB-vergelijking**



**Desorptie slibkoek Amsterdam 10% FeCl₃,
GAB-vergelijking**



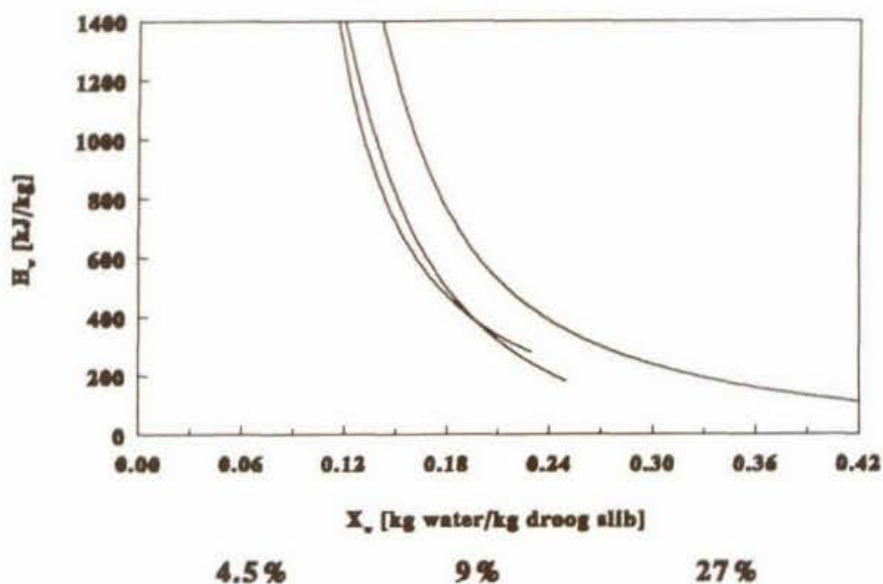
Desorptie slibkoek Amsterdam 30% FeCl₃ GAB-vergelijking



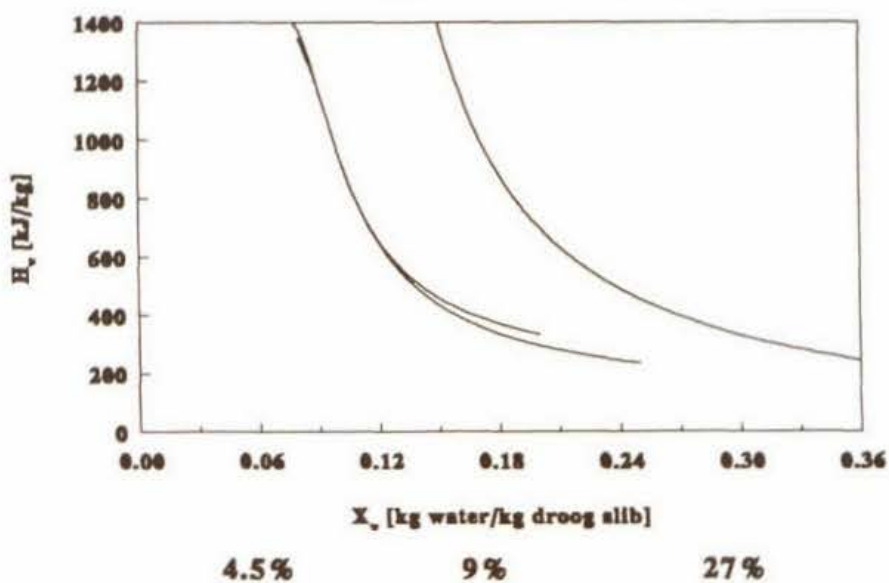
GAB constanten	5.0% FeCl ₃			10% FeCl ₃			30% FeCl ₃		
	25 °C	40 °C	55 °C	25 °C	40 °C	55 °C	25 °C	40 °C	55 °C
C _g	66.093	40.682	29.990	38.318	31.175	25.674	51.266	28.766	18.825
k	0.6609	0.6118	0.7099	0.6483	0.6043	0.7724	0.8298	0.7801	0.8841
X _{w1}	0.1047	0.0955	0.0676	0.1186	0.1076	0.0717	0.1362	0.1320	0.0954

Resultaten van de niet-lineaire regressie met de GAB-vergelijking bij verschillende temperaturen voor slib uit Amsterdam.

**Partiele molaire sorptie-enthalpie
Desorptie Amsterdam slibkoek**



**Partiele molaire sorptie-enthalpie
Desorptie Mierlo slibkoek**



BIJLAGE 11 Desorptie-experimenten uitgevoerd met de Omnisorp

GAB-constanten	4,5 % FeCl ₃	9,0 % FeCl ₃
C _g	29,960	13,926
k	0,7543	0,6710
X _{w1}	0,0748	0,0990

Resultaten van de niet-lineaire regressie van de GAB-vergelijking voor slib uit Mierlo.

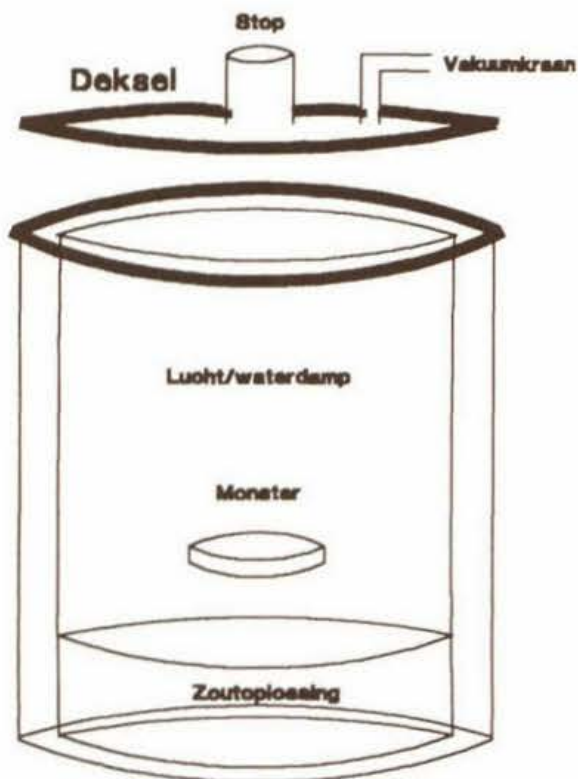
GAB-constanten	10 % FeCl ₃	30,0 % FeCl ₃
C _g	153,087	70,4204
k	0,4756	0,6662
X _{w1}	0,2357	0,2725

Resultaten van de niet-lineaire regressie van de GAB-vergelijking voor slib uit Amsterdam.

BIJLAGE 12. Warmteberekeningen aan het slibkoekmonster

Er zijn warmteberekeningen uitgevoerd aan het exsiccatorvaatje om te onderzoeken hoe lang het duurt voordat het monster de waterbadtemperatuur heeft aangenomen en tot een thermisch evenwicht is gekomen.

Het vaatje waaraan de warmteberekeningen uitgevoerd zijn ziet er als volgt uit:



Figuur 1. Exsiccatorvaatje zoals gebruikt in warmteberekeningen.

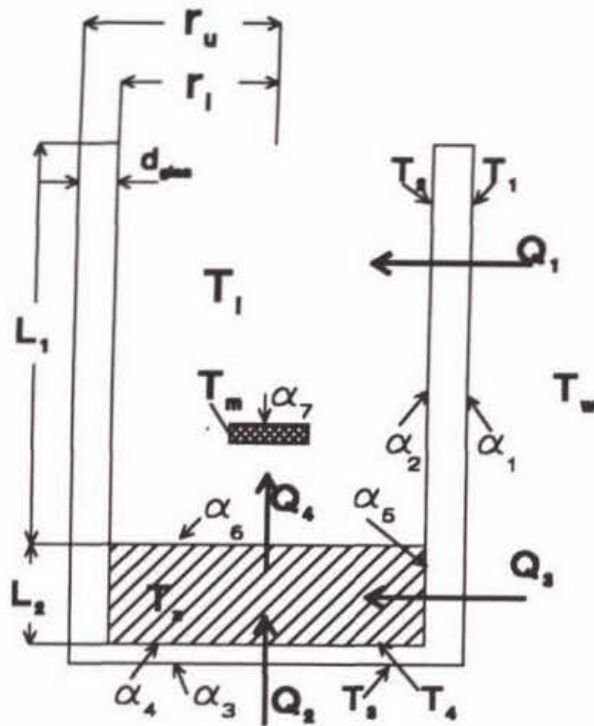
Het exsiccatorvaatje bestaat uit een glazen deksel met daarin een geslepen stop met daaraan een oog om het slibkoekmonster eventueel aan te hangen. Verder zit er op de deksel een kraantje om indien gewenst vacuüm te zuigen. De rand van de onderkant van de deksel bestaat ook uit geslepen glas zodat de deksel met behulp van wat vet makkelijk op de bovenkant van de exsiccatorvaatje geschoven kan worden. Bovendien zorgt het vet ervoor dat het gehele exsiccatorvaatje makkelijk vacuüm gezogen kan worden. Op de bodem van de exsiccatorpot bevindt zich de zoutoplossing. De afmetingen van het exsiccatorvaatje bedragen: buitendiameter: 11 cm, wanddikte: 0,5 cm, hoogte: 15 cm en hoogte verzadigde zoutoplossing: 4 cm.

De afmetingen van het slibkoekmonster bedragen: diameter: 3 mm en dikte: 1mm.

Omdat het exsiccatorvaatje cilindrisch is, werd er in de warmteberekeningen een cylindergeometrie aangenomen.

De temperatuur in de exsiccatorpot wordt constant gehouden door de exsiccatorpot in een gethermostreerd waterbad te hangen.

Figuur 2 laat de warmtestromen zien waarmee in de warmteberekeningen wordt gewerkt. Er wordt aangenomen dat er geen warmtestroom door de deksel is. Deze aanname zal vrij reëel zijn omdat de ruimte boven het deksel geïsoleerd is.



Figuur 2. Exsiccatorvaatje met verzadigde zoutoplossing.

Voor de opwarming van de zoutoplossing geldt:

$$\rho_z V_z C_{p,z} \frac{dT_z}{dt} = Q_2 + Q_3 \quad (1)$$

Beginvoorwaarde: $t=0 \quad T_z = T_{z,0}$.

met:

ρ_z = dichtheid zoutoplossing [kg/m^3].

V_z = volume zoutoplossing [m^3].

$C_{p,z}$ = soortelijke warmte zoutoplossing [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$].

T_z = temperatuur zoutoplossing [$^\circ\text{C}$].

t = tijd [s].

Q_2 = warmtestroom door bodem van het vaatje [J/s].

Q_3 = warmtestroom door gedeelte van de zijkant van het vaatje [J/s].

Berekening van Q_2 :

$$(T_w - T_3) = \frac{Q_2}{(\alpha_3 \pi r_i^2)} \quad (2)$$

$$(T_3 - T_4) = \frac{Q_2}{\left(\frac{\lambda_{\text{glas}}}{d_{\text{glas}}} \pi r_i^2\right)} \quad (3)$$

$$(T_4 - T_z) = \frac{Q_2}{(\alpha_4 \pi r_i^2)} \quad (4)$$

met:

T_w = temperatuur waterbad [$^{\circ}\text{C}$].

T_3 = temperatuur buitenkant vaatje [$^{\circ}\text{C}$].

α_3 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van water naar bodem vaatje [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$].

r_i = inwendige straal van het vaatje [m].

T_4 = temperatuur aan binnenkant vaatje in de zoutoplossing [$^{\circ}\text{C}$].

λ_{glas} = warmtegeleidingscoëfficiënt glas [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$].

d_{glas} = dikte glas [m].

α_4 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van bodem vaatje naar zoutoplossing [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$].

Hieruit volgt voor Q_2 :

$$Q_2 = \frac{(T_w - T_z)}{\left(\frac{1}{(\alpha_3 \pi r_i^2)} + \frac{1}{\left(\frac{\lambda_{\text{glas}}}{d_{\text{glas}}} \pi r_i^2\right)} + \frac{1}{(\alpha_4 \pi r_i^2)}\right)} \quad (5)$$

$$\text{WW}_1 = \frac{1}{(\alpha_3 \pi r_i^2)} + \frac{1}{\left(\frac{\lambda_{\text{glas}}}{d_{\text{glas}}} \pi r_i^2\right)} + \frac{1}{(\alpha_4 \pi r_i^2)} \quad (6)$$

Berekening van Q_3 :

$$(T_w - T_3) = \frac{Q_3}{(\alpha_1 2\pi r_u L_2)} \quad (7)$$

$$(T_3 - T_4) = \frac{Q_3}{(2\pi L_2 \lambda_{\text{glas}})} \ln\left(1 + 2 \frac{d_{\text{glas}}}{d_1}\right) \quad (8)$$

$$(T_4 - T_z) = \frac{Q_3}{(\alpha_5 2\pi r_1 L_2)} \quad (9)$$

met:

α_1 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van water naar zijkant vaatje [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$].

r_u = uitwendige straal van de vaatje [m].

L_2 = hoogte zoutoplossing [m].

d_1 = inwendige diameter vaatje [m] = $2r_1$.

α_5 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van gedeelte zijkant vaatje naar zoutoplossing [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$].

Voor Q_3 volgt hier dan uit:

$$Q_3 = \frac{(T_w - T_z)}{\left(\frac{1}{(\alpha_1 r_u 2\pi L_2)} + \frac{1}{(\lambda_{\text{glas}} 2\pi L_2)} \ln\left(1 + 2 \frac{d_w}{d_1}\right) + \frac{1}{(\alpha_5 r_1 2\pi L_2)} \right)} \quad (10)$$

$$WW_2 = \frac{1}{(\alpha_1 r_u 2\pi L_2)} + \frac{1}{(\lambda_{\text{glas}} 2\pi L_2)} \ln\left(1 + 2 \frac{d_w}{d_1}\right) + \frac{1}{(\alpha_5 r_1 2\pi L_2)} \quad (11)$$

Invullen van Q_2 en Q_3 in formule (1) levert:

$$\rho_z V_z C_{p_z} \frac{dT_z}{dt} = \left(\frac{1}{WW_1} + \frac{1}{WW_2} \right) (T_w - T_z) \quad (12)$$

$$\frac{dT_z}{dt} = \left(\frac{\frac{1}{WW_1} + \frac{1}{WW_2}}{\rho_z V_z C_{p_z}} \right) (T_w - T_z) \quad (13)$$

Stel voor C_1 :

$$C_1 = \left(\frac{\frac{1}{WW_1} + \frac{1}{WW_2}}{\rho_z V_z C_{p,z}} \right) \quad (14)$$

De oplossing van de differentiaalvergelijking gegeven in (13) met de beginvoorwaarde op $t=0$ is $T_z = T_{z,0}$ wordt gegeven door:

$$T_z(t) = T_w - (T_w - T_{z,0})e^{(-c_1 t)} \quad (15)$$

Voor de opwarming van de lucht geldt:

$$\rho_1 V_1 C_{p,1} \frac{dT_1}{dt} = Q_1 + Q_4 \quad (16)$$

met:

ρ_1 = dichtheid lucht [kg/m^3].

V_1 = volume lucht [m^3].

$C_{p,1}$ = soortelijke warmte lucht [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$].

T_1 = temperatuur lucht [$^\circ\text{C}$].

t = tijd [s].

Q_1 = warmtestroom door zijkant van het vaatje [J/s].

Q_4 = warmtestroom van zoutoplossing naar lucht [J/s].

Voor Q_1 geldt:

$$(T_w - T_1) = \frac{Q_1}{(\alpha_1 2\pi r_v L_1)} \quad (17)$$

$$(T_1 - T_2) = \frac{Q_1}{(2\pi L_1 \lambda_{\text{glas}})} \ln \left(1 + 2 \frac{d_{\text{glas}}}{d_1} \right) \quad (18)$$

$$(T_2 - T_1) = \frac{Q_1}{(\alpha_2 2\pi r_1 L_1)} \quad (19)$$

met:

T_w = temperatuur waterbad [$^\circ\text{C}$].

T_1 = temperatuur buitenkant vaatje [$^\circ\text{C}$].

α_1 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van water naar zijkant vaatje [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$].

L_1 = hoogte luchtkolom in vaatje boven zoutoplossing [m].

T_2 = temperatuur aan binnenkant vaatje [$^{\circ}\text{C}$].

λ_{glas} = warmtegeleidingscoëfficiënt glas [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$].

d_{glas} = dikte glas [m].

α_2 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van binnenzijkant vaatje naar lucht [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$].

Voor Q_1 volgt hier dan uit:

$$Q_1 = \frac{(T_w - T_1)}{\left(\frac{1}{(\alpha_1 r_u 2\pi L_1)} + \frac{1}{(\lambda_{\text{glas}} 2\pi L_1)} \ln\left(1 + 2 \frac{d_{\text{glas}}}{d_1}\right) + \frac{1}{(\alpha_2 r_1 2\pi L_1)} \right)} \quad (20)$$

$$\text{WW}_3 = \frac{1}{(\alpha_1 r_u 2\pi L_1)} + \frac{1}{(\lambda_{\text{glas}} 2\pi L_1)} \ln\left(1 + 2 \frac{d_{\text{glas}}}{d_1}\right) + \frac{1}{(\alpha_2 r_1 2\pi L_1)} \quad (21)$$

Voor Q_4 wordt verkregen:

$$Q_4 = \frac{(T_z - T_1)}{\left(\frac{1}{\alpha_6 \pi r_1^2} \right)} \quad (22)$$

$$\text{WW}_4 = \left(\frac{1}{\alpha_6 \pi r_1^2} \right) \quad (23)$$

met:

α_6 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van zoutoplossing naar lucht [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$].

Invullen van Q_1 en Q_4 in (16) levert:

$$\rho_1 V_1 C_{pl} \frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{\text{WW}_3} (T_w - T_1) + \frac{1}{\text{WW}_4} (T_z - T_1) \quad (24)$$

Beginvoorwaarde: $t=0$ $T_1 = T_{1,0}$.

Invullen van formule (15) in formule (24) en delen door $\rho_1 V_1 C_{pl}$ levert:

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{\rho_1 V_1 C_{pl}} (T_w - T_1) + \frac{1}{\rho_1 V_1 C_{pl}} (T_w - (T_w - T_{z,0}) e^{(-c_1 t)} - T_1) \quad (25)$$

De luchttemperatuur T_1 als functie van de tijd is nu numeriek op te lossen met behulp van

een SAS-programma (het SAS-programma is te vinden op bladzijde 111 en 112).

De opwarming van het monster geschiedt door zowel convectieve warmteoverdracht alsmede door warmteoverdracht via straling van de glazen binnenwand:

$$\rho_m V_m C_{p,m} \frac{dT_m}{dt} = \alpha_7 A_m (T_1 - T_m) + \frac{A_m \sigma (T_2^4 - T_m^4)}{\left(\frac{1}{\epsilon_m} + \frac{A_m}{A_{glas}} \left(\frac{1}{\epsilon_{glas}} - 1 \right) \right)} \quad (26)$$

Beginvoorwaarde: $t=0 \quad T_m = T_{m,0}$.

met:

ρ_m = dichtheid monster [kg/m³].

V_m = volume monster [m³].

$C_{p,m}$ = soortelijke warmte monster [J.kg⁻¹.°C⁻¹].

T_m = temperatuur monster [°C].

t = tijd [s].

α_7 = warmte-overdrachtscoëfficiënt van lucht naar monster [W.m⁻².°C⁻¹].

A_m = oppervlak van het monster [m²].

A_{glas} = oppervlak van het glas [m²].

σ = constante van Stefan-Boltzmann [W.m⁻².°C⁻⁴].

ϵ_m = emissiegraad monster [-].

ϵ_{glas} = emissiegraad glas [-].

De numeriek bepaalde T_1 kan nu ingevuld worden in vergelijking (26) en de monstertemperatuur T_m kan als functie van de tijd numeriek opgelost worden met vergelijking (26).

SAS-programma ter berekening van de opwarmtijd van een slibkoekmonster

```

OPTION PAGESIZE=60;
*(c) D.Q.A. van Dijke;
TITLE 'Oplossing DV voor opwarming van slibkoekmonster';
DATA DV;
RHOZ=1000 ; * dichtheid zoutoplossing [kg/m3];
VZ=3.14e-4 ; * volume zoutoplossing [m3];
CPZ=4.18E3 ; * soortelijke warmte zoutoplossing [J*kg-1*K-1];
Z=RHOZ*VZ*CPZ;
RHOM=1100 ; * dichtheid monster [kg/m3];
VM=1.07E-9 ; * volume monster [m3];
CPM=4.18E3 ; * soortelijke warmte monster [J*kg-1*K-1];
M=RHOM*VM*CPM;
LM=1E-3 ; * dikte monster [m];
PI=3.141592654 ; * getal pi;
RM=3E-3 ; * uitwendige diameter monster [m];
AM=2.36E-5 ; * opp. monster [m2];
AG=0.035 ; * opp. glas [m2];
SIGMA=5.67E-8 ; * stefan-boltzmann constante [W*m-2*K-1];
EPSM=0.8 ; * emissiegraad monster;
EPSG=0.9 ; * emissiegraad glas;
RHOL=0.011 ; * dichtheid lucht [kg/m3];
VL=8.64e-4 ; * volume lucht [m3];
CPL=1.0E3 ; * soortelijke warmte lucht [J*kg-1*K-1];
L=RHOL*VL*CPL;
L1=0.11 ; * lengte vaatje tot waterlaag [m];
L2=4E-2 ; * hoogte van de waterlaag [m];
RU=5.5E-2 ; * uitwendige straal vaatje [m];
RI=5E-2 ; * inwendige straal vaatje [m];
DW=0.5E-2 ; * wanddikte vaatje [m];
DI=10E-2 ; * inwendige diameter vaatje [m];
LABDAG=0.93 ; * warmtegeleidingskoeff. glas [W*m-1*K-1];
LABDAW=0.6 ; * warmtegeleidingskoeff. water [W*m-1*K-1];
ALFA1=828 ; * warmteoverdrachtskoeff.van water naar glas [-
W*m-2*K-1];
ALFA2=0.066 ; * warmteoverdrachtskoeff.van glas naar lucht W*m-2*K-
-1];
ALFA3=905 ; * warmteoverdrachtskoeff.van w naar glas [W*m-2*K-1];
ALFA4=931 ; * warmteoverdrachtskoeff.van glas naar zoutopl. [W*m-2-
*K-1];
ALFA5=1266 ; * warmteoverdrachtskoeff.van glas naar zoutopl.
[W*m-2*K-1];
ALFA6=0.089 ; * warmteoverdrachtskoeff.van water naar lucht
[W*m-2*K-1];
ALFA7=1.46 ; * warmteoverdrachtskoeff.van lucht naar mon.
[W*m-2*K-1];

WW1= 1/(ALFA3*PI*RI**2)+
1/((LABDAG/DW)*(PI*RI**2))+1/(ALFA4*PI*RI**2);
WW2= 1/(ALFA1*RU*2*PI*L2)+1/(LAB
DAG*2*PI*L2)*LOG(1+2*DW/DI)+
1/(ALFA5*RI*2*PI*L2);
WW3= 1/(ALFA1*2*PI*RU*L1)+1/(LAB
DAG*2*PI*L1)*LOG(1+2*DW/DI)+
1 / ( A L F A 2 * 2 * P I * R I * L 1 ) ;

```

```

TW=80;
TL=20;
TM=20;
TZ=20;
Q1=(TW-TL)/(WW3);
T1=TW-Q1/(ALFA1*2*PI*RU*L1);
T2=T1-Q1/((LABDAG*2*PI*L1)*LOG(1+2*DW/DI));
Q4=(TZ-TL)/(1/(ALFA6*PI*RI**2));
N=650;
S=0;
DS=5;
OUTPUT;
KEEP TL TM TZ T1 T2 Q1 Q4;
DO I=1 TO N;
S=S+DS;
R=(1/WW3)/L*(TW-TL)+(1/WW4)/L*(TW-(TW-20)*EXP(-C1*S)-TL);
R1=R;
R2=(1/WW3)/L*(TW-(TL+0.5*DS*R1))+
(1/WW4)/L*(TW-(TW-20)*EXP(-C1*S)-(TL+0.5*DS*R1));
R3=(1/WW3)/L*(TW-(TL+0.5*DS*R2))+
(1/WW4)/L*(TW-(TW-20)*EXP(-C1*S)-(TL+0.5*DS*R2));
R4=(1/WW3)/L*(TW-(TL+DS*R3))+
(1/WW4)/L*(TW-(TW-20)*EXP(-C1*S)-(TL+DS*R3));
TL=TL+(DS/6)*(R1+2*(R2+R3)+R4);
TZ=TW-(TW-20)*EXP(-C1*S);
Q1=(TW-TL)/(WW3);
Q4=(TZ-TL)/(1/(ALFA6*2*PI*RI**2));
T1=TW-Q1/(ALFA1*2*PI*RU*L1);
T2=T1-Q1/((LABDAG*2*PI*L1)*LOG(1+2*DW/DI));
F=W1*(TL-TM)+W2*(T2**4-TM**4);
F1=F;
F2=W1*(TL-(TM+0.5*DS*F1))+W2*(T2**4-(TM+0.5*DS*F1)**4);
F3=W1*(TL-(TM+0.5*DS*F2))+W2*(T2**4-(TM+0.5*DS*F2)**4);
F4=W1*(TL-(TM+DS*F3))+W2*(T2**4-(TM+DS*F3)**4);
TM=TM+(DS/6)*(F1+2*(F2+F3)+F4);
OUTPUT;
END;
KEEP S TM TW TL TZ T1 T2 Q1 Q4;
RUN;
PROC PRINT;
VAR S TM TW TL TZ T2 T1 Q1 Q4;
RUN;
PROC GPLOT;
AXIS1 LABEL=(H=0.75 'Tijd [s]')
VALUE=(H=0.75)
MINOR=NONE
ORDER=0 TO 10000 BY 1000;
AXIS2 LABEL=(H=0.75 'Temperatuur [C]')
VALUE=(H=0.75)
MINOR=NONE
ORDER=0 TO 100 BY 10;
PLOT TM*S/HAXIS=AXIS1 VAXIS=AXIS2 ;
SYMBOL1 V=NONE I=JOIN C=RED;
RUN;

```

- * waterbadtemperatuur;
- * luchttemp. op s=0 {is $T_{l,0}$ } (s=tijd [s]) ;
- * monstertemperatuur op s=0 {is $T_{m,0}$ };
- * zoutoplossingtemp. op s=0 {is $T_{z,0}$ };

Om zeven verschillende warmteoverdrachtscoëfficiënten te berekenen is gebruik gemaakt van de relatie van Brauer en Sucker [Coumans en Kerkhof, 1990; Hell, 1982] in het geval van laminaire stroming van een fluïdum langs een vlakke plaat.

Deze relatie geldt bij stroming van een fluïdum langs een vlakke plaat met een specifieke afmeting L en luidt als volgt:

$$Nu_L = \frac{\alpha L}{\lambda} = aRe_L^{0,1} + \frac{bRe_L}{1+cRe_L^{0,5}} \quad (27)$$

met:

Re = getal van Reynolds ($=\rho vd/\mu$).

ρ = dichtheid fluïdum [$kg \cdot m^{-3}$].

v = snelheid fluïdum [$m \cdot s^{-1}$].

d = specifieke afmeting [m].

$$a = 0,8Pr^{0,1} \quad (28)$$

$$b = \frac{1,47Pr}{(1+2,79Pr^{0,5})^{0,5}} \quad (29)$$

$$c = 1,30Pr^{0,5} \quad (30)$$

Pr = getal van Prandtl ($\mu C_p/\lambda$).

μ = viscositeit [$Pa \cdot s$].

C_p = soortelijke warmte [$J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$].

λ = warmtegeleidingscoëfficiënt [$W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$].

Voorwaarden:

$$0 \leq Re_L \leq Re_{krit}$$

$$0 \leq Pr \leq \infty$$

Bij $Re_L \approx 5 \cdot 10^5$ wordt de stroming turbulent en wordt de door Gnielinski [Coumans en Kerkhof, 1990; Hell, 1982] voorgestelde vergelijking gebruikt:

$$Nu = \frac{0,037Re_L^{0,8}Pr}{1+2,443Re_L^{-0,1}(Pr^{2/3}-1)} \quad (31)$$

Voorwaarden:

$$Re_{krit} \leq Re_L \leq 10^7$$

$$0,6 \leq Pr \leq 2000$$

In de buurt van $Re_{krit} \approx 5 \cdot 10^5$ gaan de vergelijkingen (27) en (31) niet vloeiend in elkaar over maar sprongsgewijs. Gnielinski stelt voor om Nu over het hele traject te berekenen volgens:

$$0 \leq Re_L \leq 10^2 \quad Nu_L = Nu_{lam} = \text{vergelijking (27).}$$

$$10^2 \leq Re_L \leq 10^6 \quad Nu_L = (Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2)^{0.5}.$$

$$10^6 \leq Re_L \leq 10^7 \quad Nu_L = Nu_{turb} = \text{vergelijking (31).}$$

Om de α_1 , α_3 , α_4 en α_5 te berekenen is een SAS-programma geschreven dat er als volgt uit ziet:

```

*(C) D.Q.A. van Dijke;
TITLE 'BEPALING VAN ALFA 1, 3, 4 en 5 PARALLEL AANGESTROOMDE CYLINDER';
DATA ALFAU;

MUW=1E-3 ; *VISKOSITEIT WATER [PA*S];
CPW=4.18E3 ; *SOORTELJKE WARMTE WATER [J*KG-1*K-1];
LABDAW=0.60 ; *WARMTEGELEIDINGSKOEFF. WATER [W*M-1*K-1];
PRW=(MUW*CPW)/(LABDAW) ; *PRW=PRANDTL VOOR WATER;
RHOW=998 ; *DICHTHEID WATER [KG*M-3];
VW=10E-2 ; *SNELHEID WATER [M*S-1];
DV=0.15 ; *SPECIFIEKE AFMETING VAATJE [M];
; *{=0.15 VOOR ALFA1, =0.11 VOOR ALFA3
=0.10 VOOR ALFA4;
*=0.04 VOOR ALFA5};

REW=(RHOW*VW*DV)/(MUW); *REYNOLDS VOOR WATER;

A1=0.8*(PRW**(0.1));
A2=(1.47*PRW)/((1+2.79*PRW**(0.5))**(0.5));
A3=1.3*PRW**(0.5);

NUWL = A1*(REW**(0.1))+((A2*REW)/(1+A3*REW**(0.5))); *NUSELGTGETAL;
NUWT=(0.037*REW**(0.8)*PRW)/(1+2.443*REW**(-0.1)*(PRW**(2/3)-1));
IF REW LE 100 THEN NUW=NUWL;
ELSE DO;
IF REW LE 1E6 THEN
NUW=(NUWL**2+NUWT**2)**(0.5);
ELSE
NUW=NUWT;
END;
ALFAU=NUW*LABDAW/(DV);
OUTPUT;
KEEP ALFAU REW PRW;

```

Om de α_2 , α_6 en α_7 te berekenen is een SAS-programma geschreven dat er als volgt uit ziet:

```

*(C) D.Q.A. van Dijke;
TITLE 'BEPALING VAN ALFA 2, 6 en 7, PARALLEL AANGESTROOMDE CYLINDER';
DATA ALFAU;

MUL=17E-6 ; *VISKOSITEIT LUCHT [PA*S];
CPL=1000 ; *SOORTELIJKE WARMTE LUCHT
[J*KG-1*K-1];
LABDAL=0.024 ; *WARMTEGELEIDINGSKOEFF. LUCHT
[W*M-1*K-1];
PRL=(MUL*CPL)/(LABDAL) ; *PRL=PRANDTL VOOR LUCHT;
RHOL=0.012 ; *DICHTHEID LUCHT [KG*M-3];

VL=10E-6 ; *SNELHEID LUCHT [M*S-1];
DV=0.10 ; *SPECIFIEKE AFMETING VAATJE [M];
; *{=0.11 VOOR ALFA2 =0.10 VOOR ALFA6
=3E-3 VOOR ALFA7};

REL=(RHOL*VL*DV)/(MUL); *REYNOLDS VOOR LUCHT;

A1=0.8*(PRL**(0.1));
A2=(1.47*PRL)/((1+2.79*PRL**(0.5))**(0.5));
A3=1.3*PRL**(0.5);

NUWL= A1*(REL**(0.1))+((A2*REL)/(1+A3*REL**(0.5))); *NUSSELTGETAL;
NUWT=(0.037*REL**(0.8)*PRL)/(1+2.443*REL**(-0.1)*(PRL**(2/3)-1));
IF REL LE 100 THEN NUW=NUWL;
ELSE DO;
IF REL LE 1E6 THEN
NUW=(NUWL**2+NUWT**2)**(0.5);
ELSE
NUW=NUWT;
END;
ALFAU=NUW*LABDAL/(DV);
OUTPUT;
KEEP ALFAU REL PRL;
PROC PRINT;

```

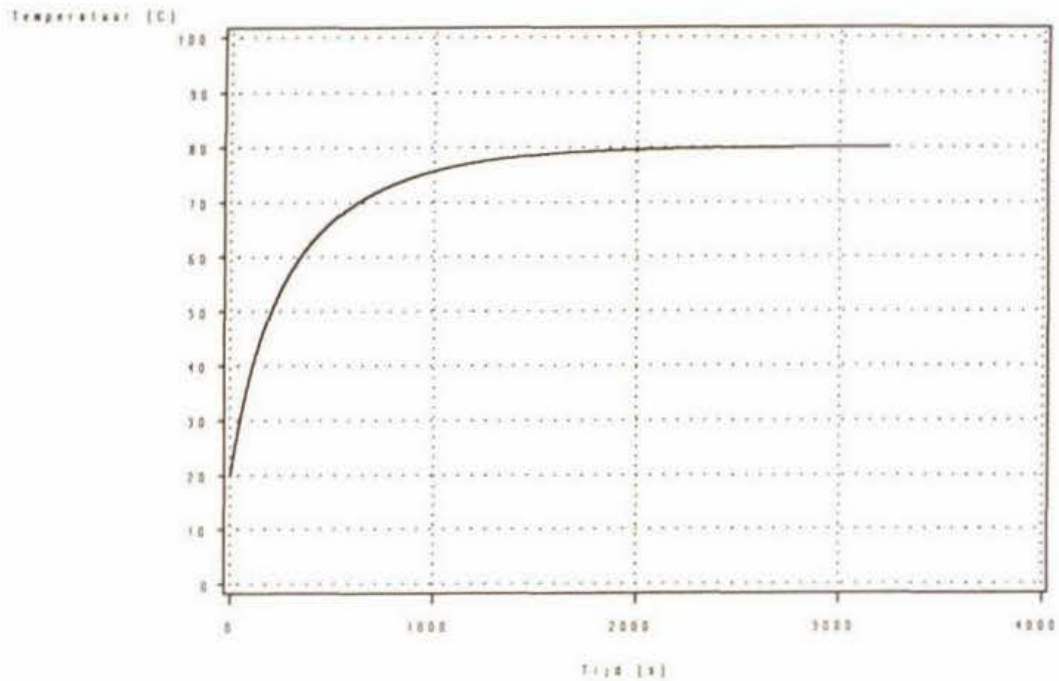
Voor de bepaling van α_6 werd dezelfde berekening gehanteerd als voor het gas/glasgrensvlak, alleen bedraagt de specifieke afmeting voor de bepaling van het Reynoldsgetal nu 0,10 m in plaats van 0,11 m.

Om een maximale tijd te vinden waarin het monster opgewarmd wordt tot de waterbadtemperatuur wordt er uitgegaan van droge lucht met een druk van 0,01 atmosfeer bij 20°C. Droge lucht met een druk van 0,01 atmosfeer en 20°C heeft een dichtheid van 0,012 kg/m³. De λ_{lucht} bedraagt 0,024 W.m⁻¹.K⁻¹, de $C_{p,\text{lucht}}$ bedraagt 1000 J.Kg⁻¹.K⁻¹, de μ_{lucht} bedraagt 17.10⁻⁶ Pa.s.

Er werd aangenomen dat al deze bovenstaande waarden tijdens het opwarmen van de lucht constant bleven.

De temperatuur van het slibkoekmonster als functie van de tijd is weergegeven in figuur 3. De begintemperatuur is 20°C en de eindtemperatuur is 80°C.

Oplossing DV voor opwarming van monster

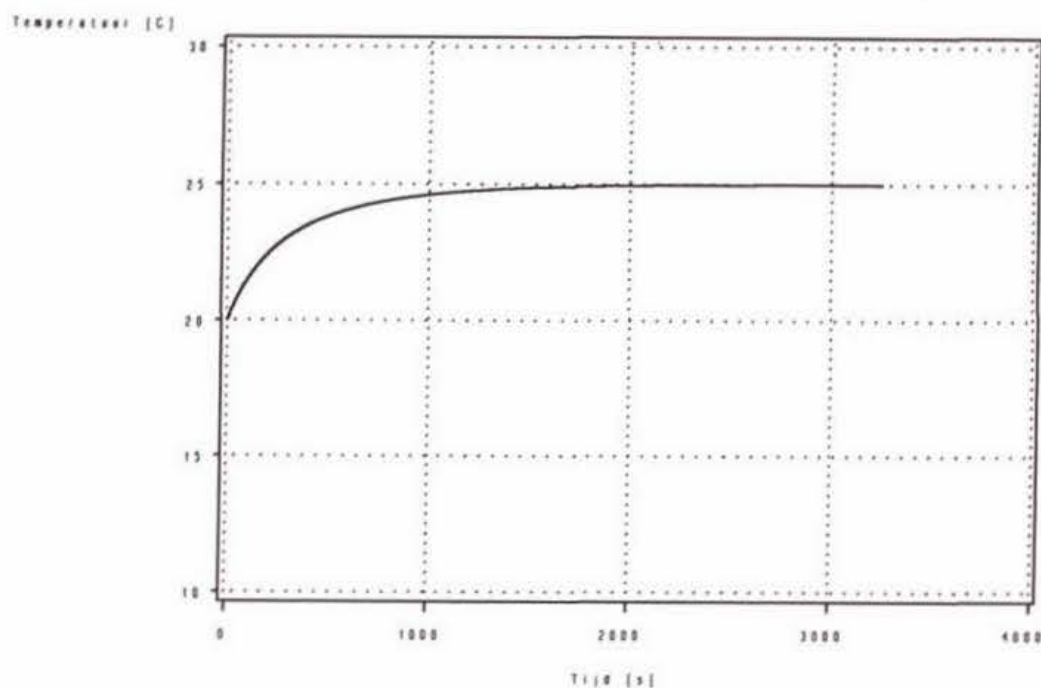


Figuur 3. *Berekende slibkoekmonstertemperatuur versus tijd.*

De temperatuur van het slibkoekmonster als functie van de tijd is weergegeven in figuur 4. De begintemperatuur is 20°C en de eindtemperatuur is 25°C.

Uit de grafieken valt af te leiden dat het monster in ieder geval binnen 50 minuten op temperatuur is. Omdat in werkelijkheid waterdamp aanwezig is in de lucht en een druk van 0,01 atm niet gehaald zal worden, zal de werkelijke opwarmtijd van het monster onder de waarde van figuur 3 en 4 liggen.

Oplossing DV voor opwarming van monster



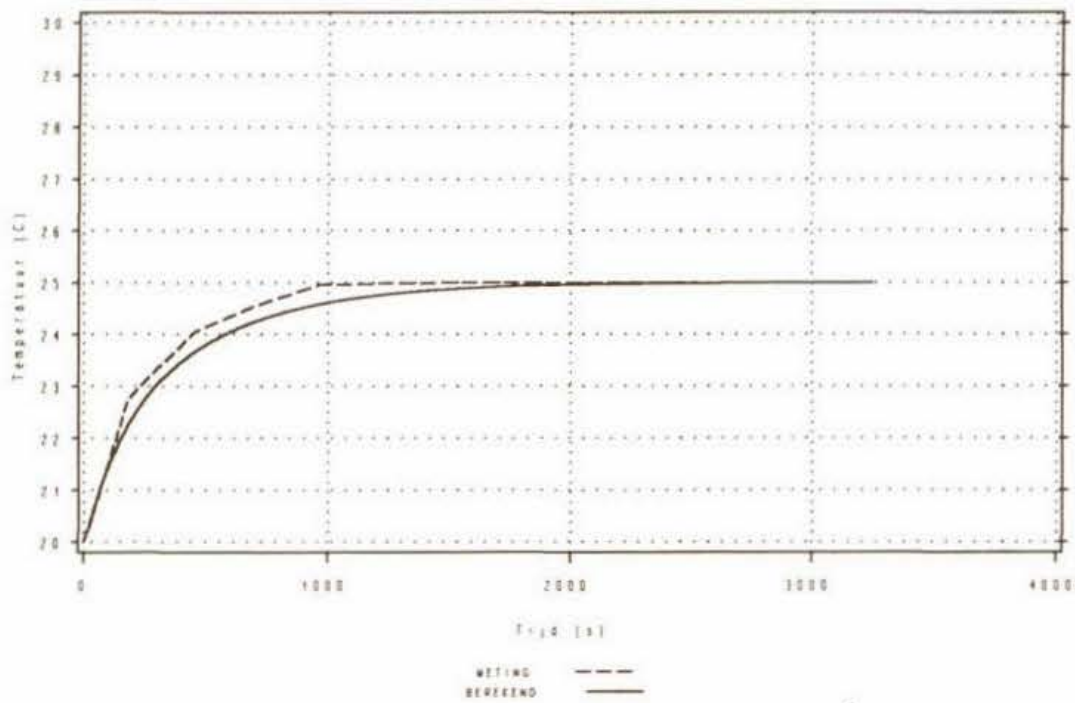
Figuur 4. *Berekende slibkoekmonstertemperatuur versus tijd.*

In figuur 5 is zowel de berekende opwarmtijd als de experimentele opwarmtijd tot 25° C van een slibkoekmonster uitgezet. De experimentele opwarmtijd is bepaald door een thermokoppel in het slibkoekmonster (met de afmetingen zoals gebruikt in de warmteberekeningen) te plaatsen en de temperatuur van het monster als functie van de tijd te registreren. Het slibkoekmonster werd blootgesteld aan vochtige lucht met een a_w -waarde van 0,75.

Uit figuur 5 blijkt dat de werkelijke opwarmtijd inderdaad beneden de berekende opwarmtijd ligt.

Opwarming van slibkoekmonster

DETERMINATIE VAN WARMTELEIDING



Figuur 5. Opwarming van slibkoekmonster, de berekende en de experimentele curve.

BIJLAGE 13. Oplosbaarheden van geselecteerde zouten in het temperatuurgebied van 0 tot 100°C. De oplosbaarheid van het zout is uitgedrukt in gram zout per 100 gram water [Hell, 1982].

ZOUT	Oplosbaarheid zout [gram zout/100 gram water]								
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	60°C	80°C	90°C	100°C
KOH	95,7	103	112	126	134	154			122
LiCl	69,2	74,5	83,5	86,2	89,8	98,4	112	121	128
KF	44,7	53,5	94,9	108	138	142	150		
MgCl ₂	52,9	53,6	54,6	55,8	57,5	61,0	66,1	69,5	73,3
Mg(NO ₃) ₂	62,1	66,0	69,5	73,6	78,9	78,9	91,6	106	
NaBr	80,2	85,2	90,8	98,4	107	118	120	121	121
KI	128	136	144	153	162	176	192	198	206
NaCl	35,7	35,8	35,9	36,1	36,4	37,1	38,0	38,5	39,2
KBr	53,6	59,5	65,3	70,7	75,4	85,5	94,9	99,2	104
KCl	28,0	31,2	34,2	37,2	40,1	45,8	51,3	53,9	56,3
KNO ₃	13,9	21,2	31,6	45,3	61,3	106	167	203	245
K ₂ SO ₄	7,4	9,3	11,1	13,0	14,8	18,2	21,4	22,9	24,1

**PUBLIKATIEREEKS "TOEKOMSTIGE GENERATIE
RIOOLWATERZUIVERINGSINRICHTINGEN RWZI 2000" ¹**

- 1 "Behandeling van stedelijk afvalwater in de toekomst"
Een haalbaarheidsonderzoek. I. Eindrapport II. Werkrapport
RIZA, TNO-Maatschappelijke Technologie en Witteveen & Bos Raadgevende
ingenieurs
Juli 1986
- 2 "Toekomstige generatie rioolwaterzuiveringsinrichtingen; RWZI 2000"
Onderzoekplan
RIZA, STORA
Januari 1988
- 3 "Jaarverslag 1988"
RIZA, STORA
Maart 1989
- 4 "Slibontwatering; een voorstudie"
TU-Delft, TU-Eindhoven
RWZI 2000 89-01
Januari 1989
- 5 "Knelpunten bij de invoering van defosfatering"
Witteveen & Bos Raadgevende ingenieurs
RWZI 2000 89-02
April 1989
- 6 "Selectieve verwijdering van zware metalen uit ruw rioolwater met behulp van een
magneetsysteem"
Smit-Nymegen, TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 89-03
Oktober 1989
- 7 "Verwijdering van zware metalen uit zuiveringslib door elektrolyse"
TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 89-04
Oktober 1989

¹ Te bestellen bij:
STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
tel. 030-321199

- 8 "Hydrolyse van zuiveringsslib in combinatie met anaërobe vergisting"
TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 89-05
Oktober 1989
- 9 "Het drogen van zuiveringsslib met het Carver-Greenfieldproces"
TNO-Maatschappelijke Technologie, Witteveen & Bos Raadgevende
ingenieurs
RWZI 2000 89-06
December 1989
- 10 "Natte oxydatie van zuiveringsslib met het Vertech-systeem"
TNO-Maatschappelijke Technologie, Witteveen & Bos Raadgevende
ingenieurs
RWZI 2000 89-07
December 1989
- 11 "Symposium "RWZI 2000" d.d. 5 oktober 1989"
RIZA, STORA
RWZI 2000 89-08
December 1989
- 12 "Jaarverslag 1989"
RIZA, STORA
RWZI 2000 90-01
Maart 1990
- 13 "AB-Systemen; een inventarisatie"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 90-02
September 1990
- 14 "Vergisting van aëroob gestabiliseerd slib"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 90-03
Augustus 1990
- 15 "Het afleiden van procestechnologische relaties uit bedrijfsgegevens van rwzi's"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 90-04
December 1990
- 16 "Automatische regeling van het slibgehalte in beluchtingstanks"
Adviebureau BKH
RWZI 2000 90-05
September 1990

- 17 "Verkenning Bio-Denitro/Bio-Denipho"
Witteveen & Bos Raadgevende ingenieurs
RWZI 2000 90-06
Juni 1990
- 18 "Linpor-sponsjes als dragermateriaal bij de aërobe zuivering van rioolwater"
TNO-Maatschappelijke Technologie
RWZI 2000 90-07
Oktober 1990
- 19 "Jaarverslag 1990"
RIZA, STORA
RWZI 2000 91-01
Maart 1991
- 20 "Deep Shaft-systemen; een inventarisatie"
DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV
RWZI 2000 91-02
Maart 1991
- 21 "Perspectives for the utilization of membrane-assisted sludge retention in municipal waste water treatment plants"
A feasibility study
RU-Groningen
RWZI 2000 91-03
Juni 1991
- 22 "Jaarverslag 1991"
RIZA, STOWA
RWZI 2000 92-01
Maart 1992
- 23 "Vergisten van zuiveringslib; een vergelijking tussen thermofiele en mesofiele slibgisting"
Haskoning B.V., RIZA, LU-Wageningen, DHV Water B.V.
RWZI 2000 92-02
Maart 1992
- 24 "First Dutch-Japanese workshop on the treatment of municipal waste water;
8-11 april 1991, Heelsum, The Netherlands. Part I and part II.
RIZA, STOWA, TU-Delft
RWZI 2000 92-03
Maart 1992

- 25 "Biologische fosfaatverwijdering in combinatie met een korrelreactor"
LU-Wageningen, DHV Water B.V.
RWZI 2000 92-04
Augustus 1992
- 26 "Anaërobe behandeling van stedelijk afvalwater in Nederland"
Covernota van het uitgevoerde onderzoek 1976 - 1991
LU-Wageningen, Haskoning B.V.
RWZI 2000 92-05
Mei 1992
- 27 "Vergaande nutriëntenverwijdering op een zeer laagbelaste aktiefslibinstallatie"
Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, Grontmij N.V.
RWZI 2000 92-06
Oktober 1992
- 28 "Ontwikkeling van een slib-op-drager systeem voor de aërobe zuivering van stedelijk afvalwater"
Fase II: Onderzoek naar de processtabiliteit en optimalisatie van het zuiveringsrendement.
TNO-IMW
RWZI 2000 92-07
Oktober 1992
- 29 "Behandeling van stedelijk afvalwater met het schachtreactorsysteem"
V & P Waste Water Management B.V.
RWZI 2000 92-08
Juli 1994
- 30 "Stikstofverwijdering uit interne stromen op rwzi's"
DHV Water B.V.
RWZI 2000 92-09
December 1992
- 31 "Jaarverslag 1992"
RIZA, STOWA
RWZI 2000 93-01
April 1993
- 32 "Onderzoek demonstratie-installaties magnetische defosfatering"
Envimag B.V.
RWZI 2000 93-02
April 1993

- 33 "Modelvorming en optimalisatie van biologische defosfatering van afvalwater:
Microbiële aspecten"
LU-Wageningen, vakgroep Microbiologie
RWZI 2000 93-03
November 1993
- 34 "Jaarverslag 1993"
RIZA, STOWA
RWZI 2000 94-01
Juli 1994
- 35 "Fundamentele aspecten van slibontwatering"
Deel 1: Samenvattend verslag
Deel 2: Flocculatiemechanismen
Deel 3: Filtratie-expressie modellering
Deel 4: Filtratie expressie experimenten
Deel 5: Slib-water binding
Deel 6: Karakterisering van slibben
Deel 7: Ontwikkeling nieuw CST-apparaat
Deel 8: Congresbijdragen
TU-Eindhoven, Laboratorium voor Scheidingstechnologie
RWZI 2000 94-02
Juli 1994



Dit is een minder milieu belastende inbindmap

Deze BINDOMATIC ECO-map bestaat uit een achterzijde van gerecycled karton en een voorzijde van PVC-vrije folie

- chloor-arm
- zwavelvrij
- onschadelijk in de vuilverbranding
- niet van invloed op de kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater