

Eindrapport

Analyse van spuiwaters

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Overheid Departement Leefmilieu, Natuur en Energie:
2016/SCT/R/0460

September 2015



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Voor controle van het spuiwater bij biologische luchtwassystemen dienen volgende analyses uitgevoerd te worden

- pH
- ammonium-N
- nitraatstikstof en nitrietstikstof of de som van beiden
- totaal N, zijnde de som van de geanalyseerde ammoniumstikstof, nitraatstikstof en nitrietstikstof

Voor controle van het spuiwater bij chemische luchtwassystemen dienen volgende analyses uitgevoerd te worden:

- pH
- ammonium-N, in g N/l
- gehalte aan sulfaat, uitgedrukt in g/l
- de verhouding van ammonium op sulfaat
- gehalte aan ammoniumsulfaat, uitgedrukt in mol/liter

Op basis van dit beperkt onderzoek is een voorstel geformuleerd voor het analyseren van de relevante parameters in spuiwaters. Het aftoetsen van de voorgestelde wijze dient nog besproken te worden met de erkende laboratoria. Bijkomend is het voor een aantal parameters noodzakelijk om een verdere verfijning van de methode uit te werken (oa. keuze pH strips,...).

Monstername en conservering

In het wetgevend kader (M.B. ammoniakemissiearme stalsystemen) is de toe te passen monstername en conservering beschreven. Om de bacterieactiviteit stil te leggen zijn 2 methodieken beschreven: 1) monster over bacteriefilter brengen, 2) verlaging van zuurtegraad tot pH =2 met H₂SO₄.

Beide procedures hebben hun beperkingen. Filtratie over een bacteriefilter is niet evident te velde en kan leiden tot verstoppingen, terwijl aanzuren van het originele monster kan leiden tot schuimvorming (dit laatste werd in het laboratorium vastgesteld bij 4 monsters). Bovendien leidt aanzuren van de monsters tot problemen bij de daaropvolgende spectrofotometrische bepalingen.

In het wetgevend kader is eveneens opgenomen dat de monsters na filtratie over bacteriefilter of na aanzuren dienen geanalyseerd te worden binnen 48 uur. Dit is in strijd met de conserveringstermijnen beschreven in WAC/I/A/010, waar voor de bepaling van NH₄-N of TON van niet geconserveerde monsters de analyses dienen uitgevoerd te worden binnen 1 dag. Aangezuurde monsters voor de bepaling van NH₄-N hebben daarentegen een houdbaarheid van 21 dagen. De monsters worden steeds koel bewaard bij 1-5°C.

Op basis van de bevindingen en conformiteit met WAC wordt volgende procedure vooropgesteld:

Biologische luchtwassystemen:

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De pH wordt in situ gemeten volgens WAC/I/A/011. Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en binnen 24 uur na monstername geconserveerd of geanalyseerd zijn, conform de houdbaarheidstermijn opgenomen in WAC/I/A/010. Bij aankomst in het laboratorium wordt het monster sterk verdund (minstens 100x) en indien gewenst, geconserveerd met zuur (H₂SO₄ voor NH₄-N bepalingen).

Chemische luchtwassersystemen:

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De pH wordt ter plaatse gecontroleerd met een pH strip (bv. range van 1.7 -3.8 tot op 0.3 pH eenheid). Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en de analyse moet binnen 21 dagen uitgevoerd worden (conform WAC/I/A/010).

Analysemethoden

Bij de evaluatie van de analysemethoden voor de analyse van spuiwaters zijn diverse methoden toepasbaar.

Om de matrixbelasting bij de analyse te beperken is het aangewezen om de originele monsters minstens 100x te verdunnen voorafgaandelijk aan de analyse, voornamelijk als geautomatiseerde systemen worden gebruikt. Bij toepassing van het doorstroomanalysesysteem bij de bepaling van TON (totaal geoxideerde stikstof, som van nitraat en nitriet) kan de matrix van deze monsters een invloed hebben op de Cd reductiekolom. Een hogere verdunning van het monster verlengt de levensduur van de Cd reductiekolom. In spuiwaters zijn de concentraties voor zowel $\text{NH}_4\text{-N}$ als TON hoog, zodat de toegepaste verdunning geen problemen geeft om de grenswaarde van deze controleparameters te toetsen.

In WAC/III/E zijn alle methoden beschreven voor de bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$ in water. In deze studie werd de inzetbaarheid van de volgende 2 methoden geëvalueerd en geschikt bevonden:

1. Destillatie en spectrofotometrische bepaling conform WAC/III/E/022.
2. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/E/021

Naast de bovenstaande methoden is het eveneens mogelijk om de spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser toe te passen. Echter bij deze methode is het noodzakelijk om bijkomende kwaliteitscontroles voor de bepaling van parameters ammonium in afvalwater (spuiwater) uit te voeren zoals beschreven in WAC/III/C/002. De ionchromatografische methode (IC) werd in deze studie niet geëvalueerd omdat de matrixbelasting van biologisch spuiwater hoog is en bijgevolg de kolom kan beschadigen.

In WAC/III/C zijn alle methoden beschreven voor de bepaling van TON in water. In deze studie werd de inzetbaarheid van de volgende 2 methoden geëvalueerd en geschikt bevonden:

1. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031
2. Spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser conform WAC/III/C/002

Bij de doorstroomanalysemethode is het aanbevolen om een hoge verdunning toe te passen van de spuiwaters om de levensduur van de Cd reductiekolom te verlengen. Bij toepassing van discrete analyser of ionchromatografische methode (IC) zijn dezelfde opmerkingen relevant zoals beschreven bij de bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$.

De parameter sulfaat kan geanalyseerd worden als zwavel na destructie van het waswater (H_2SO_4 medium) gevolgd door een analytische bepaling met ICP-AES. Het element zwavel en de bijhorende analytische methode moeten nog toegevoegd worden aan WAC/III/B.

Op basis van de bevindingen en conformiteit met WAC wordt volgende procedure vooropgesteld:

- Bepaling van pH: *in situ* conform WAC/I/A/011 of met pH strips voor spuiwater van de chemische luchtwassing
- Bepaling van NH₄-N: methoden beschreven in WAC/III/E
- Bepaling van TON (som nitraat en nitriet): methoden beschreven in WAC/III/C
- Bepaling van sulfaat: bepaling als zwavel - destructie van het waswater (H₂SO₄ medium) gevolgd door een analytische bepaling met ICP-AES. Element en methode dienen nog opgenomen te worden in WAC/III/B

Meer duiding en randbemeringen omtrent de toepassing van de analytische methoden zijn beschreven in HOOFDSTUK 3.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	V
Lijst van figuren	VI
HOOFDSTUK 1. Inleiding	7
1.1. <i>Wetgevend kader</i>	7
1.2. <i>Te analyseren parameters</i>	12
1.3. <i>Knelpunten bij de bemonstering, conservering en analyse</i>	13
HOOFDSTUK 2. Analyseresultaten van spuiwaters	14
2.1. <i>Analysemonsters</i>	14
2.2. <i>Monsternamen en conservering</i>	17
2.3. <i>Analysemethoden</i>	17
2.3.1. Metingen in het VITO laboratorium	17
2.3.2. Metingen in het laboratorium van INAGRO	19
2.4. <i>Analyseresultaten</i>	19
HOOFDSTUK 3. Analyse van spuiwaters	25
HOOFDSTUK 4. Besluit	29

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Overzicht analysemonsters	14
Tabel 2 Resultaten voor pH, TC, TIC en TOC	19
Tabel 3 Terugvinding van de doperingen voor $\text{NH}_4\text{-N}$ met doorstroomanalyser	20
Tabel 4 Resultaten voor $\text{NH}_4\text{-N}$	21
Tabel 5 Terugvinding van de doperingen voor TON met FA en DA	22
Tabel 6 Resultaten voor TON	23
Tabel 7 Resultaten voor totaal N	24

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Foto's van de 10 monsters (L: origineel; R: na 100x verdunning)	15
Figuur 2 Schematische weergave van de deelmonsters, de bijhorende conservering in relatie met de toegepaste analysemethode	16
Figuur 3 Overzicht deelmonsters met de verschillende conserveringen	16
Figuur 4 Vergelijkende resultaten voor $\text{NH}_4\text{-N}$	21
Figuur 5 Vergelijkende resultaten voor TON	23
Figuur 6 Vergelijkende resultaten voor totaal N	24

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

1.1. WETGEVEND KADER

In het Mestdecreet is spuiwater gedefinieerd als de vloeistof die niet hergebruikt wordt als waswater in een luchtwassysteem dat lucht reinigt van de aanwezige ammoniak (NH_3) die ontstaat in een stal, of bij verwerking of bewerking van dierlijke mest. De ammoniakemissie wordt beperkt door de stalventilatielucht te behandelen in een biologisch luchtwassysteem of in een chemisch luchtwassysteem.

In het M.B. ammoniakemissiearme stalsystemen - Ministerieel besluit van 19 maart 2004 houdende vaststelling van de lijst van ammoniakemissiearme stalsystemen in uitvoering van artikel 1.1.2 en artikel 5.9.2.1bis van het besluit van de Vlaamse Regering van 1 juni 1995 houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne. – wordt in Hoofdstuk 5 technieken beschreven die uitgaande stallucht zuiveren. Hierbij is eveneens opgenomen welke controle analyses uitgevoerd moeten worden op het spuiwater.

Opmerking: Enkel de relevante delen van de wetgeving werden opgenomen in dit rapport.

HOOFDSTUK 5. — S-lijst van technieken die de uitgaande stallucht zuiveren

5.1. Systeem S-1. Biologisch luchtwassysteem met 70 % of hogere ammoniakemissiereductie

5.1.1. De ammoniakemissie wordt beperkt door de stalventilatielucht te behandelen in een biologisch luchtwassysteem. Het luchtwassysteem bestaat uit een filter (kolom met vulmateriaal) of uit een filterpakket dat continu vochtig wordt gehouden met een wasvloeistof en waar de uitgaande stalventilatielucht in tegenstroom, gelijkstroom of dwarsstroom door geleid wordt. Bij passage van de stalventilatielucht door het luchtwassysteem wordt de ammoniak afgevangen in de wasvloeistof, waarna de gereinigde ventilatielucht het luchtwassysteem verlaat. Bacteriën die zich op het vulmateriaal en in de wasvloeistof bevinden zetten de ammoniak om in nitriet en/of nitraat, waarna deze stoffen met het spuiwater worden afgevoerd.

...

5.1.3. Voor de technische documentatie van dit systeem gelden de volgende eisen :

1° De leverancier levert voor elk luchtwassysteem een technische fiche af die minstens volgende specificaties bevat :

- a) werking van de waswaterpomp : continu of niet continu. Bij niet-continue werking van de waswaterpomp moet de werkingsfrequentie en werkingsduur opgegeven worden;*
- b) waswaterdebiet in liters per uur en relatie tot de draaiuren van de waswaterpomp;*
- c) vereiste waswaterverdeling en sproeibeeld over het filter(pakket);*
- d) specifieke grenswaarden met betrekking tot de samenstelling van het waswater en minstens voor de parameters pH, nitraat, nitriet en ammonium;*
- e) frequentie waarmee of voorwaarden waaronder voeding aan het waswater moet toegevoegd worden;*
- f) ventilatie-instellingen en luchtweerstand van het luchtwassysteem (drukval in Pa over het filter(pakket));*

- g) spui-instellingen : het spuiwaterdebiet in liters per uur of liters per spuibeurt, de spui-frequentie waarbij opgegeven wordt of deze op vaste momenten of bij bepaalde waarden van pH, dichtheid, geleidbaarheid, soortelijk gewicht of een andere determinerende parameter gebeurt, de berekening van de spui-frequentie;
- h) de dierbezetting waarvoor de onder a tot g opgegeven specificaties van toepassing zijn.

5.1.4. Voor het gebruik van dit systeem gelden de volgende eisen :

...

4° **Controle van het waswater :**

- a) elk half jaar moet een monster van het waswater genomen worden zoals bepaald in het monsternameprotocol. Monstername, vervoer en analyse van het waswater en de rapportage over de analyse moeten door een erkend laboratorium uitgevoerd worden;
- b) de exploitant controleert of de analyseresultaten van het waswater binnen de in tabel 1 van punt 5.1.6 aangegeven grenzen liggen. Parameters waarvoor in tabel 1 van punt 5.1.6 geen grenzen opgenomen zijn, moeten binnen de door de leverancier in de technische fiche opgegeven grenswaarden liggen. Indien de analyseresultaten buiten de grenzen opgenomen in tabel 1 van punt 5.1.6 liggen of buiten de grenzen opgegeven door de leverancier in de technische fiche liggen, moet de exploitant of leverancier of andere deskundige partij actie ondernemen om de werking van het luchtwassysteem te optimaliseren;
- c) op het moment van de monstername van het waswater wordt de actuele dierbezetting (gewicht, leeftijd en aantal), stand van de urenteller van de circulatiepomp van het waswater en stand van de waterpulsometer voor het spuiwaterdebiet door de exploitant genoteerd in het logboek;
- d) de analyseresultaten en eventuele acties worden genoteerd in het logboek.

5° **Wekelijkse controle van de goede werking van het luchtwassysteem :**

- a) de exploitant voert wekelijks een controle uit van de goede werking van het luchtwassysteem door het controleren van de parameters zoals opgenomen in de bedieningshandleiding;
- b) de resultaten van de controle moeten binnen de in tabel 1 en tabel 2 van punt 5.1.6 aangegeven grenzen liggen ten opzichte van de door de leverancier opgegeven waarden in de technische fiche. Controleparameters waarvoor in tabel 1 en tabel 2 van punt 5.1.6 geen grenzen opgenomen zijn, moeten binnen de door de leverancier in de technische fiche opgegeven grenswaarden liggen. Indien de controleresultaten buiten de grenzen opgenomen in tabel 1 en tabel 2 van punt 5.1.6 liggen of buiten de grenzen opgegeven door de leverancier in de technische fiche liggen, moet de exploitant of leverancier of andere deskundige partij actie ondernemen om de werking van het luchtwassysteem te optimaliseren;
- c) de resultaten van de wekelijkse controle en eventuele acties worden genoteerd in het logboek.

...

5.1.6. Bandbreedte van de controleparameters :

Tabel 1 : Bandbreedte van de waswateranalyse

Parameter	Resultaat	Actie gebruiker/leverancier/deskundige partij
pH	< 6	Niet waarschijnlijk : verklaring vragen
	> 6 en < 6.5	Aandachtspunt
	> 6.5 en < 7.5	Geen actie
	> 7.5 en < 8.5	Aandachtspunt

	> 8.5	Reparatie/onderhoud
N_{totaal} (g N/liter)	< 0.8	Reparatie/onderhoud
	> 3.2	Reparatie/onderhoud
$M_{N/N}^{**}$	< 0.8	Komt voor bij sterke afname ammoniakbelasting
	> 0.8 en < 1.2	Geen actie
	> 1.2 en < 3	Aandachtspunt
	> 3	Reparatie/onderhoud
$NH_4^+ -N$ (g N/liter) *	> 0.4	Verklaring vragen indien geen nitrificatie plaatsvindt

* $N_{\text{totaal}} = NH_4^+ -N + NO_2^- -N + NO_3^- -N$

** $M_{N/N} = NH_4^+ -N / (NO_2^- -N + NO_3^- -N)$ uitgedrukt in mol

...

Voor specifieke luchtwassystemen, combinaties van het luchtwassysteem met een denitrificatiebassin of voor combinaties met andere luchtwassystemen, kunnen afwijkende waarden voor het minimale en maximale spuiwaterdebiet van toepassing zijn. In dat geval moeten deze waarden opgenomen worden in de technische fiche.

5.1.7. Monsternameprotocol :

1° Het waswatermonster wordt genomen aan het voorziene aftappunt in de leiding van de circulatiepomp.

2° De monstername en conservering van het waswater kunnen op twee manieren plaatsvinden :

- de monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een spuit opgezogen en nadat een bacteriefilter op het spuitje is geplaatst, wordt hieruit minimaal 50 ml waswater in een monsterflesje gebracht. Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en de analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden;
- de monstername en conservering vinden plaats volgens NEN6800 en NPR6601. Hierbij wordt de pH in situ gemeten en de bacterieactiviteit wordt stilgelegd door verlaging van de zuurtegraad tot pH=2 door zwavelzuur aan het monster toe te voegen. De analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden.

3° Het waswater moet door een erkend laboratorium minstens geanalyseerd worden op de volgende parameters : pH, ammoniumstikstof ($NH_4^+ -N$), nitrietstikstof ($NO_2^- -N$) en nitraatstikstof ($NO_3^- -N$).

4° Onafhankelijke registratie : de monsternemer noteert de standen van de urenteller van de circulatiepomp van het waswater en van de waterpulsometer voor het spuiwaterdebiet.

5° Het analyserapport wordt overgemaakt aan de exploitant en de leverancier of andere deskundige partij. Op het analyserapport moeten in ieder geval de volgende gegevens worden vermeld :

- resultaat van de pH analyse;
- gehalte aan ammoniumstikstof, uitgedrukt in g N per liter;
- gehalte aan totale stikstof, zijnde de som van de geanalyseerde ammoniumstikstof, nitraatstikstof en nitrietstikstof, uitgedrukt in g N per liter;
- de verhouding van ammoniumstikstof, uitgedrukt in mol per liter, op de som van nitraatstikstof en nitrietstikstof, uitgedrukt in mol per liter;
- identificatienummer van de luchtwasser;
- datum van de monstername;
- naam, adres en woonplaats van de inrichting waar de luchtwasser is geplaatst;
- meterstanden van de urenteller van de circulatiepomp van het waswater en van de waterpulsometer voor het spuiwaterdebiet;

- i) eventuele opmerkingen.

....

5.2. Systeem S-2. Chemisch luchtwassysteem 70 % of hogere emissiereductie

5.2.1. De ammoniakemissie wordt beperkt door de stalventilatielucht te behandelen in een chemisch luchtwassysteem. Het luchtwassysteem bestaat uit een filter (kolom met vulmateriaal) of uit een filterpakket dat continu vochtig wordt gehouden met een wasvloeistof aangezuurd met zwavelzuur en waar de uitgaande stalventilatielucht in tegenstroom, gelijkstroom of dwarsstroom door geleid wordt. Bij passage van de stalventilatielucht door het luchtwassysteem wordt de ammoniak afgevangen in de wasvloeistof, waarna de gereinigde ventilatielucht het systeem verlaat. Door toevoeging van zwavelzuur aan de wasvloeistof wordt de ammoniak gebonden als ammoniumsulfaat, waarna deze stof met het spuiwater wordt afgevoerd.

...

5.2.3. Voor de technische documentatie van dit systeem gelden de volgende eisen :

1° De leverancier levert voor elk luchtwassysteem een technische fiche af die minstens volgende specificaties bevat :

- a) werking van de waswaterpomp : continu of niet continu. Bij niet-continue werking van de waswaterpomp moet de werkingsfrequentie en werkingsduur opgegeven worden;
- b) waswaterdebiet in liters per uur en relatie tot de draaiuren van de waswaterpomp;
- c) vereiste waswaterverdeling en sproeibeeld over het filter(pakket);
- d) specifieke grenswaarden met betrekking tot de samenstelling van het waswater en minstens voor de parameters pH, ammonium, sulfaat en ammoniumsulfaat. Voor de pH van het waswater wordt zowel de maximale waarde die nooit mag overschreden worden als de maximale waarde van de pH van het waswater direct na verversing opgegeven;
- e) schatting van het zuurverbruik in liter per dag;
- f) ventilatie-instellingen en luchtweerstand van het luchtwassysteem (drukval in Pa over het filter(pakket));
- g) spui-instellingen : het spuiwaterdebiet in liters per uur of liters per spuibeurt, de spui-frequentie waarbij opgegeven wordt of deze op vaste momenten of bij bepaalde waarden van pH, dichtheid, geleidbaarheid, soortelijk gewicht of een andere determinerende parameter gebeurt, de berekening van de spui-frequentie;
- h) de dierbezetting waarvoor de onder a tot g opgegeven specificaties van toepassing zijn.

...

5.2.4. Voor het gebruik van dit systeem gelden de volgende eisen :

...

4° Controle van het waswater :

- a) elk half jaar moet een monster van het waswater genomen worden zoals bepaald in het monsternamenameprotocol. Monsternamename, vervoer en analyse van het waswater en de rapportage over de analyse moeten door een erkend laboratorium uitgevoerd worden;
- b) de exploitant controleert of de analyseresultaten van het waswater binnen de in tabel 1 van punt 5.2.6 aangegeven grenzen liggen ten opzichte van de door de leverancier opgegeven waarden in de technische fiche en of het gehalte aan ammoniumsulfaat maximaal 2,1 mol per liter bedragen. Parameters waarvoor in tabel 1 van punt 5.2.6 geen grenzen opgenomen zijn, moeten binnen de door de leverancier in de technische fiche opgegeven grenswaarden liggen. Indien de

analyseresultaten buiten de grenzen opgenomen in tabel 1 van punt 5.2.6 liggen of buiten de grenzen opgegeven door de leverancier in de technische fiche liggen of het gehalte aan ammoniumsulfaat meer dan 2,1 mol per liter bedraagt, moet de exploitant of leverancier of andere deskundige partij actie ondernemen om de werking van het luchtwassysteem te optimaliseren;

- c) op het moment van de monsternamname van het waswater wordt de dierbezetting over de periode sinds de vorige waswatercontrole (opleg- en afleverdata en aantal dieren), de aanvulling van de zuurvoorraad sinds de vorige waswatercontrole (data, volume zuur), de stand van de urenteller van de circulatiepomp van het waswater en de stand van de waterpulsometer voor het spuiwaterdebiet door de exploitant genoteerd in het logboek;
 - d) de analyseresultaten en eventuele acties worden genoteerd in het logboek.
- 5° Wekelijkse controle van de goede werking van het luchtwassysteem :
- a) de exploitant voert wekelijks een controle uit van de goede werking van het luchtwassysteem door het controleren van de parameters zoals opgenomen in de bedieningshandleiding;
 - b) de resultaten van de controle moeten binnen de in tabel 1 en tabel 2 van punt 5.2.6 aangegeven grenzen liggen ten opzichte van de door de leverancier opgegeven waarden in de technische fiche. Controleparameters waarvoor in tabel 2 van punt 5.2.6 geen grenzen opgenomen zijn, moeten binnen de door de leverancier in de technische fiche opgegeven grenswaarden liggen. Indien de controleresultaten buiten de grenzen opgenomen in tabel 1 en tabel 2 van punt 5.2.6 liggen of buiten de grenzen opgegeven door de leverancier in de technische fiche liggen, moet de exploitant of leverancier of andere deskundige partij actie ondernemen om de werking van het luchtwassysteem te optimaliseren;
 - c) de resultaten van de wekelijkse controle en eventuele acties worden genoteerd in het logboek.

...

5.2.6. Bandbreedte van de controleparameters:

Tabel 1 : Bandbreedte van de waswateranalyse

Component	Resultaat	Actie gebruiker/leverancier/deskundige
pH	Afwijking < 0.5 pH eenheid	Geen actie
	Afwijking > 0.5 en < 1 pH-eenheid	Aandachtspunt
	Afwijking > 1 pH-eenheid	Reparatie/onderhoud
M _{N/S} **	Afwijking < 10 %	Geen actie
	Afwijking > 10 % en < 20 %	Aandachtspunt
	Afwijking > 20 %	Reparatie/onderhoud

**M_{N/S} = NH₄⁺ / SO₄²⁻

...

5.2.7. Monsternamenameprotocol :

1° Het waswatermonster wordt genomen aan het voorziene aftappunt in de leiding van de circulatiepomp.

2° De monsternamname vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden.

3° Het waswater moet door een erkend laboratorium minstens geanalyseerd worden op de volgende parameters : pH, ammonium (NH₄⁺-N), sulfaat (SO₄²⁻) en ammoniumsulfaat ((NH₄)₂SO₄).

4° *Onafhankelijke registratie* : de monsternemer noteert de stand van de urenteller van de circulatiepomp van het waswater, de stand van de waterpulsometer voor het spuiwaterdebiet en de inhoud van de zuuropslagtank of het geregistreerde zuurverbruik.

5° *Het analyserapport wordt overgemaakt aan de exploitant en de leverancier of andere deskundige partij. Op het analyserapport moeten in ieder geval de volgende gegevens vermeld worden :*

- a) *resultaat van de pH analyse;*
- b) *gehalte aan ammoniumstikstof, uitgedrukt in g N per liter;*
- c) *gehalte aan sulfaat, uitgedrukt in g per liter;*
- d) *de verhouding van ammonium op sulfaat :*
- e) *gehalte aan ammoniumsulfaat, uitgedrukt in mol per liter;*
- f) *identificatienummer van de luchtwasser;*
- g) *datum van de monstername;*
- h) *naam, adres en woonplaats van de inrichting waar de luchtwasser is geplaatst;*
- i) *meterstand van de urenteller van de circulatiepomp van het waswater, stand van de waterpulsometer voor het spuiwaterdebiet en het zuurverbruik;*
- j) *eventuele opmerkingen.*

1.2. TE ANALYSEREN PARAMETERS

Biologisch luchtwassysteem

De monstername en conservering van het waswater kunnen op twee manieren plaatsvinden :

- de monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een spuit opgezogen en nadat een bacteriefilter op het spuitje is geplaatst, wordt hieruit minimaal 50 ml waswater in een monsterflesje gebracht. Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en de analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden;
- de monstername en conservering vinden plaats volgens NEN6800 en NPR6601. Hierbij wordt de pH in situ gemeten en de bacterieactiviteit wordt stilgelegd door verlaging van de zuurtegraad tot pH=2 door zwavelzuur aan het monster toe te voegen. De analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden.

Voor controle van het spuiwater conform bovenstaande regelgeving dienen volgende analyses uitgevoerd te worden en als volgt gerapporteerd te worden:

- pH
- ammonium-N, in g N/l
- totaal N, zijnde de som van de geanalyseerde ammoniumstikstof, nitraatstikstof en nitrietstikstof, uitgedrukt in g N/l
- de verhouding van ammoniumstikstof, uitgedrukt in mol/liter, op de som van nitraatstikstof en nitrietstikstof, uitgedrukt in mol/liter

Op basis van de bovenstaande regelgeving is het niet noodzakelijk om de parameters nitraat- en nitrietstikstof afzonderlijk te bepalen. In dit kader volstaat het om de somparameter totaal geoxideerde stikstof (TON) te bepalen.

Chemisch luchtwassysteem

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden.

Voor controle van het spuiwater conform bovenstaande regelgeving dienen volgende analyses uitgevoerd te worden en als volgt gerapporteerd te worden:

- pH
- ammonium-N, in g N/l
- gehalte aan sulfaat, uitgedrukt in g/l
- de verhouding van ammonium op sulfaat
- gehalte aan ammoniumsulfaat, uitgedrukt in mol/liter

1.3. KNELPUNTEN BIJ DE BEMONSTERING, CONSERVERING EN ANALYSE

Bij de biologische luchtwassystemen worden een aantal knelpunten vastgesteld. Bij de monsternamen wordt vooropgesteld dat de biologische activiteit dient stilgelegd te worden, ofwel door filtratie over bacteriefilter, ofwel door aanzuren met zwavelzuur tot pH 2. In praktijk is filtratie te velde niet evident, terwijl aanzuren problemen geeft voor de daaropvolgende spectrofotometrische bepaling.

Bij de analytische bepaling dient ook rekening gehouden te worden met de mogelijk organische belasting van het geïncubeerde spuitwater.

Bij de chemische luchtwassystemen is voornamelijk de pH metingen van de zure monsters een aandachtspunt.

Doel van deze studie is na te gaan welke conservering en analytische technieken kunnen ingezet worden voor de analyse van de spuiwaters, rekening houdend met het type water. De analytische experimenten werden hoofdzakelijk uitgevoerd op de monsters geïncubeerd bij een biologisch luchtwassysteem. Deze analyseresultaten worden besproken in HOOFDSTUK 2.

In HOOFDSTUK 3 wordt aangegeven op welke wijze de analyse van spuiwaters afkomstig van zowel biologische als chemische luchtwassystemen, kan uitgevoerd worden. Hierbij worden ook een aantal randbemerkingen beschreven.

HOOFDSTUK 2. ANALYSERESULTATEN VAN SPUIWATERS

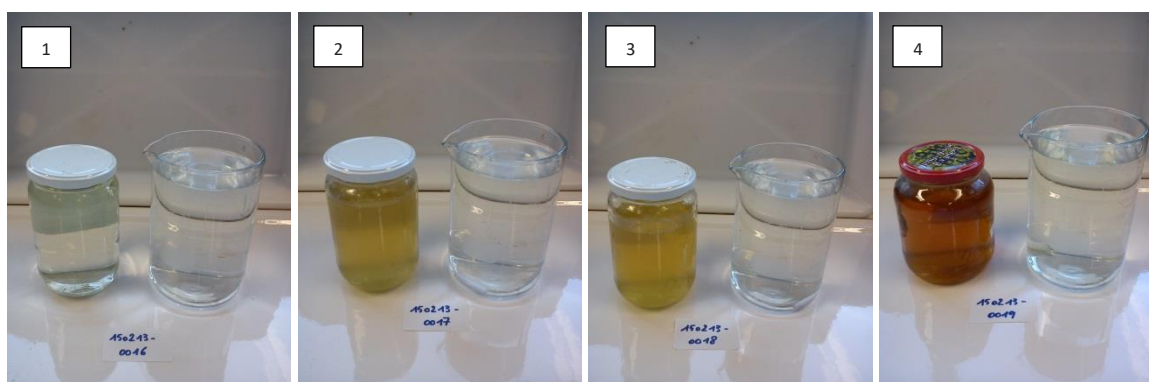
2.1. ANALYSEMONSTERS

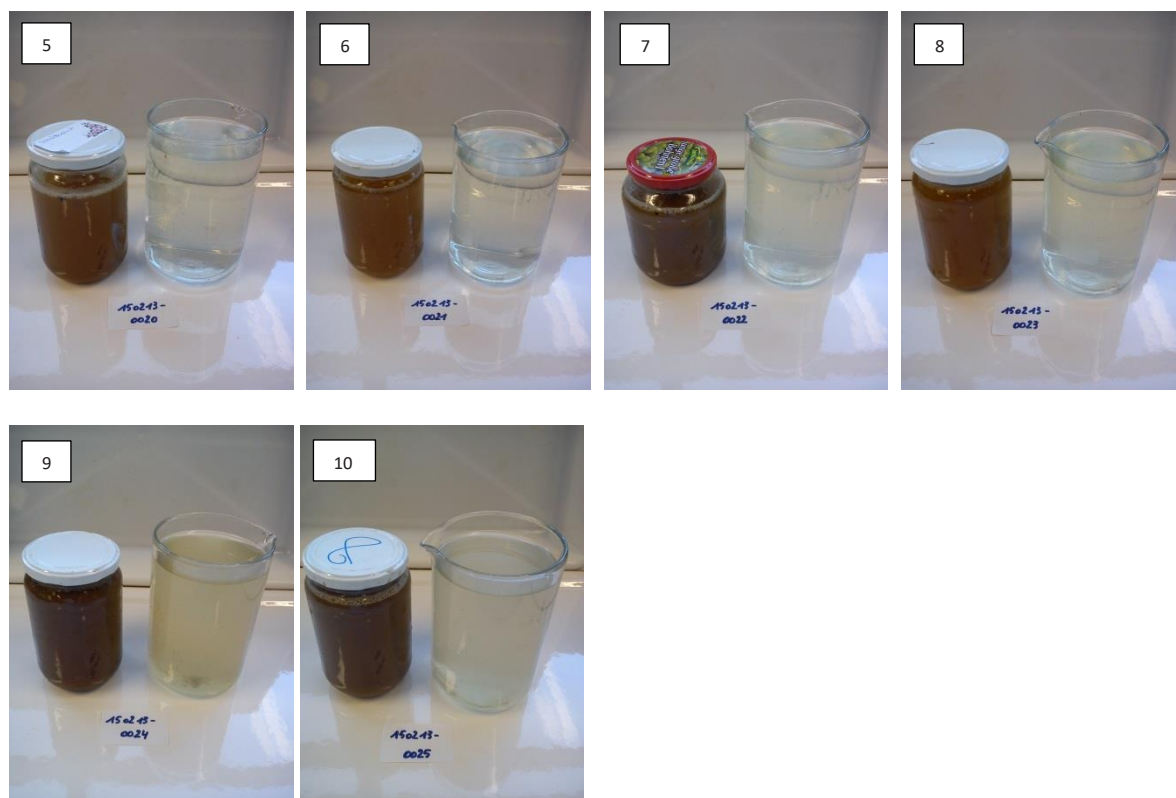
In totaliteit werden 10 spuiwaters (niet geconserveerd) aangeleverd waarvan 1 monster afkomstig is van een chemische luchtwasser, 8 monsters van de biologische luchtwasser en 1 monster van onbekende oorsprong. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de monsterlijst met de bijhorende codes.

Van elk monster werd na grondig opschudden een 100-voudige verdunning aangemaakt. Foto's van de monsters (vóór en na verdunning) zijn weergegeven in Figuur 1.

Tabel 1 Overzicht analysemonsters

	Vito code	Klant code	Type spuiwater
1	150213-0016	14-58022	-
2	150213-0017	14-57657	Chem. luchtwasser
3	150213-0018	14-58005	Biol. luchtwasser
4	150213-0019	14-56779	Biol. luchtwasser
5	150213-0020	15-00085-M	Biol. luchtwasser
6	150213-0021	14-57651	Biol. luchtwasser
7	150213-0022	14-03232	Biol. luchtwasser
8	150213-0023	14-57645	Biol. luchtwasser
9	150213-0024	14-57646	Biol. luchtwasser
10	150213-0025	14-57819	Biol. luchtwasser

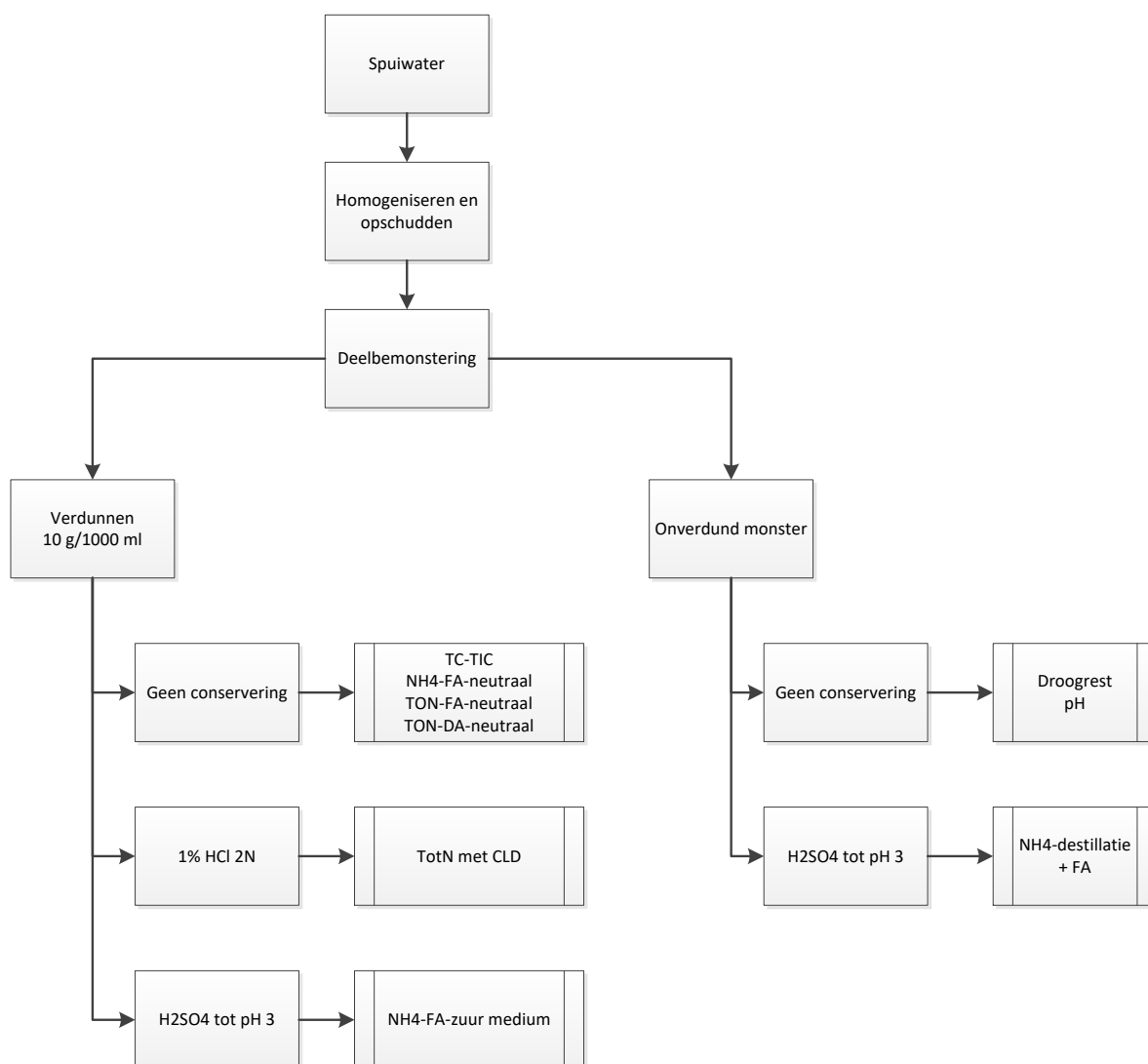




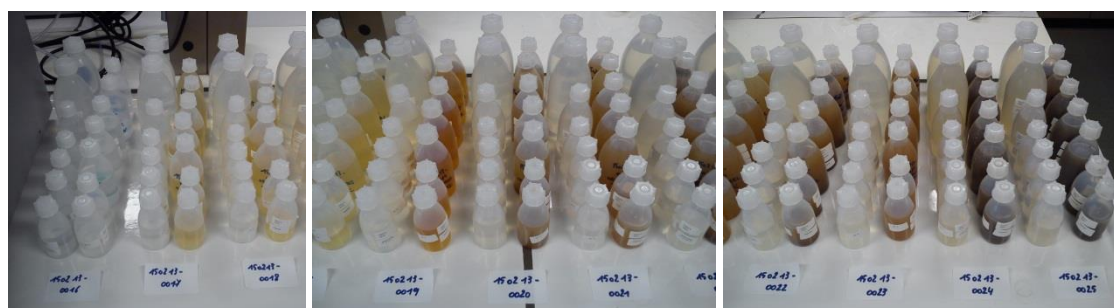
Figuur 1 Foto's van de 10 monsters (L: origineel; R: na 100x verdunning)

Vanuit deze monsters werden (na opschudden) deelmonsters aangemaakt, al dan niet geconserveerd, voor de verschillende uit te voeren analyses. In Figuur 2 is een overzicht gegeven van de verschillende deelmonsters en de bijhorende conservering, met als doel volgende parameters te bepalen: pH, droogrest, TC (totaal koolstof), TIC (totaal anorganische koolstof), TON (totaal geoxideerde koolstof), $\text{NH}_4\text{-N}$ en totaal N.

Bij het uitvoeren van de conservering van de onverdunde monsters met H_2SO_4 trad bij een aantal monsters enorme schuimvorming op. Deze monsters werden voorbehandeld voor het uitvoeren van de rechtstreekse destillatie voor de bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$. Ten gevolge van deze schuimvorming kunnen er mogelijk verliezen optreden voor $\text{NH}_4\text{-N}$. Het betreft de monster 5, 7, 8 en 9.



Figuur 2 Schematische weergave van de deelmonsters, de bijhorende conservering in relatie met de toegepaste analysemethode



Figuur 3 Overzicht deelmonsters met de verschillende conserveringen

2.2. MONSTERNAME EN CONSERVERING

In het wetgevend kader (M.B. ammoniakemissiearme stalsystemen) is de toe te passen monstername en conservering beschreven. Bij de biologische luchtwassersystemen zijn 2 methodieken beschreven om de bacterieactiviteit stil te leggen: 1) monster over bacteriefilter brengen, 2) verlaging van zuurtegraad tot pH =2 met H₂SO₄. Beide procedures hebben hun beperkingen. Filtratie over een bacteriefilter is niet evident te velde en kan leiden tot verstoppingen, terwijl aanzuren van het originele monster kan leiden tot schuimvorming (dit laatste werd in het laboratorium vastgesteld bij 4 monsters). Bovendien leidt aanzuren van de monsters tot problemen bij de daaropvolgende spectrofotometrische bepalingen.

In het wetgevend kader is eveneens opgenomen dat de monsters dienen geanalyseerd te worden binnen 48 uur. Dit is in strijd met de conserveringstermijnen beschreven in WAC/I/A/010, waar voor de bepaling van NH₄-N of TON van niet geconserveerde monsters de analyses dienen uitgevoerd te worden binnen 1 dag. Aangezuurde monsters voor de bepaling van NH₄-N hebben daarentegen een houdbaarheid van 21 dagen. De monsters worden steeds koel bewaard bij 1-5°C.

Op basis van de bevindingen en conformiteit met WAC wordt volgende procedure vooropgesteld bij de monstername en conservering van de biologische luchtwassersystemen: na monstername wordt het niet geconserveerde monster naar het laboratorium gebracht. Bij aankomst in het laboratorium wordt het monster sterk verdund (100 à 1000x) en indien gewenst, geconserveerd met zuur (H₂SO₄ voor NH₄-N bepalingen, HCl voor totaal N bepaling met chemiluminescentiemethode). De houdbaarheidstermijn zoals in WAC/I/A/010 beschreven, is van toepassing. De praktische implicaties van deze aanpak dient nog met de erkende monsternemers/laboratoria te worden besproken.

2.3. ANALYSEMETHODEN

2.3.1. METINGEN IN HET VITO LABORATORIUM

De droogrest en pH werd bepaald op de onverdunde niet geconserveerde monsters volgens WAC/III/A/001 en WAC/III/A/005, respectievelijk.

Het totaal koolstof (TC) en totaal anorganisch koolstof (TIC) gehalte werd bepaald met de TOC analyser conform WAC/III/D/050. Het totaal organisch koolstof (TOC) gehalte wordt berekend uit het verschil van TC en TIC. Deze analyses werden uitgevoerd op de 100 x verdunde monsters.

In WAC/III/E zijn alle methoden beschreven voor de bepaling van NH₄-N in water. In deze studie werd de inzetbaarheid van 2 methoden geëvalueerd:

1. Destillatie en spectrofotometrische bepaling conform WAC/III/E/022.
2. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/E/021

Naast de bovenstaande methoden is het eveneens mogelijk om de spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser toe te passen. Echter bij deze methode is het noodzakelijk om bijkomende kwaliteitscontroles voor de bepaling van parameters ammonium in afvalwater (spuiwater) uit te voeren. Bij de analyse van afvalwater dient minimaal één van de volgende kwaliteitscontroles uitgevoerd te worden:

- Analyse van het afvalwater met minimum 1 dopering waarvan de bias tov de theoretische waarde max. 10% mag bedragen

- Minstens 2 metingen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen

Bij de validatie van de matrix spuiwaters is het wenselijk om de juistheid van het analyseresultaat te controleren door het uitvoeren van doperingen.

De ion chromatografische methode (IC) werd in deze studie niet geëvalueerd omdat de matrixbelasting van biologisch spuiwater hoog is en bijgevolg de kolom kan beschadigen.

De bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$ in spuiwater werd in deze studie als volgt uitgevoerd:

1. Destillatie en spectrofotometrische bepaling conform WAC/III/E/022. De met H_2SO_4 geconserveerde stalen werden gedestilleerd met NaOH en opgevangen in 250 ml H_2O (aangezuurd met 0,1 N H_2SO_4). De analytische bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$ werd uitgevoerd met een doorstroomanalysesysteem. Bij de destillatie werd een intake genomen van 10 ml waarbij een aantal monsters voorafgaandelijk werden verdund (monster 2: 100x; monster 5 t.e.m. 10: 10x). Bijkomend werden de monsters verdund voor de analytische bepaling van het $\text{NH}_4\text{-N}$ gehalte met de doorstroomanalysemethode (range: 1 tot 100x).
2. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/E/021:
 - a. Vertrekkende vanuit de 100 x verdunde monsters, niet geconserveerd. De kalibratie-oplossingen werden aangemaakt in ultra puur water (neutraal medium).
 - b. Vertrekkende vanuit de 100 x verdunde monsters, geconserveerd met H_2SO_4 tot pH 3. De kalibratie-oplossingen werden aangemaakt in 0,1 N H_2SO_4 (zuur medium).

In WAC/III/C zijn alle methoden beschreven voor de bepaling van TON in water. In deze studie werd de inzetbaarheid van 2 methoden geëvalueerd:

1. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031
2. Spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser conform WAC/III/C/002

Bij de discrete analyser methode is het noodzakelijk om bijkomende kwaliteitscontroles voor de bepaling van parameters van nitraat en nitriet in afvalwater (spuiwater) uit te voeren. Bij de analyse van afvalwater dient minimaal één van de volgende kwaliteitscontroles uitgevoerd te worden:

- Analyse van het afvalwater met minimum 1 dopering waarvan de bias tov de theoretische waarde max. 10% mag bedragen
- Minstens 2 metingen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen

Bij de validatie van de matrix spuiwaters is het wenselijk om de juistheid van het analyseresultaat te controleren door het uitvoeren van doperingen.

De ion chromatografische methode (IC) werd in deze studie niet geëvalueerd omdat de matrixbelasting van biologisch spuiwater hoog is en bijgevolg de kolom kan beschadigen.

De bepaling van TON in spuiwater werd in deze studie als volgt uitgevoerd:

1. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031, vertrekkende vanuit de 100 x verdunde monsters, niet geconserveerd. De kalibratie-oplossingen werden aangemaakt in ultra puur water (neutraal medium). Het doorstroomanalysesysteem is uitgerust met een Cd reductiekolom.
2. Spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser conform WAC/III/C/002, vertrekkende vanuit de 100 x verdunde monsters, niet geconserveerd. De kalibratie-oplossingen werden aangemaakt in ultra puur water (neutraal medium). De reductie van

nitraat naar nitriet werd uitgevoerd met hydrazine sulfaat. Dit systeem gebruikt een vaste optische meetcel met een optische weglengte van 10 mm voor het meten van de absorptie bij een welbepaalde golflengte.

Opm. In routine wordt veelal gebruik gemaakt van een discreet analyser met een multicuvetcel.

De bepaling van het totaal stikstof (TN) gehalte werd uitgevoerd met de chemiluminiscentie detectiemethode (CLD) conform WAC/III/D/033. Bijkomend werd het totaal N gehalte berekend uit de som van NH_4 en TON, zoals beschreven in de wetgeving.

2.3.2. METINGEN IN HET LABORATORIUM VAN INAGRO

De aangeleverde spuiwaters werden eveneens geanalyseerd in het laboratorium van INAGRO. Voor de bepaling van nitraat, nitriet en totaal N werd de doorstroomanalyse methode toegepast na 1000x verdunning van het monster. De bepaling van het $\text{NH}_4\text{-N}$ gehalte werd uitgevoerd met de destillatiemethode.

2.4. ANALYSERESULTATEN

De resultaten van de parameters **pH**, **TC**, **TIC** en **TOC** zijn weergegeven in Tabel 2. Voor de spuiwaters afkomstig van de biologische luchtwassers schommelt de pH waarde tussen ± 5 en 8. Bij de droogrest en de TOC waarde zijn er sterke verschillen waarneembaar tussen de verschillende monsters van de biologische luchtwassers.

Tabel 2 Resultaten voor pH, TC, TIC en TOC

	Type spuiwater	Droogrest mg/l	pH	TC mg C/l	TIC mg C/l	TOC mg C/l
1	-	754	7,5	60	48	12
2	Chem. luchtwasser	262000	2,7	657	<	657
3	Biol. luchtwasser	2290	7,6	143	50	93
4	Biol. luchtwasser	26000	7,1	401	43	358
5	Biol. luchtwasser	3450	7,3	550	69	481
6	Biol. luchtwasser	45400	7,1	551	51	500
7	Biol. luchtwasser	17700	7,6	1522	112	1410
8	Biol. luchtwasser	8500	8,1	1235	169	1066
9	Biol. luchtwasser	19600	7,8	3767	219	3548
10	Biol. luchtwasser	49400	5,1	2619	7,6	2612

In Tabel 4 en Figuur 4 zijn de **$\text{NH}_4\text{-N}$ resultaten** weergegeven bekomen met de 3 verschillende meetmethodieken (i.e. (off-line) destillatie met doorstroomanalyser (FA) met kalibratie in zuur medium, doorstroomanalyser met kalibratie in zuur en neutraal medium). De destillatiemethode werd toegepast op het originele aangezuurde monster, terwijl de FA methode werd uitgevoerd op de 100 x verdunde monsters. Voor beide methoden was het noodzakelijk om de monsters verder te verdunnen voorafgaand aan de analyse.

Bij de doorstroomanalyse methode werd een kalibratie opgesteld tussen 0.1 en 0.5 mg N/l en werden alle monsters (zowel kalibratie zuur als neutraal medium) na verdunning gedopeerd. Het

terugvindingspercentage ligt voor alle monsters binnen 85-115% range, zoals weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3 Terugvinding van de doperingen voor $\text{NH}_4\text{-N}$ met doorstroomanalyser

	Verdunning*	FA – zuur medium		FA – neutraal medium	
		Spike	Terugvinding %	Spike	Terugvinding %
1	1	0.1	86	0.1	103
2	2000	0.1	102	0.1	98
3	20	0.1	101	0.1	101
4	50	0.1	98	0.1	99
5	200	0.1	98	0.1	110
6	500	0.1	94	0.1	102
7	200	0.1	96	0.1	107
8	200	0.1	101	0.1	102
9	200	0.1	99	0.1	107
10	500	0.1	114	0.1	97

*verdunning bijkomend op het 100x verdunde monster

Tussen de verschillende analyseresultaten is er een grote mate van overeenkomst behalve voor de monsters 5, 7, 8 en 9. Bij deze monsters wordt bij toepassing van de destillatiemethode, uitgevoerd op de aangezuurde originele monsters, lagere meetwaarden bekomen in vergelijking met de andere overeenkomstige meetresultaten. Deze afwijkingen kunnen toegeschreven worden aan de schuimvorming die optrad bij de conservering van het onverdunde monster waardoor hoogstwaarschijnlijk verliezen van $\text{NH}_4\text{-N}$ optraden.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat de zuur conservering van het originele monster is beschreven in het M.B. Ammoniakemissiearme Stalsystemen. Op basis van onze bevindingen kan gesteld worden dat deze conservering kan leiden tot problemen en verliezen van $\text{NH}_4\text{-N}$ kan introduceren.

Op basis van de bekomen resultaten kan afgeleid worden dat de 3 verschillende methodieken toepasbaar zijn. Het gebruik van het doorstroomanalyzesysteem is meer automatiseerbaar dan de destillatiemethode. Conservering (van een verdund monster) met zuur laat bovendien een langere houdbaarheidsperiode toe. Niet geconserveerde monsters dienen cfr WAC/I/A/010 immers voor de parameter $\text{NH}_4\text{-N}$ binnen 24 uur geanalyseerd te worden.

De vergelijkende resultaten tussen de 2 laboratoria zijn in overeenstemming. Enkel bij monster 3 is de afwijking tussen de verschillende resultaten hoger.

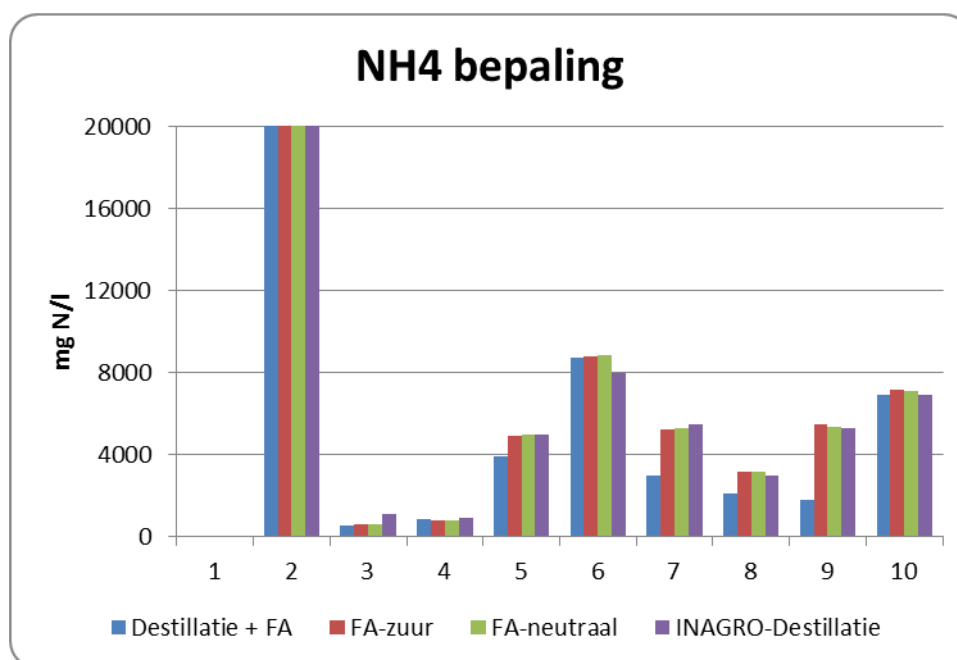
Tabel 4 Resultaten voor $\text{NH}_4\text{-N}$

	NH4 mg N/l Onverdund monster Zuur medium Destillatie + FA	NH4 mg N/l Verdund monster Zuur medium FA	NH4 mg N/l Verdund monster Neutraal medium FA	INAGRO NH4 mg N/l Destillatie	Meetspreiding tussen de verschillende methoden** %
1	3,6	10,0	<9,3	-	-
2	58773	51723	53348	53000	5,8
3	567	626	631	1090	33
4	878	801	794	900	6,4
5	3904*	4918	4975	5000	0,8
6	8719	8807	8825	8000	4,6
7	3004*	5238	5308	5500	2,5
8	2119*	3135	3144	3000	2,6
9	1813*	5462	5372	5300	1,5
10	6918	7155	7126	6900	1,9

FA: flow analyser

*bij aanzuren van het onverdunde monster tradt er schuimvorming op, mogelijk met vervluchtiging van de ammonium-N

**exclusief de afwijkende resultaten aangeduid met *

Figuur 4 Vergelijkende resultaten voor $\text{NH}_4\text{-N}$

In Tabel 6 en Figuur 5 zijn de **TON (totaal geoxideerde stikstof, som van nitriet en nitraat) resultaten** weergegeven bekomen met de doorstroomanalyse (FA) en met de discrete analyser (DA). Beide methoden zijn spectrofotometrische methoden, enkel de toegepaste reductiemethode is verschillend. Bij de doorstroomanalyse methode wordt de reductie met Cd kolom uitgevoerd,

terwijl bij de discrete analyser de hydrazine methode wordt toegepast. Deze analyses werden uitgevoerd op de 100 x verdunde monsters. Voor beide methoden was het noodzakelijk om de monsters verder te verdunnen voorafgaand aan de analyse.

Bij de doorstroomanalysemethode werd een kalibratie opgesteld tussen 0.1 en 0.5 mg N/l en werden alle monsters na verdunning gedopeerd. Het terugvindingspercentage ligt bij de doorstroomanalysemethode voor alle monsters binnen 95-105% range. Bij de DA met de hydrazine reductiemethode treden er meer schommelingen op bij de bekomen terugvindingen en zijn de afwijkingen voor een aantal monsters groter dan 15% t.o.v. de gedopeerde waarde.

In vergelijking met de flow analyser is de discrete analyser minder universeel inzetbaar voor de analyse van afvalwater. Bij toepassing van de flow analyser worden namelijk de aanwezige storende interferenten (deels) ondervangen door het dialysemembraan. Bovendien wordt bij de flow analyser op basis van de bekomen resultaten 'overflow' vastgesteld, dwz indien de concentratie van het monster te hoog is en bijgevolg buiten het meetgebied valt (overflow). Bij de discrete analyser daarentegen wordt dit niet waargenomen en kunnen foutieve resultaten gerapporteerd worden indien geen bijkomende controles worden uitgevoerd. Bij de discrete analyser dient bij de analyse van afvalwater minimaal één van de volgende kwaliteitscontroles uitgevoerd te worden om vals negatieve resultaten te ondervangen:

- Analyse van het afvalwater met minimum 1 dopering waarvan de bias tov de theoretische waarde max. 10% mag bedragen
- Minstens 2 metingen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen

Tabel 5 Terugvinding van de doperingen voor TON met FA en DA

	FA – Cd reductie			DA – hydrazine reductie		
	Verdunning	Spike	Terugvinding %	Verdunning	Spike	Terugvinding %
1	1	0.1	101	1	0.1	88
2	2	0.1	102	-	0.1	-
3	20	0.1	100	10	0.1	97
4	100	0.1	101	100	0.1	119
5	200	0.1	101	200	0.1	110
6	50	0.1	102	20	0.1	94
7	200	0.1	101	100/200	0.1	83/138
8	100	0.1	105	100	0.1	106
9	200	0.1	98	200	0.1	108
10	1	0.1	102	1	0.1	53

De bekomen resultaten tussen de 3 verschillende methodieken zijn in goede overeenstemming. Enkel voor het monster 2 (chemische luchtwasser) is de meetspreiding groter dan 10%. Tussen de verschillende methodieken van reductie worden geen opmerkelijke verschillen waargenomen in het uiteindelijke analyseresultaat.

Opmerking: bij de chemische luchtwassystemen is de parameter NO₂⁻-N niet relevant.

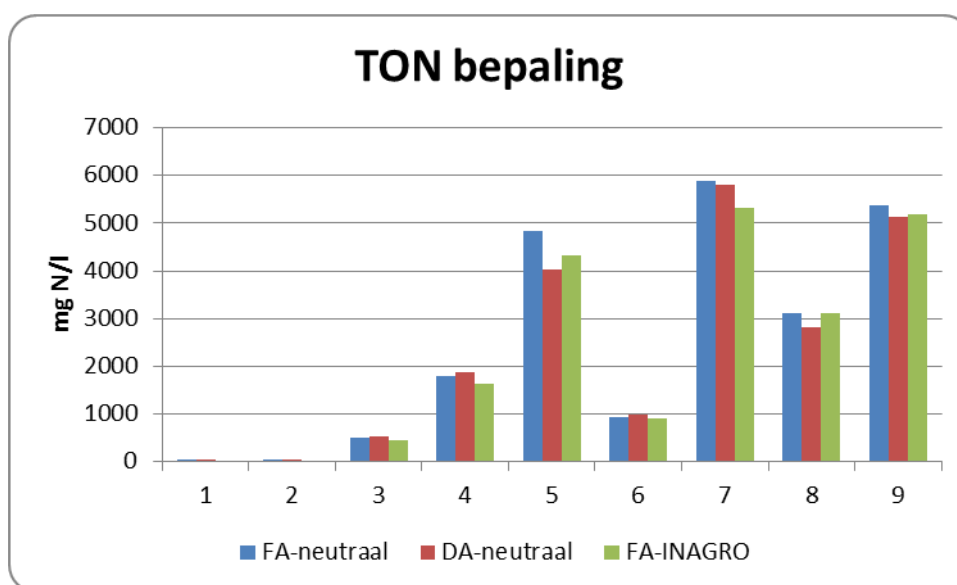
De vergelijkende resultaten tussen de 2 laboratoria zijn in overeenstemming.

Tabel 6 Resultaten voor TON

	TON mg N/l Verdund monster Neutraal medium FA	TON mg N/l Verdund monster Neutraal medium DA	INAGRO NO ₃ +NO ₂ mg N/l FA	Meetspreiding tussen de 3 verschillende methoden %
1	36	36	-	1,2
2	40	55	-	22
3	495	529	441	9,1
4	1786	1870	1626	7,0
5	4848	4033	4318	9,4
6	921	975	898	4,3
7	5883	5803	5318	5,4
8	3103	2821	3104	5,4
9	5371	5124	5200	2,4
10	<8	<8	<230	-

FA: flow analyser

DA: discrete analyser



Figuur 5 Vergelijkende resultaten voor TON

In Tabel 7 en Figuur 6 zijn de **totaal N resultaten** weergegeven, enerzijds berekend uit de som NH₄+TON (zoals gedefinieerd in de wetgeving) en anderzijds door rechtstreekse bepaling met de chemiluminiscentie detectiemethode (CLD). Voor de berekening van de sommethode werden de NH₄-N resultaten bekomen met de doorstroomanalyse methode met kalibratie in neutraal medium geselecteerd. Bij de metingen met CLD werd vertrokken vanuit de 100 verdunde monsters, aangezuurd met 1% HCl 2N.

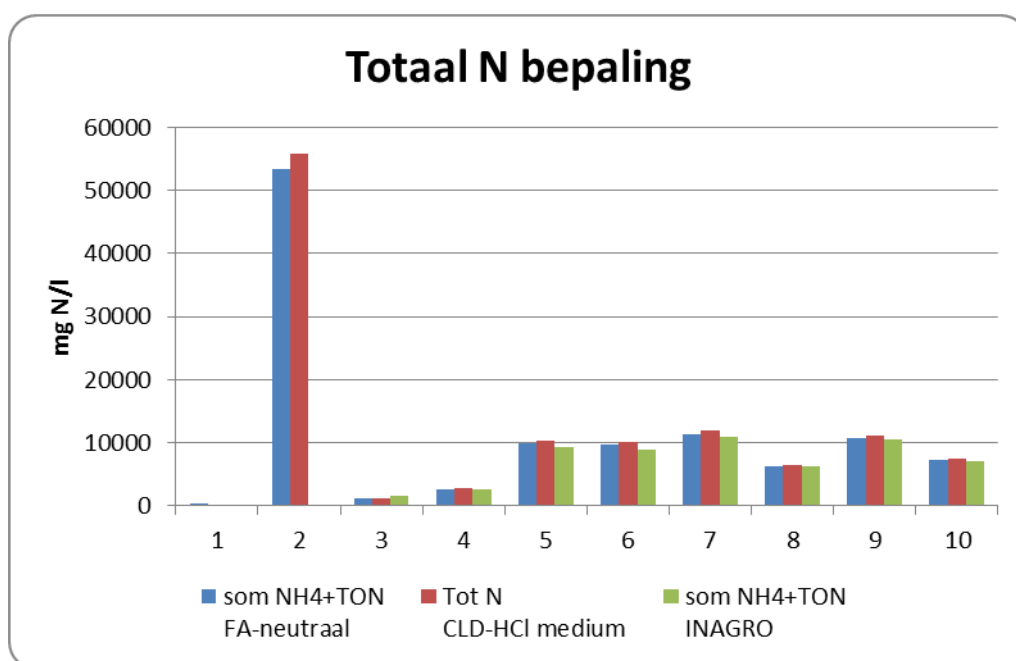
De bekomen resultaten zijn vergelijkbaar met beide methoden en de meetspreiding tussen de overeenkomstige resultaten is voor alle monsters gelegen binnen 5%. De resultaten bevestigen dat

het totaal N gehalte hoofdzakelijk bestaat uit $\text{NH}_4\text{-N}$ en TON, en er geen indicaties zijn van de aanwezigheid van substantiële gehalten aan organische Kjeldahl-N verbindingen.

De vergelijkende resultaten tussen de 2 laboratoria zijn in overeenstemming. Enkel bij monster 3 is de afwijking tussen de verschillende resultaten hoger, wat toe te schrijven is aan het grotere verschil in $\text{NH}_4\text{-N}$ resultaat tussen de 2 laboratoria.

Tabel 7 Resultaten voor totaal N

	som $\text{NH}_4\text{+TON}$ mg N/l FA-neutraal	Tot N (N=2) mg N/l CLD-HCl medium	INAGRO som $\text{NH}_4\text{+TON}$ mg N/l	Meetspreiding tussen de 3 verschillende methoden %
1	35,6	<93	-	-
2	53388	55849 $\pm$ 3.3%	-	3,2
3	1126	1207 $\pm$ 1.8%	1540	17
4	2580	2751 $\pm$ 1.6%	2530	4,4
5	9823	10372 $\pm$ 1.3%	9300	5,5
6	9746	10012 $\pm$ 0.8%	8900	6,1
7	11190	11834 $\pm$ 2.9%	10800	4,6
8	6247	6432 $\pm$ 4.5%	6100	2,7
9	10743	11169 $\pm$ 10%	10500	3,1
10	7126	7366 $\pm$ 3.1%	7000	2,6



Figuur 6 Vergelijkende resultaten voor totaal N

HOOFDSTUK 3. ANALYSE VAN SPUIWATERS

Voor de verschillende stappen in het analyseproces van spuiwaters van de biologische en chemische luchtwassystemen is in dit hoofdstuk per parameter beschreven welke methoden van toepassing zijn, welke aanpassingen noodzakelijk zijn, alsook relevante aandachtspunten.

Monstername

De procedure van monstername zoals momenteel beschreven is in het MB, dient geactualiseerd te worden voor zowel de biologische en chemische luchtwassystemen.

Huidige procedure spuiwaters van biologische luchtwassystemen:

- a) *de monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een spuit opgezogen en nadat een bacteriefilter op het spuitje is geplaatst, wordt hieruit minimaal 50 ml waswater in een monsterflesje gebracht. Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en de analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden;*
- b) *de monstername en conservering vinden plaats volgens NEN6800 en NPR6601. Hierbij wordt de pH in situ gemeten en de bacterieactiviteit wordt stilgelegd door verlaging van de zuurtegraad tot pH=2 door zwavelzuur aan het monster toe te voegen. De analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden.*

Voorstel aanpassing:

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De pH wordt in situ gemeten volgens WAC/I/A/011 (verdere duiding zie punt hieronder). Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en binnen 24 uur na monstername geconserveerd of geanalyseerd zijn, conform de houdbaarheidstermijn opgenomen in WAC/I/A/010.

Huidige procedure spuiwaters van chemische luchtwassystemen:

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De analyse moet binnen 48 uur uitgevoerd worden.

Voorstel aanpassing:

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De pH wordt ter plaatse gecontroleerd met een pH strip (bv. range van 1.7 -3.8 tot op 0.3 pH eenheid) (verdere duiding zie punt hieronder). Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en de analyse moet binnen 21 dagen uitgevoerd worden (conform WAC/I/A/010).

pH meting

Parameter te bepalen bij biologische en chemische luchtwassystemen

Bij de bepaling van de pH kunnen volgende bevindingen worden meegegeven:

- Voor de spuiwaters van de biologische luchtwassing is een *in situ* pH meting noodzakelijk gezien de instabiliteit van het type water. De procedure is beschreven in WAC/1/A/011 *Meting ter plaatse van temperatuur, pH, elektrische geleidbaarheid, opgeloste zuurstof, vrije chloor en gebonden chloor.*

- De spuiwaters van de chemische luchtwassing hebben een zeer lage pH waarde (± 2.5), waardoor de levensduur van de pH electrode sterk zal gereduceerd worden.

Voor de spuiwaters van de biologische luchtwassing heeft dit tot gevolg dat de monsternemer moet uitgerust zijn met een pH meter. De meeste monsternemers in deze sector voeren momenteel geen metingen ter plaatse uit. Dit vereist een extra investering van de laboratoria of een aanpassing van de monsternemers die dit soort stalen mag nemen.

Voor de spuiwaters van de chemische luchtwassing zou een vereenvoudigde procedure kunnen toegepast worden. Aangezien het Ministerieel Besluit alleen eist dat de pH voldoende laag is, is het haalbaar om als alternatief pH strips te gebruiken (bv. range van 1.7 -3.8 tot op 0.3 pH eenheid). Enkel bij twijfel/discussie dient de pH meting met de electrode worden uitgevoerd.

Ammonium-N meting

Parameter te bepalen bij biologische en chemische luchtwassystemen

Volgende methoden zijn momenteel opgenomen in WAC/III/E *Analysemethoden voor de bepaling van kationen* en kunnen worden toegepast:

- ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method (WAC/III/E/020)
- ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (WAC/III/E/021)
- ISO 5664: 1984 Water quality – Determination of ammonium- Distillation and titration method (WAC/III/E/022)
- ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water (WAC/III/E/023)
- ISO 15923-1 Water quality -- Determination of selected parameters by discrete analysis systems -- Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection (WAC/III/C/002)

Volgende randbemerkingen zijn van toepassing:

- Indien de monsters geconserveerd zijn in een zuur medium of afkomstig van het chemisch luchtwassysteem, dienen de standaardoplossingen in een vergelijkbare matrix aangemaakt te worden.
- Voor de spectrofotometrische en ionchromatografische technieken is het aanbevolen om de monsters voorafgaandelijk te verdunnen om de matrixinvloed te reduceren.
- Bij ionenchromatografie kan de organische matrixbelasting van het biologisch spuiwater interfereren bij de bepaling.
- Bij toepassing van de discrete analyser is het noodzakelijk om bijkomende kwaliteitscontroles uit te voeren om vals negatieve resultaten te kunnen detecteren. Bij de analyse van afvalwater (spuiwater) dient minimaal één van de volgende kwaliteitscontroles uitgevoerd te worden:
 - Analyse van het afvalwater met minimum 1 dopering waarvan de bias tov de theoretische waarde max. 10% mag bedragen
 - Minstens 2 metingen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen
- Bij toepassing van de destillatie wordt voorgesteld om de toegestane blanco waarde te definiëren als volgt: < 20% van de concentratie in de gemeten oplossing.

Totaal geoxideerde stikstof (nitraat+nitriet) meting

Parameter te bepalen bij biologische luchtwassystemen

Volgende methoden zijn momenteel opgenomen in WAC/III/C *Analysemethoden voor de bepaling van anionen* en kunnen worden toegepast:

Methoden voor de bepaling van nitraat:

- ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (WAC/III/C/001)
- EN ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (WAC/III/D/031)
- ISO 7890-3: 1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid
- ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (WAC/III/C/002)

Methoden voor de bepaling van nitriet

- ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (WAC/III/C/001)
- ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (WAC/III/D/031)
- ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method
- ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (WAC/III/C/002)

Volgende randbemerkingen zijn van toepassing:

- Voor de spectrofotometrische en ionchromatografische technieken is het noodzakelijk om de monsters voorafgaandelijk minstens 100x te verdunnen om de matrixinvloed te reduceren.
- Bij ionenchromatografie kan de organische matrixbelasting van het biologisch spuiwater interfereren bij de bepaling.
- Bij toepassing van de discrete analyser is het noodzakelijk om bijkomende kwaliteitscontroles uit te voeren om vals negatieve resultaten te kunnen detecteren. Bij de analyse van afvalwater (spuiwater) dient minimaal één van de volgende kwaliteitscontroles uitgevoerd te worden:
 - Analyse van het afvalwater met minimum 1 dopering waarvan de bias tov de theoretische waarde max. 10% mag bedragen
 - Minstens 2 metingen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen

Sulfaat meting

Parameter te bepalen bij de chemische luchtwassystemen

De parameter sulfaat kan geanalyseerd worden als zwavel na destructie van het waswater (H_2SO_4 medium) gevolgd door een analytische bepaling met ICP-AES.

De toepasbare destructiemethoden zijn opgenomen in WAC/III/B *Methoden voor de bepaling van elementen*:

- NBN EN ISO 15587-1:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 1: Aqua regia digestion (ISO 15587-1:2002) (CMA/2/I/A.6.1)
- NBN EN ISO 15587-2:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 2: Nitric acid digestion (ISO 15587-2:2002) (CMA/2/I/A.6.3)

Het element zwavel en de bijhorende analytische methode moeten nog toegevoegd worden aan WAC/III/B *Methoden voor de bepaling van elementen*:

- NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1)

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

Voor controle van het spuiwater bij biologische luchtwassystemen dienen volgende analyses uitgevoerd te worden:

- pH
- ammonium-N
- nitraatstikstof en nitrietstikstof of de som van beiden
- totaal N, zijnde de som van de geanalyseerde ammoniumstikstof, nitraatstikstof en nitrietstikstof

Voor controle van het spuiwater bij chemische luchtwassystemen dienen volgende analyses uitgevoerd te worden:

- pH
- ammonium-N, in g N/l
- gehalte aan sulfaat, uitgedrukt in g/l
- de verhouding van ammonium op sulfaat
- gehalte aan ammoniumsulfaat, uitgedrukt in mol/liter

Op basis van dit beperkt onderzoek is een voorstel geformuleerd voor het analyseren van de relevante parameters in spuiwaters. Het aftoetsen van de voorgestelde wijze dient nog besproken te worden met de erkende laboratoria. Bijkomend is het voor een aantal parameters noodzakelijk om een verdere verfijning van de methode uit te werken (oa. keuze pH strips,...).

Monstername en conservering

In het wetgevend kader (M.B. ammoniakemissiearme stalsystemen) is de toe te passen monstername en conservering beschreven. Om de bacterieactiviteit stil te leggen zijn 2 methodieken beschreven: 1) monster over bacteriefilter brengen, 2) verlaging van zuurtegraad tot pH = 2 met H₂SO₄.

Beide procedures hebben hun beperkingen. Filtratie over een bacteriefilter is niet evident te velde en kan leiden tot verstoppingen, terwijl aanzuren van het originele monster kan leiden tot schuimvorming (dit laatste werd in het laboratorium vastgesteld bij 4 monsters). Bovendien leidt aanzuren van de monsters tot problemen bij de daaropvolgende spectrofotometrische bepalingen.

In het wetgevend kader is eveneens opgenomen dat de monsters na filtratie over bacteriefilter of na aanzuren dienen geanalyseerd te worden binnen 48 uur. Dit is in strijd met de conserveringstermijnen beschreven in WAC/I/A/010, waar voor de bepaling van NH₄-N of TON van niet geconserveerde monsters de analyses dienen uitgevoerd te worden binnen 1 dag. Aangezuurde monsters voor de bepaling van NH₄-N hebben daarentegen een houdbaarheid van 21 dagen. De monsters worden steeds koel bewaard bij 1-5°C.

Op basis van de bevindingen en conformiteit met WAC wordt volgende procedure vooropgesteld:
Biologische luchtwassystemen:

De monstername vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De pH wordt in situ gemeten volgens WAC/I/A/011. Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en binnen 24 uur na monstername geconserveerd of geanalyseerd zijn, conform de

houdbaarheidstermijn opgenomen in WAC/I/A/010. Bij aankomst in het laboratorium wordt het monster sterk verdund (minstens 100x) en indien gewenst, geconserveerd met zuur (H_2SO_4 voor $\text{NH}_4\text{-N}$ bepalingen).

Chemische luchtwassystemen:

De monsternamen vindt plaats door in een zuiver recipiënt onder het aftappunt circa 2 liter waswater op te vangen. Hieruit wordt 100 ml in een monsterflesje gebracht. De pH wordt ter plaatse gecontroleerd met een pH strip (bv. range van 1.7 -3.8 tot op 0.3 pH eenheid). Het monster moet zo spoedig mogelijk koel bewaard worden en de analyse moet binnen 21 dagen uitgevoerd worden (conform WAC/I/A/010).

Analysemethoden

Bij de evaluatie van de analysemethoden voor de analyse van spuiwaters zijn diverse methoden toepasbaar.

Om de matrixbelasting bij de analyse te beperken is het aangewezen om de originele monsters minstens 100x te verdunnen voorafgaandelijk aan de analyse, voornamelijk als geautomatiseerde systemen worden gebruikt. Bij toepassing van het doorstroomanalysestelsel bij de bepaling van TON (totaal geoxideerde stikstof, som van nitraat en nitriet) kan de matrix van deze monsters een invloed hebben op de Cd reductiekolom. Een hogere verdunning van het monster verlengt de levensduur van de Cd reductiekolom. In spuiwaters zijn de concentraties voor zowel $\text{NH}_4\text{-N}$ als TON hoog, zodat de toegepaste verdunning geen problemen geeft om de grenswaarde van deze controleparameters te toetsen.

In WAC/III/E zijn alle methoden beschreven voor de bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$ in water. In deze studie werd de inzetbaarheid van de volgende 2 methoden geëvalueerd en geschikt bevonden:

3. Destillatie en spectrofotometrische bepaling conform WAC/III/E/022.
4. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/E/021

Naast de bovenstaande methoden is het eveneens mogelijk om de spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser toe te passen. Echter bij deze methode is het noodzakelijk om bijkomende kwaliteitscontroles voor de bepaling van parameters ammonium in afvalwater (spuiwater) uit te voeren zoals beschreven in WAC/III/C/002. De ionchromatografische methode (IC) werd in deze studie niet geëvalueerd omdat de matrixbelasting van biologisch spuiwater hoog is en bijgevolg kan interfereren bij de bepaling.

In WAC/III/C zijn alle methoden beschreven voor de bepaling van TON in water. In deze studie werd de inzetbaarheid van de volgende 2 methoden geëvalueerd en geschikt bevonden:

3. Spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031
4. Spectrofotometrische bepaling met de discrete analyser conform WAC/III/C/002

Bij de doorstroomanalysemethode is het aanbevolen om een hoge verdunning toe te passen van de spuiwaters om de levensduur van de Cd reductiekolom te verlengen. Bij toepassing van discrete analyser of ionchromatografische methode (IC) zijn dezelfde opmerkingen relevant zoals beschreven bij de bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$.

De parameter sulfaat kan geanalyseerd worden als zwavel na destructie van het waswater (H_2SO_4 medium) gevolgd door een analytische bepaling met ICP-AES. Het element zwavel en de bijhorende analytische methode moeten nog toegevoegd worden aan WAC/III/B.

Op basis van de bevindingen en conformiteit met WAC wordt volgende procedure vooropgesteld:

- Bepaling van pH: *in situ* conform WAC/I/A/011 of met pH strips voor spuiwater van de chemische luchtwassing
- Bepaling van $\text{NH}_4\text{-N}$: methoden beschreven in WAC/III/E
- Bepaling van TON (som nitraat en nitriet): methoden beschreven in WAC/III/C
- Bepaling van sulfaat: bepaling als zwavel - destructie van het waswater (H_2SO_4 medium) gevolgd door een analytische bepaling met ICP-AES. Element en methode dienen nog opgenomen te worden in WAC/III/B

Meer duiding en randbemeringen omtrent de toepassing van de analytische methoden zijn beschreven in HOOFDSTUK 3.