



Online TOC-metingen & TOC-ontwikkelingen

Arjan Veldhuizen (Eurofins analytico bv)

Mariam Koubia (RWS)

LEF Utrecht, 6 jun 2023



Rijkswaterstaat
Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat



- Showcase: Afvalwater t.b.v. heffing van PET producent.
- Het productieproces en TOC/TN-meting
- TOC en TN_b in de heffing
- Afspraken
- De praktijk: Vraaggesprek
- Take away's

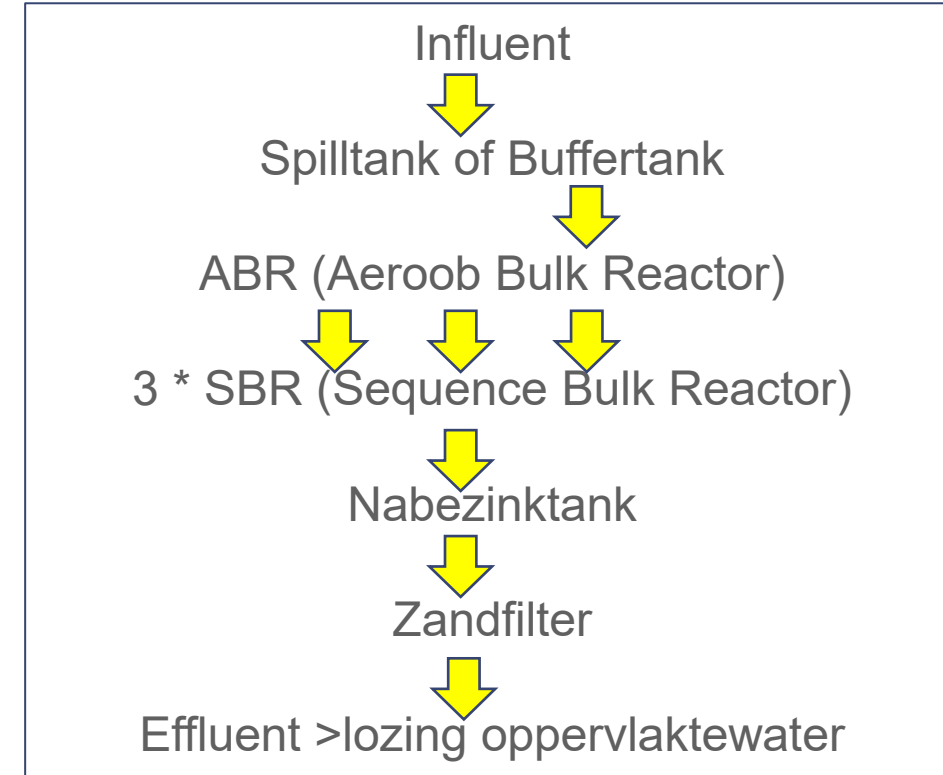
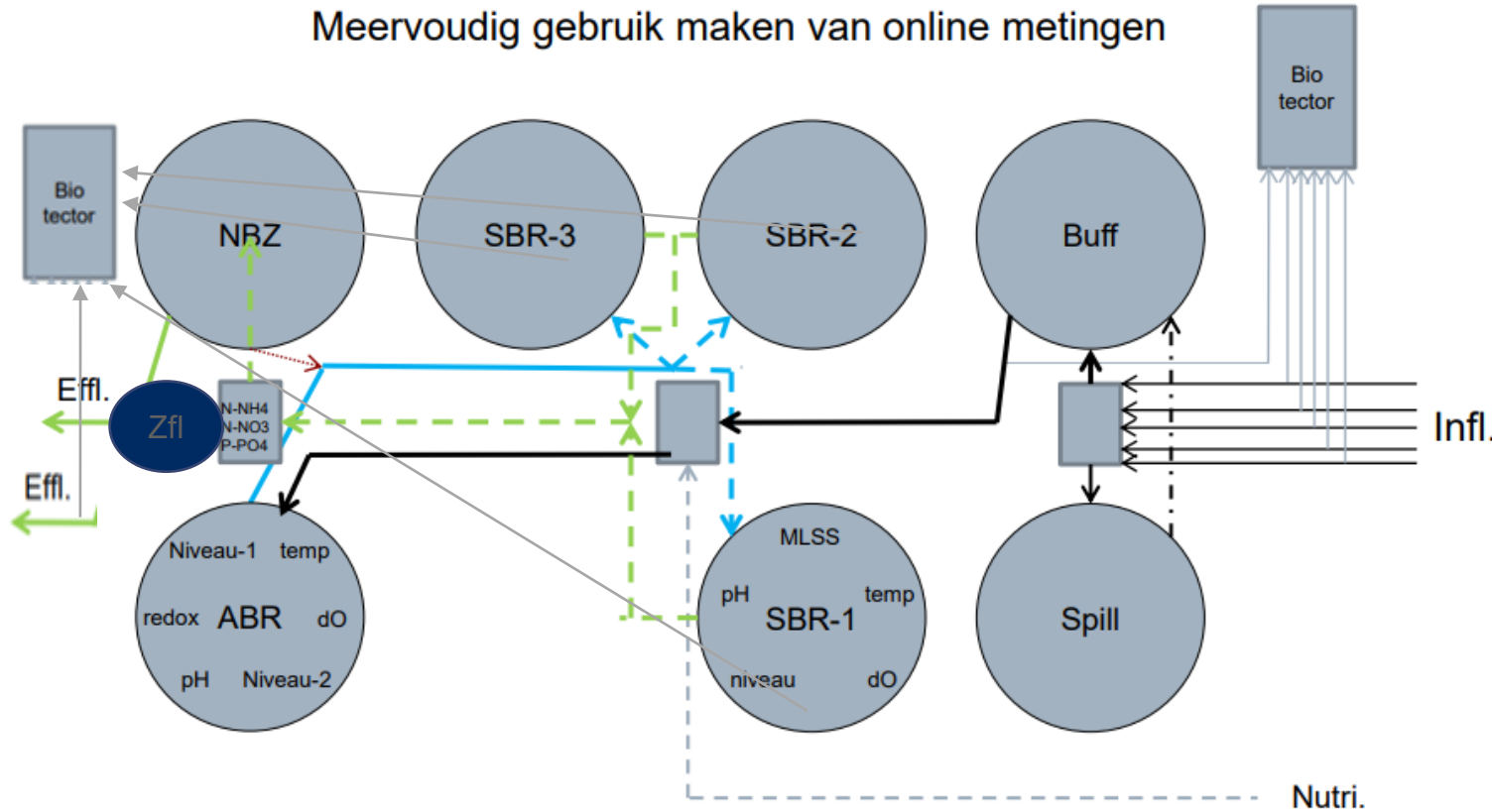
Casus: Producent van PET (Polyethyleentereftalaat)

- Grondstof voor het vervaardigen van PET-flessen
- Eerste bedrijf binnen regio WNZ (ZH) voor transitie naar TOC
- Had al ervaring met online TOC, TN_b (en P) meten op influent stromen AWZI



Waterzuiveringsinstallatie

Meervoudig gebruik maken van online metingen



Online TOC-, TN- (& P)-meting

Reeds bestaande analyzer op
influent stromen

- Keuze spill-tank of buffertank
- Aansturing zuivering

Nieuwe analyzer

- Elke aflat SBR naar nabezinktank
- Meting op effluent zandfilter (lozing)
 - Meetwaarden worden vastgelegd in DCS-systeem
 - Gemiddelde dagwaarden > voor vergunningcontrole + heffingen
 - 10 daags gemiddelden > voor vergunningcontrole



- Proefmeting met meettrailer uitgevoerd
- Meetfrequentie op basis van tijdsproportioneel: elk half uur

Besluit:

1. *Wijze van analysering*

Akkoord wordt gegaan met de voorgestelde wijze van analysering om:

- de CZV-analyse te vervangen door middel van een online TOC-analyse;
- de Som Ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof te vervangen door N-totaal minus de som van het gehalte nitraat en nitriet;

2. *Berekening vervuilingswaarde*

De gedurende een etmaal afgevoerde hoeveelheid zuurstofverbruik, uitgedrukt in kilogrammen, wordt berekend volgens de formule:

$$\frac{\text{Debiet} * (X * \text{TOC} + 4,57 * (\text{N-tot} - \text{NO}_2 - \text{NO}_3))}{1.000} \quad (\text{kg/etmaal})$$

3. *Forfaitaire aftrek nitraat en nitriet*

Als aftrek voor de som van nitriet (NO₂) en nitraat (NO₃) wordt een waarde van 0,0 mg/l aangehouden.

TOC & TN_b

- TOC: Total Organic Carbon (totaal organisch koolstof) bepaald als CO₂:
 - NPOC : non purgeable Org. C >> niet uitblaasbaar Org. C.
 - In aangezuurd monster, zonder CO₃²⁻
 - Overeenkomstig CZV!
 - NEN EN ISO 20236 : hoge temperatuur (katalytische) verbranding
- TN_b: Total Nitrogen bound (totaal gebonden stikstof) bepaald als NO₂:
 - Chemisch (**niet zwevend stof**) gebonden stikstof zonder stikstofgas (N₂)
 - In aangezuurd monster
 - NEN EN ISO 20236 : hoge temperatuur (katalytische) verbranding
- TON: Total Oxidized Nitrogen (totaal geoxideerd stikstof) bepaald als:
 - Nitriet en nitraat
 - NEN ISO 15923-1 of NEN EN ISO 13395

Verband TOC/TN_b en CZV/N-Kjel

Vervuilingswaarde (aantal v.e.) = $Q \times (3 \times \text{TOC} + 4,57 \times (\text{TN}_b - \text{TON}))$

150

Factor= 3 +/- 0,5

Ringonderzoek gehouden voor validatie (presentatie ochtendsessie)

De praktijk (vraaggesprek)

- Aan Mariam

1. Welk knelpunt kwam als eerste naar boven bij de introductie van on-line meten?
2. Wat is een representatieve meetreeks?
3. Op welke wijze zijn TOC metingen ingewilligd?
4. Wat zijn de ervaringen tot nu toe?

- Aan Arjan

1. Zijn de on-line meetapparaten gelijk aan de lab metingen?
2. Is on-line meting voor elk bedrijf toepasbaar?
3. Is alle meetapparatuur geschikt voor online meeting?
4. Hoe zit het met de kwaliteitsborging?

Take away's

- On-line: kansrijk bij combinatie procesoptimalisatie en heffing
- Apparatuur keuze afstemmen op afvalwater en met ambtenaar belast met de heffing
- Optimale meetfrequentie vaststellen op basis van meetkosten en type lozing (kan tijdsproportioneel).
- Gecontroleerd meten, maakt betrouwbaar meten mogelijk.

Vragen?

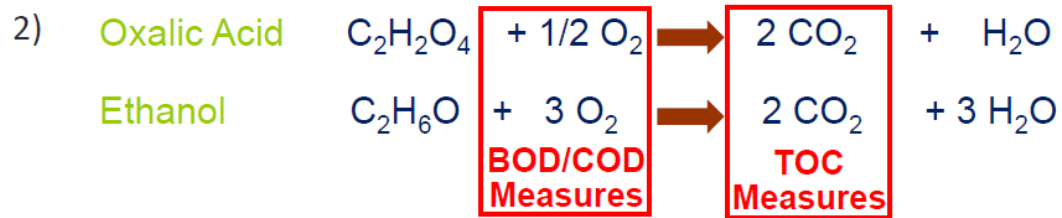
- Denk aan markt muur: voor reacties.
- BACK – UP slides

Verschil TOC en CZV

Voorbeeld waarom een vaste correlatie factor niet van toepassing is:

1) CZV = correlatie factor (gemiddeld 3-3.5) x TOC

Stel corr. factor is 3 maar in werkelijkheid 4,5 -> TOC waar is 50% te hoog



3) TOC resultaat is identiek – maar de zuurstofvraag van ethanol is **zes maal** groter dan oxaalzuur



3.1 Bepaling van het CZV volgens NEN 6633

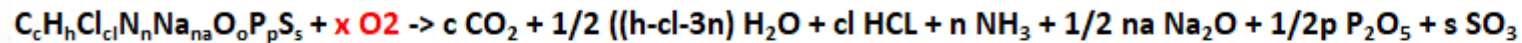
In NEN 6633 wordt een methode voor de bepaling van het CZV in water beschreven.

Principe

De methode is gebaseerd op de oxydatie van de in een watermonster aanwezige organische stof met kaliumdichromaat in aanwezigheid van zilversulfaat als katalysator. De hoeveelheid kaliumdichromaat die verbruikt wordt voor de oxydatie is een maat voor het CZV.

Berekening verhouding CZV / TOC (STOWA Rapport 1998_02 Vervanging CZV-TOC (hoofdstuk 3))

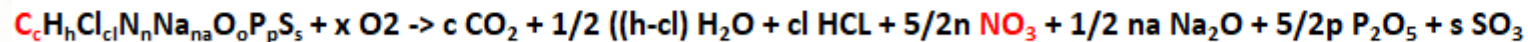
Reactievergelijking CZV



Theoretische berekening CZV

$$CZV = \frac{16 (2c + 1/2(h - cl - 3n) + 3s + 5/2p + 1/2na - o)}{M}$$

Reactievergelijking TOC



Theoretische berekening TOC

$$TOC = \frac{c * Mc}{M}$$

| | | |
|----------|------------|--|
| waarin : | c,h,....,s | het aantal atomen C,H,....,S in de verbinding |
| | M | moleculmassa van de verbinding |
| | TZV | theoretisch zuurstofverbruik in mg O ₂ /mg verbinding |

| | |
|--|-----------|
| Foreword..... | iv |
| Introduction..... | vi |
| 1 Scope | 1 |
| 2 Normative references | 1 |
| 3 Terms and definitions | 1 |
| 4 Sources of sampling error | 4 |
| 5 Sampling quality | 5 |
| 5.1 General..... | 5 |
| 5.2 Technical and personnel requirements..... | 6 |
| 5.3 Sampling manual..... | 6 |
| 5.4 Training of sampling staff..... | 7 |
| 6 Strategy and organization | 7 |
| 6.1 Time, duration and frequency of sampling..... | 7 |
| 6.2 Sampling collection locations..... | 8 |
| 7 Sample collection and handling | 8 |
| 7.1 Equipment and vehicle check prior to carrying out a sampling programme..... | 8 |
| 7.2 Preparation for sampling on-site..... | 9 |
| 7.3 Field measurements..... | 9 |
| 7.4 Taking the samples..... | 9 |
| 8 Sample identification | 12 |
| 9 Field sample protocol | 12 |
| 10 Transport and storage of samples | 12 |
| 11 Sampling quality control techniques | 13 |
| 11.1 General..... | 13 |
| 11.2 Replicate quality control samples..... | 15 |
| 11.3 Field blank samples..... | 16 |
| 11.4 Rinsing of equipment (sampling containers)..... | 17 |
| 11.5 Filtration recovery..... | 18 |
| 11.6 Technique 1 — Spiked samples..... | 20 |
| 11.7 Technique 2 — Spiked environmental samples..... | 22 |
| 12 Analysis and interpretation of quality control data | 22 |
| 12.1 Shewhart control charts..... | 22 |
| 12.2 Construction of duplicate control charts..... | 23 |
| 13 Independent audits | 23 |
| Annex A (informative) Common sources of sampling error^[Z] | 25 |
| Annex B (informative) Control charts | 27 |
| Annex C (informative) Sub-sampling using a homogenizer | 31 |
| Bibliography | 34 |

NEN EN ISO 5776-14