De analyse van opgeloste gassen en de toepassing bij de grondwaterwinning en zuivering



P. SPEKSNIJDER
KIWA Nieuwegein



C. C. VAN NIEKERK
Stichting Waterlaboratorium
Oost te Doetinchem



J. C. KRUITHOF
KIWA Nieuwegein



C. A. VAN BENNEKOM
Stichting Waterlaboratorium
Oost te Doetinchem

1. **Inleiding**

Bij de winning en zuivering van grondwater is in de loop der jaren een steeds grotere behoefte ontstaan aan een analysetechniek van in water opgeloste gassen zoals stikstof, zuurstof en methaan. Deze behoefte is onder andere gebleken in de volgende gevallen:

– het verkrijgen van een indicatie van het optreden van denitrificatieprocessen in samenhang met een oververzadiging aan stikstof in het water van winputten;

– de verwijdering van stikstof en zuurstof door vacuümontgassing uit grondwater voorafgaand aan een denitrificatieproces;

– de verwijdering van methaan uit grondwater door intensieve beluchting of vacuümontgassing.

Om in deze behoefte te voorzien zijn twee analysetechnieken ontwikkeld, beide gebaseerd op een gaschromatografische scheiding. De eerste, een directe waterinjectie in een enkelvoudige gaschromatografische kolom, is gericht op de analyse van stikstof. De tweede is een twee-dimensionale techniek gericht op de bepaling van meerdere gassen in het water, waarbij aan de analysegrens hogere eisen worden gesteld.

In dit artikel worden beide methoden beschreven. Voorafgaand wordt aandacht besteed aan de monsterneming van stikstof, zuurstof en methaan in water. De monsterneming is van groot belang voor de analyse omdat bij onzorgvuldigheden opname uit, respectievelijk afgifte aan de buitenlucht tot zeer grote afwijkingen van de juiste waarde kunnen leiden. Er wordt een monsterneming beschreven met behulp van een zogenaamde doorstroompipet en met een stopflesje onder druk. In het gaschromatografische gedeelte van dit artikel wordt ingegaan op de scheiding van de componenten en het detectiesysteem. Voor de kwantitatieve bepaling van stikstof worden twee kalibratiemethoden gegeven.

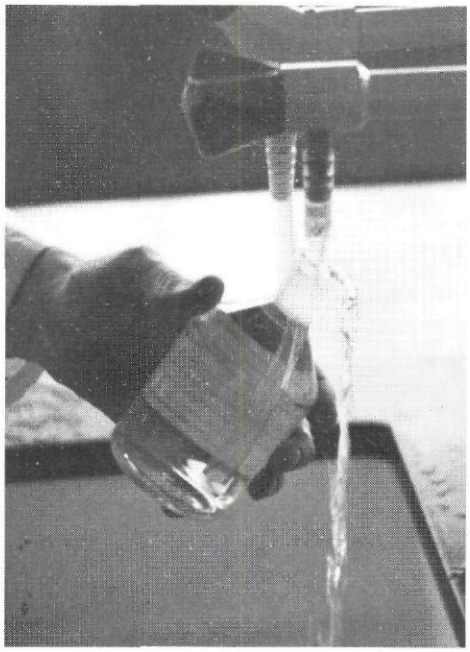
Het artikel wordt afgesloten met enige toepassingen bij de grondwaterwinning en zuivering.

2. **Monsterneming**

2.1. *Onderverzadiging*

Om bij onderverzadiging opname van gassen vanuit de buitenlucht te voorkomen, vindt bemonstering plaats door het water uit de tapkraan via een korte slang direct boven de bodem van een stopflesje uit te laten stromen (afb. 1). Het flesje wordt doorstroomd tot geen belucht water meer in het flesje is achtergebleven en volledig gevuld afgesloten met een ingeslepen stop. Deze techniek kan worden toegepast voor de monsterneming van alle permanente opgeloste gassen.

Afb. 1 - Monsterneming bij onderverzadiging met stopflesje.



2.2. *Oververzadiging*

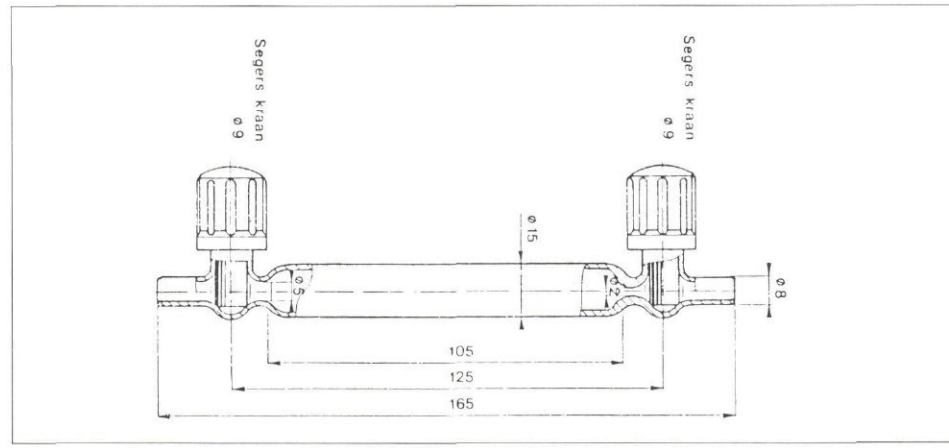
Bij bemonstering kan ontgassing plaatsvinden als door drukverlaging het water oververzadigd raakt. Deze ontgassing wordt geïnitieerd door turbulentie. Om bij oververzadiging ontgassing van het opgeloste gas te voorkomen moeten bij de bemonstering speciale voorzorgen worden genomen. Om deze reden wordt door het KIWA bemonsterd via een zogenaamde doorstroompipet (afb. 2).

Voor bemonstering wordt de doorstroompipet via een slang aangesloten op de tapkraan. De volumestroom door de pipet wordt geregeld door het regelkraantje aan de uitstroomzijde van de doorstroompipet. Door de volumestroom te beperken blijft het water in de pipet op nagenoeg dezelfde druk als in de leiding waaruit wordt bemonsterd. Bij deze wijze van bemonstering blijft ook de turbulentie in de doorstroompipet gering. Hierdoor vindt in de pipet geen ontgassing plaats: dit gebeurt nadat het water de afsluiter die de volumestroom regelt, gepasseerd heeft.

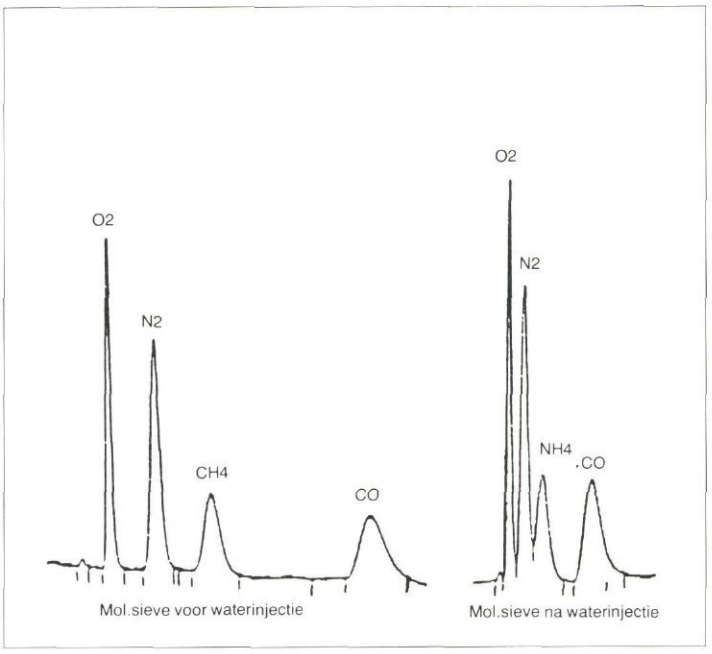
Bij beëindiging van de monsterneming wordt eerst de regelkraan aan de uitstroomzijde gesloten, gevolgd door de andere afsluiter en tenslotte de tapkraan.

Bij Waterlaboratorium Oost is onderzocht in hoeverre de doorstroompipet vervangen kan worden door gangbare monsterflesjes. Daarbij is gebruik gemaakt van glazen stopflesjes voorzien van een afgeronde stop (afb. 3). Het water doorstroomt het monsterflesje via een doorboorde rubber stop. De volumestroom wordt geregeld via een regelkraan aan de uitstroomzijde van het flesje, die na voldoende doorstroming gesloten wordt, zodat tijdens de bemonstering het monster op druk blijft. Vervolgens wordt de tapkraan gesloten en de

Afb. 2 - Doorstroompipet.



doorboorde stop vervangen door een ingeslepen stop. Hierbij dient het monsterflesje na het afsluiten geen bovenstaande gaskap meer te bevatten.
Bij de bemonstering met behulp van een doorstroompipet blijft het monster op de oorsponkelijke druk. Pas bij analyse daalt de druk tot atmosferische druk door opening van één van beide kraantjes. Door deze bemonstering blijft de kans op ontgassing tot een minimum beperkt.
Bij de bemonstering met behulp van een monsterflesje wordt het monster op atmosferische druk bewaard. Daarbij is in de praktijk gebleken dat het water niet ontgast, zelfs niet bij de hoogste gehalten aan stikstof, die in grondwater zijn gevonden (36 mg/l, terwijl de verzadigingsconcentratie van stikstof onder atmosferische druk bij 10 °C 18 mg/l bedraagt).
Beide technieken zijn derhalve goed bruikbaar voor de bemonstering van onder overdruk opgeloste stikstof in gehalten, zoals die in grondwater voorkomen.

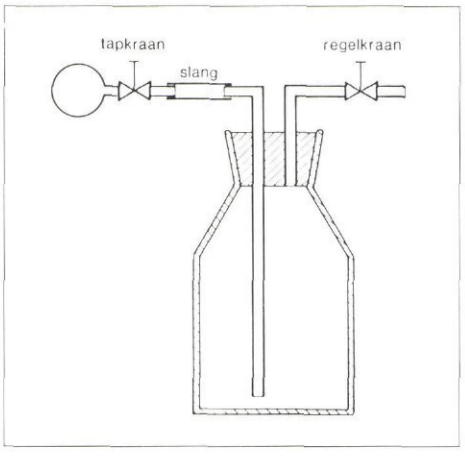


Afb. 5 - Afname retentietijd door wateradsorptie aan kolommateriaal.

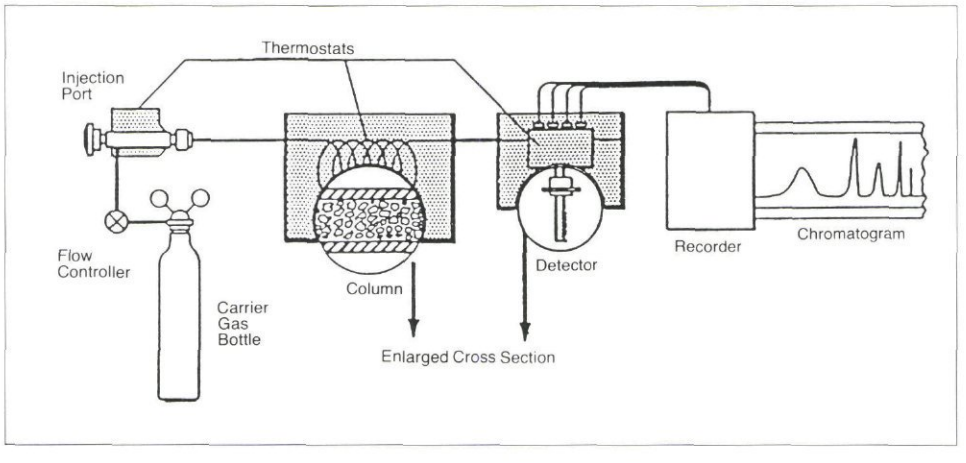
3. Gaschromatografische analyse

3.1. *Principe één-dimensionale gaschromatografie (directe waterinjectie)*
Een hoeveelheid water (10-50 μl) wordt met behulp van een gasdichte injectiespuit in de injector van de gaschromatograaf gebracht (zie afb. 4). Door de hoge injectortemperatuur (150 °C) verdampt het water. Het gasmengsel wordt met behulp van een dragergas door een gaschromatografische kolom getransporteerd. De kolom is gevuld met het adsorberende materiaal molsieve, dat specifiek gericht is op de scheiding van gassen. De in te stellen temperatuur is afhankelijk van de kolomkeuze en ligt tussen de 50 °C en 70 °C.

Afb. 3 - Monsterneming bij oververzadiging met stopflesje.

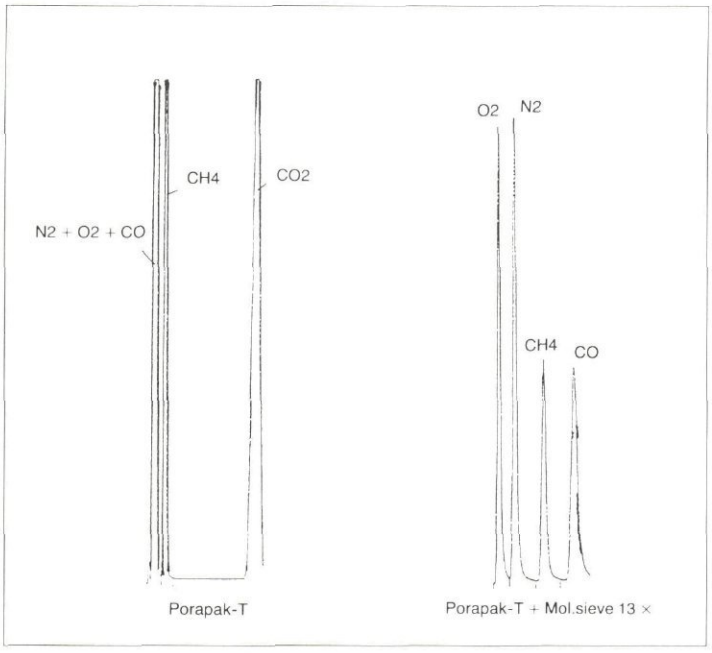


Afb. 4 - Schema gaschromatograaf.

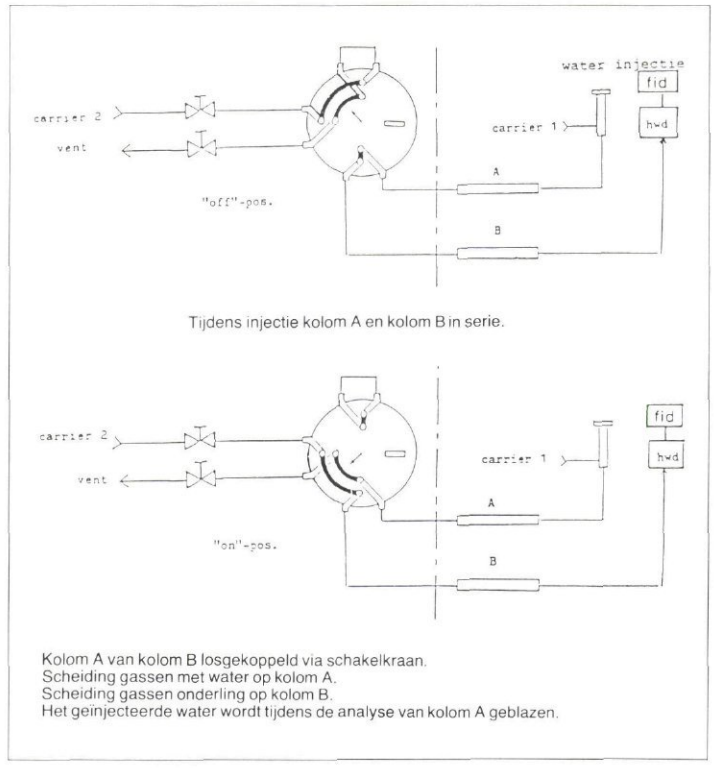


Om te voorkomen dat opgeloste zouten neerslaan op de kolomvulling, is de injector voorzien van een glazen liner gevuld met glaswol. De zouten slaan neer op de glaswol, die met regelmaat wordt vervangen.
De detectie van de gassen vindt plaats met een Hot Wire Detector (HWD) ook wel katharometer genaamd. Het meetprincipe berust op het verschil in warmtegeleiding van de gassen uit de gaschromatografische kolom en een parallele gasstroom die uitsluitend dragergas bevat. De HWD is concentratiegevoelig, zodat het geregistreerde piekoppervlak een maat is voor de concentratie.

3.2 *Beperkingen van de analysetechniek*
Een handicap van deze analysetechniek vormt het achterblijven van het water in de kolom. Bij een kolomtemperatuur van 50-70 °C wordt het water sterk geadsorbeerd aan de kolomvulling. Het gevolg hiervan is dat de gassen steeds minder interactie met nog actief kolommateriaal hebben. Hierdoor nemen de retentietijden af, dat wil zeggen dat de gassen steeds sneller uit kolom komen, terwijl tevens de scheiding van de gassen terugloopt (zie afb. 5). Door met grote regelmaat een standaard tussen de monsters te analyseren en het daartussen verkregen analyseresultaat daaraan te toetsen kunnen de gehalten aan opgeloste gassen worden bepaald. Gedurende de nacht vindt een reactivering van de molsieve plaats door een tijdelijke verhoging van de temperatuur tot 250 °C (WLO) respectievelijk 350 °C (KIWA). De één-dimensionale techniek met HWD is uitsluitend ontwikkeld om de stikstofconcentratie in water te meten. Voor de analyse van de stikstof aanwezig in grondwater of gevormd bij denitrificatie is deze techniek geschikt, al is het analyseren van de vele standaards een duidelijke handicap. Om dit probleem te elimineren en om de analyse van andere gassen, die met een HWD niet voldoende gevoelig detecteerbaar zijn mogelijk te maken, is door het KIWA een verbeterde techniek ontwikkeld gebaseerd op twee-dimensionale gaschromatografie met een combinatie van HWD en FID (Flame Ionisation Detector).



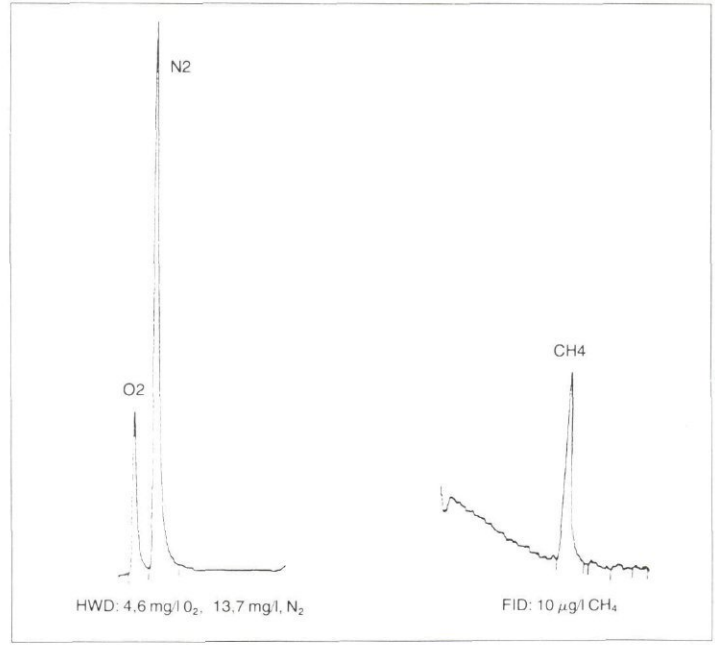
Afb. 6 - Scheiding van gassen door Porapak T en moleculair zeef 13 X.



Afb. 7 - Schema kolomschakelsysteem.

3.3. *Principe twee-dimensionale gaschromatografie (kolomschakelmethode)*
Om een directe water-injectie te realiseren zonder dat het water het scheidend vermogen van de kolom beïnvloedt is een twee-dimensionale gaschromatografietechniek ontwikkeld in de vorm van een kolomschakelsysteem met twee gepakte kolommen. Met deze techniek vindt de analyse van opgeloste gassen als volgt plaats:
– scheiding van water en gassen op kolom A;
– onderlinge scheiding van gassen op kolom B;
– detectie.
Vanwege de relatief grote hoeveelheid waterdamp die bij verdamping van 50 μl water in de injector wordt gevormd, is evenals bij het een-dimensionale systeem gebruik gemaakt van gepakte kolommen. Capillaire kolommen zijn door het kleine inwendige volume en de daardoor kleine maximale belading voor deze techniek niet geschikt. Het pakkingmateriaal is zodanig gekozen dat op kolom A het water gescheiden wordt van de gassen en op kolom B de gassen onderling worden gescheiden. Het kolomschakelsysteem zorgt er voor dat het op kolom A geïnjecteerde water kolom B niet bereikt. Kolom A is gevuld met Porapak-T, kolom B met molsieve type 13 X (zie afb. 6).
Een standaard gaschromatograaf is uitgerust met een kolomschakelsysteem voor twee gepakte kolommen. Een speciale schakelkraan met zes poorten is het hart van dit systeem (zie afb. 7). Het watermonster wordt direct geïnjecteerd op kolom A, die in serie staat met kolom B. In kolom A wordt het water vertraagd, terwijl de gassen zich snel verplaatsen naar kolom B. Nadat de gassen kolom A gepasseerd zijn zorgt het kolomschakelsysteem voor een vrije uitgang van kolom A, waarna het water wordt afgeblazen. Bij deze schakeling wordt kolom B doorstroomd met een draaggas, dat kolom A niet gepasseerd is. Hierdoor vindt op kolom B de scheiding van de gassen plaats.
De detectie vindt plaats met een Hot Wire Detector (HWD). Voor de bepaling van lage methaanconcentraties in water is achter de HWD een Flame Ionisation Detector (FID) geplaatst. Enige verkregen resultaten zijn weergegeven in afb. 8.

3.4 *Kalibratie*
Het gehalte aan opgeloste gassen wordt vastgesteld door vergelijking met een chromatogram van een bekende standaard. Voor de kalibratie ten behoeve van de stikstofbepaling kunnen verschillende methoden worden gevolgd:
– als standaard kan water worden gebruikt



Afb. 8 - Resultaten kolomschakelsysteem met HWD en FID.

dat gedurende 24 uur met lucht is doorborreld. De hoeveelheid stikstof en zuurstof, die in de evenwichtssituatie in het water is opgelost kan worden afgelezen in afb. 9. De waarde moet worden gecorrigeerd voor de heersende luchtdruk (zie box 1);
– als standaard kan een gasmengsel met bekende samenstelling worden gebruikt. Hierbij wordt het gasvolume met behulp van de wet van Avogadro omgerekend naar massa.
Beide kalibratiemethoden zijn met elkaar vergeleken (zie tabel 1). Uit de tabel blijkt dat de resultaten van beide kalibratiemethoden elkaar zeer dicht benaderen. De gevonden verschillen zijn niet significant. De kalibratie met aan lucht verzadigd water wordt uitsluitend toegepast bij de bepaling

TABEL I – *Vergelijking kalibratiemethoden voor stikstof.*

Kalibratie met gasmengsel t = 22 °C; p = 102,5 kPa	Kalibratie met verzadigd water t = 22 °C; p = 102,5 kPa
13,9 mg/l	14,1 mg/l
16,4 mg/l	16,7 mg/l
15,1 mg/l	15,3 mg/l
18,4 mg/l	18,6 mg/l
3,9 mg/l	4,0 mg/l

van het stikstofgehalte. De kalibratie met een standaardgasmengsel kan ook worden gebruikt bij analyse van meerdere gassen in water.
Met bovenstaande kalibratiemethoden zijn de nauwkeurigheid en de detectiegrens bepaald voor de directe injectie en voor de kolomschakelmethode.
Beide methoden geven inclusief de monsterneming een spreiding in de standaarddeviatie van kleiner dan 5%.
De bepaling van de detectiegrens van stikstof met HWD stuit op een praktisch probleem. Gehalten lager dan 1 mg/l zijn meetbaar, maar komen in de praktijk niet voor en worden zelfs na vacuümontgassing niet gerealiseerd. De vaststelling van de detectiegrens is daardoor niet mogelijk, maar ook niet relevant.
Voor de bepaling van methaan met FID is een detectiegrens van 1 μg/l realiseerbaar.

4. Toepassing bij grondwaterwinning en zuivering

De kwantitatieve interpretatie van de gevonden gehalten hangt in sterke mate af van de processen die tijdens de winning en zuivering plaatsvinden. Dit zal worden geïllustreerd aan de vorming en verwijdering van een aantal gassen onder verschillende condities.

4.1. *Oververzadiging met stikstof in waterwinputten*

Bij de denitrificatie in de bodem neemt het stikstofgehalte van het water toe als functie van de hoeveelheid nitraat, die afgebroken wordt. De oplosbaarheid van stikstof in water is recht evenredig met de plaatselijk heersende druk (box 1). Deze druk en het stikstofgehalte zijn bepalend voor een eventuele oververzadiging met stikstof, waardoor ontgassing kan plaatsvinden.
In afb. 10 is een schematische doorsnede gegeven van een winput. Aan de hand van deze doorsnede kan worden aangegeven, op welke plaatsen het water oververzadigd is met stikstof en ontgassing kan plaatsvinden. Hierdoor bevat het bij het tappunt genomen monster minder stikstof dan er zonder ontgassing in opgelost zou zijn.
1. Tijdens de denitrificatie in de verzadigde zone neemt het stikstofgehalte toe. Als deze denitrificatie vrij kort onder de grondwaterspiegel plaatsvindt is de druk ter plaatse nog weinig hoger dan atmosferische druk en geraakt het water oververzadigd.
2. In de stijgbuis zuigt de pomp het water vanuit het putfilter omhoog. De druk en de oplosbaarheid van gassen neemt daardoor af. De kans op oververzadiging en dus op

Oplosbaarheid van gassen in water

Voor de berekening van de hoeveelheid gas, die bij een bepaalde druk in water kan oplossen, wordt gebruik gemaakt van de wet van Henry.

$$p = H \cdot x$$

waarin

p	=	druk (absoluut)	kPa
H	=	constante van Henry	
x	=	moleculaire fractie van het gas in water	kPa/mol/mol water

Als nu

x_m	=	massa van opgelost gas per liter water	mg gas/liter water
G_m	=	moleculaire massa van het gas	g gas/mol gas

dan geldt

$$x_m = \frac{p}{H}\left(\frac{\text{mol gas}}{\text{mol water}}\right) 1.000\, G_m \left(\frac{\text{mg gas}}{\text{mol gas}}\right) \frac{1.000}{18} \left(\frac{\text{mol water}}{\text{liter water}}\right)$$

Omgerekend geeft dit

$$x_m = \frac{10^6}{18} \cdot \frac{p}{H} \cdot G_m \quad \text{mg gas/liter water}$$

De constante van Henry is afhankelijk van het soort gas en de temperatuur.
Als in een systeem onder druk p meerdere gassen in contact worden gebracht met water, dan is de hoeveelheid van elk van die gassen, die in het water oplost, afhankelijk van de partiële druk van dat gas in de gasfase.
De uiteindelijke formule, waarmee de oplosbaarheid van een gas in water kan worden berekend, luidt dus:

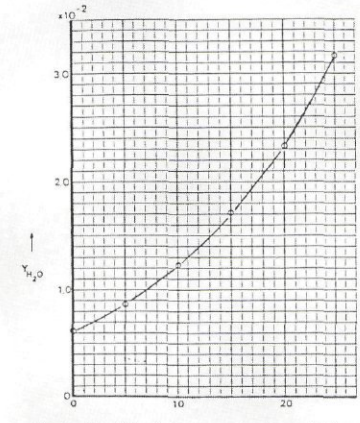
$$x_m = \frac{10^6}{18} \cdot y \cdot \frac{p}{H} \cdot G_m \quad \text{mg gas/liter water}$$

waarin
y = moleculaire fractie van het gas in de gasfase.

In de literatuur wordt gegeven de samenstelling van droge lucht (zie tabel A).
Voor vochtige lucht moet een correctie worden toegepast. In afbeelding A is de partiële druk van verzadigde waterdamp weergegeven. Als f is de verzadigingsgraad van de waterdamp in de lucht dan wordt de voor waterdamp gecorrigeerde formule:

$$x_M = \frac{10^6\ (1\text{-}f\, y_{H_2O})\, y \cdot p \cdot G_m}{18 \qquad H \cdot} \quad \text{mg gas/liter water}$$

De constante van Henry is voor stikstof en zuurstof gegeven in tabel B.



Afb. A - Partiële druk van waterdamp als functie van de temperatuur.

TABEL A – *Samenstelling van droge lucht in vol. % [lit. 10].*

N_2	78,084	1 atm. =
O_2	20,946	101,325 kPa
CO_2	0,033	
Ar	0,934	

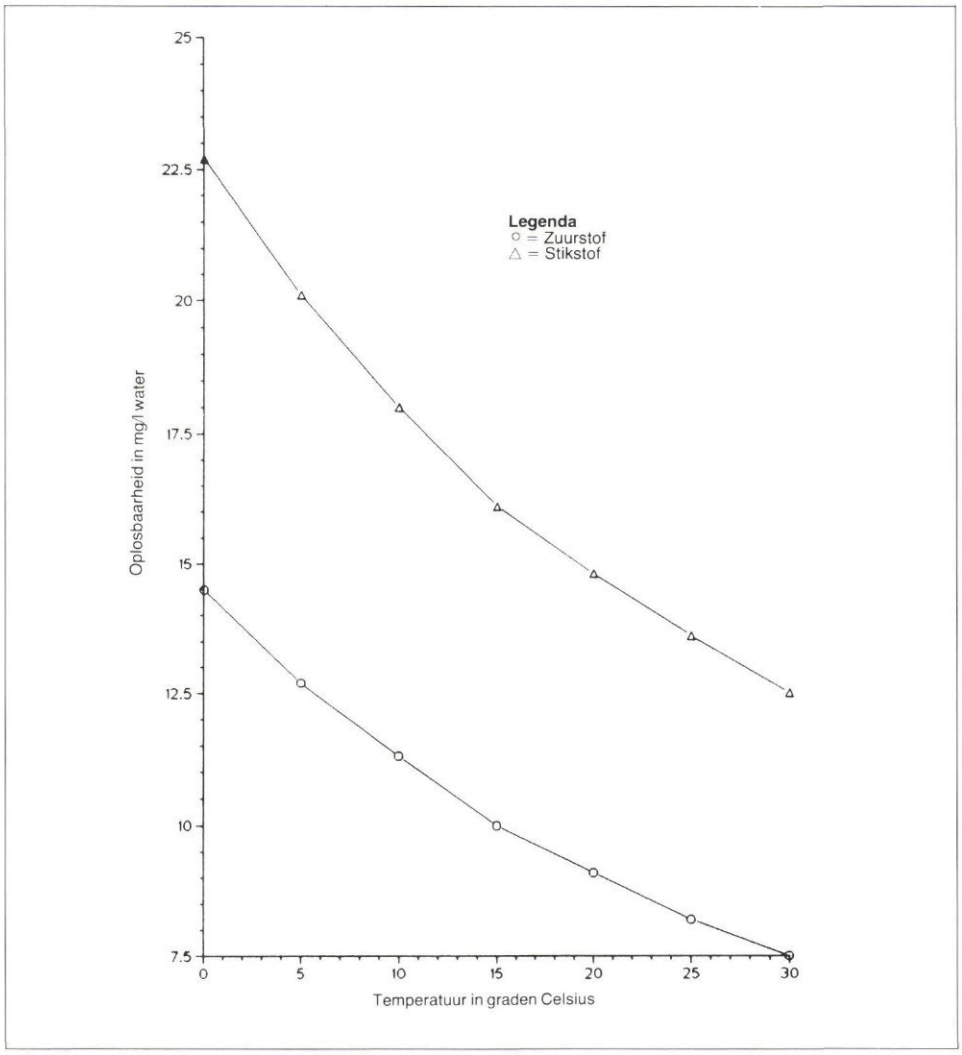
TABEL B – *Constanten van Henry voor stikstof en zuurstof [lit. 9] (kPa/mol/mol water).*

Temp.	H_{N_2}	H_{O_2}
0	$5{,}36 \times 10^6$	$2{,}58 \times 10^6$
5	$6{,}05 \times 10^6$	$2{,}95 \times 10^6$
10	$6{,}77 \times 10^6$	$3{,}31 \times 10^6$
15	$7{,}48 \times 10^6$	$3{,}69 \times 10^6$
20	$8{,}15 \times 10^6$	$4{,}06 \times 10^6$
25	$8{,}76 \times 10^6$	$4{,}44 \times 10^6$
30	$9{,}36 \times 10^6$	$4{,}81 \times 10^6$

ontgassing is het grootst bij putten, waaraan via een zuigsysteem water wordt onttrokken. De druk daalt daarin tot ruim beneden atmosferisch. Regelmatige schakeling van de vacuümpomp kan daarvan het gevolg zijn.
3. Door de pomp wordt het water op druk gebracht. In de pompbuis neemt de druk in het verticale deel snel af. In de putkop is de druk daardoor aanzienlijk afgenomen. Afhankelijk van leidingweerstanden en niveau van het uitstroompunt op het pompstation is zelfs een onderdruk in de leiding niet uitgesloten. De ontgassing wordt gemakkelijk geïnitieerd door turbulentie als gevolg van een plotselinge drukverlaging hetgeen gebleken is bij flotatie-onderzoek. Wordt bijvoorbeeld de volumestroom in de putkop geknepen met een afsluiter, dan kan het water direct na de afsluiter ontgassen tengevolge van de lagere druk en oververzadiging in sterk turbulent water.
Stikstof dat in de bodem is achtergebleven, 1. wordt uiteraard bij de analyse niet meebepaald. Ontgassing voor het tappunt is zichtbaar als gasbelletjes in het monstervaatje en is door geen enkele bemonsteringstechniek te voorkomen. Deze ontgassing is in de praktijk bij bemonstering van enige putten geconstateerd.

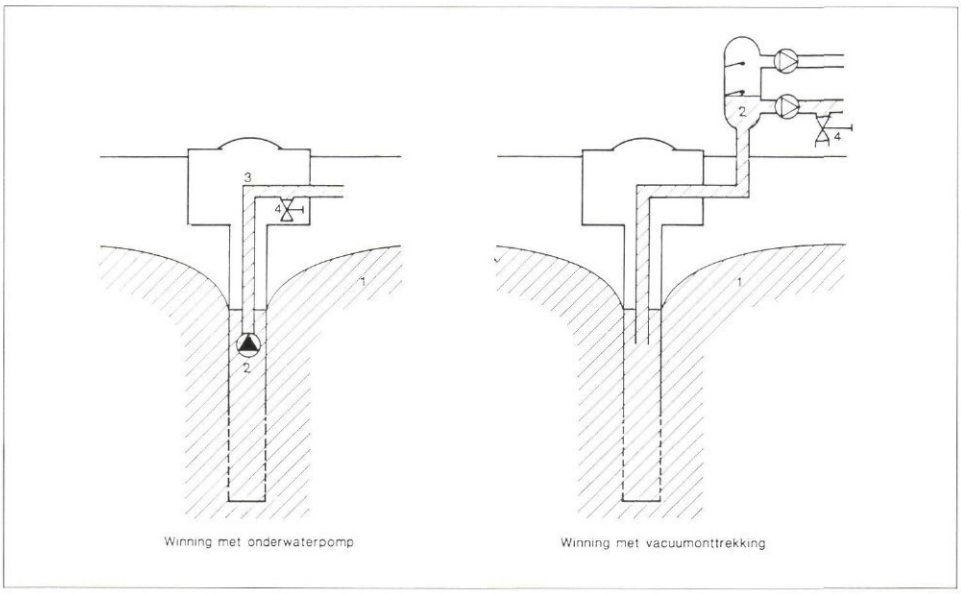
Het verkregen analyseresultaat geeft dus slechts een ondergrens voor de mate van denitrificatie in de bodem. Bij deze toepassing is een hoge nauwkeurigheid slechts van ondergeschikt belang.
Om de denitrificatie in grondwater te kwantificeren is door WLO het stikstofgehalte in circa 400 winputten bepaald. Het onderzoek is uitgevoerd met de methode van de directe injectie. De resultaten van de stikstofanalyses zijn uitgezet tegen de sulfaatconcentratie van de desbetreffende put (zie afb. 11). Uit het onderzoek blijkt dat op pompstations met een lage sulfaatconcentratie (<25 mg/l) het stikstofgehalte niet significant verhoogd is en dus rond de 18 à 20 mg/l ligt. Bij sulfaatconcentraties hoger dan 40 mg/l is het stikstofgehalte vrijwel altijd significant verhoogd. Hierbij kan het stikstofgehalte oplopen tot 35 mg/l.
Met een stikstofmeting kan dus een uitstekend semi-kwantitatief beeld verkregen worden van de in de bodem optredende denitrificatieprocessen.

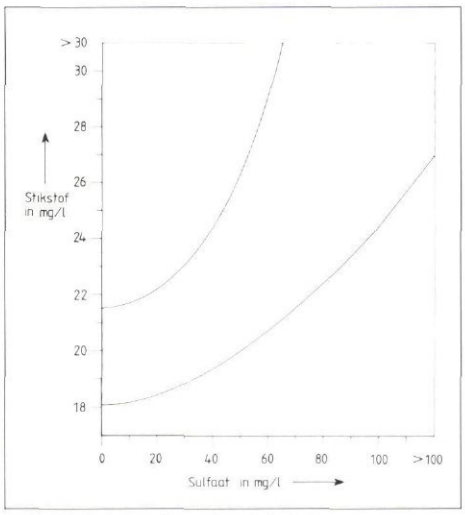
4.2. *Verwijdering van stikstof en zuurstof door vacuümontgassing*
Vacuümontgassing is een techniek om het gehalte aan opgeloste gassen in water sterk te verlagen. In een participerend project van KIWA, WOG en WLO in het Montferland vindt vacuümontgassing toepassing voor de verlaging van het stikstof- en zuurstofgehalte voorafgaande aan denitrificatie. Door de verlaging van het stikstofgehalte van het



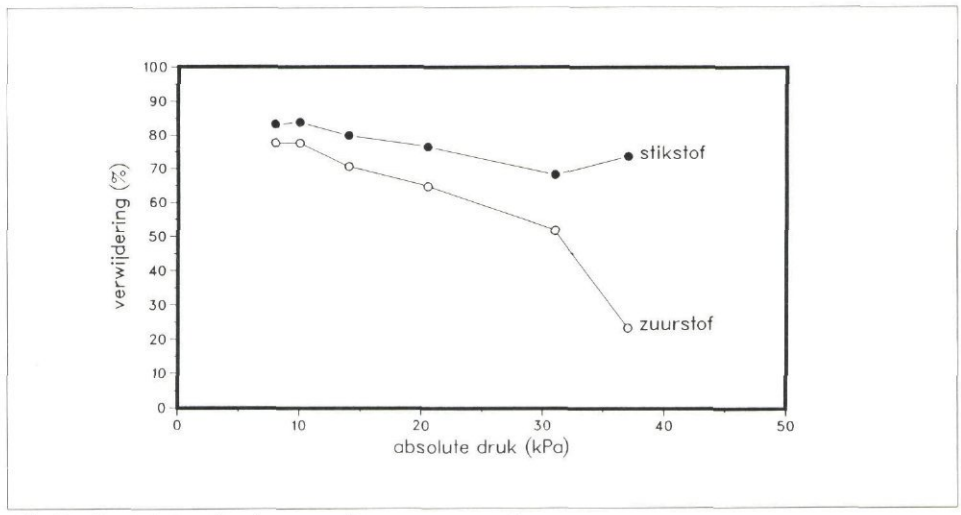
Afb. 9 - Oplosbaarheid van zuurstof en stikstof in waterdamp verzadigde lucht in water.

Afb. 10 - Schema grondwater.





Afb. 11 - Relatie sulfaat-stikstofgehalte in waterwinputten.



Afb. 12 - Verwijdering stikstof en zuurstof door vacuümontgassing.

grondwater tot ver beneden het verzadigingsniveau onder atmosferische omstandigheden kan de bij het denitrificatieproces gevormde stikstof in het water oplossen zonder dat daarbij ontgassing optreedt. Bij verlaging van het stikstofgehalte in het grondwater tot 1 mg/l kan circa 100 mg/l nitraat worden omgezet zonder de vorming van stikstofbelletjes in de denitrificatiereactor. Dit voorkomt voorkeurstroming en daardoor korte contacttijden en onvolledige denitrificatie. Ook de verlaging van het zuurstofgehalte van dit aërobe grondwater is gunstig. De uitgedreven zuurstof behoeft niet door een biologisch proces weggenomen te worden. Dit heeft een beperking van de produktie aan biomassa tot gevolg. Ook voor industrieel gebruik vindt vacuümontgassing toepassing. Hierbij is het proces meestal gericht op de reductie van het zuurstofgehalte tot zeer lage waarden (<0,1 mg/l). Bij deze toepassing is een hoge nauwkeurigheid en voor industriële toepassing een lage analysegrens van groter belang.

Voorafgaande aan de continue procesvoering van vacuümontgassing en denitrificatie is in het Montferland het rendement van de vacuümontgasser bepaald. Het onderzoek is uitgevoerd met de kolomschakelmethode. Het stikstof- en zuurstofverwijderingspercentage is weergegeven als functie van de absolute druk (zie afb. 12). Zoals verwacht is het verwijderingsrendement een functie van de absolute druk en de initiële concentratie van de gassen. Het ruwe water in het Montferland heeft een temperatuur van 10 °C en bevat 20 mg/l stikstof en 8 mg/l zuurstof. Bij 40 kPa wordt het stikstofgehalte teruggebracht tot het verzadigingsniveau bij die druk, circa 7 mg/l. Het verwijderingsrendement is dan 65%. Het verzadigingsniveau van zuurstof bij 40 kPa is circa 4,5 mg/l, dat wil zeggen een verwijderingsrendement van 40%. Bij 5 kPa stijgen deze percentages als gevolg van het lagere verzadigingsniveau tot 85% voor N_2, respectievelijk 78% voor O_2. Op deze wijze kan dus een uitstekend kwantitatief beeld verkregen worden van het verwijderingsrendement van de vacuümontgasser. De gevoeligheid en de nauwkeurigheid van de gehanteerde techniek zijn ruimschoots voldoende.

4.3. *Verwijdering van methaan uit grondwater*

Bij een aantal grondwaterpompstations is de methaanverwijdering een belangrijk proces. Het grondwater op pompstations in Nederland bevat methaangehalten oplopend tot 20-30 mg/l. Voorafgaand aan de filtratie dient het methaangehalte bij voorkeur te worden teruggebracht tot waarden ≤1 mg/l. Vacuümontgassing en vooral beluchtingsprocessen (gepakte kolom, plaatbeluchter) zijn hiertoe geëigende technieken. Voor beide zuiveringsprocessen geeft de analyseuitkomst een exacte waarde van het verwijderingsrendement van de techniek. Hierbij is een lage detectiegrens gekoppeld aan een hoge nauwkeurigheid van groot belang.

Uit deze paragraaf moge blijken dat in sommige gevallen de omstandigheden tijdens de procesvoering bepalend zijn voor het gevonden gehalte. Dit is bijvoorbeeld het geval bij ondergrondse denitrificatie en bij denitrificatie in reactoren zonder voorafgaande ontgassing. De analyse geeft dus alleen een ondergrens aan voor de gevormde hoeveelheid stikstof. In deze gevallen is een hoge nauwkeurigheid en lage detectiegrens van weinig belang. Voor rendementsbepalingen van bijvoorbeeld ontgassings- en beluchtingsapparatuur is de nauwkeurigheid en een lage detectiegrens wel van groot belang. Dit geldt vooral voor de verwijdering van methaan tot zeer lage restgehalten. In deze gevallen is alleen een uitgebreide techniek met kolomschakelsysteem en FID toepasbaar.

6. **Samenvatting**

Bij de winning en zuivering van grondwater spelen opgeloste gassen zoals stikstof, zuurstof en methaan een belangrijke rol. Tot voor kort beschikten de waterleidingbedrijven niet over een analysetechniek om de gehalten aan al deze gassen te bepalen. Dit artikel beschrijft een methode voor de bepaling van het stikstofgehalte gebaseerd op een directe gaschromatografische bepaling in water na een monsterneming met een doorstroompipet of een monsterflesje. Detectie vindt plaats met een Hot Wire Detector (HWD).
Bij een directe waterinjectie loopt het scheidend vermogen van de gaschromatografische kolom terug door de adsorptie van water. Hierdoor dienen met grote regelmaat standaarden te worden geanalyseerd. Om dit probleem weg te nemen is een kolomschakelsysteem ontwikkeld waarbij op de eerste kolom het water wordt afgevangen. Op een tweede kolom worden de gassen gescheiden. Detectie vindt eveneens plaats met een HWD. Voor de analyse van gassen die in veel lagere concentraties voorkomen (bijvoorbeeld methaan), is als tweede detector een Flame Ionisation Detector (FID) toegevoegd.
Ondanks het teruglopen van het scheidend vermogen kan bij regelmatige analyse van standaarden met de methode van de directe waterinjectie voor de stikstofanalyse dezelfde nauwkeurigheid worden bereikt als met het kolomschakelsysteem. Bij dit laatste systeem neemt het scheidend vermogen na meerdere injecties echter niet af en kan met de bepaling van veel minder standaarden worden volstaan. Hierdoor is de analyse-

• *Slot op pagina 114*

'Defosfatering door magnetische separatie'
door ing. G. van der Vos van Smit
Nymegen
Evenals bij de korrelreactor is hier sprake van een derde zuiveringstrap. Aan het te behandelen water wordt kalk toegevoegd waardoor calciumfosfaat neerslaat, dat daarna geadsorbeerd wordt aan een magnetische drager. Deze binding kan door dosering van poly-electroliet versterkt worden. De op deze wijze verkregen deeltjes worden vervolgens met een electromagneet afgevangen in een filtermatrix. Bij verzadiging van het filter wordt deze teruggespoeld. Het magnetisch dragermateriaal is voor meer dan 99% terug te winnen en kan hergebruikt worden. Het calciumfosfaat is in principe bruikbaar als meststof of als grondstof voor de fosfaatindustrie. De techniek heeft een rendement van meer dan 90%. Als derde trap zijn P-gehaltes tot 0,5 mg/l haalbaar, als vierde trap tot 0,15 mg/l.

Naast P-verwijdering vindt eveneens afscheiding van zwevende stof en bacteriën plaats. Op basis van het hoge rendement van magnetische separatie en het 'natuurlijk' rendement van rwzi's van 40% is berekend dat volstaan kan worden met de behandeling van een deelstroom van de DWA aanvoer om te kunnen voldoen aan zowel het 75% als het 85% scenario uit het WAD rapport. Op deze wijze bedreven zullen de kosten volgens de inleider 15 tot 20% lager kunnen zijn dan bij chemische defosfatering. Smit Nymegen heeft tot nu toe goede ervaringen opgedaan met een mobiele installatie. In 1989 zijn een aantal installaties op praktijkschaal gepland.

Discussie
De discussie werd met name aangegrepen om antwoord te verkrijgen op vragen van technologische en/of financiële aard.
In deze samenvatting worden slechts in globale zin de belangrijkste besproken zaken weergegeven. In algemene zin werd gepleit voor een objectieve kostenvergelijking tussen de verschillende technologieën; veel hangt daarbij af van de te stellen randvoorwaarden.

Magnetische separatie
De in de inleiding genoemde kostenramingen zijn gebaseerd op de aanname dat de kosten van de afvoer van het P nihil zijn (afname door fosfaatindustrie). Hoge zwevende-stofgehaltes in het te defosfateren effluent zijn in principe niet nadelig voor het rendement. Met effluent dat slib bevat zijn nog geen operationele ervaringen opgedaan. Naar verwachting zal deze technologie niet in de sliblijn toegepast kunnen worden.

De korrelreactor
De installatie te Westerbork is een demonstratie/studie-object, waardoor de installatie duurder uitvalt dan voor een goede bedrijfsvoering noodzakelijk is. Toepassing van de korrelreactor voor de defosfatering van oppervlaktewater is technisch wel mogelijk, maar economisch niet zinvol. Toepassing van de reactor in de sliblijn is in principe mogelijk, bijvoorbeeld in combinatie met biologische defosfatering.

Biologische defosfatering
Het precieze mechanisme van de P-verwijdering is nog onvoldoende opgehelderd. Het kostenplaatje is nog onduidelijk. Lange verblijftijden van afvalwater in de riolering zijn gunstig vanwege de vetzuurvorming. Bij overbelaste installaties is biologische defosfatering mogelijk; dit gaat echter ten koste van de nitrificatie. Het strippen van P uit slib is niet van invloed op de nitrificatie. Biologische defosfatering leidt in het algemeen tot een lagere slibindex. Naar verwachting zal deze technologie nog enkele jaren onderzoek vergen voordat toepassing op praktijkschaal verantwoord plaats kan vinden.

Conventionele technologieën
De invoering van P-vrije wasmiddelen heeft op de chemische defosfatering een positief effect. Dit geldt echter in mindere mate bij pre-precipitatie waarbij ten behoeve van de vlokvorming een minimale chemicaliëndosering vereist is.
De ervaringen ten aanzien van de effecten van chemische defosfatering op de nitrificatie zijn verschillend. Bij lagere slibbelastingen is geen remmende invloed waargenomen, bij hogere slibbelastingen wel. Aluminiumzouten worden behalve voor defosfatering ook gebruikt voor de bestrijding van licht slib. De vrees werd geuit dat aluminium in de toekomst wel eens als een milieuprobleem gezien zou kunnen worden. Chemische defosfatering is minder geschikt als het slib verbrand of nat geoxydeerd wordt, vanwege mogelijk optredende corrosie in de installatie. De asrest tenslotte bevat bij verbranding van fosfaathoudend actief slib relatief hoge gehaltes aan fosfaatverbindingen die wellicht in de toekomst economisch terug te winnen zijn.

• • •

Analyse van opgeloste gassen
• *Slot van pagina 111*

capaciteit groter, terwijl door de toevoeging van de FID het toepassingsgebied aanzienlijk wordt verruimd. De spreiding in de standaarddeviatie bedraagt voor beide technieken minder dan 5%. Bij de stikstofanalyse is de analysegrens niet op de gebruikelijke wijze te bepalen, omdat deze grens lager ligt dan de laagste gehalten, die van nature in water voorkomen, of technisch realiseerbaar zijn. De analysegrens voor methaan met FID is 1 μg/l.
In het artikel worden verschillende toepassingsgebieden voor de analysetechniek aangegeven. Dit betreft:
– Oververzadging met stikstof in waterwinputten;
– Verwijdering van stikstof en zuurstof door vacuümontgassing;
– Verwijdering van methaan uit grondwater.

Geraadpleegde literatuur
Barrenstein, A., Eckrich, W. und Obermann, P. (1983). *Die Weiterentwicklung einer gaschromatischen Methode zur Bestimmung von Gasen im Wasser.* Vom Wasser, 60, 85-93.
Bennekom, C. A. van (1987). *Kwaliteitsveranderingen van grondwater als gevolg van uitspoeling van meststoffen.* H_2O (20) 1987, nr. 9, 194-199.
Klemedtsson, L., Simkins, S. and Svensson, B. H. (1986). *Tandem Thermal Conductivity and Electron-Capture Detectors and non-linear calibration curves in quantitative nitrous oxide analyses. Journal of Chromatography, 361, 107-116.*
Kollig, H. P., Falco, J. W. and Stancil, F. E. (1975). Determination of Dissolved Gases in water by Diffusion and Gas Chromatographic Techniques. Environmental Science & Technology, Volume 9, number 10, 957-960.
McNair, H. M. and Bonell, E. J. (1968). *Basic Gas Chromatography Consolidated Printers.* Berkeley California.
Meijers, A. P. en Bennekom, C. A. van (1980). *De invloed van verschillende nozzle types op het flotatieproces.* H_2O (13) 1980, nr. 13, 270-272.
Schippers, J. C., Kruithof, J. C., Mulder, F. G. en Lieshout, J. W. van (1987). *Nitraatverwijdering met langzame zwavel/kalksteenfiltratie.* H_2O (20) 1987, nr. 2, 30-34.
Speksnijder, P. (1987). *Analyse van permanente gassen in water.* Laboratoriumpraktijk, 340-341.

Geraadpleegde handboeken
Bepaling van het gehalte aan zuurstof en het zuurstofverzadigingspercentage. Electrochemische methode, NEN 6632, 1e druk, 1986.
Chemical Engineers Handbook, Perry and Chilton, solubilities, 3-98, 5e editie. *Constanten van Henry voor stikstof en zuurstof.*
Handbook of Chemistry and Physics, 53e editie, F-174 (1972-1973). *Samenstelling van droge lucht in volume-procenten.*
Handbook of Chromatography, Zweig and Sherma, volume 1 (1984). Keuze van kolompakkingsmaterialen. 7e Druk.
Polytechnisch zakboekje van PBNA. *Partiële druk van waterdamp als functie van de temperatuur.*

• • •