

Biologische nitraatverwijdering

VEWIN



VERENIGING VAN EXPLOITANTEN VAN WATERLEIDINGBEDRIJVEN IN NEDERLAND



kiwa

Mededeling 124

Biologische nitraatverwijdering

VEWIN



OPDRACHTGEVER
VEWIN

OPDRACHTNUMMER
100021.020

EINDREDACTIE
J.W.N.M. Kappelhof

AFDELING
Behandeling en Distributie / Chemie en Biologie / Waterwinning en Waterbeheer

Nieuwegein, Januari 1996

kiwa

Onderzoek en Advies

Groninghaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
Telefoon (030) 60 69 511
Telefax (030) 60 61 165

ISBN 90-74741-13-4

© 1996 Kiwa N.V.

Niets uit dit drukwerk mag worden veeelvoudigd en/of openbaar gemaakt worden door middel van druk, fotokopie, microfilm of welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Kiwa N.V., noch mag het zonder dergelijke toestemming worden gebruikt voor enig ander werk dan waarvoor het is vervaardigd.

Mededeling 124

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING	5
VOORWOORD	15
1 INLEIDING	19
2 NITRAATPROBLEMATIEK IN NEDERLAND	21
2.1 Achtergrond normstelling nitraat	21
2.2 Nitraat in grondwater	22
2.3 Ruw- en reinwaterkwaliteit: 1992 en trends	24
2.3.1 Nitraat	24
2.3.2 Nitraat en sulfaat	28
2.3.3 Hardheid	29
2.4 Twee regio voorbeelden	30
2.4.1 Oost Gelderland	30
2.4.2 Zuid-Limburg	33
2.5 Samenvatting en conclusies	34
3 MICROBIOLOGISCHE EN TOXICOLOGISCHE ASPECTEN VAN DENI- TRIFICATIE	37
3.1 Microbiologische aspecten van denitrificatie	37
3.2 Onderzoekshistorie	40
3.3 Microbiologische en toxicologische kwaliteitsaspecten van drinkwa- ter	41
3.4 Microbiologische kwaliteitsbeoordeling	43
3.4.1 Wettelijke eisen en VEWIN-aanbevelingen	43
3.4.2 Biologisch stabiel drinkwater	44
3.5 Toxicologische beoordeling	49
3.5.1 Nitriet, ethanol, sulfide en sulfaat	49
3.5.2 Overige toxicologische aspecten	50
3.6 Conclusies	51
4 AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET ZWAVEL	53
4.1 Inleiding	53
4.1.1 Onderzoeklocatie	53
4.1.2 Proceskeuze	53
4.1.3 Onderzoekshistorie	54
4.2 Principe autotrofe denitrificatie met zwavel	55
4.2.1 Denitrificatie	55
4.2.2 Nevenaspecten	57
4.3 Processchema	57
4.4 Voorbehandeling: voorkomen oververzadiging met stikstof	60
4.5 Denitrificatie met een kalksteen/zwavelmengbed	62
4.5.1 Motivatie kalksteen/zwavelmengbed	62
4.5.2 Resultaten van het onderzoek	62
4.5.3 Ontwerpcriteria zwavel/kalksteenreactor	67

4.5.4	Bedrijfsvoering zwavel- en kalksteenreactor	68
4.5.5	Waterkwaliteit effluent praktijkinstallatie	69
4.6	Denitrificatiereactor gevuld met een zwavelbed	71
4.6.1	Motivatie reactor met een zwavelbed	71
4.6.2	Resultaten van het onderzoek	71
4.6.3	Gevolgen toepassen zwavelreactor voor ontwerpcriteria	74
4.6.4	Gevolgen toepassen zwavelreactor voor bedrijfsvoering	74
4.7	Nazuivering	75
4.7.1	Motivatie ondergrondse nazuivering	75
4.7.2	Resultaten van het onderzoek	75
4.7.3	Ontwerpcriteria en bedrijfsvoering nazuivering	77
4.8	Kosten	77
4.9	Evaluatie	77
5	DENITRIFICATIE MET HET ETHANOL VASTBED PROCES	79
5.1	Inleiding	79
5.2	De bioreactor	80
5.2.1	Ontwerp bioreactor	83
5.2.2	Nitraatverwijderingscapaciteit en beheersing biomassa	88
5.2.3	Bedrijfsvoerings aspecten	95
5.3	Bovengrondse nabehandeling: noodzaak, zuiveringsdoelen en beschrijving	102
5.3.1	Het technisch functioneren van de nafilts	104
5.3.2	De verwijdering van ethanol en nitriet door het eerste nafilts	108
5.3.3	Invloed van ethanol op de microbiologische kwaliteit en biologische stabiliteit van het water	113
5.3.4	Verwijdering van biomassa	119
5.3.5	Vermeerdering van <i>Aeromonas</i> en dierlijke organismen in de nabehandeling	124
5.3.6	Belangrijkste keuzen, randvoorwaarden en onzekerheden van de nabehandeling	127
5.4	Reststoffen (spoelwater en slib)	128
5.5	Ontwerpcriteria van het ethanol vastbed proces	129
5.5.1	De bioreactor	129
5.5.2	Eerste nafilts, dubbellaags vlokkingfilter	130
5.5.3	Tweede nafilts, zandfilter	130
5.5.4	UV-desinfectie	130
5.5.5	Onzekerheden en oplossingen	131
5.6	Kosten ethanolproces	132
6	ONTWIKKELINGEN NITRAATVERWIJDERINGSPROCESSEN	133
6.1	Inleiding	133
6.2	Biologische processen	134
6.2.1	Algemene aspecten biologische nitraatverwijdering	134
6.2.2	Ondergrondse denitrificatie	135
6.2.3	Slibdeken of geroerde tank reactor	136
6.2.4	Wervelbedreactor	137
6.2.5	Vastbed reactor	138
6.2.6	Geïmmobiliseerde bacteriën	140

6.2.7	Bioreactor met ultrafiltratie	141
6.2.8	Membraanbioreactor	142
6.2.9	Evaluatie biologische processen	143
6.3	Fysisch chemische processen	145
6.3.1	Ionenwisseling	145
6.3.2	Het CARIX proces	145
6.3.3	Ionenwisseling met denitrificatie van regenerant	146
6.3.4	Vloeibare membranen	147
6.3.5	Hyperfiltratie en nanofiltratie	148
6.3.6	Electrodialyse	149
6.3.7	Evaluatie fysisch-chemische processen	150
6.4	Chemische nitraatreductie	151
6.4.1	Geïmmobiliseerde enzymen	151
6.4.2	Katalytische nitraatreductie	152
6.4.3	Evaluatie chemische reductie	153
6.5	Evaluatie ontwikkelingen nitraatverwijdering	153
7	EVALUATIE	155
7.1	Resultaten van het onderzoek naar biologische nitraatverwijdering	155
7.2	Ontwikkelingen in de normstelling en de effecten van de invloed van bemesting op de grondwaterkwaliteit	157
7.3	Inzetbaarheid van overige nitraatverwijderingsprocessen	158
	LITERATUUR	161

SAMENVATTING

Nitraatproblematiek

In de Kiwa mededeling "nitraat en drinkwatervoorziening" [Van Beek et al., 1984] werd de nitraatproblematiek besproken die mede ontstond door het verlagen van de nitraatnorm van 100 naar 50 mg/l. Bij de herziening van het Waterleidingbesluit zal naast de norm (50 mg/l) waarschijnlijk een meldingswaarde bij nitraatconcentraties groter dan 25 mg/l in het reine water gelden. In de VEWIN aanbevelingen [1993] is de aanbeveling van 25 mg/l gehandhaafd.

De stijging van nitraat in grondwater is voornamelijk het gevolg van het overmatig gebruik van kunstmest en dierlijke mest op landbouwareaal. Deze stijging van nitraatconcentraties in grondwater manifesteert zich reeds in onttrokken grondwater op 30% van de circa 250 grondwaterwinningen in Nederland. Dit betreft met name freatische winningen (44) en kwetsbare, niet-freatische winningen (12). Op 8 van deze winningen met stijgende nitraatconcentraties is de concentratie reeds hoger dan de VEWIN-aanbeveling. Hier is een normoverschrijding voor nitraat binnen enkele decennia reëel. Op langere termijn kunnen ook op de overige winningen met stijgende nitraatconcentraties normoverschrijdingen optreden. Ook de afwezigheid van nitraat in onttrokken grondwater, doordat denitrificatie in de bodem optreedt, is geen garantie voor een nitraatvrije toekomst, daar denitrificatie een eindig proces is.

Op voor nitraat kritieke winningen waar grondwater uit een kalksteenpakket wordt gewonnen wordt tevens een hoge hardheid aangetroffen. Op de overige voor nitraat kritieke winningen worden geen problemen met de hardheid verwacht.

Effecten van bemesting op de grondwaterkwaliteit zullen zich niet alleen manifesteren als nitraatstijging maar ook, wanneer denitrificatie in de bodem optreedt, in een stijgende hardheid, stijging van sulfaat- en ijzerconcentraties. Dergelijke effecten worden op circa 40% van alle grondwaterwinningen waargenomen. Dit wil overigens nog niet zeggen dat al deze winningen met kwaliteitsproblemen geconfronteerd zullen worden. De hardheid overschrijdt op dit moment reeds op 28% van de winningen de voorgestelde norm van 2,5 mmol/l. In de nabije toekomst (ca. 10 jaar) wordt op ca. 35% van de winningen overschrijding van deze waarde verwacht. De hardheidsstijging is overigens niet geheel door bemesting veroorzaakt.

De in 1984 gemaakte voorspelling [Van Beek et al., 1984], dat circa 25% van de grondwaterwinningen met problemen als gevolg van bemesting te maken zullen krijgen, lijkt op basis van de vastgestelde en geprognosticeerde effecten aan de lage kant te zijn.

Biologische nitraatverwijdering

Nitraat kan door bacteriën onder anoxische condities (in afwezigheid van zuurstof) worden omgezet in stikstofgas (denitrificatie). Voor dit proces is

een energiebron noodzakelijk (substraat). Naast nitraatafbraak zal ook groei van bacteriën (biomassa) plaatsvinden.

Methanol, azijnzuur en ethanol zijn veel gebruikte substraten voor het proces, waarmee relatief hoge omzettingssnelheden van nitraat kunnen worden bereikt. Bij zwavel of waterstof of grotere organische molekulen als substraat kan slechts een lage omzettingssnelheid worden bereikt.

Denitrificatie wordt in een bioreactor gerealiseerd, waarin de beheersing van de biomassaconcentratie belangrijk is. Voorkomen moet worden dat biomassa accumuleert en dat te veel biomassa in het reactoreffluent komt. Deze uitspoeling van biomassa kan niet volledig worden voorkomen, zodat nabehandeling van het gedenitrificeerde water noodzakelijk is.

In het VEWIN onderzoek zijn vanaf 1984 twee processen voor biologische nitraatverwijdering onderzocht. Voor de korte termijn is gekozen voor denitrificatie met zwavel, een snel inzetbaar, eenvoudig en betrouwbaar proces. De procesopzet is door de keuze van bodempassage als nabehandeling eenvoudig en betrouwbaar. Met dit proces wordt tijdens denitrificatie zwavel in sulfaat omgezet waardoor het proces slechts geschikt is bij watertypen met een laag sulfaatgehalte.

Voor toepassing op langere termijn is een hoger belast systeem gekozen dat onafhankelijk van de locatie kan worden toegepast. Hiervoor is denitrificatie in een vastbed reactor met ethanol als energiebron gekozen, gevolgd door een bovengrondse nabehandeling. Belangrijke onderzoeksaspecten waren de beheersing van de biomassa in de bioreactor en de dimensionering en uitvoering van de nabehandeling.

Autotrofe denitrificatie met zwavel

Vanaf 1985 is op pompstation Dr. van Heek in het Montferland vanwege de snelle stijging van het nitraatgehalte in een hoog tempo autotrofe denitrificatie met zwavel onderzocht. De snelle inzetbaarheid van het proces blijkt uit de ingebruikname van de demonstratie-installatie (35 m³/h) in 1986. Vanwege verdergaande stijging van nitraat werd realisatie van een grotere praktijkinstallatie noodzakelijk (100 m³/h; 1991). Samen met het in gebruik nemen van nieuwe nitraatarme putten is door de inzet van de demonstratie- en praktijkinstallatie bereikt dat het nitraatgehalte in het reine water van pompstation Dr. van Heek de maximaal toelaatbare concentratie van 50 mg/l niet heeft overschreden. De installatie bestaat uit een vacuümontgasser (om oververzadiging van stikstofgas in de bioreactor te voorkomen), een opwaarts doorstroomde bioreactor (nitraatbelasting 30 g/(m³.h), filtratiesnelheid 0,8 m/h), een cascade en een infiltratievijver (infiltratiesnelheid 2-3 cm/h). De bioreactor is gevuld met zwavel en kalksteenkorrels die noodzakelijk zijn voor respectievelijk substraat voor de denitrificatiereactie en voor neutralisatie van de tijdens denitrificatie gevormde waterstofionen. Nitraat wordt van 60-100 mg/l verlaagd tot < 25 mg/l. Na verloop van tijd (ca. 150 dagen) treedt zodanige accumulatie van biomassa op dat voorkeurstromen ontstaan, met nitriet- en sulfidevorming tot gevolg. De overtollige biomassa kan door periodiek (één keer per half jaar) extern reinigen van het reactorbed worden verwijderd. De arbeidsinspanning voor het proces is beperkt tot circa 1 mandag per week.

De wens het reactorbed met expansie te kunnen spoelen heeft geleid tot onderzoek naar gescheiden kalksteen en zwavelreactoren. Dit is een proce-soptie waarbij een kalksteenfilter en een zwavelreactor in serie worden bedreven zodat beide reactoren optimaal kunnen worden gespoeld. Een belangrijke onderzoeksvraag was welk bufferend vermogen noodzakelijk was om een voor denitrificatie voldoende hoge pH in de zwavelreactor te handhaven. Gebleken is dat met het water uit het Montferland zelfs zonder voorafgaande kalksteenfiltratie een goede denitrificatie kon worden bereikt. Daarnaast was vanwege de lagere pH de sulfidevorming sterk beperkt. Aanbevolen wordt daarom om bij inzet van dit proces te kiezen voor gescheiden zwavel en kalksteenreactoren, waarbij afhankelijk van het bufferend vermogen van het ruwe water wel of geen kalksteenfiltratie voorafgaand aan denitrificatie noodzakelijk is.

Nabehandeling van het effluent van de bioreactor, dat veel biomassa en organische koolstof bevat is gerealiseerd met bodempassage vanwege de eenvoud, betrouwbaarheid en daardoor snelle inzetbaarheid van deze techniek.

De bouwkosten van de huidige praktijkinstallatie (WOG), geschikt voor een capaciteit van 100 m³/h en een nitraatverwijdering van circa 75 mg/l, bedragen circa f 1,8 miljoen (exclusief grondverwervingskosten). De exploitatiekosten zijn circa f 0,55 per m³ gedenitrificeerd water (piekfactor 1). Dit bedrag is inclusief rente en afschrijving (afschrijvingstermijn 10 jaar), chemicaliën, energiekosten, onderhoud en analyses.

De toepassing van autotrofe denitrificatie met zwavel kan overwogen worden als:

- het sulfaatgehalte van het behandelde water onder de norm blijft;
- een eenvoudig te beheersen proces gewenst is;
- een relatief groot ruimtebeslag mogelijk is.

Bodempassage is een goede optie als nabehandeling wanneer de bodem geschikt is voor infiltratie en er voldoende ruimte beschikbaar is.

Indien de inzet van autotrofe denitrificatie met zwavel wordt overwogen, wordt geadviseerd te kiezen voor de procesmodificatie met gescheiden kalksteen en zwavelreactoren. Met kolomonderzoek kan worden vastgesteld of het water eerst voorbehandeld moet worden met kalksteenfiltratie.

Heterotrofe denitrificatie met ethanol

Met het ethanol vastbed proces, bestaande uit een neerwaarts doorstroomde bioreactor, een dubbele nafiltratie en een UV-desinfectie, kan uit nitraathoudend grondwater drinkwater worden geproduceerd dat voldoet aan de normen van het Waterleidingbesluit. Daarnaast is aangetoond dat het water kan voldoen aan de VEWIN aanbevelingen en aanvullende richtlijnen voor nitraat, nitriet, de microbiologische waterkwaliteit, ethanol en biologische stabiliteit. Het proces blijkt wel gevoelig te zijn voor geringe ethanoldoorslag van de bioreactor met als gevolg een hoog biomassagehalte en minder goede biologische stabiliteit in vergelijking met de gebruikelijke grondwaterkwaliteit.

Voorbehandeling

Aanbevolen wordt om uit het ruwe water ijzer, ammonium en mangaan eerst te verwijderen. Omdat tijdens denitrificatie stikstofgas wordt gevormd dienen maatregelen getroffen te worden om oververzadiging van stikstofgas in de bioreactor en daardoor voorkeurstromen te voorkomen. Dit kan worden gerealiseerd door de bioreactor onder druk te bedrijven (drukfiltratie) of voorafgaand aan denitrificatie het water te ontgassen (vacuümontgassing).

De bioreactor

De bioreactor is gevuld met grind en wordt neerwaarts doorstroomd met een snelheid tussen 4 en 8 m/h. Geadviseerd wordt om een nitraatverwijderingscapaciteit van circa 230 g/(m³.h) bij een spoelinterval van ca. 24 uur na te streven. Nitraatverwijderingscapaciteiten per m³ reactorbed tot 400 g/(m³/h) zijn onderzocht, maar leidden tot een niet stabiele bedrijfsvoering (periodieke wijziging van de spoelprocedure was noodzakelijk) en een minder goede waterkwaliteit (meer biomassa uitspoeling). Als gevolg van de denitrificatie zal biomassa accumuleren die te beheersen is door periodiek te spoelen. Aanbevolen wordt om de nitraatbelasting zo constant mogelijk te houden om instabiliteiten te vermijden. Gebleken is namelijk dat het enige weken kan duren voordat de biomassaconcentratie zich na een wijziging in spoelprocedure, nitraatconcentratie of hydraulische belasting heeft gestabiliseerd. Het ethanol kan samen met de voor biomassagroei benodigde fosfaat worden gedoseerd. Gestreefd wordt naar een geringe nitraatdoorslag om ethanolbelasting van de nazuivering te voorkomen (ethanollimitatie). Nitriet werd regelmatig in het effluent van de bioreactor aangetoond. Gebleken is dat bij pH in de range van 6,8 tot 7,9 de nitrietvorming beperkt was. Het gedenitrificeerde water bevat biomassa, AOC en incidenteel nitriet en ethanol. Om vervuiling te beperken wordt geadviseerd om de leiding tussen bioreactor en nafilter zo kort mogelijk te houden.

Het eerste nafilter

Als eerste nafilter wordt een dubbellaagsfilter (zand en antraciet) geadviseerd met een filtratiesnelheid van 8 m/h en een vlokmiddeldosering. Het eerste nafilter verwijdert het grootste deel van het ethanol, nitriet, biomassa en AOC uit het gedenitrificeerde water. Ethanol en nitriet concentraties van enkele milligrammen werden verwijderd tot beneden de analysegrens en ook het AOC-gehalte werd in voldoende mate verlaagd (<25 µg/l). Een vlokmiddeldosering aan het dubbellaagsfilter van 0,5 mg/l ijzer was noodzakelijk om een gemiddelde verwijdering van biomassa en koloniegetallen van circa 80% te realiseren.

Het tweede nafilter

Het tweede nafilter is een polishing filter met als doel biologisch stabiel drinkwater met een zo laag mogelijk biomassa gehalte te produceren. Met zandfiltratie met een filtratiesnelheid van circa 4 m/h bleek gedurende ten minste een half jaar (duur van de proef) een goede waterkwaliteit te kunnen worden bereikt. Het tweede nafiltraat was op grond van het AOC-gehalte en de biofilmvormende eigenschappen biologisch stabiel.

Aktieve koolfiltratie resulteerde in een minder goede biologische stabiliteit, vermoedelijk mede door de hogere belasting met ethanol van de nabehandeling. Daarnaast kan afgifte van sporen AOC als gevolg van vervuiling van de kool met biomassa een rol hebben gespeeld. Vervuiling met biomassa is bij zandfiltratie te voorkomen doordat een meer effectieve spoeling met zand mogelijk is. Problemen met vermeerdering van *Aeromonas* bacteriën en dierlijke organismen in het filterbed zijn hierdoor ook te beperken. De streefwaarden voor ATP en MFI, parameters voor het totale biomassagehalte, werden niet volledig gerealiseerd. De consequentie hiervan voor de consument is niet concreet aan te geven. De norm voor het koloniegetal bepaald bij 37°C en de richtwaarde voor het *Aeromonas* aantal worden bereikt. UV-desinfectie is noodzakelijk voor verlaging van het koloniegetal bij 22°C.

Denitrificatie met ethanol vraagt met name vanwege de bioreactor veel toezicht en onderhoud in vergelijking met snelfiltratie. Deze inspanning kan worden beperkt wanneer vergaand wordt geautomatiseerd. Hiermee is bij de proefinstallatie Vierlingsbeek uitgebreid ervaring opgedaan. Dankzij de automatisering kon de arbeidsinspanning voor toezicht en onderhoud van één installatie wordt beperkt tot 2,5 mandagen per week.

De kosten voor het proces (berekend door WOB) bij een ontwerpcapaciteit van 500 m³/h (piekfactor 1,8, nitraatverwijdering 75 mg/l) worden geraamd op f 0,80 m⁻³ (bij piekfactor 1 is dit ca. f 0,50 m⁻³). Dit bedrag is inclusief rente en afschrijving, chemicaliën, onderhoud, energiekosten, personele kosten en analyses.

Ontwikkeling andere nitraatverwijderingsprocessen

Sinds het verschijnen van de vorige mededeling over nitraat in 1984 hebben veel ontwikkelingen plaatsgevonden op het gebied van nitraatverwijderingsprocessen. De ontwikkelde processen zijn grofweg te verdelen in drie groepen: biologische processen, fysisch/chemische processen en chemische reductie van nitraat.

Biologische processen

Het voordeel van biologische processen ten opzichte van fysisch-chemische processen is dat nitraat wordt omgezet in stikstof zodat geen nitraathoudend concentraat ontstaat. Een nadeel is dat het gedenitrificeerde water grote aantallen bacteriën en hoge concentraties afbreekbare verbindingen bevat. Verwijdering van deze bacteriën en verbindingen is noodzakelijk om aan de normen te kunnen voldoen en groei van bacteriën en hogere organismen tijdens de opslag en distributie van het water te voorkomen.

Voor biologische verwijdering van nitraat zijn veel verschillende processen ontwikkeld. De belangrijkste verschillen tussen de processen zijn het gebruikte substraat, het reactortype en de nabehandeling. Het reactortype bepaalt in grote mate de effectieve biomassaconcentratie in een reactor en hiermee de haalbare nitraatverwijderingscapaciteit. In een wervelbedreactor kan zodoende een hogere nitraatverwijderingscapaciteit worden gerealiseerd dan in een vastbed reactor zodat het bouwvolume beperkt kan worden.

De mate van uitspoeling van biomassa en organische stof uit de bioreactor is bij een wervelbedreactor (of slibdekenreactor) hoger dan bij een vastbedreactor waardoor een uitgebreidere nazuivering noodzakelijk zal zijn. Het voordeel van het geringe bouwvolume van de wervelbedreactor kan dan teniet worden gedaan door het grotere bouwvolume dat noodzakelijk is voor de nazuivering. Als nabehandeling kan een compactere bovengrondse nabehandeling of een goedkopere en meer betrouwbare bodempassage worden toegepast, eventueel voorafgegaan door snelfiltratie om verstopping te voorkomen.

Geconcludeerd is dat denitrificatie met ethanol (of azijnzuur) in een vastbedreactor aangevuld met een nazuivering bestaande uit tweevoudige nafiltratie en UV desinfectie een universeel toepasbaar proces is.

Fysisch-chemische processen

Voor fysisch-chemische processen zoals ionenwisseling en membraantechnieken, kan worden gesteld dat een scheiding wordt gerealiseerd van het water in een productstroom en een geconcentreerde afvalstroom (concentraat). Op het vlak van fysisch-chemische processen zijn belangrijke ontwikkelingen gaande die leiden tot lagere kosten en betere prestaties. Een belangrijk voordeel van deze processen is dat nabehandeling niet (of nauwelijks) noodzakelijk is vanwege het ontbreken van biologische activiteit. Een nadeel van deze processen betreft het concentraat dat moet worden afgevoerd. Ionenwisseling is een proces waar naast de verwijderde componenten een overmaat zout, dat voor regeneratie noodzakelijk is, vrijkomt. Door nieuwe ontwikkelingen kan de lozing van deze overmaat zout sterk worden beperkt. De overmaat aan zout kan voor een groot gedeelte worden hergebruikt wanneer nitraat door denitrificatie uit het regenerant wordt verwijderd. Bij hyperfiltratie zijn nieuwe membranen ontwikkeld waardoor het energieverbruik afneemt. Deze membranen zijn werkzaam bij lagere drukken terwijl de retentie van deze membranen vergelijkbaar is met hoge druk membranen. Daarnaast is hyperfiltratie een techniek waarmee naast nitraat ook hardheid wordt verlaagd.

De ontwikkeling van nitraatspecifieke membranen heeft de kansen voor electrolyse voor nitraatverwijdering vergroot. Naast nitraat worden evenveel (equivalenten) kationen verwijderd zodat tevens hardheidsverlaging kan worden gerealiseerd. De samenstelling van het concentraat kan door denitrificatie sterk worden verbeterd zodat eenvoudiger een bestemming voor het behandelde concentraat kan worden gevonden.

Chemische reductie

Bij chemische reductie wordt door katalisatoren het nitraat omgezet in stikstofgas. Als katalysator kunnen metalen (palladium en koper) worden toegepast of geïmmobiliseerde enzymen. De energievoorziening kan worden gerealiseerd met waterstofgas (bij Pd/Cu katalysator) of met elektrische energie (bij geïmmobiliseerde enzymen). Chemische reductie processen combineren het voordeel van omzetting van nitraat in stikstof met het ontbreken van biologische activiteit waardoor geen uitgebreide nazuivering nodig is. Beide processen zijn nog in ontwikkeling, waarbij enkele belangrijke nadelen (gebruik giftige componenten, ammoniumproductie) dienen te

worden weggenomen. De noodzakelijk onderzoeksinspanning zal bij deze processen groot zijn, waardoor introductie van deze processen voor drinkwaterproductie niet binnen 10 jaar mag worden verwacht.

Evaluatie.

Vergelijking denitrificatie met ethanol en denitrificatie met zwavel

De waterkwaliteit na een vastbed ethanol bioreactor is redelijk vergelijkbaar met die na denitrificatie met zwavel. Daarom wordt verwacht dat bodempassage als nabehandeling ook na denitrificatie met ethanol mogelijk is. Omgekeerd wordt verwacht dat een bovengrondse nabehandeling met tweevoudige filtratie en UV desinfectie toepasbaar zijn na denitrificatie met zwavel.

Vergelijking van denitrificatie met het ethanolproces en het zwavelproces

	ethanol proces	zwavel proces
nitraatverwijdering (voorbeeld)	goed (75 -> 5 mg/l)	goed (60-100 -> < 25 mg/l)
bouwwolume bioreactor: snelheid (m/h)	6 m/h	0,8 m/h
toepasbaarheid	niet afhankelijk van ruwwaterkwaliteit	alleen bij laag sulfaatgehalte
beheersing proces	minder eenvoudig 2,5 mandagen/week	eenvoudig 1 mandag/week
kostenraming bij bovengrondse nabehandeling	f 0,50 m ³	f 0,60 m ³
kostenraming bij bodempassage	f 0,25 m ³	f 0,35 m ³

Uit bovenstaande kan worden afgeleid dat het zwavelproces beperkt toepasbaar is vanwege de stijging van het sulfaatgehalte. Het ethanolproces is universeel toepasbaar en kan compact worden gebouwd. Beide processen zijn qua kosten vergelijkbaar. Wanneer het water bovengronds wordt nabehandeld zijn de kosten circa f 0,50 - 0,60 m³. Wanneer bodempassage kan worden toegepast is het benodigde ruimtebeslag groter maar de kosten kunnen dan worden gereduceerd tot circa f 0,25 - 0,35 m³. De kosten zullen lager worden bij deelstroombehandeling. De kosten zullen stijgen bij toenemende piekfactor, toenemende nitraatconcentratie en afnemende capaciteit.

Relatie nitraatprognoses en ontwikkeling nitraatverwijderingsprocessen

Op basis van de prognoses is geconcludeerd dat de komende decennia processen beschikbaar moeten komen voor de verwijdering van specifiek nitraat en voor de gecombineerde verwijdering van nitraat en hardheid. In de toekomst (> 10 jaar) zijn processen noodzakelijk voor de gecombineerde verwijdering van sulfaat en hardheid en voor gecombineerde verwijdering van sulfaat, nitraat en hardheid.

Op dit moment zijn alleen denitrificatie met ethanol of zwavel direct toepasbare processen. Over enkele jaren kunnen fysisch-chemische processen operationeel worden. Op langere termijn bieden chemische reductie processen misschien aantrekkelijke alternatieven voor biologische nitraatverwijdering.

Voor winningen met *alleen nitraat* geniet in principe de meest selectieve zuiveringsmethode de voorkeur. Met de resultaten van dit onderzoek zijn twee technieken beschikbaar voor selectieve verwijdering van nitraat. Voor winningen waarbij op lange termijn een hoog nitraatgehalte wordt verwacht kan chemische nitraatreductie aantrekkelijk worden. Fysisch-chemische processen zijn voor nitraatverwijdering naar verwachting beter beheersbaar en geven waarschijnlijk een betere biologische waterkwaliteit. De kosten zullen waarschijnlijk niet onderscheidend zijn. Van doorslaggevend belang is dat een bestemming voor het concentraat gevonden moet worden. De meest aantrekkelijke fysisch-chemische processen voor nitraatverwijdering zijn uit oogpunt van selectiviteit en omvang van de concentraatstroom electro-dialyse of ionenwisseling met denitrificatie van regenerant.

Voor watertypen met *zowel nitraat als een hoge hardheid* zijn fysisch-chemische technieken ook uit oogpunt van kosten waarschijnlijk aantrekkelijk. Voor toepassing van deze technieken is onderzoek noodzakelijk om vervuilingaspecten, de te bereiken waterkwaliteit en kosten vast te stellen. Daarnaast dient een bestemming voor het concentraat te worden gevonden. De hiervoor benodigde inspanning is sterk afhankelijk van de samenstelling van het concentraat en de locale situatie. De kansen voor biologische nitraatverwijdering en chemische reductie voor water met zowel een hoog nitraatgehalte als hardheid zijn geringer omdat het aantal processtappen bij toepassing van biologische nitraatverwijdering, gecombineerd met korrelreactoren voor ontharding erg groot is. Wanneer echter nu nitraatverwijdering noodzakelijk is, is er geen andere keuze dan de toepassing van biologische nitraatverwijdering, gecombineerd met ontharding in korrelreactoren.

Winnings met *nitraat, sulfaat en hardheid* kunnen voorkomen wanneer een gedeeltelijke denitrificatie in de bodem optreedt. Meestal zal de norm voor sulfaat niet worden bereikt zodat dezelfde proceskeuze gemaakt kan worden als bij water met een hoog nitraatgehalte en hoge hardheid. Wanneer wel normoverschrijding van sulfaat dreigt, zullen slechts fysisch-chemische technieken als hyperfiltratie (eventueel nanofiltratie) en electro-dialyse kunnen worden toegepast.

Onderzoek

In het kader van het VEWIN onderzoeksprogramma is experimenteel onderzoek gestart naar de haalbaarheid van electro-dialyse voor gecombineerde verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid. Daarnaast is een project geformuleerd waarin de mogelijkheden voor overige processen voor de (eventueel) gecombineerde verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid, waaronder hyperfiltratie en ionenwisseling, worden onderzocht.

De uiteindelijke doelstelling van het onderzoek zal zijn: het verkrijgen van zodanige inzichten in de technieken dat voor elk watertype, afhankelijk van de plaatselijke situatie, een betrouwbare afweging kan worden gemaakt van de meest aantrekkelijke processen.

VOORWOORD

In 1984 is mede naar aanleiding van de verlaging van de nitraatnorm een ad hoc werkgroep nitraat opgericht. Deze werkgroep heeft een studie uitgevoerd naar de relatie nitraat en drinkwatervoorziening die gerapporteerd is in Kiwa mededeling 84 [Van Beek et al., 1984]. Op grond daarvan is onder meer vastgesteld dat onderzoek naar nitraatverwijderingsprocessen noodzakelijk was. Om dit door VEWIN opgedragen onderzoek te begeleiden is vervolgens in 1985 de commissie nitraatverwijdering opgericht.

De commissie Nitraatverwijdering heeft in de periode 1985 tot en met 1993 het onderzoek naar nitraatverwijdering begeleid. Vanaf 1993 is een nieuwe begeleidingsstructuur voor het VEWIN onderzoek gevormd. De commissie nitraatverwijdering is opgeheven en er is een werkgroep "Nitraat-, sulfaat-, metalen- en hardheidverwijdering uit grondwater" geformeerd. Deze werkgroep heeft de begeleiding van het onderzoek van de voormalige commissie nitraatverwijdering voortgezet. Daarnaast is het aandachtsveld verbreed naar de met verzuring samenhangende problemen voor de grondwaterkwaliteit zoals sulfaat en metalen.

In deze mededeling zijn verder de resultaten samengevat van het project "Prioriteitsstelling" dat binnen het aandachtsveld "Kwaliteit grondwater" uit de sector grondstof is uitgevoerd.

Commissie "Nitraatverwijdering" en werkgroep "Nitraat-, sulfaat-, metalen- en hardheidverwijdering uit grondwater"

In de onderzoeksperiode zijn een aantal verschillende aandachtsveldleiders verantwoordelijk geweest voor de organisatie van het onderzoek naar nitraatverwijderingsprocessen, te weten: J.C. Kruithof (1985-1988); J.P. van der Hoek (1989-1994) en J.W.N.M. Kappelhof (vanaf 1994).

De aandachtsveldleiders zijn tevens secretaris geweest van de commissie nitraatverwijdering (de latere werkgroep nitraatverwijdering).

Voorzitter van deze groep en één van de drijvende krachten van dit onderzoek is de heer F.G. Mulder van de WOG geweest. De heer Mulder is helaas in de afgelopen onderzoeksperiode overleden.

Vanaf 1993 is de heer H.J.A. Römgens van de WML voorzitter van de werkgroep.

Overige leden van de werkgroep zijn (en zijn geweest) R. Bos (WMD), L.A.C. Feij (WLZ), H.M. Delahay (WML -199.), Th.J. Nieuwstad (TUD -1993), A. Klapwijk (LUW -1993), R. Germonpré (VWM -1993), J.A.M. van Paassen, C.A. van Bennekom, B. Knepper (WOG v.a.1993), W.C. van Paassen (WOB), W.A.M. Hijnen,

Projectbegeleidingsgroep Kalksteen Zwavel Denitrificatie

Deze projectbegeleidingsgroep is voorgezeten door F.G. Mulder en later B. Mijnaerends. Het secretariaat is in handen geweest van J.A.M. van Paassen (tot 1988), J.W.N.M. Kappelhof (1988-1990) en F. Schoonenberg (v.a. 1990) Leden van deze groep zijn geweest: H. Wisseling, C.A. van Bennekom, J.P.

van der Hoek (1989-1994), J.C. Kruithof (tot 1988), W.A.M. Hijnen (tot 1990) J. Thiemes, P. Keijzer.

Het project vastbed ethanol proces is begeleid door twee projectbegeleidingsgroepen: Kerngroep Roosteren en Kerngroep Vierlingsbeek

Kerngroep Roosteren.

De kerngroep Roosteren werd voorgezeten door L.A.C. Feij (WLZ). Het secretariaat werd gevoerd door J.W.N.M. Kappelhof (tot 1994) en R.C.M. Jong (v.a.1995). Overige leden van de kerngroep Roosteren zijn geweest: A.J.H.F. Creusen (WML), W.A.M. Hijnen, J.P. van der Hoek (tot 1994), G.K. Reijnen (1993-1994), H.M. Delahay (tot 1992), H. Jacobs (v.a. 1992), H.J.A Römgens (v.a. 1993)

Kerngroep Vierlingsbeek.

De kerngroep Vierlingsbeek werd voorgezeten door L.A.C. Feij (WLZ). Het secretariaat werd gevoerd door R.C.M. Jong. Overige leden van de kerngroep Vierlingsbeek zijn geweest: A.J.M.E. Bekkers, W.A.M. Hijnen, J.P. van der Hoek (tot 1994), W.C. van Paassen, M.E.W. Evers (tot 1991), T.S.C.M. van de Wetering (v.a. 1991), G.K. Reijnen (1993-1994)

Dit rapport is mede tot stand gekomen dankzij de inzet van meerdere machinisten van de waterleidingbedrijven WOG, WML en WOB. Zonder deze inzet hadden de experimenten niet op deze wijze kunnen worden uitgevoerd.

Deze mededeling is gerealiseerd door meerdere auteurs.

Hoofdstuk 2: Nitraatproblematiek.

A.M. van Dijk-Looijaard (normstelling nitraat); M.P. Laeven; C.A. van Bennekom (WLO); W. Beekman (Prognose nitraatconcentraties in grondwater).

Hoofdstuk 3: Microbiologische en toxicologische aspecten van denitrificatie.

D. van der Kooij (microbiologische aspecten); J.W.N.M. Kappelhof; W.A.M. Hijnen.

Hoofdstuk 4: Autotrofe denitrificatie met zwavel.

F. Schoonenberg, B. Mijnaernds (WOG), C.A. van Bennekom (WLO) (denitrificatie); W.A.M. Hijnen (nabehandeling)

Hoofdstuk 5: Denitrificatie met het ethanolproces.

R.C.M. Jong, A.J.H.F. Creusen (WML), A.J.M.E. Bekkers (WOB) (denitrificatie); W.A.M. Hijnen, L.A.C. Feij (WLZ) (nabehandeling).

Hoofdstuk 6: Ontwikkelingen nitraatverwijderingsprocessen.

J.W.N.M. Kappelhof

Hoofdstuk 7: Evaluatie.

J.W.N.M. Kappelhof, H.J.A. Römgens (WML), W.C. van Paassen (WOB), B. Knepper (WOG)

Een rapport komt niet tot stand zonder hulp van mensen die hun kritiek uiten. De mededeling is vanzelfsprekend becommentarieerd door de leden van de verschillende projectbegeleidingsgroepen en de werkgroep "nitraat-,"

sulfaat-, metalen- en hardheidverwijdering uit grondwater". Daarnaast hebben de volgende personen via kritiek een bijdrage geleverd aan dit rapport: J.C. Kruithof, G.K. Reijnen, C. Merks, J.C. Schippers en J.P. van der Hoek (GWA).

1

INLEIDING

Uit een studie in 1984, waarin de relatie nitraat en drinkwatervoorziening is beschouwd [van Beek et. al, 1984] bleek dat nitraatverwijderingsprocessen in de toekomst nodig zijn. Besloten is proefinstallatieonderzoek uit te voeren naar biologische nitraatverwijdering. Onderzoek naar de toepassing van denitrificatie met zwavel is gestart in 1985. Onderzoek naar denitrificatie met ethanol in een vastbed reactor is gestart in 1989. Beide onderzoeken zijn afgerond, waarvan de resultaten in deze mededeling zijn beschreven. Naast de onderzoeksresultaten zijn ontwerpcriteria voor beide processen geformuleerd en is een raming gemaakt van de kosten.

Om de omvang van de toekomstige vraag naar nitraatverwijderingsprocessen te kunnen beantwoorden is de huidige normstelling beschreven en zijn de huidige inzichten in de omvang van de nitraatproblematiek voor de toekomst beschouwd. Deze worden vergeleken met de situatie bij de start van het onderzoek in 1984.

De ontwikkelingen op het gebied van nitraatverwijderingsprocessen is geïnventariseerd. Hiermee wordt geëvalueerd hoe het ethanol vastbed proces en denitrificatie met zwavel zich verhouden tot andere technieken.

De verkregen inzichten in de nitraatproblematiek en het overzicht over de beschikbare of in de toekomst ter beschikking staande technieken maken het mogelijk om een beeld te schetsen van de in de toekomst wenselijke onderzoeksactiviteiten zodat optimale proceskeuzes kunnen worden gemaakt bij realisatie van installaties voor de verwijdering van nitraat (en sulfaat en hardheid) uit grondwater.

2 NITRAATPROBLEMATIEK IN NEDERLAND

2.1 Achtergrond normstelling nitraat

De wettelijke norm voor nitraat bedraagt 50 mg/l, op toxicologische gronden. Bij een herziening van de Waterleidingwet wordt mogelijk een meldingswaarde van 25 mg/l nitraat ingevoerd (naast de normwaarde van 50 mg/l).

De VEWIN aanbeveling is gebaseerd op "een duidelijk lagere concentratie dan de maximaal toelaatbare concentratie", en bedraagt 25 mg/l.

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de achtergronden bij de normstelling van nitraat.

De toxische effecten van nitraat zijn grotendeels het gevolg van de omzetting naar nitriet (in de speekselklieren en het maagdarmkanaal). Nitriet oxydeert haemoglobine tot methaemoglobine en reduceert hiermee het zuurstoftransport van het bloed. Baby's tot ongeveer 3 maanden en zwangere vrouwen zijn hiervoor het meest gevoelig.

Er is momenteel onvoldoende epidemiologisch bewijs voor een relatie tussen de inname van nitraat via de voeding en kanker.

De norm of richtlijnwaarde voor nitraat is derhalve gebaseerd op het tegengaan van methaemoglobinemie.

Bij het vaststellen van een norm voor nitraat zijn er twee problemen:

1. Nitraat wordt niet alleen via voeding en drinkwater opgenomen, maar wordt ook in ons lichaam gemaakt (endogene synthese). Een volwassene produceert ongeveer 60 mg nitraat per dag. Bij dergelijke endogeen geproduceerde stoffen kan eigenlijk niet gesproken worden van een ADI (Acceptable Daily Intake), berekend met een veiligheidsfactor.
2. Bij bacteriële infecties wordt de endogene nitraatsynthese veel hoger. Indien de infectie veroorzaakt wordt door nitraatreducerende bacteriën, dan wordt het nitraat in grote hoeveelheden omgezet in het toxische nitriet.

Bij de meeste gevallen van methaemoglobinemie bij babies was er sprake van consumptie van water uit privéputten of van bacteriologisch verontreinigd water. Bij waarden in drinkwater lager dan 50 mg/l zijn vrijwel geen gevallen van methaemoglobinemie gerapporteerd. Op deze gronden is door de WHO in 1993 een richtlijnwaarde vastgesteld van 50 mg/l.

Het RIVM heeft uitgaande van een NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) voor nitriet bij de rat, de volgende uitspraken gedaan:

- bij een nitraatconcentratie van 25, resp. 50 mg/l zal er voor zuigelingen een veiligheidsmarge van ongeveer 100 resp. 50 zijn.
- Indien zuigelingen een bacteriële infectie hebben met nitraatreducerende bacteriën dan is er bij een concentratie van 25 mg/l nitraat in drinkwater

nog steeds een veiligheidsmarge van ongeveer 30. Indien de waarde voor drinkwater hoger is dan 25 mg/l zou voor zuigelingen met een infectie het advies gegeven kunnen worden (door arts of consultatiebureau) om gebotteld water te gebruiken met een laag nitraat gehalte.

In het voorstel voor herziening van de normen in het Waterleidingbesluit(1993) is derhalve een waarde van 50 mg/l voorgesteld met een meldingswaarde van 25 mg/l.

De WHO en ook de Europese Commissie hanteren uitsluitend de waarde van 50 mg/l. In het wijzigingsvoorstel van de Europese Drinkwaterrichtlijn wordt wederom alleen een waarde van 50 mg/l nitraat genoemd.

2.2 Nitraat in grondwater

In grondwater, dat voor de drinkwaterproductie wordt gebruikt, is nitraat een van de stoffen die de laatste decennia veel zorgen baart. Als oorzaak wordt de vermessing aangewezen: vanaf de zestiger jaren is er een toenemend nutriënten-overschot op het landbouwareaal verspreid. Door uitspoeling is de nitraatconcentratie in grond- en oppervlaktewater toegenomen.

Tussen de uitspoeling van meststoffen en de winning van nitraathoudend grondwater zit een vertraging die bepaald wordt door de transporttijd door de bodem. Gedurende dit transport kan afhankelijk van de bodemcondities het nitraat worden omgezet in stikstofgas.

Sinds het begin van de jaren '80 worden er winningen met hoge nitraatconcentraties geconfronteerd. Van Beek et al. [1984] verwachtten op basis van onderzoek dat 25% van de Nederlandse winningen in de toekomst direct (dat wil zeggen door nitraat zelf) dan wel indirect (dat wil zeggen door de reactieproducten ten gevolge van het optreden van denitrificatie in de bodem) met problemen ten gevolge van vermessing zal worden geconfronteerd. Deze schatting is gebaseerd op winplaats karakteristieken.

In de volgende paragrafen is op basis van recente kwaliteitsgegevens en trendanalyses hierop, een beeld geschetst van de huidige en te verwachten nitraatproblematiek in Nederland en aangegeven welke stoffen gecombineerd met of in plaats van nitraat voor problemen kunnen (gaan) zorgen. Een en ander is gebaseerd op resultaten van het onderzoek "Inventarisatie overschrijding toelaatbare concentraties te winnen water, winplaatsen met nitraat-, sulfaat-, metalen- en hardheidsproblematiek t.b.v. prioriteit voorspelling/zuivering", uitgevoerd in het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma binnen het aandachtsveld Kwaliteit Grondwater van de sector Grondstof [Beekman en Laeven, in voorbereiding]. De gegevens zijn grotendeels ontleend aan het VEWIN-databestand VEWIS. Deze databank is in 1986 opgesteld ter ondersteuning van de verplichtingen die voortvloeien uit het Waterleidingbesluit van 1 juli 1984. In het kader van eerder onderzoek [Van Beek et al., 1990] is het databestand gevuld met gegevens over 1970, 1974, 1978 en 1982. In 1986 en 1992 is VEWIS gevuld met gegevens die zijn aangeleverd door de waterleidingbedrijven met behulp van het REWAB-programma (REgistratie opgaven van WAterleidingBedrijven).

De concentratie van een stof in het ondiepe grondwater wordt bepaald door de belasting van de bodem met die stof en de grootte van de grondwateraanvulling. In het onttrokken grondwater wordt de kwaliteit bepaald door de geografische verdeling van het landgebruik, de responscurve en het optreden van processen in het traject tussen maaiveld en onttrekingspunt.

Voor nitraat geldt dat de belasting voornamelijk afkomstig is uit bemesting van de landbouwgronden en uitspoeling uit stedelijk gebied en in mindere mate van verzuring via atmosferische depositie. Een intrekgebied van een winning met een relatief groot percentage landbouwgrond wordt sterker belast met nitraat dan een intrekgebied met relatief veel natuurterrein. Dit wil overigens nog niet zeggen dat er per definitie een nitraatprobleem zal ontstaan op een winning in een landbouwgebied: nitraat wordt (deels) opgenomen door planten en wordt in een anaeroob milieu in de bodem bij de afbraak van organisch materiaal verbruikt (denitrificatie). In een gereduceerde ondergrond kan nitraat op gelijke wijze worden verbruikt bij de oxydatie van met name ijzersulfiden.

In dergelijke situaties worden de nitraatproblemen als het ware uitgesteld: de denitrificatie-capaciteit van de ondergrond is eindig. Zodra de ijzersulfiden en het organisch materiaal verbruikt zijn zal nitraat alsnog doorbreken, tenzij ondertussen effectieve mestbeperkende maatregelen ingevoerd zijn. In het NMP [1989] wordt het opsouperen van de eindige voorraad van ijzersulfiden en organisch materiaal als ongewenst gekenschetst, daar zij een buffer vormt tegen calamiteiten.

Verder kunnen afgeleide kwaliteitsproblemen optreden: zowel de nitrificatie- als de denitrificatiereacties leiden tot concentratieveranderingen van andere stoffen in het grondwater [zie o.a. Van Bennekom, 1991]. Primair zijn:

- een daling van de pH, onder invloed van de nitrificatie van ammonium in de bovengrond en de denitrificatie onder invloed van ijzersulfiden in de ondergrond (door kalkbuffering zal hiervan in veel veldsituaties geen aanwijzing voor zijn);
- een toename van de ijzer- en sulfaatconcentratie als gevolg van de oxydatie van ijzersulfiden (ijzer zal in veel gevallen weer worden vastgelegd [Van Beek, 1994a]);
- een toename van een aantal sporenelementen (waaronder arseen, nikkel, zink, kobalt), die ingebouwd zijn in bijvoorbeeld ijzersulfiden [Van Beek en Stuyfzand, 1991].

Secundair zijn bijvoorbeeld:

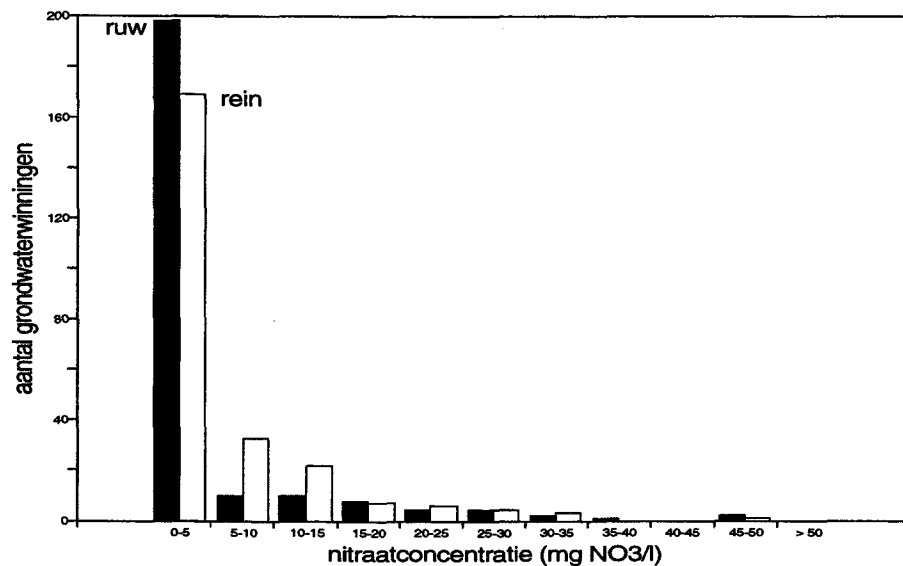
- een toename van de hardheid, ten gevolge van pH-buffering door kalkoplossing [Van Bennekom, 1989];
- een toename van de concentratie van andere buffercomplexen, zoals aluminium- en silicium-verbindingen, bij afwezigheid van o.a. kalk.

2.3 Ruw- en reinwaterkwaliteit: 1992 en trends

2.3.1 Nitraat

De gemiddelde nitraatconcentratie in zowel ruw- als reinwater van 1992 overschrijdt op geen enkele winning de drinkwaternorm (50 mg NO₃/l). Op een aantal winningen zijn echter reeds maatregelen genomen om overschrijding van de nitraatnorm te voorkomen. Op meerdere winningen wordt in individuele pompputten wel de nitraatnorm overschreden.

In figuur 1 is de frequentieverdeling van de nitraatconcentraties op alle grondwaterwinningen in ruw- en reinwater weergegeven. De nitraatconcentratie op het merendeel van winningen bedraagt in 1992 minder dan 5 mg/l. Uit de laagste nitraatklasse (0-5 mg/l) schuiven bij de overgang van ruw- naar reinwater een aantal winningen een klasse op door nitrificatie van ammonium tijdens de zuivering.



Figuur 1 Frequentieverdeling nitraatconcentratie in ruw- (zwart) en reinwater (wit) van alle grondwaterwinningen in 1992

Figuur 1 beschouwend lijken nitraatproblemen op grondwaterwinningen uitzonderingen te zijn. Echter, figuur 1 geeft slechts een statisch beeld; van belang is daarnaast hoe nitraatconcentraties zich gaan ontwikkelen. Met andere woorden kunnen trends in nitraatconcentraties aangewezen worden? Hiertoe is op de beschikbare reinwatergegevens van 1970 t/m 1992 een trenddetectie methode (Spearman rank correlation) toegepast. We hebben ons beperkt tot de reinwatergegevens daar deze een completer beeld leveren dan de ruwwatergegevens.

Tabel 2 bevat een overzicht van de aantallen winningen per wintype (zie kader "indeling winningen"), waarop een significante trend (met 95% betrouwbaarheid) in de nitraatconcentratie is aangetoond. Per wintype is aangegeven het aantal winningen en het percentage van de winningen met een positieve, negatieve of stabiele trend in de nitraatconcentratie.

Indeling winningen

Winningen kunnen ingedeeld worden in kwetsbare en niet kwetsbare winningen. In het algemeen spraakgebruik worden winningen, die relatief jong grondwater onttrekken, als kwetsbaar beschouwd. Hier sluiten wij op aan. De kwetsbare winningen kunnen vervolgens nog onderverdeeld worden in freatische en niet-freatische winningen. Naar deze laatste groep wordt ook verwezen met de benaming (semi-)spannings winningen. Er is nog een verdere opdeling mogelijk, die onder andere door Van Beek et al. [1990] wordt beschreven en gebruikt. De hoofdingeling beschrijft het type watervoerende pakket (A: winning uit bovenste watervoerende pakket; B: winning uit dieper watervoerend pakket). De sub-indeling beschrijft de weerstand van de afdekkende laag (bijvoorbeeld 1: weerstand < 250 dag; en 4: weerstand > 10.000 dag). Daarnaast bestaan er nog toevoegingen als onder andere /K (winning uit geconsolideerd gesteente, bijvoorbeeld kalk) en /C (winning van oevergrondwater).

Een voorbeeld: A1/K staat voor een winning uit het bovenste watervoerend pakket, dat uit geconsolideerd gesteente bestaat (zoals kalk), met een afdekkende laag met een geringe weerstand.

Tabel 2 Trends in reinwater en verwachte problemen voor nitraat op de Nederlandse grondwaterwinningen

winningsstype			winningen		trend			probleem ¹⁾	
			N ²⁾	Q ³⁾	toename	afname	stabiel	N ²⁾	Q ³⁾
kwetsbaar	freatisch	A1	80	238	47%	7%	46%	2	6
		A1/K	7	18	86%	0%	14%	6	16
	niet freatisch	A2	13	88	50%	0%	50%	0	-
		B1	10	35	60%	0%	40%	0	-
niet kwetsbaar	div.	110	395	23%	5%	72%	0	-	
mix			25	90	17%	0%	83%	0	-
totaal			245	864	30%	4%	47%	8	22

¹⁾ schatting van overschrijdingen van de nitraatnorm op korte termijn (50 jaar);

²⁾ aantal winningen;

³⁾ totale hoeveelheid onttrokken grondwater (miljoen m³/jaar).

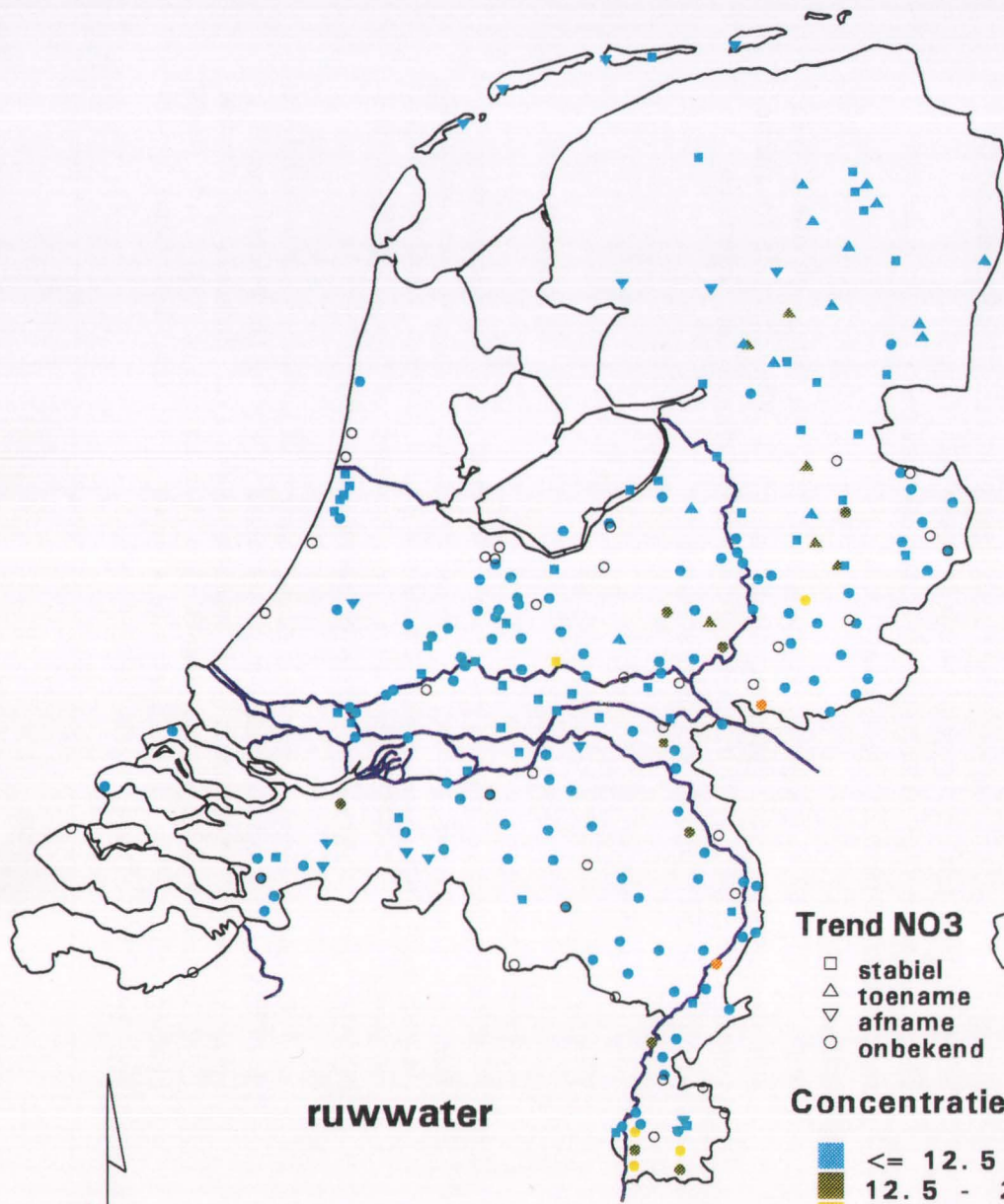
In figuur 2 worden de trends en het niveau ruimtelijk weergegeven (hier ook voor het, zeker qua trends, minder complete ruwwater).

Uit tabel 2 blijkt dat positieve trends (toenames) met name voorkomen op de kwetsbare wintypen A1(K), A2 en B1. Niet verbazingwekkend, gezien het feit dat deze winningen over het algemeen gekenmerkt worden door relatief korte verblijftijden en invloeden van vermesting hier sneller door zullen werken dan op dieper gelegen of beter afgeschermd winningen.

De negatieve trend (afname) van de nitraatconcentraties in reinwater op een aantal winningen kan verklaard worden uit het beheer van het waterleidingbedrijf: op een aantal lokaties met hoge nitraatconcentraties wordt water sinds enige jaren gemengd met water met lage nitraatconcentraties of zijn nieuwe putten in gebruik genomen waar nitraatarmer grondwater wordt gewonnen.

In tabel 2 zijn tevens aantallen winningen (met bijbehorende onttrekkingshoeveelheden) opgenomen waar op korte termijn (binnen 50 jaar)¹⁾ de nitraatnorm overschreden kan worden: de nitraatconcentraties op deze winningen overschrijden momenteel reeds de VEWIN-aanbeveling en vertonen een stijgende trend over de periode 1972-1990.

¹⁾ In grondwatersystemen, met effectieve grondwatersnelheden in de orde van enkele tot enkele tientallen meters per jaar, is 50 jaar op te vatten als een korte termijn.



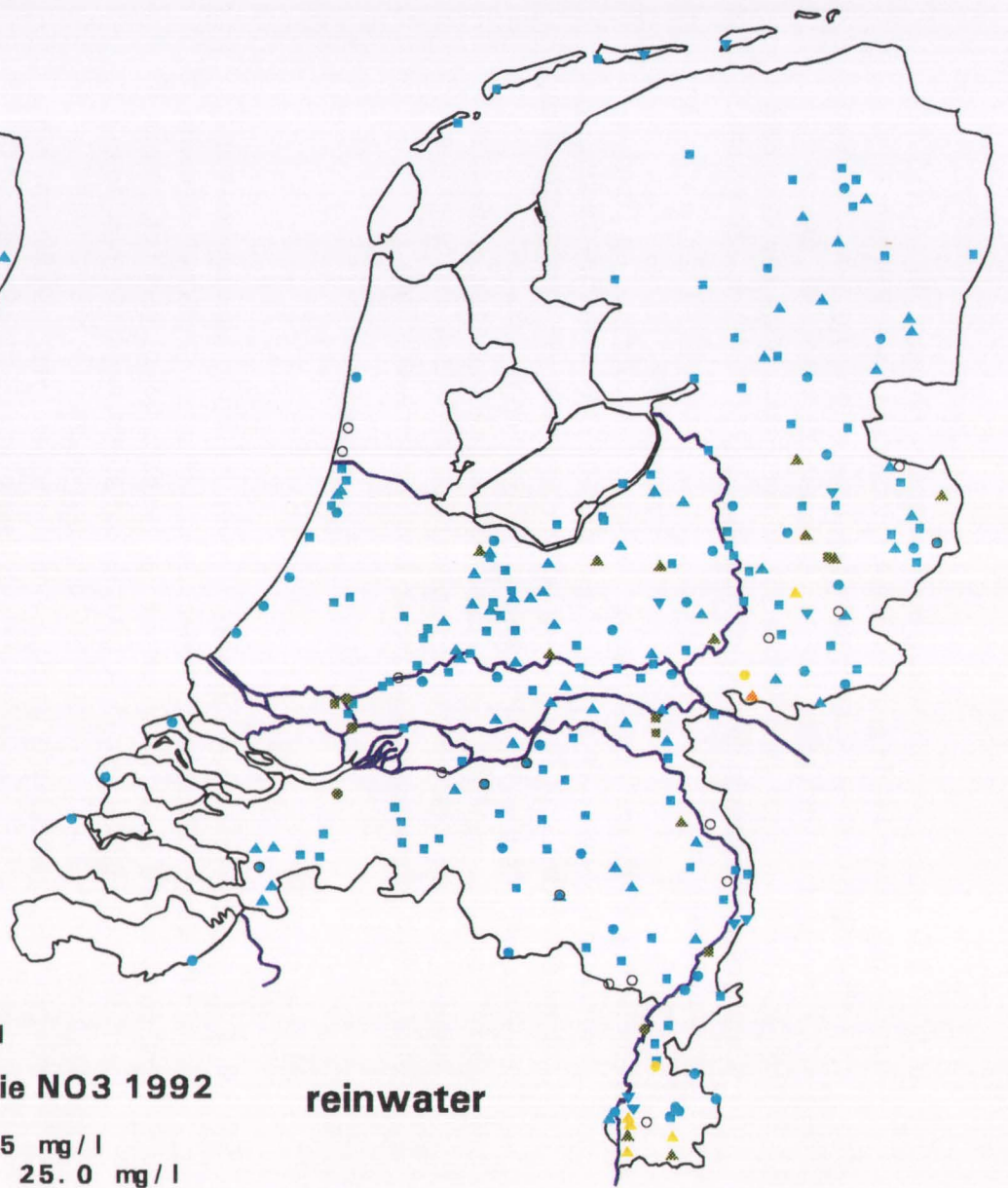
ruwwater

Trend NO3

- **stabil**
- △ **toename**
- ▽ **afname**
- **onbekend**

Concentratie NO3 1992

- ≤ 12.5 mg/l
- 12.5 - 25.0 mg/l
- 25.0 - 37.5 mg/l
- 37.5 - 50.0 mg/l
- > 50.0 mg/l



reinwater

Figuur 2 Nitraatconcentraties in 1992 en trends 1970-1992 op de Nederlandse grondwaterwinningen

In tabel 2 is aangegeven dat alleen op freatische winningen (A1 en A1/K) op korte termijn overschrijdingen van de nitraatnorm te verwachten zijn, en wel op 8 winningen (met een gezamenlijke jaarlijkse onttrekking van 22 miljoen m³), ofwel in iets minder dan 10% van de freatische winningen. Op de langere termijn kunnen evenwel overschrijdingen ontstaan op alle kwetsbare winningen met stijgende nitraatconcentraties (circa 50% van de 110 kwetsbare winningen).

Van Beek [1994b] heeft een schatting van de nitraatbedreiging op grondwaterwinningen gemaakt die niet is gebaseerd op de kwaliteit(sontwikkeling) van het onttrokken grondwater, maar op de combinatie van kwetsbaarheid en belasting van alle grondwaterwinningen. Hij komt op in totaal 34 door nitraat bedreigde winningen (of in circa 30% van de kwetsbare grondwaterwinningen). Deze schatting vormt ongeveer het gemiddelde van lange- en korte termijn prognose op basis van de kwaliteit(sontwikkeling).

2.3.2 Nitraat en sulfaat

In § 2.2 is aangegeven hoe nitraat en ammonium andere parameterniveaus direct of indirect kunnen beïnvloeden. De combinatie van stikstofverbindingen en sulfaat ($\Sigma N+S$ ²⁾ is in theorie een betere indicator voor het 'nitraat probleem', dan nitraat sec: in de gevallen dat nitraat wordt omgezet door oxydatie van ijzersulfiden wordt het 'nitraat probleem' in $\Sigma N+S$ toch meegenomen via het bij de oxydatie ontstane sulfaat. Het 'verdwijnen' van nitraat door oxydatie van organisch materiaal wordt niet verdisconteerd in $\Sigma N+S$ ³⁾. Het 'nitraatprobleem' wordt hierdoor iets onderschat.

Tabel 3 bevat een overzicht van het aantal lokaties per wintype waar een significante trend in $\Sigma N+S$ is aangetoond.

In de praktijk blijkt het percentage stijgende trends in reinwater voor $\Sigma N+S$ inderdaad groter te zijn dan voor nitraat sec: op de onbeschermd freatische winningen neemt $\Sigma N+S$ in circa 70% van de winningen toe, tegen een stijging van 50% van de gevallen voor nitraat.

²⁾ De optelsom van stikstofverbindingen en sulfaat in meq/l. Voor de berekening zijn alleen nitraat en sulfaat gebruikt, bij gebrek aan parallelle gegevens voor ammonium. Hierdoor wordt alleen voor rein water een correcte waarde verkregen. Veelal is de bijdrage van ammonium aan $\Sigma N+S$ te verwaarlozen [Van Bennekom en Kruithof, 1988], en zal de berekende waarde in ruwwater een goede benadering zijn.

³⁾ Of denitrificatie met organisch materiaal dieper in de bodem wel een belangrijke rol speelt lijkt regionaal bepaald te zijn. In de Achterhoek is deze rol bijvoorbeeld beperkt, en vindt denitrificatie hoofdzakelijk plaats met ijzersulfiden [Van Bennekom en Kruithof, 1988]. In Drenthe, op de winning Noordbargeres [Van Beek et al., 1994^c] en in Noord-Limburg, op de winning Helden [Laeven en Vogelaar, 1993], vindt denitrificatie (grotendeels) plaats onder invloed van organisch materiaal.

Tabel 3 Trends in reinwater in Σ N+S op de Nederlandse grondwaterwinningen

winningsstype			winningen		trend		
			N ¹⁾	Q ²⁾	toename	afname	stabiel
kwetsbaar	freatisch	A1	80	238	67%	3%	30%
		A1/K	7	18	100%	0%	0%
	niet freatisch	A2	13	88	42%	8%	50%
		B1	10	35	60%	0%	40%
niet kwetsbaar		div.	110	395	19%	3%	78%
mix			25	90	31%	8%	61%
totaal			245	864	44%	3%	53%

¹⁾ aantal winningen;

²⁾ totale hoeveelheid onttrokken grondwater (miljoen m³/jaar).

2.3.3 Hardheid

In § 2.2 is tevens aangegeven dat hardheid, weliswaar secundair, kan worden verhoogd ten gevolge van nitrificatie (omzetting van ammonium in nitraat) en denitrificatie onder invloed van ijzersulfiden. Tabel 4 bevat een overzicht van de aangetoonde trends in hardheid. Tevens is in deze tabel de frequentie opgenomen waarbij hardheid als probleem kan worden beschouwd. Het hardheidsprobleem is daarbij gedefinieerd als een overschrijding van de voorgestelde norm van 2,5 mmol/l òf een overschrijding van 2 mmol/l èn een stijgende trend. Op 8 winningen in het overzicht is reeds een ontharding operationeel. Deze winningen zijn in tabel 4 bij de probleemwinningen opgenomen.

Uit tabel 4 blijkt dat ook het percentage van de winningen met een stijgende trend voor hardheid groter het percentage winningen met een stijgende trend voor nitraat. Op circa 70% van de freatische winningen is een stijgende trend van de hardheid aangetoond. In de richting van de minder kwetsbare wintypen neemt dit percentage af. Ook op de niet kwetsbare wintypen is toch nog bij circa 20% van de winningen een significante stijging van de totale hardheid aangetoond (hier kan overigens brak/zout water een rol spelen).

Op ruim 40% van de freatische winningen is nu reeds sprake van een probleem met de hardheid of wordt dit op korte termijn verwacht.

De hardheid is dus de parameter die bij de grondwaterwinningen het meeste 'op scherp' staat. Het vermetingsprobleem zal zich dus voor de drinkwater bereiding het eerste manifesteren als een probleem waarvoor op grote schaal

Tabel 4 Trends in reinwater en verwachte problemen voor totale hardheid op de Nederlandse grondwaterwinningen

winningsstype			winningen		trend			probleem	
			N ¹⁾	Q ²⁾	toename	afname	stabiel	N ¹⁾	Q ²⁾
kwetsbaar	freatisch	A1	80	238	68%	3%	29%	31	86
		A1/K	7	18	100%	0%	0%	7	18
	niet freatisch	A2	13	88	50%	8%	42%	3	35
		B1	10	35	50%	0%	50%	2	3
niet kwetsbaar		div.	110	395	23%	11%	66%	29	109
mix			25	90	33%	17%	50%	15	55
totaal			245	864	44%	8%	48%	87	306

¹⁾ aantal winningen;

²⁾ totale hoeveelheid onttrokken grondwater (miljoen m³/jaar).

onthardingsinstallaties moeten worden gebouwd. Als afgeleide parameter kan overigens het verhardingsprobleem niet volledig op conto van de vermessing worden geschreven, maar speelt ook verzuring een rol, die overigens wel mede veroorzaakt wordt door de landbouw.

2.4 Twee regio voorbeelden

Ter illustratie worden twee gebieden beschouwd waar het vermessings- en verzuringsprobleem hoog wordt ingeschat.

2.4.1 Oost Gelderland

De ontwikkeling van de grondwatersamenstelling onder invloed van uitspoeling van meststoffen in Oost Gelderland wordt duidelijk uit de waterkwaliteitsgegevens van de 13 winningen met freatisch grondwater van de Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland (WOG), die in de gehele periode 1981-1994 voor de drinkwatervoorziening in gebruik zijn geweest (de overige 6 winningen in Oost Gelderland onttrekken semi-spanningswater of zijn na 1981 in bedrijf genomen). De relatief ondiepe winningen ondervinden allen invloeden van het agrarische landgebruik.

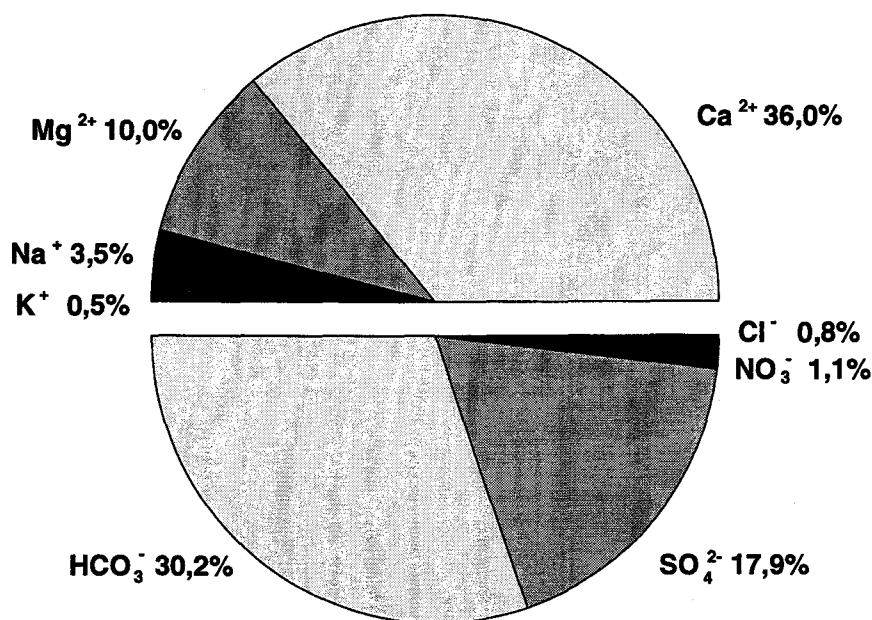
Zowel voor het jaar 1981 als het jaar 1994 is met behulp van de reinwateranalyses en productiegegevens de gewogen gemiddelde samenstelling berekend. De resultaten van deze berekeningen zijn gegeven in tabel 5.

Tabel 5 Gewogen gemiddelde samenstelling rein water van 13 freatische winningen in Oost Gelderland

Gegevens rein water	1981 prod: 21,7 miljoen m ³			1994 prod: 32,8 miljoen m ³			periode 1981-1994	
	mg/l	meq/l	ton/jaar	mg/l	meq/l	ton/jaar	Δmeq/l	Δ%
opgel. ionen	395	10,68	9860	479	12,92	15696	2,24	21,0
Cl ⁻	32,5	0,915	705	33,1	0,933	1087	0,018	0,8
NO ₃ ⁻	9,1	0,147	197	10,6	0,171	348	0,024	1,1
SO ₄ ²⁻	52,7	1,098	1144	72,0	1,499	2360	0,401	17,9
HCO ₃ ⁻	194,0	3,180	4209	235,3	3,857	7718	0,677	30,2
Ca ²⁺	80,7	4,027	1751	96,9	4,834	3177	0,807	36,0
Mg ²⁺	5,9	0,485	128	8,6	0,709	283	0,224	10,0
Na ⁺	18,0	0,781	390	19,8	0,860	649	0,079	2,5
K ⁺	1,9	0,048	41	2,3	0,058	75	0,010	0,5
totale hardheid	2,25	mmol/l		2,77	mmol/l		0,52	mmol/l
Σ N+S	1,24	meq/l		1,67	meq/l		0,43	meq/l

Behalve de resultaten van de berekeningen voor 1981 en 1994 staan ook de verschillen in berekende samenstelling tussen beide jaren vermeld. Uit de tabel blijkt dat het totaal aan opgeloste ionen per liter in de beschouwde periode is toegenomen met 2,24 meq/l ofwel 21%.

Het aandeel van de stijging van diverse stoffen aan de totale stijging is behalve in de tabel tevens weergegeven in het cirkeldiagram van figuur 3.



Figuur 3 Verdeling van de verandering in gehalten aan opgeloste ionen op 13 freatische winningen in Oost Gelderland, periode 1981-1994

Van de 50% van de totale stijging, die door de negatieve ionen worden veroorzaakt, is ruim 1% afkomstig van nitraat⁴⁾. Een veel groter deel komt voor rekening van sulfaat en waterstofcarbonaat. Het sulfaatgehalte is toegenomen door bacteriële oxydatie van ijzersulfiden in de bodem en door uitspoeling van sulfaat dat in het infiltrerende water is opgenomen, het waterstofcarbonaatgehalte neemt toe door bacteriële oxydatie van organische stof en door neutralisatie van zuur door kalkhoudende bodembestanddelen. De beide bacteriële omzettingsprocessen vinden plaats als zuurstof of nitraat in het infiltrerende water aanwezig is. Nitraat blijkt in Oost Gelderland de belangrijkste electronenacceptor in beide processen te zijn. Duidelijk is dan ook dat de nitraatdoorslag naar de winputten (nog) sterk is beperkt door optreden van denitrificatie in de bodem.

Tegenover de toename van negatieve ionen staat een gelijke stijging van positieve ionen. Deze stijging is voor het merendeel toe te schrijven aan calcium en magnesium. Beide ionen komen voor in kunstmest, maar de belangrijkste bijdrage vormen calcium- en magnesium-ionen die vrijkomen bij neutralisatie van zuur (bekalking, bijvoorbeeld met dolomietkalk, een mengsel van calcium- en magnesiumcarbonaat).

Behalve denitrificatie in de bodem tijdens de toestroming van het water naar bestaande winputten hebben ook de volgende ingrepen de aanwezigheid van meer nitraat in het opgepompte grondwater beperkt:

- boring van nieuwe putten in een deel van het wingegebied, waar minder bemestingsinvloeden merkbaar zijn (horizontale verplaatsing);
- boring van nieuwe putten in een deel van het wingegebied, waar meer denitrificatie in de bodem optreedt (horizontale verplaatsing);
- verplaatsing van de winning naar grotere diepte, waardoor meer van de denitrificatiecapaciteit van de bodem wordt benut (verticale verplaatsing);
- infiltratie van gedenitrificeerd water (alleen bij pompstation Van Heek/Montferland, zie hoofdstuk 5);
- vermindering van de vermessing in waterwin- en intrekgebieden.

De hiervoor genoemde ondergrondse omzettingsprocessen hebben niet alleen invloed op de samenstelling van het reine water, maar ook op de zuivering:

- Bij de 7 pompstations, waar geen ondergrondse ontijzering wordt toegepast, is de ijzerconcentratie in de periode 1983-1994 met ca 40% toegenomen. Deze stijging vergroot de belasting van de zuivering, die door de productievergroting reeds toeneemt, nog verder;
- De zuivering en daarmee het spoelwater van de zuivering wordt ook steeds meer belast met arseen, dat vrijkomt bij de omzetting van pyriet. In 1985 werd in het ruwwater bij 4 van de 7 pompstations geen arseen aangetroffen (analysegrens van 2 µg/l werd niet overschreden); het

⁴⁾ Met nadruk zij hier nogmaals vermeld dat het een gewogen gemiddelde van 13 winningen betreft; indien de individuele winningen beschouwd worden, waar nitraat in ruw- en reinwater wordt aangetroffen, is het genoemde percentage vanzelfsprekend hoger.

ruwwater op de resterende 3 pompstations bevatte 2, 3 en 7 µg/l arseen. In 1994 bevat het ruwwater bij alle 7 pompstations arseen in concentraties tot 9 µg/l.

- Het ontstaan van stikstofgas bij denitrificatie maakt een goede ontgas-sing voorafgaand aan filtratie noodzakelijk.

Verder leiden de stijgende sulfaat- en waterstofcarbonaatconcentraties en de dalende pH voor een toename van het koperoplossend vermogen.

2.4.2 Zuid-Limburg

In opdracht van de Waterleiding Maatschappij Limburg en Nutsbedrijven Maastricht zijn prognoses opgesteld van de kwaliteit van het onttrokken grondwater op de Zuidlimburgse winningen [Laeven et al., 1995^a; Laeven, 1995^b]. Resultaten van deze studie zijn in het navolgende samengevat.

De winningen in de kalksteen in Zuid-Limburg kunnen verdeeld worden in een groep freatische (7 winningen) en een groep niet-freatische winningen (7 winningen). De eerste groep wordt gekenmerkt door stijgende nitraatconcentraties, terwijl het onttrokken grondwater op de niet-freatische winningen geen nitraat bevat. Daar het niet aannemelijk is dat de nitraatbelasting binnen de intrekgebieden van de nitraatbevattende en nitraatloze winningen essentieel verschilt, is de veronderstelling gerechtvaardigd dat er denitrificatie optreedt op de nitraatloze winningen. In tabel 6 zijn maximale concentraties van nitraat en sulfaat en de maximale waarde van de totale hardheid op de winningen in Zuid-Limburg weergegeven. Tevens is voor dezelfde parameters aangegeven of er trends aangewezen kunnen worden en is de prognose voor het jaar 2015 opgenomen.

De volgende kwaliteitsproblemen kunnen op de Zuidlimburgse winningen verwacht worden (zie voor een toelichting: Laeven et al. [1995^a]):

- *nitraat*: overschrijding van de drinkwaternorm op alle freatische winningen tussen het jaar 2000 en 2025;
- *sulfaat*: de drinkwaternorm (150 mg/l) wordt momenteel reeds overschreden op de winningen In de Koning en Rivieren, en wordt naar verwachting in de nabije toekomst (rond 2020) te Barrier overschreden;
- *totale hardheid*: de nog ter discussie staande voorgestelde norm voor de hardheid (2,5 mmol/l) wordt momenteel reeds op alle winningen overschreden.

De kwaliteitsproblemen zijn overigens niet geheel toe te schrijven aan vermisting. Ook pyrietoxydatie door zuurstof ten gevolge van verlagingen van de grondwaterspiegel en stedelijke beïnvloeding kunnen een rol spelen.

Tabel 6 Maximale concentraties, aanwezigheid trends en prognose concentratie in 2015 voor nitraat, sulfaat en totale hardheid op de winningen in Zuid-Limburg

	nitraat			sulfaat			totale hardheid		
	max [mg/l]	trend [#]	2015 [mg/l]	max [mg/l]	trend	2015 [mg/l]	max [mmol/l]	trend	2015 [mmol/l]
freatische winningen									
Craubeek	28	+	± 50	67	+	74	3,8	+	4,1
De Dommel	34	+	± 70	35	+	47	3,8	+	4,4
Heer-Vroendaal	25	+	± 50	42	+	44	3,4	+	3,5
De Landeus	31	+	± 60	50	+	54	3,0	+	3,0
Roodborn	46	+	± 70	58	+	68	3,6	+	3,6
De Tombe	35	+	± 80	47	+	58	3,7	+	4,3
IJzeren Kuilen	46	+	± 70	56	+	69	3,7	+	4,1
niet-freatische winningen									
Barrier	0	o	0	119	+	139	4,7	+	5,4
Borgharen	0	o	0	42	+	78	3,7	o	3,5
Caberg	2	o	0	85	+	107	4,0	+	4,6
Geulle	0	o	0	38	o	28	3,3	o	3,2
In de Koning	2	o	0	245	+	290	6,1	+	6,9
Rivieren	1	o	0	211	+	290	5,7	+	6,8
Waterval	0	o	0	66	o/+	78	3,8	o/+	3,8

* o : geen trend aanwezig; + : positieve (i.e. stijgende) trend aanwezig

2.5 Samenvatting en conclusies

De stijging van nitraat in grondwater is voornamelijk het gevolg van vermes-ting: het overmatig gebruik van kunstmest en dierlijke mest op landbouwareaal. Deze stijging van nitraatconcentraties in grondwater manifesteert zich reeds in onttrokken grondwater op 30% van de circa 250 grondwaterwinningen in Nederland. Dit betreft met name freatische winningen (51%) en kwetsbare, niet-freatische winningen (55%). Op circa 10% van de freatische winningen is de nitraatconcentratie reeds hoger dan de VEWIN-aanbeveling en nemen deze concentraties toe. Hier is een normoverschrijding voor nitraat binnen enkele decennia reëel. Op langere termijn kunnen ook op de overige winningen met stijgende nitraatconcentraties normoverschrijdingen optreden. Ook de afwezigheid van nitraat in onttrokken grondwater, doordat nitraat omgezet wordt onder invloed van ijzersulfiden en organisch materiaal, is geen garantie voor een nitraatvrije toekomst. De voorraad aan ijzersulfiden en organisch materiaal is immers eindig; het opsouperen van deze eindige voorraad is ongewenst, daar zij een buffer vormt tegen calamiteiten. De voor nitraat kritieke winningen zijn onder meer de winningen in Zuid-Limburg, waar grondwater uit een kalksteenpakket wordt gewonnen. Op deze winningen wordt tevens een hoge hardheid aangetroffen. Op de overige kritieke winningen ten aanzien van nitraat, gelegen op de zandgronden in Overijssel, Gelderland, Limburg en in mindere mate Drenthe en Utrecht, worden geen problemen met de hardheid verwacht.

Vermesting zal zich niet alleen manifesteren als nitraatprobleem maar ook, wanneer denitrificatie in de bodem optreedt, in een stijgende hardheid, stijging van sulfaat- en ijzerconcentraties en/of stijging van het koperoplos-send vermogen. Dergelijke "indirecte" vermestingseffecten worden op ruim 40% van de ca. 250 grondwaterwinningen of 60% van de 110 kwetsbare grondwaterwinningen waargenomen. Dit wil overigens nog niet zeggen dat al deze winningen met kwaliteitsproblemen geconfronteerd zullen worden. De hardheid lijkt, in samenhang met de voorgestelde norm van maximaal 2,5 mmol/l, op de korte termijn de meeste problemen te gaan vormen. Op 28% van de winningen is reeds sprake van een overschrijding van de voorgestelde norm voor hardheid. Op 18% van deze winningen zijn reeds maatregelen genomen in de vorm van onthardingsinstallaties. Het percentage winningen met een hardheidsprobleem zal in de nabije toekomst (circa 10 jaar) oplopen tot 35%. De hoge concentraties kunnen echter niet geheel aan bemesting geweten worden. Gelet op het bovenstaande dient de term "nitraatproblematiek" niet te eng opgevat te worden.

De in 1984 gemaakte voorspelling [Van Beek et al., 1984], dat circa 25% van de grondwaterwinningen met problemen als gevolg van vermesting te maken zullen krijgen, is op te vatten als een voorzichtige schatting. Het percentage probleemwinningen zal waarschijnlijk hoger liggen.

3 MICROBIOLOGISCHE EN TOXICOLOGISCHE ASPECTEN VAN DENITRIFICATIE

3.1 Microbiologische aspecten van denitrificatie

Deze paragraaf gaat in op microbiologische achtergronden van denitrificatie. De nadruk wordt gelegd op aspecten die van belang zijn bij het toepassen van biologische nitraatverwijdering in de drinkwaterbereiding.

Denitrificatie

Zoals in hoofdstuk 2 reeds is beschreven gaat agrarische activiteit gepaard met een belasting van de bodem met organische en/of anorganische meststoffen. Aanwezigheid van nitraat in deze meststoffen, veelal ook als gevolg van microbiologische omzetting van ammoniumhoudende meststoffen, kan tot gevolg hebben dat de concentratie van nitraat in het grondwater toeneemt. Door microbiologische omzettingsprocessen in de bodem neemt het zuurstofgehalte van het grondwater af tijdens bodempassage. Wanneer alle zuurstof uit het water is opgenomen dan schakelen veel micro-organismen voor hun ademhaling over op nitraat. Nitraat wordt hierbij via tussenstadia omgezet in stikstofgas (denitrificatie). In aanwezigheid van organische verbindingen zijn ondermeer vertegenwoordigers van de geslachten *Bacillus* en *Pseudomonas* verantwoordelijk voor omzetting van nitraat in stikstofgas. Zijn anorganische energiebronnen aanwezig, bijvoorbeeld sulfiden, dan wordt nitraat gereduceerd door vertegenwoordigers van het geslacht *Thiobacillus*. Bij voortdurende aanvoer van nitraat raken de in de bodem aanwezige energiebronnen uitgeput en kan het nitraatgehalte van het grondwater stijgen tot boven de voor drinkwater toegestane maximum concentratie van 50 mg/liter. Wordt dergelijk grondwater gebruikt voor de bereiding van drinkwater dan dient een zuiveringsproces te worden toegepast waarmee dit nitraat wordt verwijderd.

Nitraat kan uit het (grond)water worden verwijderd met behulp van biologische denitrificatie dat op dezelfde principes is gebaseerd als de in de bodem optredende denitrificatie. Ter versterking van de groei en de activiteit van denitrificerende bacteriën dienen voedingsstoffen (energiebron en koolstofbron) te worden toegevoegd. Een groot aantal organische en anorganische stoffen kan als energiebron fungeren.

Naast de energievoorziening vindt tevens groei van bacteriën plaats (assimilatie). Als bouwstenen hebben bacteriën een koolstofbron, stikstofbron en fosfaat nodig. De meeste denitrificerende bacteriën kunnen nitraat als stikstofbron benutten. Bacteriën kunnen voor de assimilatie een anorganische koolstofbron, of een organische koolstofbron benutten.

Wanneer een organische stof voor de denitrificatie wordt gebruikt zal deze tevens als koolstofbron dienen. In die situatie spreekt men over *heterotrofe denitrificatie*. Wanneer een anorganische stof voor denitrificatie wordt gebruikt zal CO₂ als koolstofbron dienen. Het betreft dan *autotrofe denitrificatie*.

Substraat

De toegepaste energiebron (substraat) bepaalt voor een belangrijk deel welke omzettingssnelheid kan worden bereikt en in welke mate assimilatie (biomassagroei) optreedt.

In tabel 6 en 7 is voor een aantal op praktijkschaal toegepaste substraten samengevat:

- welke denitrificatiereactie optreedt (met en zonder assimilatie);
- de benodigde verhouding substraat/nitraat ;
- hoeveel biomassa per gram omgezet nitraat wordt gevormd.

Tabel 6 *Reactievergelijkingen heterotrofe en autotrofe denitrificatie voor de meest gangbare energiebronnen [Roennefahrt et al., 1992]*

<p>heterotrofe denitrificatie met methanol</p> <p>disimilatie:</p> $5\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{NO}_3^- \rightarrow 5\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$ <p>dissimilatie en assimilatie:</p> $1,083\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_3^- \rightarrow 0,065\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0,758\text{HCO}_3^- + 0,242\text{OH}^- + 1,439\text{H}_2\text{O} + 0,468\text{N}_2$
<p>heterotrofe denitrificatie met ethanol</p> <p>disimilatie:</p> $5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{NO}_3^- \rightarrow 10\text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^- + 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{N}_2$ <p>dissimilatie en assimilatie:</p> $0,613\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NO}_3^- \rightarrow 0,102\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 0,714\text{HCO}_3^- + 0,206\text{OH}^- + 0,98\text{H}_2\text{O} + 0,449\text{N}_2$
<p>heterotrofe denitrificatie met azijnzuur</p> <p>disimilatie:</p> $5\text{CH}_3\text{OOH} + 8\text{NO}_3^- \rightarrow 8\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2$ <p>dissimilatie en assimilatie:</p> $0,819\text{CH}_3\text{OOH} + \text{NO}_3^- \rightarrow 0,068\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{HCO}_3^- + 0,301\text{CO}_2 + 0,902\text{H}_2\text{O} + 0,466\text{N}_2$
<p>autotrofe denitrificatie met zwavel</p> <p>disimilatie:</p> $1,67 \text{S} + 2\text{NO}_3^- + 0,67\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,34\text{H}^+ + 1,67\text{SO}_4^{2-} + \text{N}_2$ <p>dissimilatie en assimilatie:</p> $1,1\text{S} + 0,25\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 0,41\text{HCO}_3^- + 0,05 \text{CO}_2 + 0,17\text{NH}_4^+ \rightarrow 0,09\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 1,1\text{SO}_4^{2-} + 0,96\text{H}^+ + 0,54\text{N}_2$
<p>autotrofe denitrificatie met waterstof</p> <p>disimilatie:</p> $5 \text{H}_2 + 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ <p>dissimilatie en assimilatie:</p> $3,36\text{H}_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 0,28 \text{CO}_2 \rightarrow 0,075\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 3,6\text{H}_2\text{O} + 0,46\text{N}_2$

Tabel 7 *Substraatverbruik en biomassaproductie*

substraat	substraatverbruik	biomassaproductie
	g/gNO ₃ ⁻	g/gNO ₃ ⁻
methanol	0,56	0,12
ethanol	0,45	0,19
azijnzuur	0,63	0,12
zwavel	0,57	0,16
waterstof	0,11	0,14

Socher et al. [1992] hebben aangetoond dat de verhouding tussen assimilatie en dissimilatie afhankelijk kan zijn van de biomassaconcentratie en de mate waarin het substraat wordt overgedoseerd. Dit fenomeen is in de resultaten van het VEWIN onderzoek bevestigd (zie hoofdstuk 5). De waarden voor zowel het substraatverbruik als biomassagroei moeten daarom als indicatief worden beschouwd.

Aangezien biomassa voor circa 1% uit fosfor bestaat zal om biomassagroei mogelijk te maken voldoende fosfaat in het water aanwezig dienen te zijn. Een fosfaatdosering van 0,004 mg fosfaat per mg omgezet nitraat is voldoende om 0,13 mg biomassa per mg nitraat te vormen.

Naast bovenstaande stoffen zijn ook andere substraten toegepast op voornamelijk laboratorium- of proefinstallatieschaal. Voorbeelden hiervan zijn glycerol, isopropanol, huisbrandolie, stookolie, keukenafval, methaan, suikers, polyhydroxiboterzuur, stro en boomschors [Grabrinska-Loniewska et al., 1985; Riss et al., 1987; Biswas et al., 1985; Mennerich, 1988; Palkoks, 1991; Nurizzo et al., 1992; Wais et al., 1993; Hwang et al., 1995]. Deze substraten hebben veelal een lage omzettingssnelheid en zijn daarom slechts aantrekkelijk wanneer het reactorvolume groot kan zijn. Een aantal is niet geschikt voor drinkwaterbereiding. Deze substraten zijn verder niet beschouwd.

Bioreactor

De denitrificatie wordt meestal in een bioreactor uitgevoerd waarin omstandigheden worden gecreëerd die optimaal zijn voor het proces (anoxisch milieu, optimale beschikbaarheid en concentratie biomassa). Meestal wordt het substraat voorafgaand aan de bioreactor gedoseerd aan het te denitrificeren water. Het nitraat wordt in de bioreactor omgezet tot stikstofgas, biomassa en bijproducten (waterstofcarbonaat of sulfaat). Door periodiek afvoeren van biomassa (spoelen) wordt de hoeveelheid daarvan beheerst.

De haalbare nitraatverwijderingscapaciteit wordt naast het soort substraat tevens bepaald door de actieve biomassaconcentratie in de reactor. Hoe hoger deze concentratie, hoe hoger de omzettingcapaciteit.

Het type bioreactor bepaalt de haalbare dichtheid van de biomassa, en hiermee (naast het substraat) de haalbare nitraatverwijderingscapaciteit. Daar-

naast heeft het type bioreactor een belangrijke invloed op de waterkwaliteit van het effluent.

Nazuivering

Het effluent van de bioreactor zal uitgespoelde biomassa (levend en afgestorven) bevatten, organische stof (rest substraat en afbraakproducten van biomassa) en eventueel tussenproducten (nitriet). Hiervan dient drinkwater te worden geproduceerd dat voldoet aan de wettelijke eisen. Gestreefd wordt de VEWIN aanbevelingen en voorlopige richtlijnen betreffende biologische stabiliteit te realiseren (zie paragraaf 3.3 en 3.4).

3.2 Onderzoekshistorie

In 1984 is geconcludeerd [van Beek et al., 1984] dat nitraat een probleem kan worden voor de drinkwatervoorziening kon betekenen en dat op termijn de inzet van nitraatverwijderingsprocessen noodzakelijk zou zijn. Daarom is aanbevolen onderzoek op praktijkschaal uit te voeren naar biologische nitraatverwijderingsprocessen. Fysisch-chemische processen waren toentertijd niet aantrekkelijk vanwege de kosten en afvalproblematiek.

Als biologische processen werden heterotrofe denitrificatie in wervelbedreactoren, in vastbed reactoren en autotrofe denitrificatie in een vastbedreactor met zwavel als meest aantrekkelijke procesopties aangemerkt.

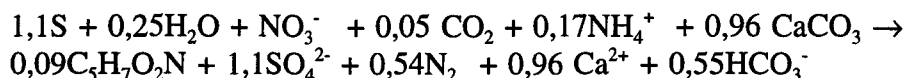
Vanwege de snelle inzetbaarheid en de eenvoud is gekozen om in het Montferland (p.s. Dr. van Heek) te starten met autotrofe denitrificatie met zwavel. De procesopzet bestaat uit een vacuümontgasser, vastbedreactor met lage filtratiesnelheid en bodempassage via open infiltratie als nabehandeling. Omdat denitrificatie met zwavel volgens de gekozen procesopzet een relatief groot ruimtebeslag vraagt en bovendien vanwege het stijgende sulfaatgehalte beperkt toepasbaar is, werd tevens onderzoek naar de toepassing van heterotrofe denitrificatie gestart.

Gekozen is voor een vastbedreactor vanwege de grotere overeenkomsten met een snelfilter en de verwachting dat de bedrijfsvoering minder complex zou zijn dan bij een wervelbedreactor. Als substraat is ethanol gekozen op basis van een toxicologische en kostentechnische afweging [Hijnen, 1988]. In deze installatie is een hogere omzettingcapaciteit voor nitraat te bewerkstelligen door de keuze van ethanol zodat de installatie in vergelijking met autotrofe denitrificatie met zwavel compact wordt. Doordat geen sulfaat wordt gevormd is het proces in principe toepasbaar voor alle nitraathoudende watertypen.

Autotrofe denitrificatie met zwavel

Aangenomen wordt dat *Thiobacillus denitrificans* verantwoordelijk is voor dit proces. Dit organisme is optimaal werkzaam in anoxisch milieu en een pH gebied van 6,2 tot 7,0 [Baalsrud en Baalsrud, 1954]. Om de optimale

zuurgraad te handhaven wordt ter neutralisatie kalksteen toegepast. De overall reactievergelijking wordt hiermee:



Dit proces is uitgevoerd in een vastbed reactor, waarin granules zwavel en kalksteen als dragermateriaal dienen, waarbij zwavel tevens als substraat dient en kalksteen ter neutralisatie van de zuurgraad. Nabehandeling ter verwijdering van uitgespoelde biomassa en eventuele bijproducten wordt gerealiseerd via bodempassage. Verdere beschrijving van, en resultaten behaald met dit proces zijn beschreven in hoofdstuk 4.

Heterotrofe denitrificatie met ethanol

Op basis van de in tabel 6 beschreven reactievergelijking wordt verwacht dat ongeveer 1,45 keer de hoeveelheid ethanol moet worden gedoseerd die noodzakelijk is voor dissimilatie. Dit proces is uitgevoerd in een vastbedreactor. Nabehandeling wordt gerealiseerd in een nazuivering bestaande uit een dubbellaagsfilter, een zandfilter en UV desinfectie. De resultaten van dit onderzoek zijn beschreven in hoofdstuk 5.

3.3 Microbiologische en toxicologische kwaliteitsaspecten van drinkwater

Drinkwater mag geen eigenschappen bezitten waardoor het schadelijk kan zijn voor de gezondheid van de gebruiker. Om dit doel te bereiken zijn in het Waterleidingbesluit [1984] eisen opgenomen ten aanzien van de microbiologische en de chemische samenstelling van drinkwater. Drinkwater dient zodanig te zijn gezuiverd dat bacteriën van fecale herkomst niet worden aangetroffen bij het wettelijk voorgeschreven onderzoek van het drinkwater bij het verlaten van de productielocatie. Ook dient te worden voorkómen dat kwaliteitsverslechtering van het drinkwater optreedt bij transport en distributie door herbesmetting en/of vermeerdering van micro-organismen in het leidingnet ('nagroeï'). De effectiviteit van het zuiveringsproces en de integriteit van het leidingnet worden gecontroleerd door middel van periodiek onderzoek naar de aanwezigheid van indicatorbacteriën van fecale herkomst in drinkwater.

Het drinkwater in Nederland wordt in de meeste gevallen zonder desinfectiemiddel gedistribueerd. Ter voorkoming van nagroeï wordt daarom nagestreefd om drinkwater te produceren met een zodanig gering gehalte aan afbreekbare verbindingen dat vermeerdering van (micro)organismen sterk wordt beperkt. Dergelijk drinkwater is 'biologisch stabiel'. In het kader van het onderzoeksprogramma van de VEWIN zijn verschillende methoden ontwikkeld voor het bepalen van de biologische stabiliteit van drinkwater. Dit betreft met name de bepaling van het gehalte aan gemakkelijk assimileerbare organische koolstof (AOC) en het bepalen van de biofilmvormende

eigenschappen van het drinkwater. Op grond van relaties die zijn vastgesteld tussen deze parameters en de mate van nagroei kunnen richtniveaus voor biologische stabiel drinkwater worden gegeven. In dit hoofdstuk zal nader worden ingegaan op de bepaling en de beschrijving van de biologische stabiliteit van drinkwater.

Het grondwater dat in Nederland wordt gewonnen voor de bereiding van drinkwater is in de regel vrij van micro-organismen van fecale herkomst. Met name in zuurstofhoudend grondwater is bovendien het gehalte aan afbreekbare verbindingen gering als gevolg van microbiologische omzettingprocessen in het water en in de bodem tijdens het verblijf van het water in de bodem. Bereiding van drinkwater uit zuurstofhoudend grondwater leidt daarom tot drinkwater met een hoge mate van biologische stabiliteit.

Anaeroob grondwater bevat evenmin bacteriën van fecale herkomst, maar de aanwezigheid van ijzer, mangaan, ammonium en methaan, vereist de toepassing van zuiveringsprocessen om drinkwater van de gewenste kwaliteit te produceren. Het bereiden van biologisch stabiel drinkwater uit anaeroob grondwater is beschreven in de Kiwa Mededeling 123 'Behandeling van methaanhoudend grondwater' [Reijnen, 1994].

Nitraat kan uit het (grond)water worden verwijderd met behulp van biologische denitrificatie. Ter versterking van de groei en de activiteit van denitrificerende bacteriën dienen voedingsstoffen (energiebron en koolstofbron) te worden toegevoegd. In deze Mededeling wordt de toepassing van het zwavel-kalksteen proces en het ethanol-vastbed proces beschreven. De snelle omzetting van enkele tientallen milligrammen nitraat per liter gaat gepaard met de vorming van een relatief grote hoeveelheid biomassa (zie paragraaf 3.2). Bij onvoldoende beheersing van het denitrificatieproces bestaat bovendien de kans dat de toegevoegde voedingsstoffen onvolledig worden benut, dan wel dat nevenproducten worden gevormd. Tevens kan nitriet worden gevormd door onvolledige omzetting van nitraat. Het nitraat kan door het denitrificatieproces grotendeels worden verwijderd, maar de samenstelling van het water na denitrificatie zal sterk afwijken van de voor drinkwater gewenste kwaliteit. Nabehandeling is dus noodzakelijk. Met deze nabehandeling dient te worden bereikt dat het te bereiden drinkwater voldoet aan alle wettelijke en aanvullende eisen die daaraan worden gesteld.

In de volgende paragrafen zal nader worden ingegaan op:

- de eisen en wensen (kwaliteitsdoelen) ten aanzien van de microbiologische gesteldheid van het drinkwater na toepassing van een biologische nitraatverwijdering;
- de toxicologische aspecten van biologische nitraatverwijdering met behulp van het zwavel-kalksteen proces en het ethanol-vastbed proces.

3.4 Microbiologische kwaliteitsbeoordeling

3.4.1 Wettelijke eisen en VEWIN-aanbevelingen

Drinkwater bereid uit oppervlaktewater of uit grondwater met behulp van biologische denitrificatie moet voldoen aan de in het Waterleidingbesluit [1984] gegeven eisen voor de microbiologische kwaliteit. Voor de beoordeling van het effect van de zuivering zijn vooral de eisen die worden gesteld aan het drinkwater bij het verlaten van het pompstation van belang. Het onderzoek naar indicatorbacteriën staat hierbij centraal (Tabel 8). Bij de bereiding van drinkwater uit grondwater zijn de eisen ten aanzien van de indicatorbacteriën minder streng dan bij de bereiding van drinkwater uit oppervlaktewater, omdat er vanuit wordt gegaan dat bodempassage een vergaande verwijdering van fecale besmetting veroorzaakt. Onzeker is of deze aanname voor grondwater waarin het nitraatgehalte is gestegen als gevolg van intensieve bemesting altijd juist is. Deze stijging van het nitraatgehalte duidt er immers op dat er sprake is van een invloed van verontreiniging op de kwaliteit van het gewonnen grondwater. Of dit gepaard gaat met een beïnvloeding van de microbiologische gesteldheid van het water hangt af van de verblijftijd van het water in de bodem en de afstand tussen de plaats waar het water in de bodem dringt en het punt waar het water uit de bodem wordt gewonnen. Op dit aspect zal in dit hoofdstuk niet nader worden ingegaan.

Tabel 8. *Wettelijke eisen voor de microbiologische kwaliteit van drinkwater 'af pompstation' [Waterleidingbesluit, 1984].*

Parameter	Maximum niveau	Frequentie *	
		OW	GW
Bacteriën coligroep totaal (coli37)	<1/300 ml	d	w
Bacteriën coligroep thermotolerant (coli44)	<1/300 ml	d	w
Fecale streptococci	<1/100 ml	w	n
Sporen sulfiet-reducerende clostridia	<1/100 ml	w	n
Koloniegetal 22°C/37°C	geen	n	n

*, OW, drinkwater bereid uit oppervlaktewater; GW, drinkwater bereid uit grondwater; d, dagelijks; w, wekelijks; n, niet voorgeschreven

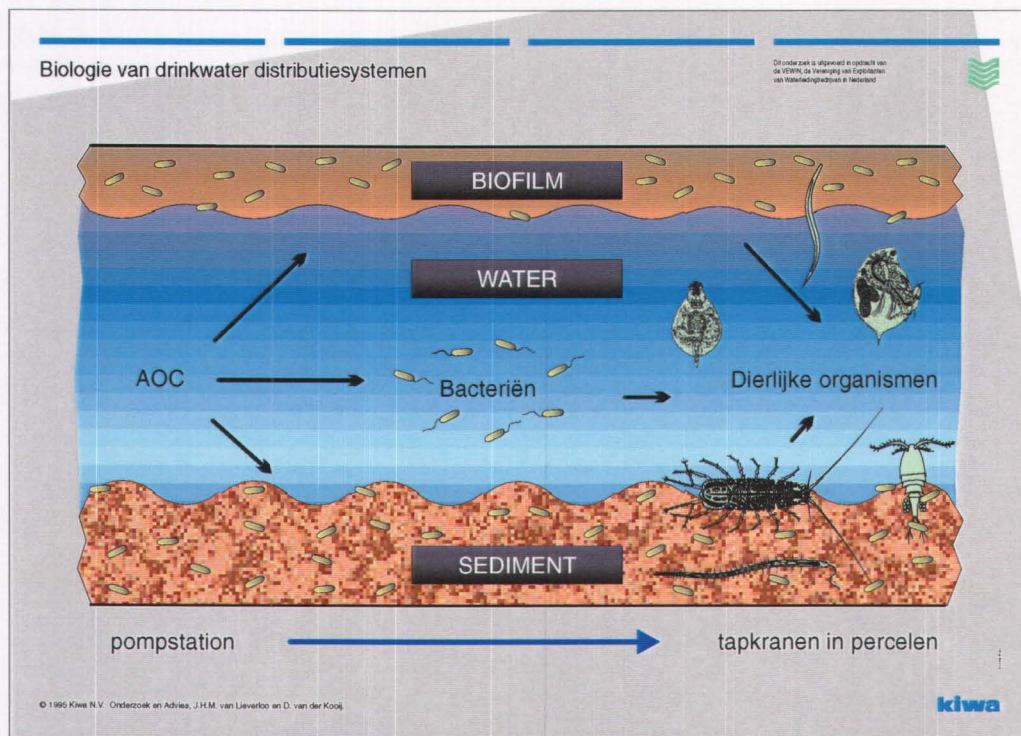
In de VEWIN-Aanbevelingen [1993] is voor drinkwater bij het verlaten van het pompstation voor *Aeromonas* bacteriën een richtwaarde opgenomen van 20 kolonievormende eenheden/100 ml (als voortschrijdende mediaanwaarde over een periode van 1 jaar).

Voor drinkwater in het leidingnet is onderzoek voorgeschreven naar bacteriën van de coligroep (totaal en thermotolerant). Deze organismen dienen niet aanwezig te zijn in volumina van 100 ml. Tevens dienen het geometrische jaargemiddelde van koloniegetallen bepaald bij 22°C respectievelijk 37°C lager te zijn dan 100, respectievelijk 10 kve/ml. In de VEWIN-Aanbevelingen is voor deze parameters een richtniveau van 100 respectievelijk 10 kve/ml opgenomen. Tevens is hierin opgenomen dat de waarde van het 90-percentiel over een periode van 1 jaar voor het aantal *Aeromonas* bacteriën in het distributiesysteem lager dient te zijn dan 200 kve/100 ml. Voorgesteld is om in de volgende versie van het Waterleidingbesluit voor het aantal *Aeromonas* bacteriën in het drinkwater tijdens distributie een maximum waarde van 1000 kve/100 ml op te nemen [Van Dijk-Looijaard, 1993]. De achtergrond van de normen ten aanzien van *Aeromonas* bacteriën is echter vooral het beperken van nagroei in het drinkwater tijdens transport en distributie [Trouwborst, 1992]. Dit geldt ook voor de niveaus die voor de koloniegetallen (KG22 en KG37) zijn genoemd.

3.4.2 Biologisch stabiel drinkwater

In het drinkwater kan tijdens het verblijf in het distributiesysteem een vermeerdering van (micro)organismen optreden ('nagroei') als gevolg van de beschikbaarheid van voedingsstoffen. Esthetische en technische nadelen van de nagroei van micro-organismen in het distributienet, maar ook potentiële gezondheidsrisico's, maken het noodzakelijk om deze groei te beperken. Vorming van een biofilm op oppervlakken die in contact staan met drinkwater speelt een centrale rol bij deze nagroei. Deze biofilmvorming is het gevolg van opname van afbreekbare verbindingen door micro-organismen die zich vasthechten op oppervlakken. IJzer- en mangaanverbindingen kunnen zich afzetten in de biofilm, en protozoa en andere dierlijke organismen ontwikkelen zich door de biofilm af te grazen (Figuur 4).

Micro-organismen die in de biofilm tot ontwikkeling zijn gekomen geraken met delen van de biofilm in het langstromende drinkwater en worden vervolgens waargenomen door verhoogde koloniegetallen van heterotrofe (organische verbindingen benuttende) bacteriën, waaronder zich *Aeromonas* bacteriën kunnen bevinden. Onder bepaalde omstandigheden is kan zelfs een vermeerdering van bacteriën van de coligroep optreden, hetgeen leidt tot overschrijding van de norm voor deze bacteriën in drinkwater. Sommige dierlijke organismen, waaronder de waterpissebed *Asellus aquaticus*, zijn met het blote oog waarneembaar. Aanwezigheid van grote aantallen van dergelijke organismen kan leiden tot klachten van de consument.



Figuur 4 Vereenvoudigde weergave van (micro)biologische processen in een drinkwaterleiding (niet op schaal).

De invloed van nagroei op de (micro)biologische gesteldheid van drinkwater is afhankelijk van de beschikbaarheid van voedingsstoffen, de watertemperatuur en de verblijftijd van het drinkwater in het leidingnet. Voedingsstoffen kunnen afkomstig zijn uit het drinkwater, maar ook leidingmaterialen kunnen door afgifte van afbreekbare verbindingen de groei van micro-organismen versterken. Voor het meten van de nagroeipotentie van drinkwater voor heterotrofe (= organische verbindingen benuttende) bacteriën is de bepaling van het gehalte aan gemakkelijk assimileerbare (afbreekbare) organische koolstof (AOC) ontwikkeld. Daarnaast zijn werkwijzen ontwikkeld voor het bepalen van de biofilmvormende eigenschappen van drinkwater. Deze werkwijzen worden hieronder beschreven.

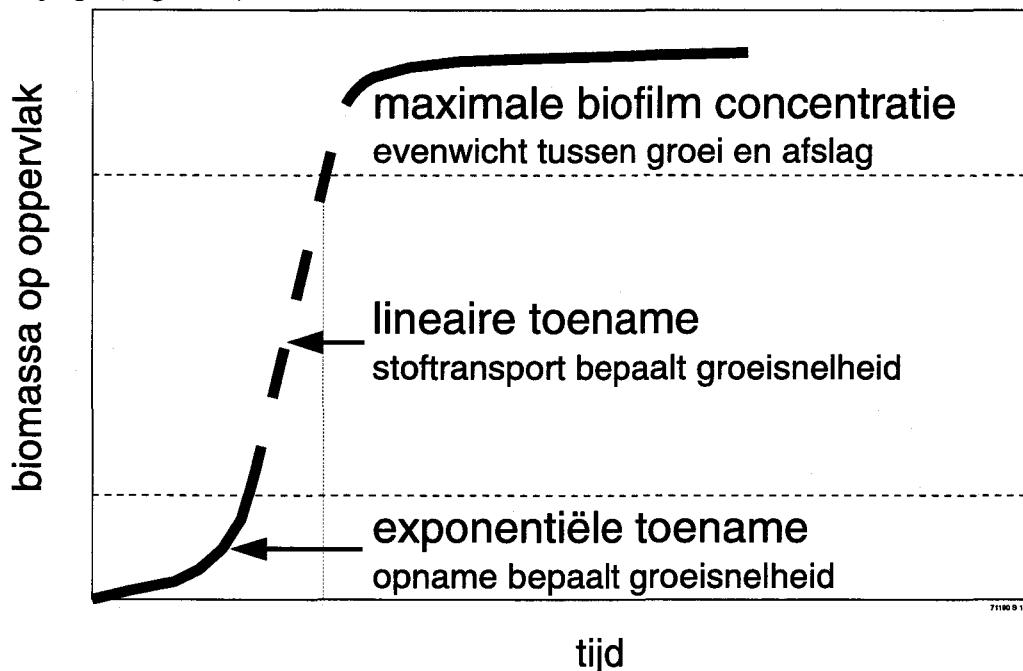
Assimileerbare organische koolstof (AOC)

Het AOC-gehalte van (drink)water wordt bepaald door het uitvoeren van groeimetingen met een tweetal bacteriestammen, waarvan bekend is welke (groepen van) verbindingen ze benutten [Van der Kooij en Hijnen, 1990]. Dit betreft de bacteriën *Pseudomonas fluorescens* stam P17 en *Spirillum* species stam NOX. Stam P17 groeit op carbonzuren, aminozuren, koolhydraten, alcoholen (waaronder ethanol), en aromatische verbindingen. Stam NOX kan alleen een aantal carbonzuren benutten, waaronder oxaalzuur en mierzuur die door stam P17 niet worden opgenomen. Het maximum aantal kolonievormende eenheden van de genoemde stammen in het te onderzoeken drinkwater wordt bepaald met behulp van een groeiproef in gepasteuriseerde watermonsters. Hierbij worden de stammen P17 en NOX gelijktijdig in het watermonster geënt, waarna de groeicurven worden bepaald door metingen van de kolonietallen van deze organismen als functie van de tijd. Het

AOC-gehalte van het water wordt berekend uit de maximum kolonietallen van de stammen met behulp van de opbrengstfactoren voor acetaat. Op deze wijze kan het AOC-gehalte worden uitgedrukt in acetaat-C equivalenten per liter drinkwater. In drinkwater in Nederland is het AOC-gehalte vrijwel altijd beneden 50 µg C/l. In drinkwater bereid uit grondwater is het AOC-gehalte in de regel lager dan 10 µg C/l. Nagroei gaat gepaard met een afname van het AOC-gehalte van het drinkwater tijdens het verblijf in het leidingnet. Gebleken is dat het AOC-gehalte van het drinkwater bij distributie meestal niet afneemt verder dan tot circa 10 µg C/l; bij distributie van drinkwater met een AOC-gehalte beneden 10 µg C/l treedt geen afname op. Bovendien is gebleken dat de aantallen kolonievormende heterotrofe bacteriën in het drinkwater tijdens distributie meestal laag blijven bij AOC-gehalten beneden 10 µg C/l. Op grond van deze waarnemingen is voor biologisch stabiel drinkwater een richtwaarde voor het AOC-gehalte van 10 µg C/l gegeven [Van der Kooij, 1992^a].

Biofilmvormende eigenschappen

Op grond van het optreden van nagroei van *Aeromonas* bacteriën in drinkwater bereid uit grondwater is gekoncludeerd naast organische verbindingen die worden bepaald met de AOC-bepaling ook andere verbindingen groeibevorderend kunnen zijn, nl. ammonium en methaan. Bij aanwezigheid van afbreekbare verbindingen in drinkwater wordt een biofilm gevormd op de buiswand. Na aanhechting van micro-organismen treedt aanvankelijk een exponentiële groei op door opname van de aanwezige verbindingen. Vervolgens wordt de aanvoer van de afbreekbare verbindingen groeibeperkend en neemt de biofilmdichtheid lineair toe in de tijd. Het maximum niveau wordt bereikt als de groei in evenwicht is met afsterving (inclusief predatie) en slijtage (Figuur 5).



Figuur 5 Schematische weergave van de vorming van een biofilm op een oppervlak in contact met stromend water.

Om een beeld te krijgen van de mate waarin water aanleiding geeft tot de vorming van een biofilm op oppervlakken die aan dit water worden blootgesteld is de biofilmmonitor ontwikkeld. Deze biofilmmonitor bestaat uit een glazen kolom waarin glazen ringen gestapeld zijn. De glazen kolom wordt met het te onderzoeken water doorstroomd met een constante snelheid van 0,2 m/s. Deze snelheid die overeenkomt met de snelheid van het drinkwater in het leidingnet, voorkomt dat er een substraatgradiënt optreedt over de kolom. Door periodieke metingen van de hoeveelheid biomassa die op de ringen is gevormd kunnen de biofilmvormingssnelheid en de biofilmvormingspotentie worden bepaald.

De hoeveelheid actieve biomassa op de ringen die uit de monitor worden genomen wordt bepaald met behulp van de analyse van adenosinetrifosfaat (ATP). De hoeveelheid ATP is een maat voor alle actieve biomassa en is snel en gevoelig te meten. Daarnaast kunnen andere metingen worden uitgevoerd zoals de koloniegetallen, directe celtelling, het aantal *Aeromonas* bacteriën etc. Ook kunnen chemische analyses, met name van ijzer en mangaan, worden verricht die informatie geven over de biofilmsamenstelling. Op deze wijze worden de volgende biofilmvormende eigenschappen verkregen:

- de biofilmvormingssnelheid (BVS; $\text{pg ATP/cm}^2.\text{dag}$), die is gedefinieerd als de lineaire toename van het ATP-gehalte van de biofilm als functie van de tijd voor een periode tussen 0 en 100 dagen.
- de biofilmvormingspotentie (BVP; pg ATP/cm^2), die is gedefinieerd als de gemiddelde biofilmdichtheid over de periode tussen 100 en 150 dagen.
- de ijzerafzettingssnelheid (IJAS; $\text{mg Fe/m}^2.\text{dag}$), die is gedefinieerd als de lineaire toename van de ijzerconcentratie op de ringen;
- de mangaanafzettingssnelheid (MAS; $\text{mg Mn/m}^2.\text{dag}$), die is gedefinieerd als de lineaire toename van de mangaanconcentratie op de ringen.

Gebleken is dat de biofilmvormingssnelheid van drinkwater na langzame zandfiltratie en van drinkwater bereid uit aeroob grondwater lager is dan 1 $\text{pg ATP/cm}^2.\text{dag}$. De biofilmvormingspotentie van deze watertypen is lager dan 100 pg ATP/cm^2 . Drinkwater met dergelijke lage BVS en BVP-waarden is dus biologisch stabiel. In drinkwater met een BVS-waarde boven 10 $\text{pg ATP/cm}^2.\text{dag}$ treedt in de regel een dusdanige nagroei van *Aeromonas* bacteriën op dat het richtniveau van 200 kve/100 ml wordt overschreden [Van der Kooij et al. 1992^b]. Op grond van deze waarnemingen wordt aanbevolen om de zuivering zodanig in te richten dat de BVS-waarde lager is dan 5 $\text{pg ATP/cm}^2.\text{dag}$. Deze BVS-waarde komt overeen met een BVP-waarde van 500 pg ATP/cm^2 . Voor IJAS- en MAS- waarden zijn nog geen aanbevelingen te geven; deze parameters zijn voor de beoordeling van de effectiviteit van de nabehandelingprocessen bij biologische nitraatverwijdering van minder belang dan BVS en BVP.

Koloniegetallen en biomassaconcentratie

Ook de aanwezigheid van een hoog aantal bacteriën in het te distribueren drinkwater kan een rol spelen bij de vorming van biofilm en sediment in het distributiesysteem. Nagestreefd dient te worden dat het drinkwater een relatief laag gehalte aan bacteriën (biomassa bevat). Verschillende parameters geven informatie over het aantal bacteriën of de concentratie biomassa in drinkwater. Deze parameters zijn ondermeer:

- het koloniegetal van heterotrofe bacteriën. Dit koloniegetal geeft informatie over het aantal kweekbare organische verbindingen benuttende bacteriën in het water. Het overgrote deel van de bacteriën in het drinkwater kan niet bijdragen aan het koloniegetal. De hoogte van het koloniegetal is bovendien afhankelijk van de aard van de voedingsbodem en de wijze van kweken (temperatuur en duur van de incubatie). Voor de volgende koloniegetallen worden normen/richtniveaus gegeven:

 - koloniegetal op gistextractglucose-agar na incubatie bij 22°C (KG22) volgens NEN 6560;

 - koloniegetal op gistextractglucose-agar na incubatie bij 37°C (KG37), volgens NEN 6550;

- ATP-gehalte. Het ATP-gehalte (pg/ml) geeft informatie over de concentratie actieve biomassa. Inactieve (dode) biomassa is dus niet inbegrepen.

Naast deze biologisch parameters kan met de fysische parameters troebelheid en membraanfiltratie-index (MFI) onder bepaalde omstandigheden een indruk worden verkregen van de hoeveelheid in het water aanwezige biomassa. Laatstgenoemde bepalingmethoden zijn echter niet specifiek voor biomassa. Bovendien is de troebelheidsmeting relatief ongevoelig en daardoor niet geschikt voor bepalen van lage biomassa concentraties. Voor wat betreft de Membraan Filtratie Index is gebleken dat deze parameter onder laboratoriumomstandigheden een lineaire relatie heeft met het totale aantal bacteriën [Hijnen, 1990].

Informatie over de relatie tussen het aantal bacteriën, cq. de concentratie biomassa in het afgeleverde drinkwater en het optreden van nagroei is nog niet voorhanden. In 1995 zijn in het kader van het Onderzoekprogramma van de VEWIN gegevens verzameld over de concentratie bacteriën en biomassa alle drinkwatertypen in Nederland. Naast de meer routinematige parameters zoals de koloniegetallen op gistextractglucose-agar (KG37 en KG22) en het koloniegetal voor *Aeromonas* bacteriën is ondermeer het ATP-gehalte van alle drinkwatertypen gemeten.

Op basis van de gegevens verkregen in het landelijke onderzoek kan worden aangegeven welke ATP-concentratie als laag, normaal of hoog kan worden gekarakteriseerd. Voor de beoordeling van drinkwater bereid met toepassing van biologische denitrificatie is het 75-percentiel (na afronding) als streefwaarde aangehouden.

Dierlijke organismen

Het is te verwachten dat dierlijke organismen zich kunnen vermeerderen bij de biologische processen tijdens en na nitraatverwijdering. De aanwezigheid

van dierlijke organismen kan leiden tot klachten van de consument. Daarom zijn in de VEWIN-Aanbevelingen [VEWIN, 1993] richtniveaus opgenomen voor de aantallen van verschillende groepen organismen. Het aantal dierlijke organismen in het water na toepassing van biologische nitraatverwijdering is bepaald door 1 m³ water te filtreren over een 30 µm planktonnet en vervolgens een microscopische telling te verrichten.

Criteria voor biologisch stabiel drinkwater

Op grond van bovenstaande informatie zijn de criteria voor biologisch stabiel drinkwater opgesteld, die zullen worden gehanteerd bij de beoordeling van het water bereid met een biologische nitraatverwijdering (Tabel 9)

Tabel 9 Criteria voor biologisch stabiel drinkwater.

Parameter (eenheid)*	Streefwaarde	Referentie
AOC (µg C/L)	10	Van der Kooij, 1992 ^a
BVS (pg ATP/cm ² .dag)	5	Van der Kooij et al. 1994
BVP (pg ATP/cm ²)	500	Van der Kooij et al, 1994
ATP (pg/ml)	5	Vrouwenvelder et al, 1996
<i>Aeromonas</i> (kve/100ml)	<200	VEWIN-Aanbevelingen, 1993
KG22 (kve/ml)	<100	VEWIN-Aanbevelingen, 1993
KG37 (kve/ml)	<10	VEWIN-Aanbevelingen, 1993
Dierlijke organismen	pm	VEWIN-Aanbevelingen, 1993

*, AOC, assimileerbare organische koolstof; BVS, biofilmvormingssnelheid; BVP, biofilmvormingspotentie; ATP, adenosinetriphosfaat; KG22, koloniegetal op gistextractglucose-agar bij 22°C; KG37, idem bij 37°C; pm, voor niveaus wordt verwezen naar de VEWIN-Aanbevelingen (1993).

3.5 Toxicologische beoordeling

Bij toepassing van het zwavel-kalksteen of het ethanol-vastbed proces bij de bereiding van drinkwater uit nitraathoudend grondwater komt slechts een beperkt aantal verbindingen voor toxicologische beoordeling in aanmerking.

3.5.1 Nitriet, ethanol, sulfide en sulfaat

Nitriet

Nitriet kan bij biologische nitraatverwijdering worden gevormd als tussenprodukt door onvolledige reductie van nitraat. In het Waterleidingbesluit wordt voor drinkwater een MTC (maximaal toelaatbare concentratie) van 0.1 mg/l genoemd. In de VEWIN-Aanbevelingen wordt een maximum waarde van 15 µg/L genoemd.

Nitriet oxydeert hemoglobine tot methemoglobine en reduceert hiermee het zuurstoftransport van het bloed. De No Observed Adverse Effect Level voor nitriet is 66,7 mg/kg lichaamsgewicht.

Nitriet kan tevens reageren met nitroseeerbare verbindingen in de maag, waarbij N-nitroso verbindingen worden gevormd. De meeste van deze verbindingen zijn waarschijnlijk carcinogeen voor de mens. Op basis van de tot nu toe beschikbare gegevens kan voor nitriet in drinkwater een toxicologische normwaarde van circa 3 à 4 mg/l worden afgeleid.

Ethanol

Op grond van de informatie over de toxiciteit van ethanol voor de mens kan worden afgeleid dat ethanolconcentraties tot enkele tientallen mg/l niet schadelijk zijn voor de gezondheid. Door toepassing van een ethanol gelimiteerde omzetting van nitraat in de bioreactor, gevolgd door een nazuivering kan de ethanol concentratie ruim beneden het genoemde niveau gehouden worden. Door het bereiden van biologisch stabiel drinkwater blijft de ethanol concentratie (ruimschoots) beneden de streefwaarde voor het AOC-gehalte van 10 µg C/L (Tabel 9).

Alcohol(ethanol)houdende dranken kunnen bij de mens tumoren veroorzaken van onder andere de mond- en keelholte, slokdarm en lever. Ethanol is dus een humaan carcinogeen (IARC categorie I). Een verhoogde kans op tumoren is echter pas waarneembaar bij een alcoholconsumptie van meer dan één glas per dag (ongeveer 10 gram/dag ofwel 165 mg/kg lichaamsgewicht). Ethanol is dus een carcinogene verbinding met een drempelwaarde.

Naast carcinogene effecten zijn er vele toxische effecten van ethanol beschreven. Het is een matig toxische verbinding bij orale opname en zwak toxisch bij inhalatie of opname via de huid. Effecten die kunnen optreden zijn onder andere: een gestoorde motorische activiteit, hallucinaties, maag- en darmstoornissen, braken, stuipen, hoofdpijn en veranderingen in de reproductie. De laagste dosis waarbij bij mannen een effect op het maagdarmkanaal werd gevonden bedroeg 50 mg/kg. Een orale opname van 1,4 mg/kg is de laagst beschreven dosis waarbij effecten op het centrale zenuwstelsel werden waargenomen. Toxische effecten zijn in het algemeen pas waarneembaar bij een ethanol consumptie van enkele tientallen milligrammen per kilogram lichaamsgewicht.

Sulfaat en sulfide

Omzetting van zwavel in het zwavel-kalksteenproces gaat gepaard met de vorming van sulfaat. Bij omzetting van 50 mg nitraat/l kan op deze wijze ca. 85 mg/l sulfaat worden gevormd. De EG stelt een MAC-waarde (maximum acceptable concentration) voor op basis van de mogelijke invloed van sulfaat op de smaak van het water. De huidige normwaarde van 150 mg/l ligt daar ruim onder en is niet gebaseerd op gezondheidsaspecten.

Onder bepaalde omstandigheden, d.w.z. bij afwezigheid van zuurstof en nitraat kan zwavelwaterstof (sulfide) worden gevormd in de zwavel-kalksteen bioreactor. Deze verbinding heeft een geur en smaak van 'rotte eieren'. De smaak- en reukdrempel liggen bij circa 0,05-0,1 mg/l. De WHO heeft geen richtlijn voor H₂S in drinkwater gegeven omdat het zeer onwaarschijnlijk is dat een schadelijke dosis wordt geconsumeerd bij deze lage smaak- en reukgrens.

3.5.2 Overige toxicologische aspecten

Mutageniteit

De mutagene eigenschappen van (verbindingen in) drinkwater kunnen worden bepaald met behulp van de Ames-test. Nagestreefd dient te worden

dat het bereide drinkwater geen mutagene verbindingen bevat, en geen mutageniteit kan worden aangetoond met de Ames-test. Gegeven de kwaliteit van het grondwater, en van de toegepaste chemicaliën zijn er geen redenen om aan te nemen dat mutagene verbindingen aanwezig kunnen zijn in water dat is bereid met biologisch denitrificatie. Een hypothetisch mogelijkheid vormt de biomassa die bestaat uit eiwitten, nucleïnezuren en celwandmateriaal. Biologische processen vormen echter een natuurlijk deel van een aantal zuiveringsprocessen die worden toegepast bij de drinkwaterbereiding, bijvoorbeeld nitrificatie, methaanoxidatie. In de literatuur is geen informatie beschikbaar over mogelijk schadelijke bacteriële omzettingsproducten. Tenslotte, om problemen met vervuiling van het leidingnet te voorkomen wordt een vergaande verwijdering van de biomassa die bij de biologische nitraatverwijdering wordt gevormd nagestreefd.

ATA voor chemicaliën

Bij biologische nitraatverwijdering worden chemicaliën ingezet die in contact komen met het water. Om te voorkomen dat onzuiverheden in deze chemicaliën leiden tot ongewenste kwaliteitsproblemen dienen deze te zijn gekeurd op toxicologische aspecten. Bij de leveranciers dient te worden aangedrongen op levering van producten met een Kiwa-ATA (Attest Toxicologische Aspecten). Zwavel en kalksteen kunnen met ATA worden geleverd.

3.6 Conclusies

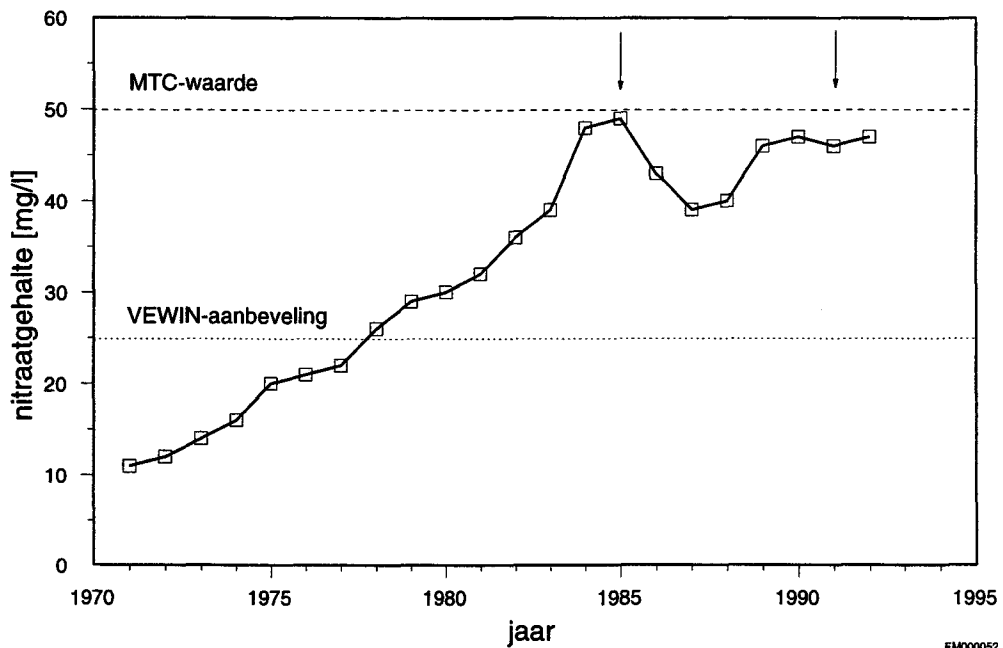
Uit gezondheidkundig oogpunt zijn geen bezwaren aan te voeren tegen toepassing van biologische nitraatverwijdering met behulp van het zwavel-kalksteenproces of het ethanol-vastbedproces. De intensieve (micro)biologische processen gaan echter gepaard met de vorming van veel biomassa en met de aanwezigheid van afbreekbare verbindingen in het water na denitrificatie. Ter voorkoming van troebel water, een afwijkende reuk/smaak, en van problemen veroorzaakt door het optreden van vermeerdering van (micro)organismen in het leidingnet is een effectieve nabehandeling noodzakelijk. Hierbij dient de bereiding van biologisch stabiel drinkwater te worden nagestreefd.

4 AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET ZWAVEL

4.1 Inleiding

4.1.1 Onderzoeklocatie

In 1984 dreigde op pompstation Dr. Van Heek van de NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland een overschrijding van de nitraatnorm in het reine water. De totale productie van dit pompstation bedraagt circa 3,5 miljoen m³/jaar (600 m³/h). Het verloop van de nitraatconcentratie in het reine water is weergegeven in figuur 6. Vanaf 1986 stabiliseert de situatie zich min of meer doordat op dat moment een demonstratie-installatie in bedrijf is genomen voor nitraatverwijdering uit grondwater (35 m³/h), door mengen met drinkwater van elders en door menging met water van twee nitraatarme putten.



Figuur 6 *Ontwikkeling van het nitraatgehalte in het reine water van pompstation Dr. Van Heek in het Montferland*

In mei 1991 is een praktijkinstallatie voor nitraatverwijdering uit grondwater in bedrijf genomen op deze lokatie. Deze installatie heeft een capaciteit van 100-130 m³/h en behandelt een deelstroom van de totale productie van pompstation Dr. Van Heek.

4.1.2 Proceskeuze

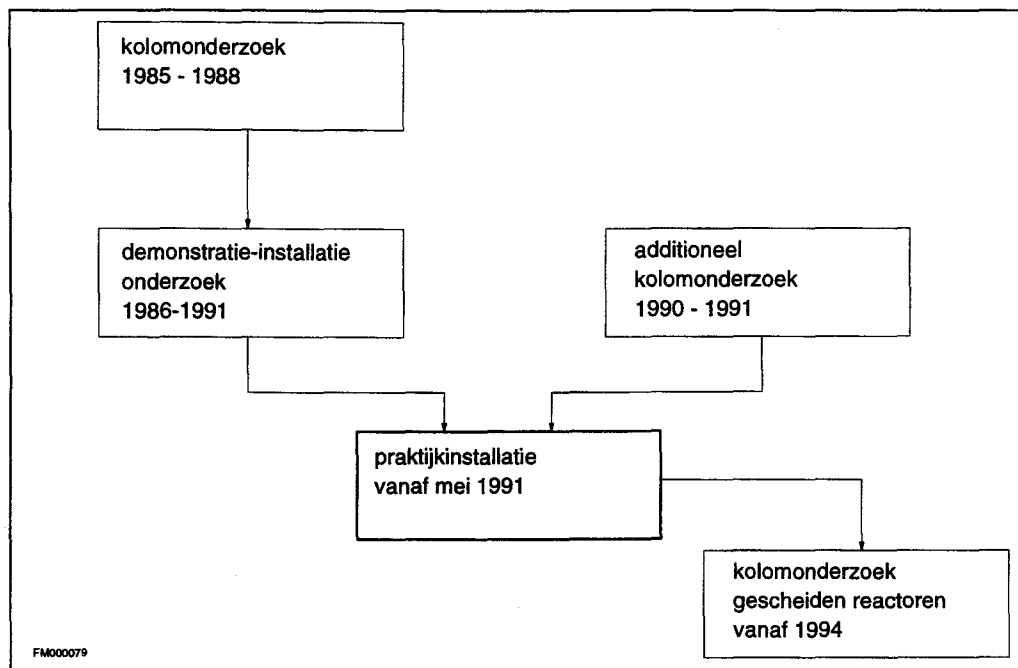
Vanaf 1985 is onderzoek uitgevoerd naar de toepassingsmogelijkheden van autotrofe denitrificatie met zwavel. Dit onderzoek is uitgevoerd in nauwe samenwerking met de Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland en

Stichting Waterlaboratorium Oost. De keuze voor dit proces is gemaakt na inventarisatie van de begin jaren tachtig beschikbare processen voor nitraatverwijdering uit grondwater en kennis van die processen [Schippers, 1984] Belangrijke overwegingen die bij de keuze een rol hebben gespeeld zijn:

- het proces moest in korte tijd ontwikkeld kunnen worden;
- het proces moest relatief eenvoudig van opzet zijn, robuust, betrouwbaar en weinig toezicht vereisen.

4.1.3 Onderzoekshistorie

In het buitenland is uitvoerig onderzoek verricht naar het zwavel/kalksteen denitrificatie proces. In tegenstelling tot het onderzoek in Nederland betrof dit uitsluitend onderzoek op laboratoriumschaal [Batchelor en Lawrence, 1978; Driscoll en Bisogni, 1978; Martin en Blecon, 1983; Blecon, 1985]



Figuur 7 Schematische weergave van de onderzoekshistorie

Voorafgaand aan de bouw van de praktijkinstallatie in het Montferland zijn de haalbaarheid en de optimale procescondities van het kalksteen/zwavel proces vastgesteld met behulp van uitgebreid onderzoek (zie figuur 7).

In de periode 1985-1988 zijn kolomexperimenten uitgevoerd (doorsnede 30 cm, reactordebiet 18-35 l/h).

Tijdens deze kolomexperimenten is het onderzoek gericht op:

- opstartfase van het proces waaronder de invloed van de fosfaatdosering;
- nut en noodzaak van vacuümontgassing [Schippers et al.; 1987];
- de relatie tussen nitraatbelasting, sulfidevorming, effluentkwaliteit en infiltrerbaarheid [Van der Hoek, 1991^a; Hijnen et al., 1991];
- effect van de zwavel/kalksteenverhouding in de reactor op de denitrificatiecapaciteit [Schoonenberg et al.; 1992^a].

Gedwongen door het hoge nitraatgehalte in het reine water van pompstation van Heek is het onderzoek al snel op grote schaal uitgevoerd. In de periode 1986-1991 is een demonstratie-installatie in bedrijf geweest (reactordebiet 35 m³/h). De resultaten van dit onderzoek waren veelbelovend. Gebaseerd op dit onderzoek is in 1991 een praktijkinstallatie (in het Montferland) in gebruik genomen (reactordebiet 100 m³/h). Naast de positieve resultaten bracht de bedrijfsvoering van de demonstratie-installatie ook een probleem aan het licht. In het kalksteen/zwavel bed werd na verloop van tijd sulfide gevormd. Naar aanleiding hiervan zijn in de praktijkinstallatie enige procesmodificaties; zoals de mogelijkheid met lucht en/of water te spoelen, opgenomen om dit probleem op te lossen (zie § 4.3).

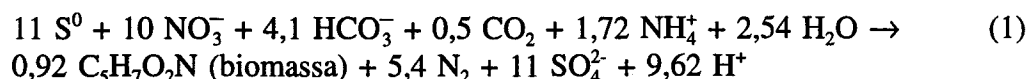
Vanaf 1994 zijn opnieuw kolomexperimenten uitgevoerd met kalksteen en zwavel in gescheiden reactoren (dus geen mengbed van kalksteen en zwavel) zodat deze reactoren optimaal gespoeld kunnen worden. Omdat bleek dat het denitrificatieproces ook zonder de aanwezigheid van kalksteen goed verloopt is later ook onderzoek uitgevoerd met een kolom alleen gevuld met zwavel.

4.2 Principe autotrofe denitrificatie met zwavel

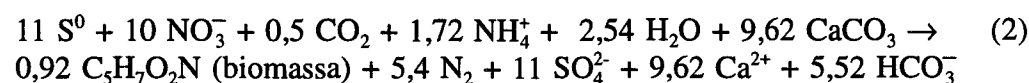
4.2.1 Denitrificatie

Onder anoxische omstandigheden (wel nitraat, geen zuurstof) wordt door bacteriën nitraat gereduceerd tot stikstof en wordt elementaire zwavel geoxideerd tot sulfaat (zie hoofdstuk 3).

De reactievergelijking op basis van energiebalansen is [Gaid et al., 1981; Blecon, 1985]



Het zwavel is als granulaat aanwezig. Aangenomen wordt dat het micro-organisme *Thiobacillus Denitrificans* verantwoordelijk is voor deze reactie. Dit is een obligaat chemotroof (energie uit redox reactie), obligaat lithotroof (anorganische H-donoren) en obligaat autotroof (anorganisch koolstof als C-bron) micro-organisme [Overath et al., 1986]. *Thiobacillus Denitrificans* is werkzaam in een pH range tussen 5,5 en 7,8 [Blecon, 1985]. Voor deze bacterie ligt het pH optimum tussen pH 6,2 en 7,0. Bij een pH lager dan 6,2 zal de denitrificatiecapaciteit snel afnemen [Baalsrud en Baalsrud, 1954]. In de huidige praktijkinstallatie wordt kalksteen toegepast als anorganische koolstofbron en tevens als buffer om de pH op peil te houden.



Met behulp van de reactievergelijking is in tabel 10 een massabalans opgesteld.

Tabel 10 massabalans van het kalksteen/zwavelproces

	verbruikt [mg/l]	gevormd [mg/l]
nitraat (NO ₃)	1	-
zwavel (S)	0,57	-
kalksteen (CaCO ₃)	1,55	-
stikstof (N ₂)	-	0,24
sulfaat (SO ₄)	-	1,70
biomassa (C ₅ H ₇ O ₂ N)	-	0,17
fosfaat ¹ (PO ₄)	0,004	-

¹⁾ het fosfaatverbruik is berekend door biomassa te definiëren als C₅H₇O₂NP_{0,03}

Tijdens het onderzoek is met behulp van analysegegevens aangetoond dat reactievergelijking (2) het autotrofe denitrificatieproces *aanvankelijk* goed beschrijft [Hijnen et al., 1990]. Na verloop van tijd blijkt echter dat naast autotrofe denitrificatie ook heterotrofe denitrificatie een rol gaat spelen met biomassa als organische koolstofbron. Dit heeft consequenties voor de massabalans.

Randvoorwaarden denitrificatie met zwavel:

- Bij de denitrificatiereactie wordt sulfaat gevormd. Om deze reden is de toepassing van het zwavel/kalksteenproces beperkt tot pompstations waar het sulfaatgehalte van grondwater zo laag is, dat na denitrificatie de sulfaatnorm niet wordt overschreden;
- Bij de denitrificatiereactie wordt stikstofgas gevormd. Dit kan leiden tot oververzadiging in het reactorbed als de stikstofconcentratie groter wordt dan 20 mg/l. Het gevolg hiervan kan het optreden van voorkeurstromingen zijn. Voor een optimale bedrijfsvoering (beperken weerstandtoename) dient oververzadiging van stikstofgas in het reactorbed voorkomen te worden.
- Bij de denitrificatiereactie wordt fosfaat verbruikt. Indien fosfaat van nature niet voldoende aanwezig is dient fosfaat aan het ruwe water gedoseerd te worden.

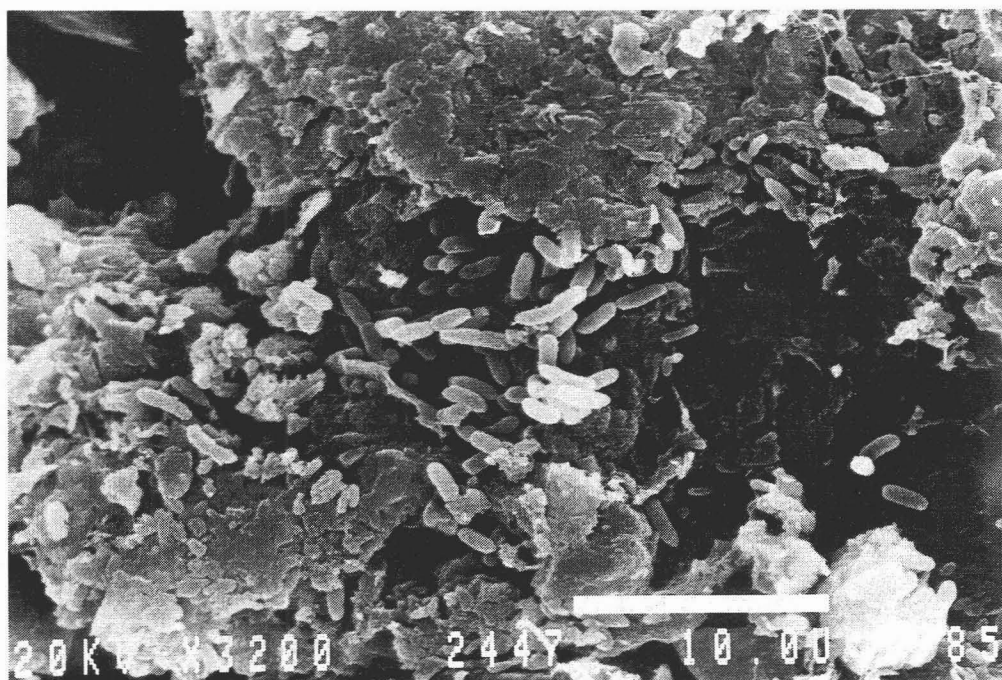
4.2.2 Nevenaspecten

Nitrietvorming

Nitriet is een tussenproduct van de denitrificatiereactie. Als de denitrificatiereactie onvolledig verloopt zal nitrietvorming optreden.

Sulfidevorming

Onder strikt anaerobe omstandigheden kan sulfide microbiologisch worden gevormd door de reductie van sulfaat of door de reductie van zwavel. Met behulp van een massabalans is aangetoond dat sulfaatreductie geen rol speelt. Sulfidevorming door reductie van elementaire zwavel door *Desulfuromonas Acetoxidans* is daarom waarschijnlijk opgetreden, met acetaat als energie- en koolstofbron voor de heterotrofe zwavelreducerders [Pfennig en Bieble, 1976]. Acetaat (en andere carbonzuren) kan worden gevormd bij de anaerobe biologische processen die in de reactor optreden.

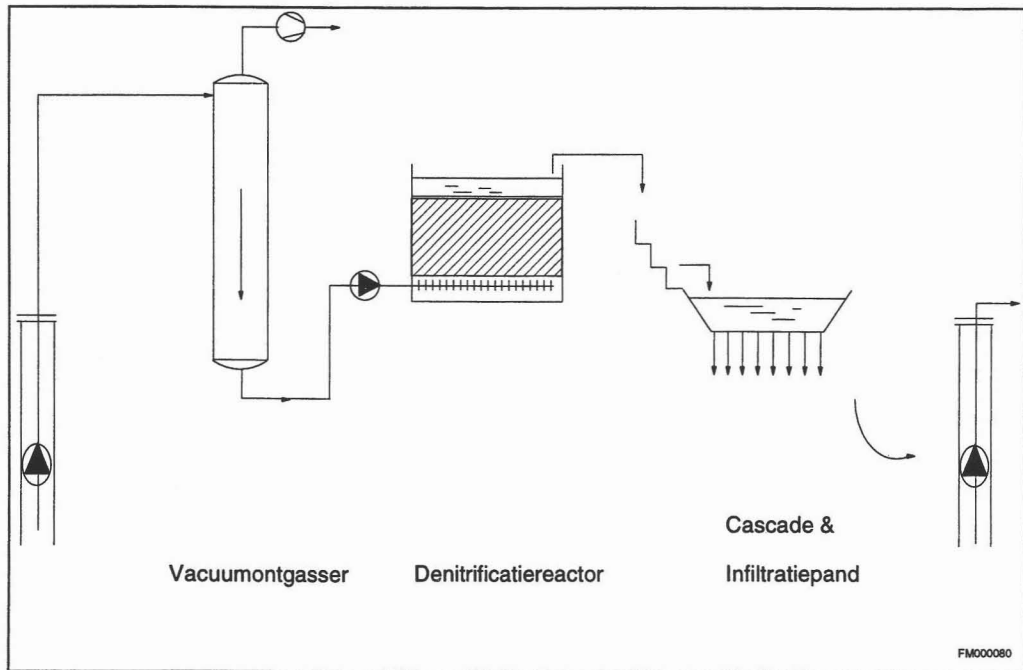


Thiobacillus Denitrificans op zwavel

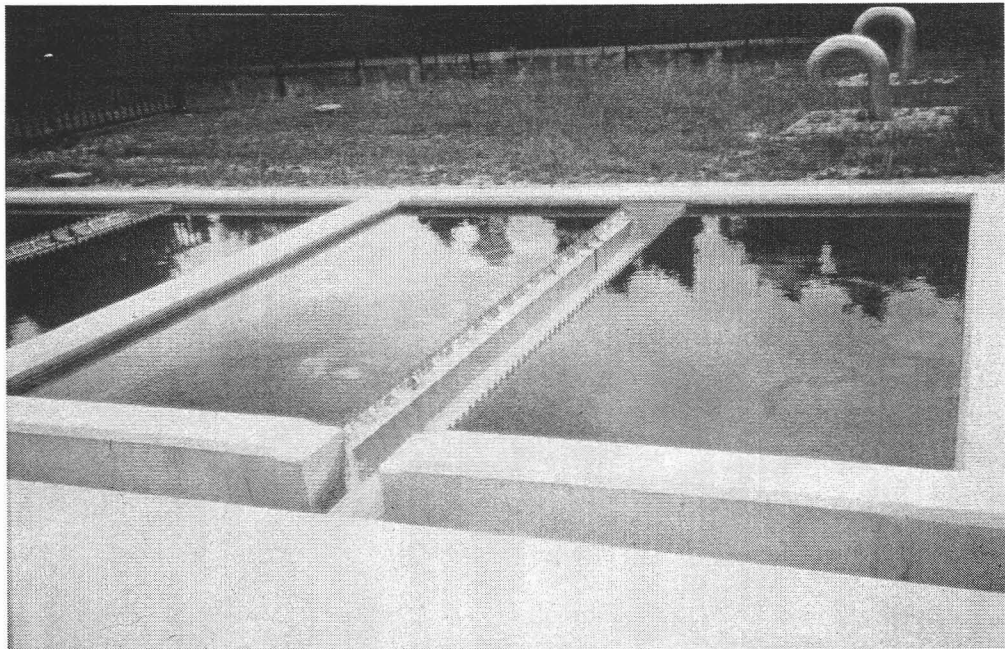
4.3 Processchema

De demonstratieinstallatie en de praktijkinstallatie voor autotrofe denitrificatie met zwavel op pompstation Van Heek (WOG) is opgebouwd uit vier processtappen in serie (zie figuur 8):

- vacuümontgassing;
- denitrificatiereactor (upflow bedreven);
- beluchting;
- infiltratie van het gedenitrificeerde water in de bodem. Het water wordt na een verblijftijd van drie maanden in de bodem weer onttrokken.



Figuur 8 Processchema autotrofe denitrificatie met zwavel



De praktijkinstallatie in Het Montferland

Het ontwerp van de demonstratie-installatie is gebaseerd op de resultaten van het eerste kolomonderzoek. De technische gegevens van de demonstratie-installatie en de praktijkinstallatie zijn samengevat in tabel 11. De volgende verschillen tussen de demonstratie-installatie en de praktijkinstallatie zijn gebaseerd op de onderzoekresultaten:

- Door het verhogen van de filtratiesnelheid en de bedhoogte is het

- reactoroppervlak verkleind;
- Om de bedrijfsvoering van de installatie flexibeler te maken is compartimentering toegepast. Per compartiment kan de optimale filtratiesnelheid worden ingesteld en worden gespoeld. Hierdoor wordt het spoelwaterverbruik beperkt. Bovendien kunnen door compartimentering problemen in de bedrijfsvoering (bijv. verstopping of kortsluitstromingen) beter worden gelokaliseerd en verholpen.
 - Bij de praktijkinstallatie is gekozen voor een zwavel/kalksteenverhouding van 1:2 op volumebasis. Aangezien dit de stoichiometrische verhouding is zal ondanks het feit dat een deel van het bed verbruikt wordt de mengverhouding ongewijzigd blijven. Het bed kan dan aangevuld worden met een zwavel/kalksteen mengsel in de verhouding 1:2 zonder dat bijmengen met kalksteen of zwavel noodzakelijk is.

Tabel 11 Technische gegevens demonstratie-installatie en praktijkinstallatie in het Montferland

	Demonstratie installatie	Praktijk installatie
Debiet (m ³ /h)	35	100
<u>Vacuümontgasser</u>		
hoogte pakking materiaal Pall-ringen (m)	3	1,8
diameter (m)	0,8	1,5
druk (kPa)	20	5-15
<u>Zwavel/kalksteen reactor</u>		
aantal compartimenten	1	8
lengte compartiment (m)	20	4
breedte compartiment (m)	7	4
diepte compartiment (m)	2	3,7
hoogte zwavel/kalksteenbed (m)	0,75/1,5	2,5
volume verhouding zwavel/kalksteen	1:1	1:2
filtratiesnelheid (m/h)	0,25	0,8-1
maximale spoelwatersnelheid (m/h)	n.v.t.	19 ¹
maximale spoelluchtsnelheid (m/h)	n.v.t.	20 ¹
<u>Cascade</u>		
trappen	3	3
valhoogte per trap (cm)	70	20
<u>Infiltratievijvers</u>		
aantal	1	2
oppervlak per vijver (m ²)	1700	1700/ 3500

¹⁾ de spoelsnelheden zijn laag om ontmengen van kalksteen en zwavel te voorkomen

4.4 Voorbehandeling: voorkomen oververzadiging met stikstof

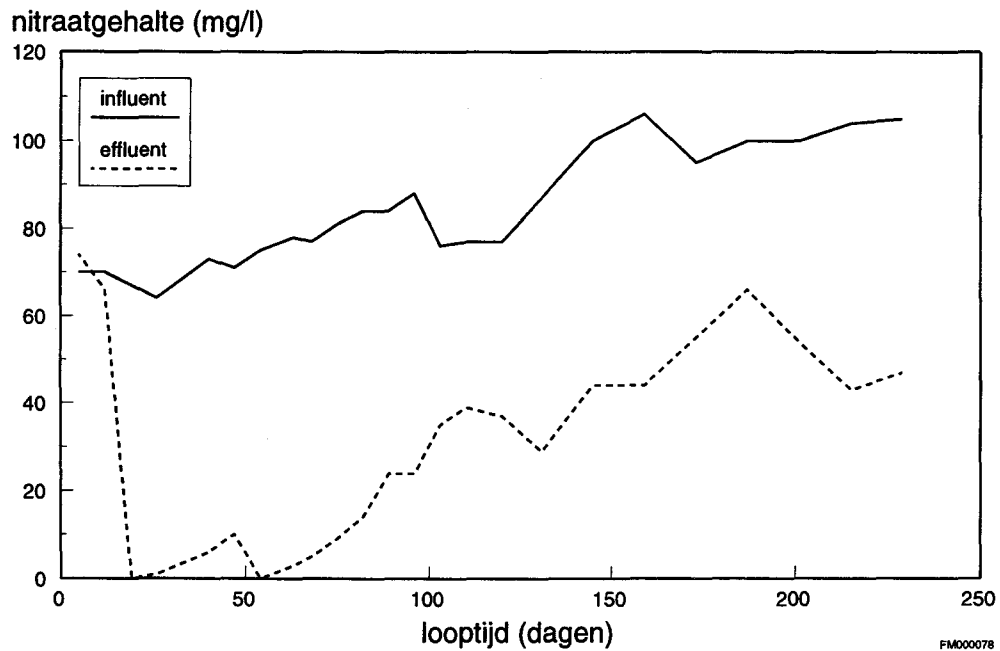
In de bioreactor wordt nitraat omgezet tot stikstofgas. Dit kan leiden tot oververzadiging (belvorming) in het reactorbed. Met proefinstallatieonderzoek is aangetoond dat dit resulteert in een hogere bedweerstand, voorkeurstromingen en een afname van de nitraatverwijderingscapaciteit. Onder atmosferische druk is de oplosbaarheid van stikstof 20 mg/l (10 °C, geen zuurstof aanwezig). Bij omzetting van 1 mg/l nitraat wordt ca. 0,24 mg/l stikstof gevormd. Grondwater is verzadigd met stikstofgas zodat zonder maatregelen oververzadiging van stikstofgas in de denitrificatiereactor optreedt.

Oververzadiging in het reactorbed kan op twee manieren voorkomen worden:

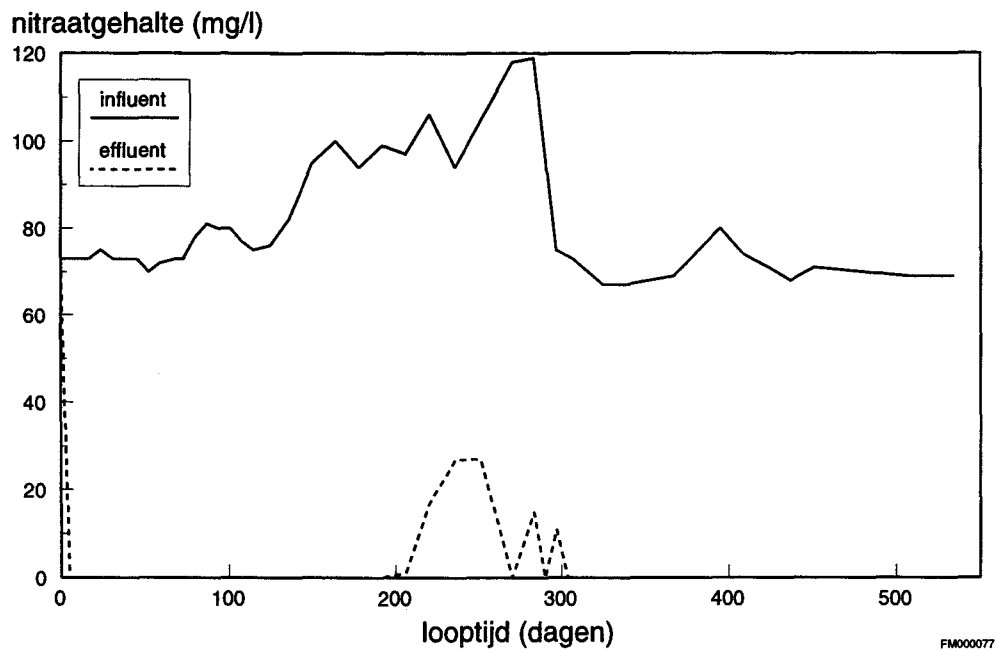
- *Verhogen van de druk in de reactor:*
door het verhogen van de druk in de reactor zal de oplosbaarheid van stikstof (en andere gassen) in water toenemen. Gezien de relatief lage denitrificatiecapaciteit van autotrofe processen en dus relatief grote bouwvolumes, zal een reactor vrijwel altijd van beton gemaakt worden. Het onder de gewenste druk (circa 200 kPa) brengen van een reactor bestaande uit beton is constructief moeilijk.
- *Vacuümontgassing:*
Bij vacuümontgassing worden gassen uit het water verwijderd door de druk te verlagen. Het voordeel van vacuümontgassing t.o.v. drukfiltratie is dat naast stikstof ook zuurstof wordt verwijderd. Zuurstofverwijdering uit het ruwe grondwater biedt de volgende voordelen:
 - ◆ het gehele zwavel/kalksteenbed kan gebruikt worden voor nitraatverwijdering, omdat een aerobe zone ontbreekt;
 - ◆ er wordt minder biomassa geproduceerd in de zwavel/kalksteen denitrificatiereactor door ontbreken van aerobe groei van bacteriën;
 - ◆ er wordt minder sulfaat gevormd door het ontbreken van aerobe omzetting van zwavel in sulfaat.

Met behulp van proefinstallatieonderzoek is het positieve effect van vacuümontgassing aangetoond [Schipper et al., 1987]. Het onderzoek is uitgevoerd met twee parallel geschakelde kolommen gevuld met een zwavel/kalksteenbed. Eén kolom werd voorafgegaan door een vacuümontgasser met een druk van 10 kPa waarmee het stikstofgehalte werd teruggebracht van 18-20 tot 1-2 mg/l en het zuurstofgehalte van 7-8 mg/l tot 0,5-1,0 mg/l. De andere kolom werd niet voorafgegaan door vacuümontgassing.

In figuur 9 is het resultaat gegeven van een reactor zonder vacuümontgasser en in figuur 10 is het resultaat gegeven van een reactor met vacuümontgassing. Zonder vacuümontgassing wordt na een periode van 50 dagen een afname van de nitraatverwijdering waargenomen en een toename van de drukval. Daarentegen verwijderd het filter gevoed met ontgast water nitraat vrijwel volledig zonder een significante toename van de drukval over het reactorbed. Na 200 loopdagen treedt nitraatdoorslag op. Door het verhogen van de bedhoogte van 0,75 tot 1,5 m is de nitraatverwijdering hersteld.



Figuur 9 *Het nitraatgehalte in het influent en effluent van een denitrificatiereactor zonder vacuümontgassing*



Figuur 10 *Het nitraatgehalte in het influent en effluent van een denitrificatiereactor met vacuümontgassing*

Ontwerpcriterium:

Vacuümontgassing is noodzakelijk om oververzadiging te voorkomen.

4.5 Denitrificatie met een kalksteen/zwavelmengbed

4.5.1 Motivatie kalksteen/zwavelmengbed

In het autotrofe proces functioneert zwavel als dragermateriaal én als substraat. Uit reactievergelijking (1) volgt dat tijdens de denitrificatie waterstofionen gevormd worden waardoor de pH daalt. Voor een optimale werking van de bacteriën dient de pH bij voorkeur tussen de 6,2 en 7,0 te liggen [Baalsrud en Baalsrud, 1954].

Doel van het kalksteen is door neutralisatie van de gevormde waterstofionen de pH op peil houden. Daarnaast zal kalksteen na oplossen als anorganische koolstofbron dienen. Het zwavel en het kalksteen zijn als granulaat aanwezig.

4.5.2 Resultaten van het onderzoek

Opstart

De reactor wordt geënt met een cultuur, gekweekt met een geschikt medium [Postgate, 1974]. Wanneer effluent van een in bedrijf zijnde reactor beschikbaar is kan hiermee geënt worden door de op te starten reactor hiermee gedeeltelijk te vullen en aan te vullen met ruw water [Schoonenberg en Van der Hoek, 1992b].

Upflow doorstroming reactor

Het onderzoek is uitgevoerd met opwaarts doorstroomde denitrificatiereactoren om de volgende redenen [Schipper, 1987]:

- het voorkomen van de introductie van stikstof en zuurstof in het ontgaste water;
- indien de vorming van stikstofbelletjes niet geheel voorkomen kan worden kunnen deze met de stroom mee ontwijken.

Onderzoek met een down-flow bedreven denitrificatiereactor is niet uitgevoerd. Eventueel kan een reactor down-flow bedreven worden. Voordeel hiervan is de eenvoudige toevoerconstructie. Vanzelfsprekend dient de beluchting van het ontgaste water voorkomen te worden.

Fosfaatdosering

Uit tabel 11 volgt dat per mg omgezet nitraat 0,004 mg/l PO_4 verbruikt wordt. Aangetoond is dat dosering van fosfaat noodzakelijk is voor het realiseren van een voldoende hoge nitraatverwijdering en een laag nitrietgehalte in het effluent [Kruithof et al., 1985]. Aanvankelijk kwam de gemeten verhouding fosfaatverbruik/nitraatverwijdering overeen met de verhouding berekend uit literatuurgegevens. Na verloop van tijd werd echter een lager fosfaatverbruik gemeten dan berekend op grond van de nitraatverwijdering. Dit werd toegerekend aan "hergebruik" van fosfaat uit afgestorven biomassa. De consequentie hiervan is dat in de eerste fase van het proces fosfaat in een geringe overmaat gedoseerd moet worden. Na verloop van tijd kan de fosfaatdosering worden verlaagd, maar deze mag nooit limiterend zijn [Hijnen et al., 1990^o].

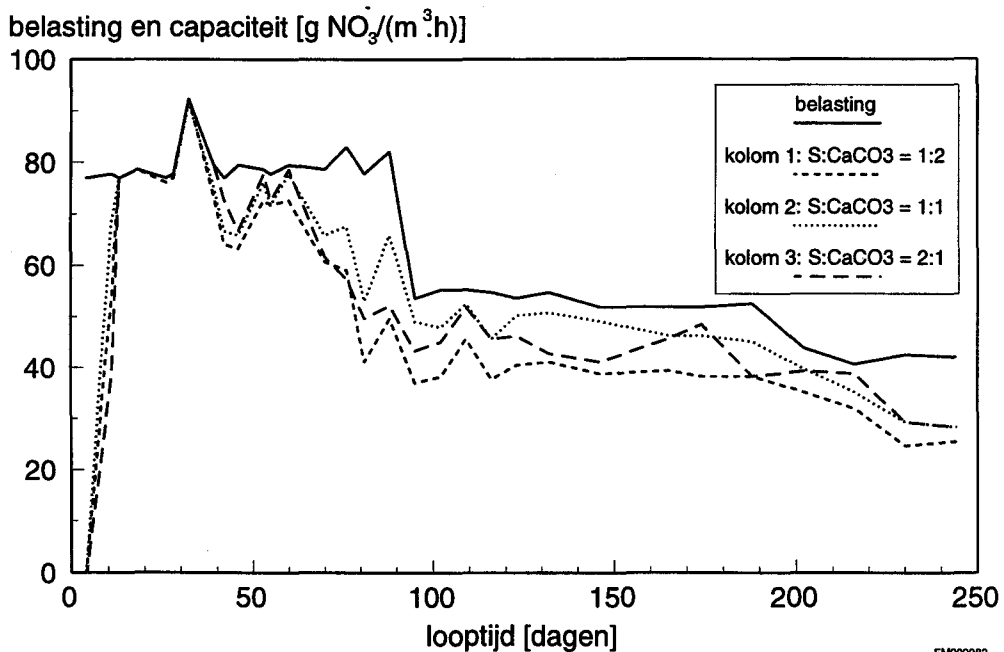
Reactorbed: verhouding zwavel/kalksteen

De optimale zwavel/kalksteenverhouding is onderzocht met proefinstallatie-onderzoek. Dit onderzoek is parallel uitgevoerd met drie identieke kolommen. De volume verhouding zwavel/kalksteen in de kolommen was verschillend:

- kolom 1: zwavel : kalksteen = 1:2
- kolom 2: zwavel : kalksteen = 1:1
- kolom 3: zwavel : kalksteen = 2:1

De volumeverhouding zwavel/kalksteen 1:2 komt overeen met een massaverhouding van 1:2,7. Met behulp van tabel 10 is het mogelijk af te leiden dat dit overeenkomt met de stoichiometrische massaverhouding.

Uit het proefinstallatieonderzoek is gebleken dat de kalksteen/zwavelverhouding vrijwel geen effect heeft op de nitraatverwijderingscapaciteit, zoals te zien is in figuur 11. Een kalksteen/zwavelverhouding van 1:2 (op volumebasis) verdient de voorkeur. Immers, omdat dit de stoichiometrische verhouding is, zal ondanks het feit dat een deel van het bed verbruikt is de mengverhouding ongewijzigd blijven. Het bed kan aangevuld worden met een zwavel/kalksteen mengsel in de verhouding 1:2 zonder dat bijmengen met kalksteen of zwavel noodzakelijk is.



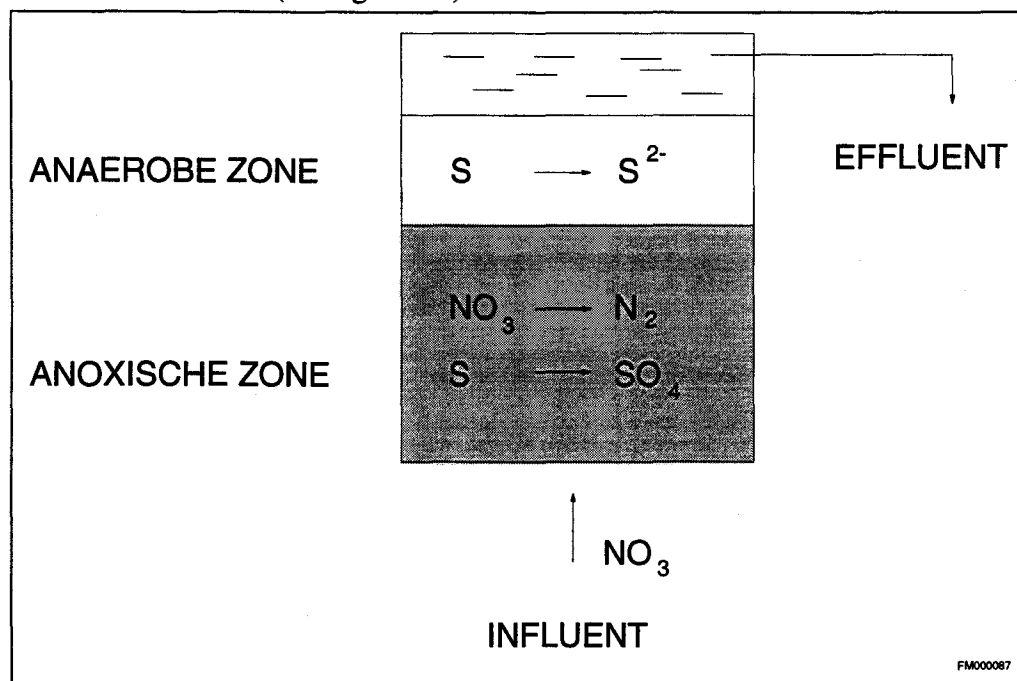
Figuur 11 Nitraatbelasting en nitraatverwijderingscapaciteit van kolom 1, 2 en 3 met een volumetrische zwavel/kalksteenverhouding van respectievelijk 1:2, 1:1 en 2:1

Ontwerpcriteria:

- Aanbevolen wordt een volume verhouding zwavel/kalksteen van 1:2 (1:2,7 op massabasis) toe te passen. Dit heeft als voordeel dat het bed na verloop van tijd kan worden aangevuld zonder dat bijmengen met kalksteen of zwavel noodzakelijk is;
- Goede resultaten zijn bereikt met een zwavel/kalksteen bed dat bestaat uit zwavelgranulaat (3-6 mm) en kalksteengranulaat (2,5-4 mm).

Relatie nitraatbelasting, filtratiesnelheid en bedhoogte

Onderin de upflow reactor is een anoxische zone (geen zuurstof, wel nitraat), waar nitraat wordt omgezet in stikstofgas en zwavel in sulfaat. Daarboven ontstaat dan echter een anaerobe zone (geen zuurstof, geen nitraat) waar zich bacteriën kunnen ontwikkelen (*Desulforomonas Acetoxidans*) die zwavel omzetten in sulfide (zie figuur 12).



Figuur 12 Anoxische en anaerobe zone in de denitrificatiereactor

Dit is ongewenst vanwege stankproductie en potentiële verstopping van de infiltratievijver door oxidatie van sulfide tot zwavel [Hijnen et al., 1990^b]. Met het aanvullende kolomonderzoek is aangetoond dat door het hanteren van een hogere nitraatbelasting (circa 40 g NO₃/m³.h) met acceptatie van een geringe nitraatdoorslag een anaerobe zone in de reactor kan worden voorkomen, en daarmee de sulfidevorming kan worden beperkt. Daarom is de praktijkreactor ontworpen op een opwaartse snelheid van 0,8-1,0 m/h en een zwavel/kalksteen bedhoogte van 2,5 m. Bij een nitraat-influentconcentratie van circa 95 mg/l resulteert dit in een belasting van 30-40 g NO₃/(m³.h).

Ontwerpcriterium:

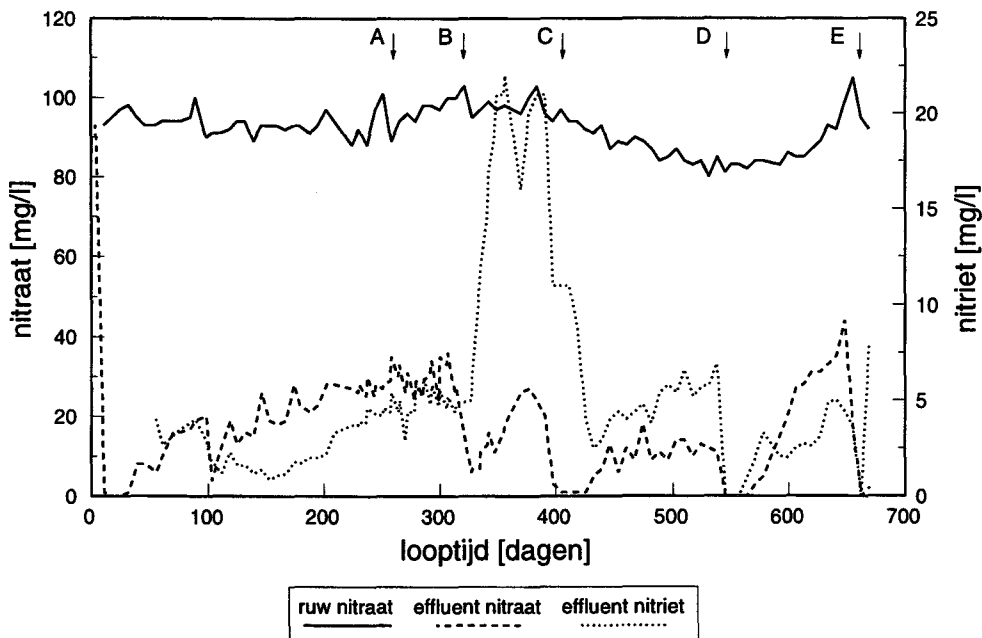
- Om sulfidevorming te beperken dienen de reactoren zo hoog belast te worden dat enige nitraatdoorslag optreedt. Gestreefd wordt naar een nitraatdoorslag van minimaal 5 mg/l en maximaal 15 mg/l.

Reinigen en aanvullen reactorbed

Ondanks de hoge nitraatbelasting wordt na enige tijd zowel sulfide als nitraat aangetoond in het effluent van de praktijkinstallatie. Tevens treedt nitrietdoorslag op. Dit wijst op de aanwezigheid van voorkeurstroming in het reactorbed. Getracht is de voorkeurstromingen te beperken met de volgende methoden:

- het doorprikken van het bed met een spuitlans;
- mild spoelen van het bed (geen expansie om ontmengen te voorkomen);
- extern reinigen van het bed door verpompen.

In figuur 13 en 14 is het verloop van de nitraat-influentconcentratie en het verloop van de nitraat-, nitriet- en sulfide-effluentconcentratie van een compartiment weergegeven.

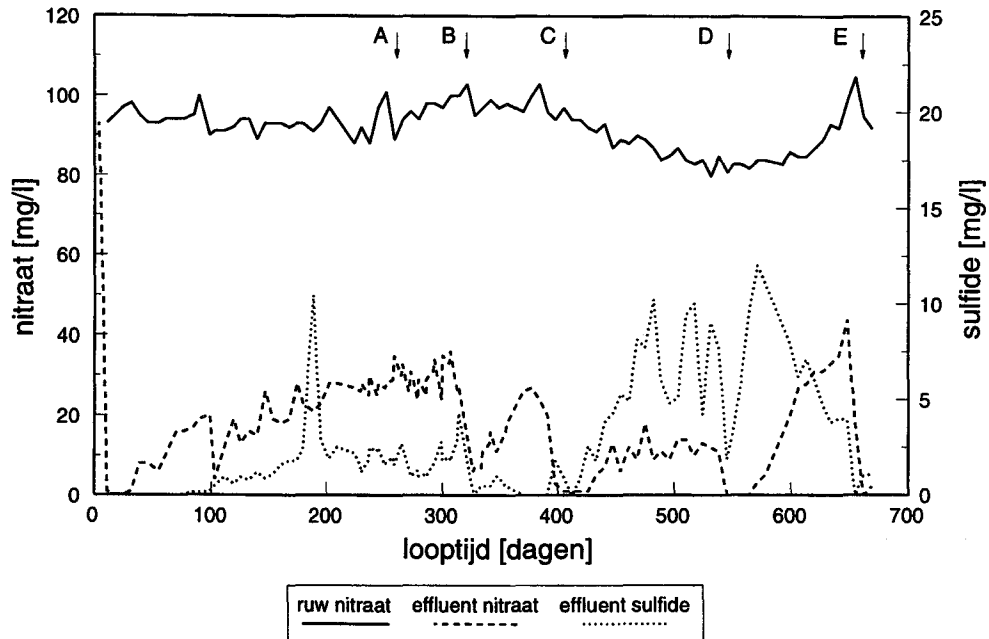


Figuur 13 Verloop influent nitraatconcentratie en effluent nitraat- en nitrietconcentratie van één compartimentvulling

De praktijkinstallatie is voorzien van een spoelmogelijkheid waarmee het bed rustig gespoeld kan worden met water (tot 19 m/h) en met lucht (20 m/h). Bij deze spoelsnelheid wordt het bed niet in expansie gebracht om ontmengen van het kalksteen en zwavel te voorkomen. Door periodiek spoelen blijkt de situatie zich wel te stabiliseren, maar het probleem is hiermee niet volledig oplosbaar.

Op dag 266 (*actie A in figuur 13*) is met een spuitlans getracht kortsluitstromingen op te heffen. Met een spuitlans wordt plaatselijk met hoge

snelheid lucht en water ingebracht in het filterbed. Dit had geen positief resultaat.



Figuur 14 Verloop influent nitraatconcentratie en effluent nitraat- en sulfideconcentratie van één compartiment vulling

Op dag 321 (*actie B*) is het materiaal uit de reactor gepompt, en daarna weer teruggebracht. Door verpompen wordt een groot deel van de overtollige biomassa van het materiaal verwijderd en wordt de structuur in het bed na terugbrengen van het materiaal "losser". Dit heeft een duidelijke afname van de sulfidevorming tot waarden kleiner dan 1 mg/l tot gevolg. Ook de nitraatverwijdering blijkt verbeterd. Dit wijst erop dat door verpompen van het materiaal overtollige biomassa goed wordt verwijderd en kortsluitstromingen worden opgeheven. Opvallend is echter de hoge nitrietconcentratie in het effluent (figuur 13). Dit duidt op een onvolledige denitrificatie in het zwavel/kalksteenbed, wat een gevolg kan zijn geweest van een te geringe bedhoogte, ontstaan door verbruik van zwavel en kalksteen. Daarom is op dag 391 (*actie C*) de bedhoogte aangevuld tot de oorspronkelijke hoogte van 2,5 m. De nitrietvorming blijkt hiermee sterk te worden beperkt.

Na verloop van tijd blijkt de sulfideconcentratie weer te stijgen en nitraat door te slaan. Gezien de positieve ervaringen met het verpompen van het materiaal is op dag 539 (*actie D*) en op dag 650 (*actie E*) het materiaal nogmaals verpompt. Ook deze verpomp-acties hebben een (tijdelijk) gunstig effect op nitraatdoorslag en sulfidevorming.

Nadien is uitgegaan van periodiek verpompen van het materiaal om sulfidevorming te beheersen.

Ontwerpcriterium:

- in de praktijk is periodiek mild spoelen niet effectief gebleken tegen voorkeurstromingen en vervuiling van het reactorbed. Sulfidevorming kan wel worden beperkt door het opheffen van voorkeurstroming. De beste resultaten worden bereikt door het materiaal extern te reinigen door het met een klokpomp naar een leeg compartiment te verpompen. De pomp dient voorzien te zijn van een teruggetrokken waaier of een doorstroomwaaier met een grote doorlaat om slijtage van het kalksteen en zwavel te beperken;

Spoelwaterslib

Als gevolg van het reinigen van het reactorbed (verpompen) komt zwavelhoudend spoelwater vrij. Per verpompt compartiment is ca. 280 m³ spoelwater nodig.

Dit spoelwater wordt overgebracht in een spoelwatervijver. In deze vijver bezinkt het spoelwater tot een sliblaag bestaande uit kalksteen (10-75%), zwavel (25-55%) en overige stof (hoofdzakelijk organisch materiaal (0-35%). Indien één keer per maand een compartiment verpompt wordt, wordt 170-1288 kg spoelwaterslib per maand geproduceerd (als droge stof).

Vooraf het hoge zwavelpercentage maakt de afvoer van dit slib moeilijk.

In de eerste plaats wordt gestreefd naar hergebruik of nuttige inzet van het spoelwaterslib. Gedacht wordt aan de volgende opties:

- hergebruik als substraat in het denitrificatieproces;
- nuttige toepassing in civiele bouwwerken als geluidswallen in het kader van het nieuwe bouwstoffenbesluit;
- nuttige toepassing door levering aan zwavelzuur producerende industrie.

Als dit niet lukt wordt gedacht aan de volgende oplossingsrichtingen:

- verbranden bij Afval Verwerking Rijnmond;
- Storten op een C2 of C3 deponie.

4.5.3 Ontwerpcriteria zwavel/kalksteenreactor

Met behulp van de ervaring die opgedaan is met onderzoek met de proefinstallatie, de demonstratie-installatie, de additionele kolomproeven en de praktijkinstallatie zijn de volgende criteria opgesteld [Hoek et al., 1991^c]:

- De toepassing van autotrofe denitrificatie is beperkt tot pompstations waar het sulfaatgehalte van grondwater zo laag is, dat na denitrificatie de sulfaatnorm niet wordt overschreden;
- Vacuümontgassing voorafgaand aan de denitrificatiereactor is noodzakelijk;
- Om de bedrijfsvoering van de installatie flexibeler te maken is compartimentering nodig. Per compartiment kan de optimale filtratiesnelheid worden ingesteld en worden gespoeld. Hierdoor wordt het spoelwaterverbruik beperkt. Bovendien kunnen door compartimentering problemen in de bedrijfsvoering (bijv. verstopping of kortsluitstromingen) beter worden gelokaliseerd en verholpen;

- Bij de denitrificatiereactie wordt fosfaat verbruikt. Indien fosfaat van nature niet voldoende aanwezig is dient fosfaat aan het ruwe water gedoseerd te worden;
- Aanbevolen wordt om het zwavel/kalksteen bed op te bouwen uit zwavelgranulaat (3-6 mm) en kalksteengranulaat (2,5-4 mm). Bij kleinere fracties bestaat het risico op snelle verstopping door de kleinere poriegrootte. Bij grotere fracties bestaat het risico op een lagere nitraatverwijderingscapaciteit door de afname van het specifiek oppervlak;
- Een zwavel/kalksteenverhouding van het mengbed van 1:2,7 op massabasis wordt aanbevolen. Dit heeft als voordeel dat het bed na verloop van tijd kan worden aangevuld in dezelfde mengverhouding;
- Aanbevolen wordt de reactoren zo te belasten dat enige nitraatdoorslag optreedt. Gestreefd wordt naar een nitraatdoorslag van minimaal 5 mg/l en maximaal 15 mg/l. Bij een nitraat-influentconcentratie van circa 95 mg/l dient de belasting 30-40 g NO₃⁻/(m³.h) te bedragen. Dit wordt bereikt bij een filtratiesnelheid van 0,8-1 m/h en een bedhoogte van 2,5 m.
- Sulfidevorming kan worden beperkt door het opheffen van voorkeurstroming. De beste resultaten worden bereikt door het materiaal extern te reinigen door het met een kloppomp naar een leeg compartiment te verpompen. De pomp dient voorzien te zijn van een teruggetrokken waaier of een doorstroomwaaier met een grote doorlaat om slijtage van kalksteen en zwavelkorrels te beperken.

4.5.4 Bedrijfsvoering zwavel- en kalksteenreactor

Opstart

De bioreactor wordt geënt met een cultuur gekweekt met een Postgate medium of het effluent van een in bedrijf zijnde bioreactor.

Fosfaatdosering

Doseer tijdens de opstart een geringe overmaat fosfaat aan het ruwe water (circa 0,25 mg/l PO₄³⁻). Na verloop van tijd kan de fosfaatdosering verlaagd worden, maar deze mag niet limiterend zijn.

Troubleshooting: wat te doen bij te hoge nitraatdoorslag en/of nitrietdoorslag niet gecombineerd met sulfidevorming

Indien een te hoge nitraatdoorslag en/of nitrietdoorslag optreedt zonder dat sulfidevorming optreedt kunnen de volgende acties uitgevoerd worden:

- controleer het fosfaatgehalte in het effluent;
- controleer de bedhoogte. Deze kan gedaald zijn doordat een deel van het bed verbruikt is door de denitrificatie. Door het weer op peil brengen van de bedhoogte zal de nitrietdoorslag dalen;
- reinig het reactorbed door het te verpompen. Overtollige biomassa wordt afgevoerd en voorkeurstromen worden opgeheven.

Troubleshooting: wat te doen bij sulfidevorming niet gecombineerd met nitraatdoorslag en/of nitrietdoorslag

Als het effluent van de denitrificatiereactor alleen sulfide bevat is er sprake van een anaerobe zone bovenin het opwaarts doorstroomde reactorbed (geen zuurstof, geen nitraat aanwezig). De oplossing is de nitraatbelasting te verhogen totdat een geringe nitraatdoorslag optreedt en in het gehele bed anoxische condities gerealiseerd zijn (geen zuurstof, wel nitraat).

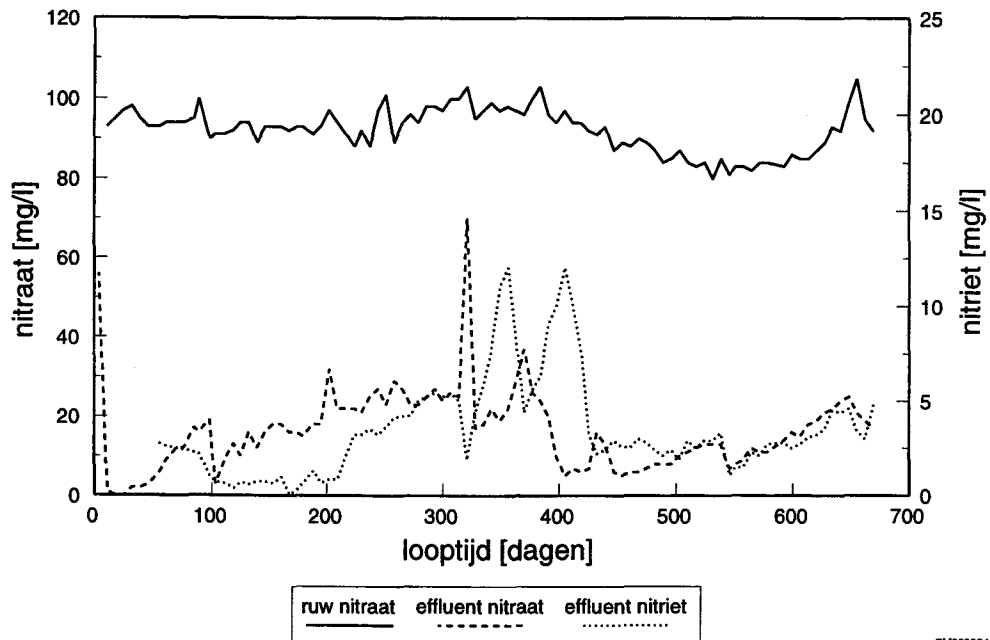
Troubleshooting: wat te doen bij het optreden van sulfidevorming wel gecombineerd met nitraatdoorslag en/of nitrietdoorslag

Het gecombineerd optreden van zowel nitraatdoorslag/nitrietdoorslag als sulfidevorming is een indicatie voor het optreden van voorkeurstromingen. Als het sulfidegehalte in het effluent te hoog wordt moet het reactorbed verpompt worden zodat overtollige biomassa wordt afgevoerd en voorkeurstromingen opgeheven worden.

4.5.5 Waterkwaliteit effluent praktijkinstallatie

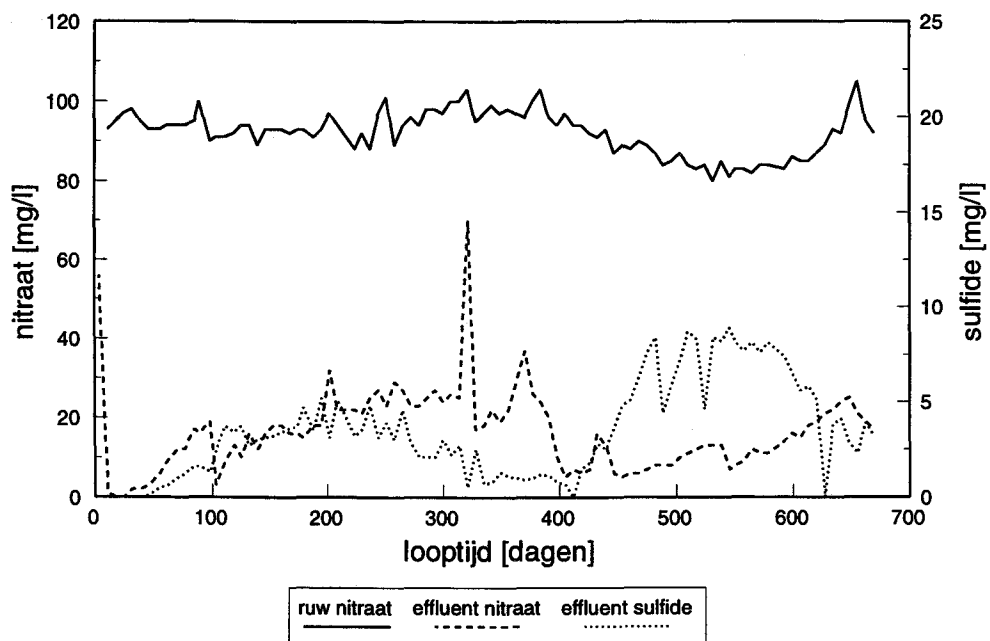
Het nitraatgehalte in het ruwe water werd verlaagd van ca. 80-105 mg/l naar bijna altijd lager dan 25 mg/l. Gedurende de eerste twee jaar van de bedrijfsvoering is in het te infiltreren water 14 maal een nitraatconcentratie hoger dan 25 mg/l aangetoond (meting één keer per week, circa 100 metingen). Bij alle compartimenten was sprake van nitraatdoorslag, sulfidevorming en nitrietdoorslag (zie figuur 15 en 16). Het tegelijk optreden van sulfidevorming en nitraatdoorslag is een indicatie voor voorkeurstroming. Daarnaast bevat het effluent van de denitrificatiereactor een relatief hoge concentratie biomassa en gemakkelijk assimileerbare verbindingen (zie § 4.7).

De stijging van het nitraatgehalte in het reine water van pompstation Van Heek is gestabiliseerd [Van der Hoek et al., 1992^a] zodat het gemiddelde nitraatgehalte in het reine water lager is dan 50 mg/l (MTC-waarde) (zie figuur 6, § 4.1). Dit is enerzijds bereikt door het infiltreren van water van de demonstratie-installatie en vervolgens de praktijkinstallatie. Anderzijds heeft het mengen met nitraatarm water van nieuwe winputten een belangrijke bijdrage geleverd.



FM000084

Figuur 15 Nitraatconcentratie in het ruwe water en nitraat- en nitrietconcentratie in het gezamenlijk effluent van alle compartimenten van de praktijkinstallatie



FM000083

Figuur 16 Nitraatconcentratie in het ruwe water en nitraat- en sulfideconcentratie in het gezamenlijk effluent van alle compartimenten van de praktijkinstallatie

4.6 Denitrificatiereactor gevuld met een zwavelbed

4.6.1 Motivatie reactor met een zwavelbed

Een groot probleem bij de bedrijfsvoering van de praktijkinstallatie in het Montferland is het optreden van sulfidevorming veroorzaakt door voorkeurstromingen in het reactorbed. Tijdens de bedrijfsvoering van de praktijkinstallatie ontstond de behoefte het bed met expansie te spoelen om deze voorkeurstromingen te verhelpen. Het met expansie spoelen van een mengbed is niet mogelijk vanwege het risico van ontmenging. Om het met expansie spoelen van het reactorbed toch mogelijk te maken is proefinstallatieonderzoek uitgevoerd met een reactor die alleen gevuld is met zwavel. Dit onderzoek is in 1994 gestart. De proefperiode was 17 maanden.



Proefinstallatie gescheiden zwavel- en kalksteenreactoren

4.6.2 Resultaten van het onderzoek

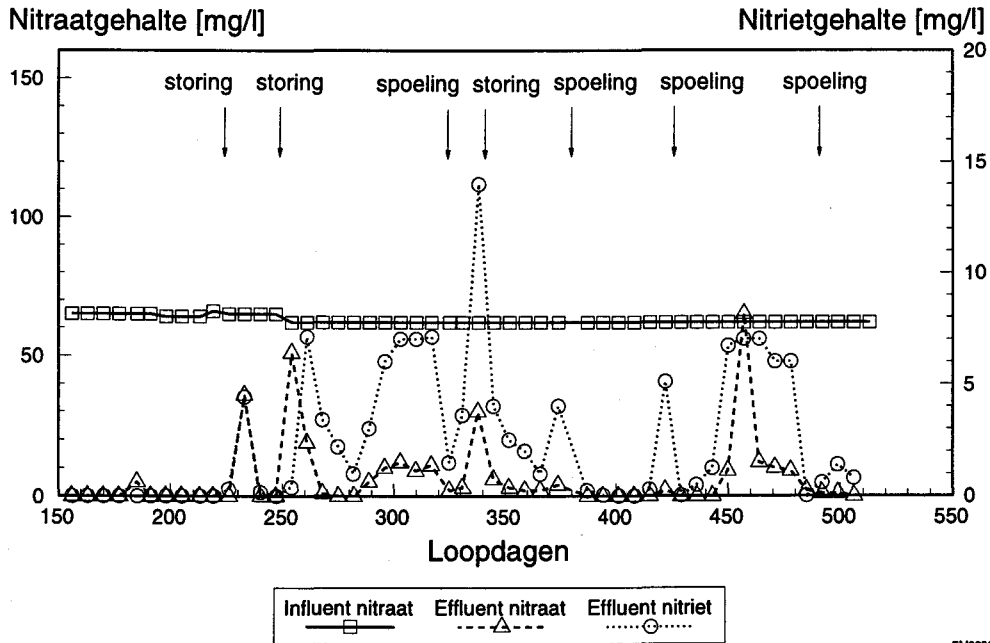
invloed pH en TAC gehalte op de nitraatverwijderingscapaciteit

De grote onzekerheid bij het onderzoek naar denitrificatie met een zwavelbed was of de denitrificatie niet gelimiteerd zou worden door een te lage pH. Om deze reden is het onderzoek gestart met een proefinstallatie waarbij het

waterstofcarbonaatgehalte en daarmee het bufferend vermogen van het ruwe water verhoogd werd door het doseren van CO₂ gevolgd door marmerfiltratie. Vervolgens werd het water na vacuümontgassing naar de denitrificatiereactor geleid.

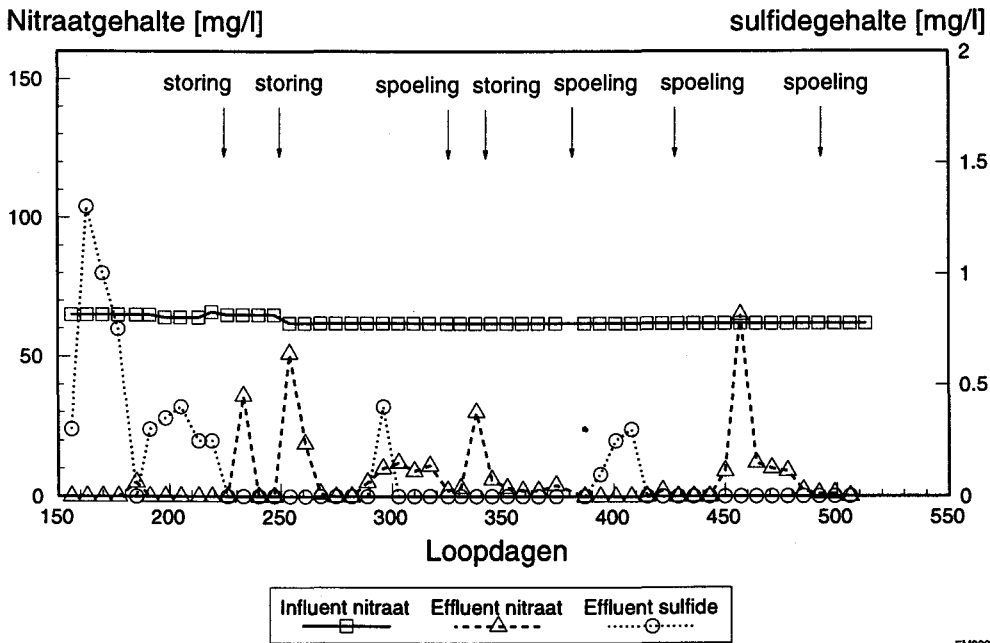
Ook is een proef uitgevoerd zonder CO₂-dosering en marmerfiltratie en is de denitrificatiereactor direct gevoed met ontgast water (na 285 loopdagen).

Ook met deze procesmodificatie zijn goede resultaten bereikt (zie figuur 17 en 18).



FM000085

Figuur 17 Nitraatconcentratie in het influent, en nitraat- en nitrietconcentratie in het effluent van de denitrificatiereactor



FM000086

Figuur 18 Nitraatconcentratie in het influent, en nitraat- en sulfideconcentratie in het effluent van de denitrificatiereactor

De nitraatverwijderingscapaciteit is vergelijkbaar met die van een mengbed van kalksteen en zwavel. Verder valt op dat bij een geringe nitraatdoorslag vrijwel geen sulfide gevormd wordt. Wel is periodiek het nitrietgehalte hoog.

Reinigen reactorbed

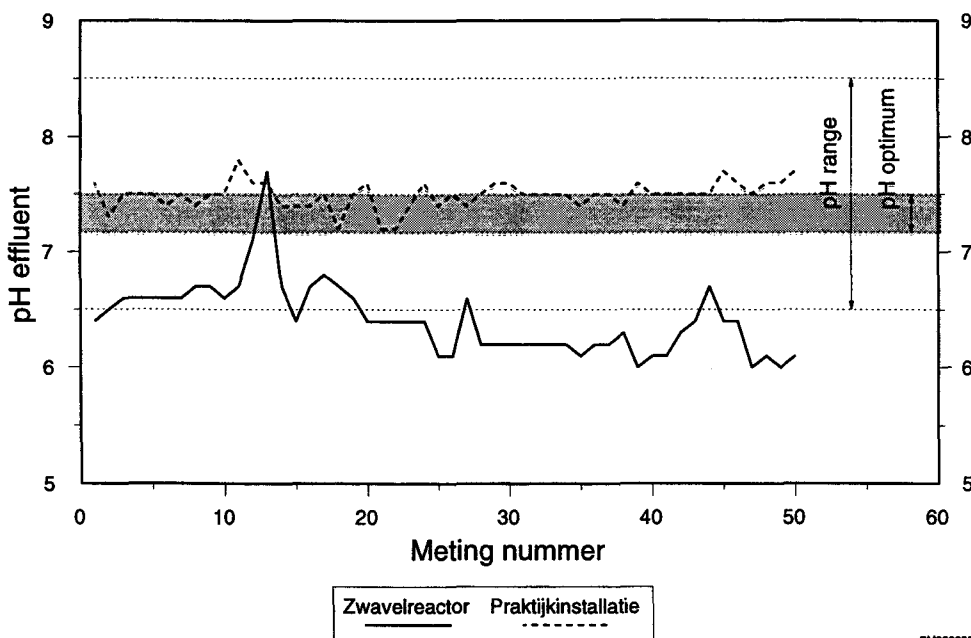
De denitrificatiereactor is 4 keer intensief gespoeld (looptijd circa 100 dagen). Het spoelcriterium was een te hoge drukval over het reactorbed (> 20 cmwk). De spoelprocedure was als volgt:

- de verkleving van de zwavelkorrels door biomassa is losgemaakt door stootsgewijs met lucht te spoelen;
- vervolgens is gedurende 10 minuten gespoeld met water met 45 m/h, tijdens deze spoeling is een expansie van 20-30% bereikt.

Door het spoelen kon de drukval effectief verlaagd worden (2-10 cmwk).

Relatie pH en sulfidevorming

Opvallend is dat vrijwel geen sulfidevorming optreedt bij een geringe nitraatdoorslag. De pH in het effluent van de denitrificatiereactor gevuld met zwavel (gemiddeld 6,2) is laag ten opzichte van de pH in het effluent van de praktijkinstallatie gevuld met een mengbed (gemiddeld 7,5). Waarschijnlijk heeft deze lage pH een beperkend effect op de sulfidevorming (figuur 19). De bacterie die verantwoordelijk is voor de sulfidevorming (*Desulphuromonas Acetoxidans*) is werkzaam in een pH range van 6,5 tot 8,5. Het pH-optimum ligt tussen 7,2 en 7,5 [Pfennig en Bieble, 1976]. De bacterie die verantwoordelijk is voor de denitrificatie (*Thiobacillus Denitrificans*) is werkzaam in een pH range tussen 5,5 en 7,8 [Blecon, 1985]. Voor deze bacterie ligt het pH-optimum tussen pH 6,2 en 7,0. Bij een pH lager dan 6,2 zal de denitrificatiecapaciteit snel afnemen [Baalsrud et al., 1954].



Figuur 19 De pH in het effluent van de praktijkinstallatie en de pH in het effluent van de reactor met een zwavelbed. Het gearceerde gedeelte is het pH-optimum van *Desulphuromonas Acetoxidans*

Spoelwaterslib

Bij het spoelen van het zwavelbed worden zwaveldeeltjes uitgespoeld. Tijdens het kolomonderzoek bevatte het spoelwater 7-138 mg/l zwavel. Na afscheiding van het spoelwater zal zwavelhoudende slib resteren. Het voordeel van deze procesmodificatie is wel dat het slib vrijwel volledig uit zwavel bestaat waardoor hergebruik kansrijker is.

4.6.3 Gevolgen toepassen zwavelreactor voor ontwerpcriteria

Vrijwel alle ontwerpcriteria die genoemd zijn voor een denitrificatiereactor gevuld met een mengbed zijn van toepassing voor een denitrificatiereactor gevuld met een zwavelbed. Om de capaciteit van de spoelwaterpompen te beperken, zal het reactoroppervlak kleiner gekozen worden.

Daarnaast bestaan er nog onzekerheden op de volgende punten:

- het onderzoek is uitgevoerd met een up-flow reactor. Aangezien een optimale biomassaverwijdering tijdens spoelen gewenst is kan het down-flow bedrijven van de denitrificatiereactor voordelen bieden. Daarnaast is de toevoerconstructie eenvoudiger;
- wat is de gewenste korreldiameter? Het voordeel van een kleinere fractie is dat voor het in expansie brengen tijdens het spoelen een lagere spoelwatersnelheid noodzakelijk is. Het nadeel van een kleinere korrel is het risico van een snelle verstopping door de kleinere poriegrootte;
- kan overtollige biomassa een zodanige verkleefing van de zwavelkorrels veroorzaken dat mud-ball vorming optreedt? Dit heeft consequenties voor de spoelprocedure;
- bij welke watersamenstelling is marmerfiltratie en eventueel koolzuurdoosering wel noodzakelijk als voorbehandeling van het ruwe water?;
- in welk geval is nabehandeling met bijvoorbeeld marmerfiltratie noodzakelijk?;
- in de praktijk is gebleken dat bij het opschalen van het kalksteen/-zwavelproces problemen ontstaan met voorkeurstroming. Met opschalen van dit proces van proefinstallatieschaal (30 cm kolommen) tot praktijk-schaal is nog geen ervaring opgedaan.

4.6.4 Gevolgen toepassen zwavelreactor voor bedrijfsvoering

Ook de bedrijfsvoering van een denitrificatiereactor gevuld met zwavel komt deels overeen met de bedrijfsvoering van een denitrificatiereactie met een mengbed van kalksteen en zwavel.

Afwijkend is de mogelijkheid voorkeurstromingen op te heffen door het bed met expansie te spoelen. Aanbevolen wordt periodiek (indicatie één maal per twee weken) te spoelen zodat een toename van de bedweerstand voorkomen wordt. De optimale spoelfrequentie en spoelprocedure is een punt van onderzoek.

4.7 Nazuivering

4.7.1 Motivatie ondergrondse nazuivering

De samenstelling van het effluent van de praktijkinstallatie wordt gekenmerkt door een relatief hoge concentratie biomassa, gemakkelijk assimileerbare verbindingen (AOC) en sulfide. Incidenteel is ook het nitrietgehalte relatief hoog. Omdat het mogelijk was in het wingebed van pompstation Dr. Van Heek infiltratie en bodempassage toe te passen én directe toepassing in de praktijk nodig was, is gekozen voor deze eenvoudige nazuiveringstechniek.

4.7.2 Resultaten van het onderzoek

Beluchting

Het gedenitrificeerde water wordt belucht met een cascadebeluchter. Een cascadebeluchter heeft een grote bedrijfszekerheid en is eenvoudig schoon te maken.

Waterkwaliteit voor en na bodempassage

In tabel 12 wordt de waterkwaliteit na de denitrificatiereactor en na bodempassage gegeven. De biologische parameters zijn afkomstig van het demonstratie-installatie onderzoek [Hijnen et al., 1990^b].

Tabel 12 *Waterkwaliteit na kalksteen/zwavel denitrificatiereactor en na bodempassage*

	Streefwaarde	Mediaan waterkwaliteit	
		na denitrificatiereactor	na bodempassage
Nitraat (mg/l)	<25	18	n.b.
Nitriet (mg/l)	<0,01	3	n.b.
Sulfide (mg/l)	<detectiegrens	4 ^a	n.b.
AOC ($\mu\text{g Ac-C eq/l}$)	<10	35-1000 ^b	3
GGA22 (kve/ml)	<100	250	3
GGA37 (kve/ml)	<10	9	<1
Aeromonas (kve/100 ml)	<20	550	<1
Indicator bacteriën	afwezig	aanwezig	afwezig
ATP (ng/l) ^c	<10	250	<1
R ₂ A of VBA 25 °C (kve/ml) ^c	<1000	9,3.10 ⁴	340

- a) sterk variërend
- b) minimum-maximum waarde
- c) micro-biologische parameters voor biomassa
- n.b.) niet bekend

De waterkwaliteit van het effluent van de denitrificatiereactor werd met name beïnvloed door accumulatie van biomassa in het reactorbed doordat dat de demonstratie-installatie niet werd gespoeld. De sterke vervuiling met biomassa heeft onder andere een sterke toename van het aantal *Aeromonas* bacteriën tot gevolg gehad.

De bioreactor wordt in de open lucht bedreven. De aanwezigheid van indicator-bacteriën (indicatie voor faecale verontreiniging) is daarom waarschijnlijk het gevolg van introductie door dieren (bijvoorbeeld vogels).

De bodempassage met een gemiddelde verblijftijd van 2 à 3 maanden was effectief voor de verwijdering van biomassa en AOC. Het voor de drinkwaterproductie opgepompte grondwater, dat een mengsel is van gedenitrificeerd en vervolgens geïnfiltrerd water en het overige grondwater, is microbiologisch betrouwbaar en stabiel.

Verstopping infiltratiepand

Het met de demonstratie-installatie gedenitrificeerde water werd na beluchting in een infiltratiepand gebracht met een oppervlak van ca. 1700 m². De infiltratiesnelheid was circa 0,02 m/h. De infiltratie werd gehinderd door verstopping van het infiltrerend oppervlak.

Een aantal keren werd de bodem van het infiltratiepand afgeschraapt en in de laatste periode werd een deel van het water elders versproeid en geïnfiltrerd. De belangrijkste oorzaken van de verstopping waren [Hijnen et al., 1990^b]:

- biogene ontharding (dit is ontharding die optreedt door pH verhoging als gevolg van overmatige algenbloei);
- hoog gehalte aan onoplosbare poly-sulfiden of elementair zwavel, gevormd door chemische en/of biologische oxidatie van sulfide, afkomstig uit de bioreactor;
- de bodemgesteldheid.

Om de infiltreerbaarheid van het water te verbeteren is onderzoek verricht naar de toepasbaarheid van coagulatie/sedimentatie en filtratie [Jong et al, 1992^a; Hoek en Hijnen, 1991].

Daarnaast is onderzoek uitgevoerd naar de toepassing van langzame zandfiltratie (0,3 m/h). Dit gaf met een relatief grof filtermateriaal (1-2 mm) een vrijwel volledige sulfideverwijdering en enige AOC-reductie. De weerstand nam snel toe door verstopping van het filteroppervlak bij sulfideconcentraties van enkele milligrammen per liter. Dit maakt de bedrijfsvoering van het langzame zandfilter onacceptabel complex.

Ook is de infiltratie nagebootst met meelooptfilters om inzicht te krijgen in de relatie tussen de effluentkwaliteit van zwavel/kalksteen denitrificatiereactoren (proefkolommen) en de infiltreerbaarheid van gedenitrificeerd water. Uit de meelooptfilterexperimenten bleek dat sulfidevorming in de denitrificatiekolommen direct leidt tot verstopping van de meelooptfilters. De aanwezigheid van verhoogde organische koolstofgehalten in het zand uit de meelooptfilters wees op verstopping door bacteriemateriaal als gevolg van afbraak van AOC en omzetting van sulfide in colloïdaal zwavel. Bij afwezigheid van

sulfide waren echter aanzienlijk langere looptijden te realiseren in de meeloopfilters.

Verstopping van de infiltratiepanden is bij de praktijkinstallatie nauwelijks waargenomen, ondanks het feit dat het gedenitrificeerde water ook sulfide bevatte. Aanvankelijk werd geïnfiltreerd in een nieuw infiltratiepand met een oppervlak van 1700 m² (gelijk aan het infiltratiepand van de DEMO-installatie). Nadat verstopping werd waargenomen is overgeschakeld naar een 2x zo groot infiltratiepand (3500 m²) waar geen sprake meer was van een toenemende weerstand bij het infiltreren. Mogelijk dat ook een betere doorlaatbaarheid van bodemformatie van het nieuwe infiltratiepand van invloed is geweest op de betere infiltratie op praktijkschaal, want de infiltratiesnelheid was 0,02-0,03 m/h (hoger dan bij de demonstratie-installatie).

4.7.3 Ontwerpcriteria en bedrijfsvoering nazuivering

- Het water wordt eerst belucht met een cascadebeluchting omdat infiltratie van aerob water gewenst is;
- De bodem moet geschikt zijn (voldoende doorlatend) voor infiltratie;
- In de praktijk is aangetoond dat een infiltratiesnelheid van 0,02-0,03 m/h haalbaar is;
- Na een bodempassage met een gemiddelde verblijftijd van 2 à 3 maanden en menging met niet gedenitrificeerd grondwater wordt een goede verwijdering van biomassa en AOC bereikt. Het verkregen grondwater is microbiologisch betrouwbaar en biologisch stabiel.

4.8 Kosten

De bouwkosten van de huidige praktijkinstallatie (100 m³/h) bedragen circa f 1,8 miljoen (exclusief grondverwervingskosten). De exploitatiekosten worden geschat op f 0,55 per m³ gedenitrificeerd water. Dit bedrag is inclusief rente en afschrijving (de installatie wordt in 10 jaar afgeschreven), chemicaliën, energiekosten, extra analyses en bouwkosten.

4.9 Evaluatie

Voor de specifieke situatie in het Montferland is gekozen voor autotrofe denitrificatie met zwavel vanwege de eenvoud en de snelle inzetbaarheid van het proces. De toepassingsmogelijkheden van dit proces elders zijn beperkt tot locaties waar het sulfaatgehalte in het grondwater zo laag is, dat na denitrificatie de sulfaatnorm niet overschreden wordt.

Vanaf 1985 is in een hoog tempo het vooronderzoek uitgevoerd. De snelle inzetbaarheid van het proces blijkt uit de snelle ingebruikname van de demonstratie-installatie in 1986, gevolgd door de praktijkinstallatie in 1991. Met deze installatie kan 100 m³/h grondwater gedenitrificeerd kan worden. Mede door de inzet van de praktijkinstallatie en mengen met water van twee nitraatarme winputten is bereikt dat het nitraatgehalte in het reine water van

pompstation Dr. van Heek niet de maximaal toelaatbare concentratie van 50 mg/l heeft overschreden.

Autotrofe denitrificatie met zwavel is in de praktijk toegepast met een mengbed van kalksteen en zwavel. De bedrijfsvoering wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van zowel nitraat als sulfide in het effluent. Dit is een indicatie van voorkeurstroming. Deze voorkeurstromingen zijn niet te verhelpen door het reactorbed mild te spoelen. Intensief spoelen van het reactorbed is niet mogelijk vanwege het risico op ontmenging van het in het reactorbed aanwezige kalksteen en zwavel. De enige methode waarmee voorkeurstromingen effectief kunnen worden verholpen is het periodiek (één keer per maand) extern reinigen van het reactorbed door het materiaal te verpompen met een klokpomp. Dit betekent wel dat het proces minder eenvoudig is dan vooraf voorzien. Toch blijft de arbeidsinspanning beperkt tot 1 mandag per week.

De wens het reactorbed met expansie te kunnen spoelen heeft geleid tot proefinstallatieonderzoek naar gescheiden kalksteen- en zwavelreactoren. Dit is een procesoptie waarbij een marmerfilter en een denitrificatiereactor in serie geschakeld bedreven worden. Het marmerfilter en de denitrificatiereactor gevuld met zwavel kunnen elk onder optimale condities gespoeld worden. De resultaten van dit onderzoek zijn zeer positief. Gebleken is dat voor het ruwe water van het Montferland een voorbehandeling met marmerfiltratie niet noodzakelijk is. Het ruwe water kan na vacuümontgassing direct over het zwavelbed geleid worden zonder dat de denitrificatie geremd wordt door de lagere pH. Een voordeel van de lagere pH is mogelijk de beperking van de sulfidevorming.

De samenstelling van het effluent van de denitrificatiereactor wordt gekenmerkt door een relatief grote concentratie biomassa en gemakkelijk assimileerbare verbindingen (AOC). Omdat het mogelijk was in het wingebed van pompstation Dr. Van Heek infiltratie en bodempassage toe te passen is gekozen voor deze eenvoudige en zeer betrouwbare nazuiveringstechniek. De bovenlaag van het infiltratiepand kan verstopt raken door biogene ontharding, sulfide en organisch materiaal in het gedenitrificeerde water. Bij de praktijkinstallatie is dit probleem niet opgetreden door een betere doorlaatbaarheid van bodemformatie van het infiltratiepand.

De toepassing van autotrofe denitrificatie met zwavel kan overwogen worden als:

- het sulfaatgehalte in het te behandelen water voldoende laag is;
- een eenvoudig te beheersen proces gewenst is.

Indien de inzet van autotrofe denitrificatie met zwavel wordt overwogen, wordt geadviseerd te kiezen voor de procesmodificatie met gescheiden kalksteen- en zwavelreactoren. Met kolomonderzoek kan worden vastgesteld of het water eerst voorbehandeld moet worden met marmerfiltratie.

5 DENITRIFICATIE MET HET ETHANOL VASTBED PROCES

5.1 Inleiding

In 1986 werd besloten om naast autotrofe denitrificatie met zwavel onderzoek uit te voeren naar het ethanol vastbed proces voor de verwijdering van nitraat uit grondwater [Kruithof, 1986]. Op praktijkschaal waren toentertijd in Frankrijk twee installaties operationeel. In Chateau Landon werd een opwaarts doorstroomde bioreactor en een nabehandeling met actieve kool bedreven [Richard et al., 1991]. In Eragny werd nitraat uit grondwater verwijderd met een neerwaarts doorstroomde bioreactor en werd het gedenitrificeerde water met een dubbellaagsfilter nabehandeld [Philipot, 1985]. Beide installaties werden vooraf bezocht en er is een keuze gemaakt voor ethanol als substraat [Hijnen et al., 1988^{a,b}].

De voornaamste vraag bij het onderzoek naar de bioreactor was de beheersbaarheid van het proces. Gekozen werd om beide reactortypen te gaan beproeven. Te Roosteren (Waterleiding Maatschappij Limburg) werd de opwaarts doorstroomde bioreactor onderzocht [Kappelhof et al., 1991]. Onderzoek naar de neerwaarts doorstroomde bioreactor werd te Vierlingsbeek (Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant) uitgevoerd [Jong et al., 1993^b; Jong et al., 1995].

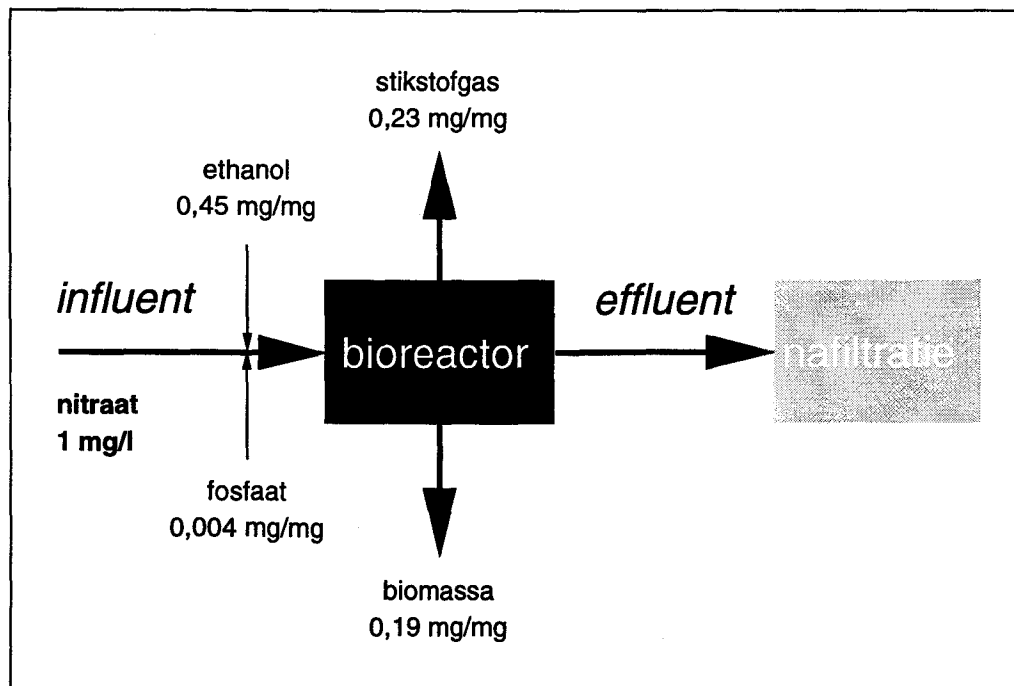
In Frankrijk is het gebruikelijk om door een rest gehalte chloor in het drinkwater microbiologische problemen tijdens opslag en distributie van het water te voorkómen. In Nederland daarentegen is de strategie om nagroei te voorkómen door biologisch stabiel drinkwater te produceren. Dit stelt hoge eisen aan de nabehandeling. Oriënterend onderzoek naar de waterkwaliteit na biologische nitraatverwijdering [Hijnen et al., 1990^b] wees op de noodzaak van een nabehandeling met een dubbele nafiltratie. Het nabehandelingsonderzoek was erop gericht om een nazuivering te ontwerpen waarmee in microbiologisch opzicht betrouwbaar en biologisch stabiel drinkwater kon worden geproduceerd.

In dit hoofdstuk worden samengevat:

- de onderzoeksresultaten die hebben geleid tot het ontwerp en de bedrijfsvoering van een ethanol vastbed bioreactor. Belangrijke toetsingscriteria hierbij waren:
 - * de beheersing van het proces (biomassa en stikstofgas);
 - * de waterkwaliteit na de bioreactor;
- het onderzoek naar het ontwerp en de bedrijfsvoering van een bovengrondse nabehandeling. Belangrijke toetsingscriteria waren de beheersbaarheid van de onderzochte nafilts en de streefwaarden en normen voor de waterkwaliteit.

5.2 De bioreactor

Een ethanol vastbed bioreactor voor het verwijderen van nitraat uit grondwater is schematisch weergegeven in figuur 20. Aangegeven is hoe groot de diverse waarden zijn voor het omzetten van 1 mg nitraat.



Figuur 20 Schematische weergave proces in bioreactor, waarden in mg per mg omgezet nitraat.

In 1987 waren in Frankrijk twee installaties in bedrijf voor verwijdering van nitraat uit grondwater met het ethanol vastbedproces [Hijnen et.al., 1988^a]. In tabel 13 worden een aantal ontwerpparameters weergegeven van de installaties te Eragny en Chateau Landon.

Tabel 13 Ontwerpparameters bioreactoren in Frankrijk

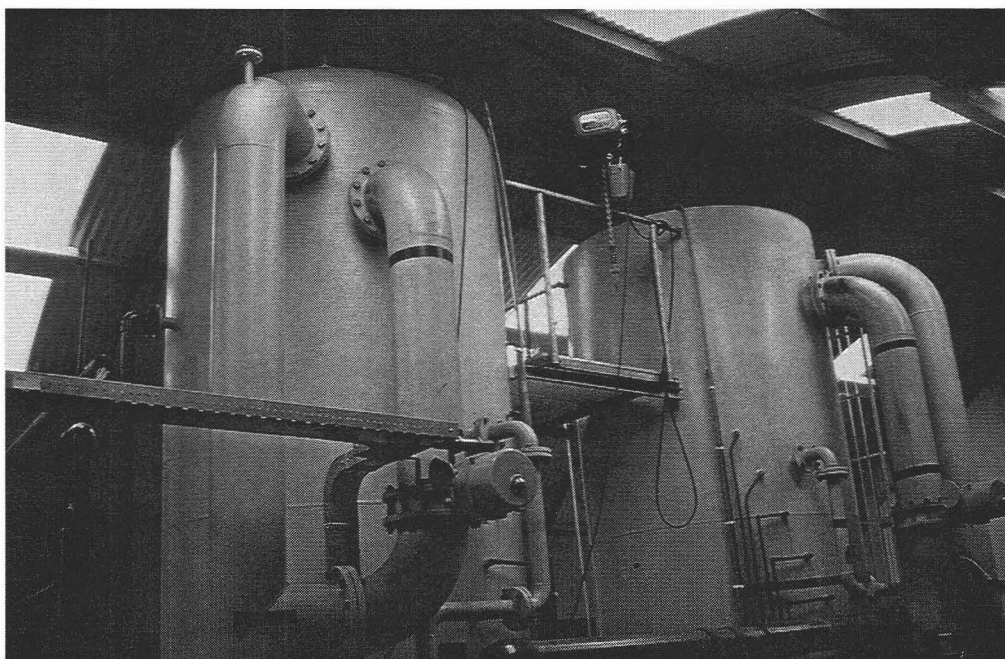
	Eragny	Chateau Landon
voorkomen oververzadiging stikstof doorstroming dragermateriaal korrelgrootte (mm)	drukfiltratie neerwaarts leisteel 3 - 6	- opwaarts leisteel 1,7
verwijderingscapaciteit (g NO ₃ ⁻ /m ³ ·h)	170	220

Omdat al bewezen was dat met het proces nitraat verwijderd kon worden, waren de belangrijkste onderzoeksaspecten bij de bioreactor gericht op beheersaspecten van de nitraatverwijdering (capaciteit, doorstromingsrichting, voorkomen oververzadiging) en op het vaststellen van de geproduceerde

waterkwaliteit. Het onderzoek is uitgevoerd op twee lokaties [Hoek et al., 1989^a en 1989^b] waarbij in Vierlingsbeek het proces te Eragny als basis werd gebruikt en in Roosteren het proces te Chateau Landon. In grote lijnen had het onderzoek dat plaatsvond van eind 1989 tot midden 1995 de volgende vorm:

Bioreactor Vierlingsbeek

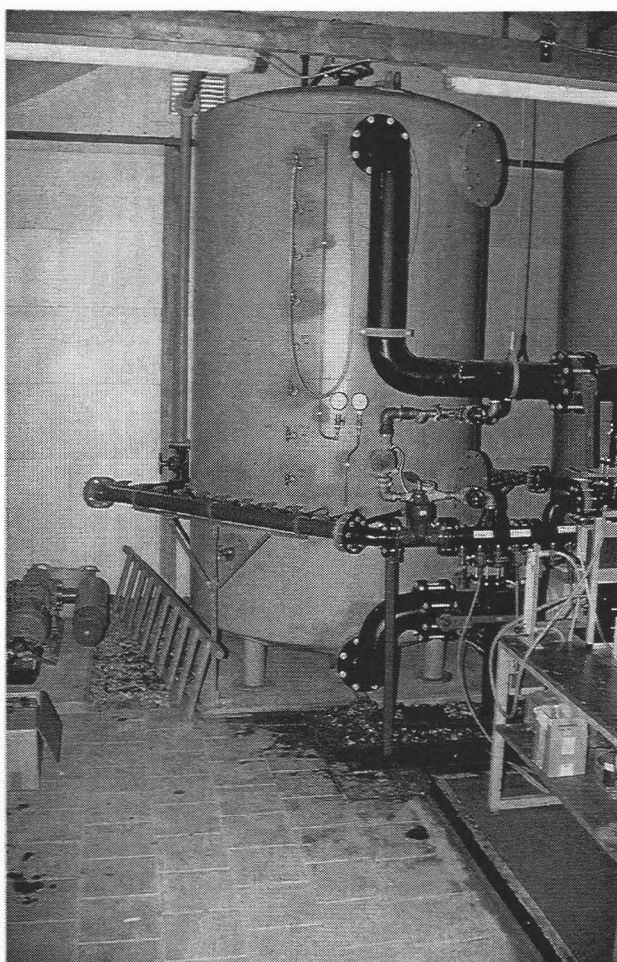
In Vierlingsbeek is de bioreactor de gehele onderzoeksperiode neerwaarts doorstroomd. Als dragermateriaal is gestart met filtraperl (geëxpandeerd leisteen) en vanaf mei 1993 is grind toegepast. Vanaf 17 juni 1991 is de bioreactor gevoed met ontgast water. De filtratiesnelheid is na installatie van de vacuümontgasser verhoogd van 4 m/h naar 9 m/h. Op 3 mei 1994 is de snelheid verlaagd naar 6 m/h.



Proefinstallatie nitraatverwijdering te Vierlingsbeek (WOB)

Bioreactor Roosteren

De bioreactor te Roosteren is opwaarts doorstroomd in bedrijf genomen met een filtratiesnelheid van 8 m/h en filtraperl als dragermateriaal. In 1990 en 1991 is in twee parallelle bioreactoren onderzoek uitgevoerd naar dragermaterialen, waarbij drie materialen, filtraperl, antraciet en grind, met elkaar zijn vergeleken. Vanaf 27 juli 1991 is grind als dragermateriaal gebruikt. Om gasbelvorming in het reactorbed te voorkomen is vanaf 4 november 1992 drukfiltratie toegepast. Na vergelijking van de opwaarts doorstroomde bioreactor te Roosteren met de neerwaartse bioreactor te Vierlingsbeek is de reactor te Roosteren vanaf 24 februari 1994 neerwaarts doorstroomd bedreven. In tabel 14 is het onderzoekstraject voor de bioreactoren op beide lokaties chronologisch weergegeven en in tabel 15 is een overzicht gegeven van de dimensionering van de bioreactoren om een beeld te geven van de schaal waarop het onderzoek heeft plaatsgevonden.



Proefinstallatie nitraatverwijdering te Roosteren (WML)

Tabel 14 Onderzoekstraject bioreactoren ethanol vastbed proces

	door- stroming	voorkomen oververzadiging stikstof	drager- materiaal	filtratie- snelheid [m/h]	nitraat influent [mg/l]
Vierlingsbeek	neerwaarts	-	filtraperl	2	50
	neerwaarts	vacuümontgassing	filtraperl	9	50
	neerwaarts	vacuümontgassing	filtraperl	9	75
	neerwaarts	vacuümontgassing	grind	9	75
	neerwaarts	vacuümontgassing	grind	6	75
Roosteren	opwaarts	-	filtraperl	8	75
	opwaarts	-	filtraperl ⁽¹⁾	8	75
	opwaarts	-	antraciet ⁽¹⁾	8	75
	opwaarts	-	grind ⁽¹⁾	8	75
	opwaarts	-	grind	8	75
	opwaarts	drukfiltratie	grind	8	75
	neerwaarts	drukfiltratie	grind	8	75

⁽¹⁾ dragermateriaal onderzoek in twee parallelle bioreactoren

Tabel 15 Bioreactoren t.b.v. het ethanol vastbed onderzoek

	Vierlingsbeek (WOB)	Roosteren (WML)
bedhoogte (m)	1,8	1,3 - 1,5
diameter (m)	1,8	1,9
bodemconstructie	doppenbodem	doppenbodem

Resultaten onderzoek bioreactor

In deze paragraaf worden de resultaten beschreven van het onderzoek dat heeft plaatsgevonden aan de bioreactoren.

In de eerste paragraaf worden de parameters beschreven die essentieel zijn bij het ontwerp van een bioreactor. Dat zijn:

- voorkomen oververzadiging met stikstofgas in het reactorbed;
- doorstroming reactor, op- of neerwaarts;
- dragermateriaal.

Vervolgens wordt de samenhang beschreven tussen de nitraatverwijderingscapaciteit, biomassa in de reactor, de wijze van periodiek terugspoelen en de vereiste bedhoogte.

Daarna komen de bedrijfsvoerings aspecten aan bod:

- dosering van ethanol en fosfaat;
- sturing van de ethanoldosering;
- opstart van de bioreactor;
- voorkómen nitriet;
- effect volumestroomvariatie en stilstand;
- invloed bedrijfsvoering op geproduceerde waterkwaliteit.

Uitgangspunt van het onderzoek was dat de bioreactor werd belast met grondwater zonder ijzer, mangaan en ammonium. In Vierlingsbeek werden deze stoffen verwijderd in een marmerfilter voorafgaand aan de vacuümontgasser en bioreactor. De invloed van deze stoffen op het ethanolproces is onbekend.

5.2.1 Ontwerp bioreactor

Voorkomen oververzadiging met stikstofgas in het reactorbed

Grondwater is meestal verzadigd met stikstof. Het nitraat dat verwijderd wordt in de bioreactor wordt ook omgezet in stikstofgas hetgeen resulteert in oververzadiging met stikstof in het reactorbed en daardoor belvorming [Harremoes, 1980]. Water kan onder atmosferische druk 20 mg/l stikstof bevatten zonder dat oververzadiging optreedt (bij afwezigheid van zuurstof en bij 10 °C).

Tijdens de omzetting van 75 mg/l nitraat wordt 17 mg/l stikstof gevormd. Is in het influentwater van de bioreactor meer dan 3 mg/l stikstof aanwezig dan treedt oververzadiging met stikstof op. De gevormde gasbellen resulteren in een hoge weerstand in het reactorbed en voorkeurstroming.

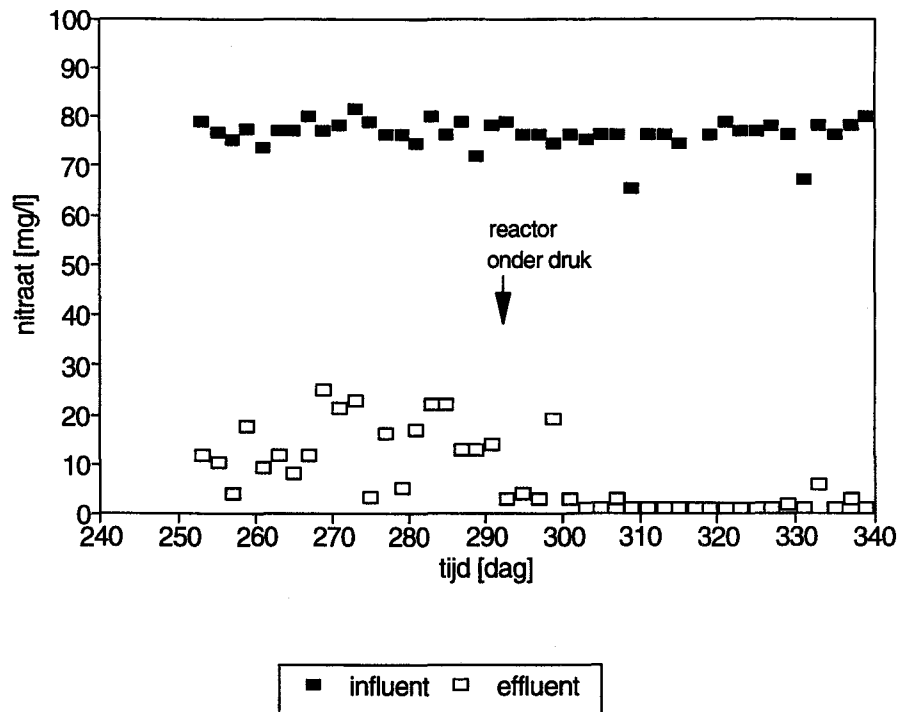
Bij een opwaarts doorstroomde bioreactor kan opgehoopt gas uittreden, maar dat had nadelige gevolgen voor de waterkwaliteit [Kappelhof et al., 1993].

Oververzadiging kan op twee manieren voorkomen worden:

- A door verhoging van de oplosbaarheid van gassen in water (drukfiltratie);
- B door het stikstofgehalte voorafgaand aan de reactor te verlagen (vacuümontgassing).

Reactor onder druk (Roosteren)

Door de reactor onder druk te bedrijven wordt de oplosbaarheid van stikstofgas verhoogd. Bij een druk van 200 kPa (1 Bar overdruk) kan het water 40 mg/l stikstof bevatten. In deze situatie kan 100 mg/l nitraat omgezet worden voordat oververzadiging met stikstofgas optreedt. De invloed op de nitraatverwijdering van het onder druk bedrijven van de bioreactor te Roosteren is weergegeven in figuur 21. In de periode zonder drukfiltratie trad regelmatig doorslag van nitraat op door voorkeurstromen als gevolg van gasophoping.



Figuur 21 Invloed van drukfiltratie op de nitraatverwijdering

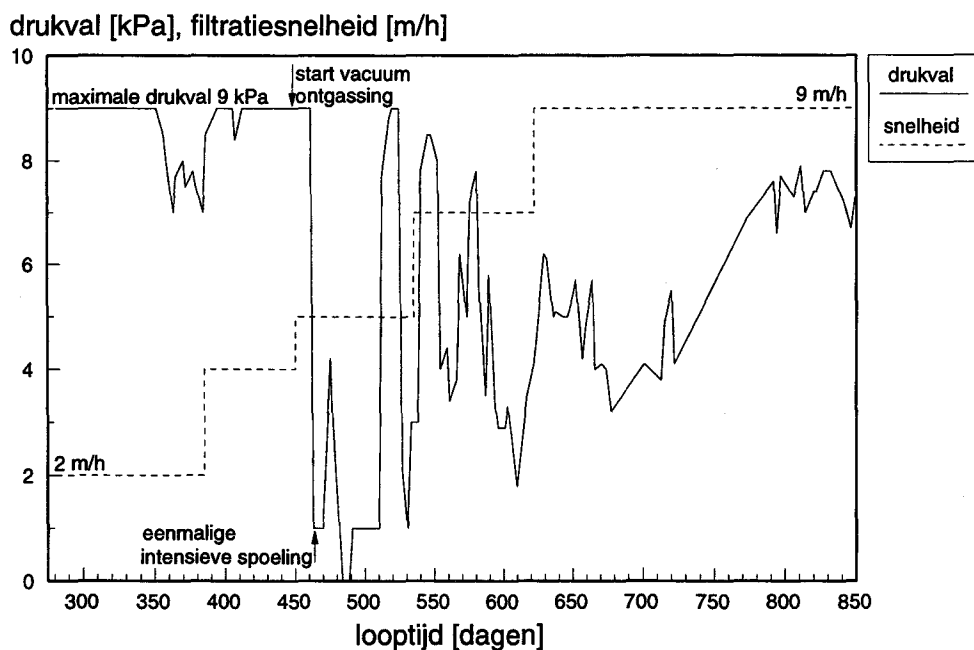
Het is dan wel van belang dat het water na de bioreactor drukloos gemaakt wordt om stikstofgas te laten ontwijken alvorens het aan te bieden aan de nafiltratie, omdat anders gasbelvorming met stikstof in het nafilter kan optreden.

Voorbehandeling water met vacuümontgassing (Vierlingsbeek)

Bij vacuümontgassing wordt de oplosbaarheid van gassen in het water verlaagd, door in een gepakte kolom voorafgaand aan de bioreactor de druk te verlagen tot bijvoorbeeld 5 kPa [Kappelhof et al., 1989]. Met deze techniek wordt in Vierlingsbeek stikstof voor 74 % (tot 4,4 mg/l) en zuurstof voor 60 % (tot 1,9 mg/l) verwijderd. Door het verlaagde stikstofgehalte kan 75 mg/l nitraat omgezet worden zonder dat oververzadiging optreedt [Hoek et al., 1995].

Het verlagen van het zuurstofgehalte in het influent van de bioreactor beperkt biomassavorming door aerobe omzetting en beperkt het verbruik van ethanol.

Nadeel van vacuümontgassing zijn de hogere investerings- en exploitatiekosten. In figuur 22 is te zien dat vacuümontgassing in een verlaging van de drukval resulteert waardoor de filtratiesnelheid in de bioreactor kan worden verhoogd [Jong et al., 1992^b].



Figuur 22 Invloed van vacuümontgassing op de bedrijfsvoering

De eigenschappen van een reactor onder druk en een reactor met vacuümontgassing zijn samengevat in tabel 16.

Tabel 16 Drukfiltratie of vacuümontgassing

	reactor onder druk	vacuümontgassing
maximale nitraatverwijdering: ruw water 20 mg/l N ₂ , 10 °C	geen limitatie	75 mg/l
druk in reactor voor verwijdering van 75 mg/l nitraat	85 kPa	atmosferisch
verwijdering zuurstof	nee	ja
extra investering	zwaardere constructie en pomp	ketel, vacuümpomp regelapparatuur
extra energieverbruik	pompenergie ⁽¹⁾	afvoerpomp ⁽²⁾ vacuümpomp

⁽¹⁾ de reactordruk kan gebruikt worden om het water vanuit de reactor zonder tussenkommende pompfase door te pompen naar een bij voorkeur hoger gelegen beluchting en nafiltratie;

⁽²⁾ de afvoerpomp moet het water uit de ontgasser afvoeren, waarbij het vacuüm tegenwerkt. Een toevoerpomp is echter niet nodig omdat het water de ontgasser "ingezogen" wordt. Door aandacht te besteden aan de persdrukken van de pompen en de bouwhoogte van bioreactor en ontgasser, is nagenoeg geen extra pompenergie nodig voor water (alleen energie t.b.v. de vacuümpomp).

Mogelijkheid om in de hoogte bouwen heeft energetisch gezien voordelen (benutten overdruk in de bioreaktor bij drukfiltratie).

In een reactor onder druk kan meer nitraat worden verwijderd dan bij vacuümontgassing. Vacuümontgassing verwijdert ook zuurstof maar tegen hogere investeringskosten.

Dus bij een laag zuurstofgehalte in het ruwe water wordt drukfiltratie aanbevolen, bij een hoge zuurstofconcentratie (> ca. 3 mg/l) vacuümontgassing.

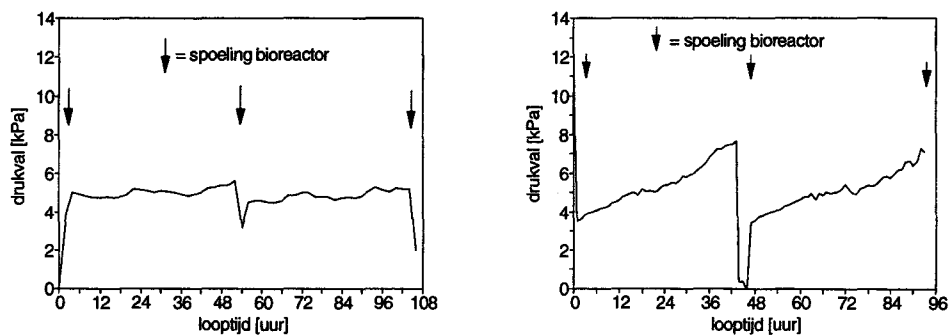
Doorstroming reactor, op- of neerwaarts

Een ethanol vastbed reactor kan op- en neerwaarts worden doorstroomd. De bioreactor in Roosteren is in 1989 opgestart als een opwaarts doorstroomde bioreactor, die in Vierlingsbeek als neerwaartse.

Bedrijfsvoering

Een neerwaarts doorstroomde bioreactor heeft als voordeel dat geen verdeelnet nodig is voor het influentwater. Bij een opwaarts doorstroomde reactor vervuult het verdeelnet sterk als gevolg van biomassagroei.

Bij een neerwaarts doorstroomde reactor is de drukval tussen twee spoelingen konstanter (zie figuur 23 en 24).

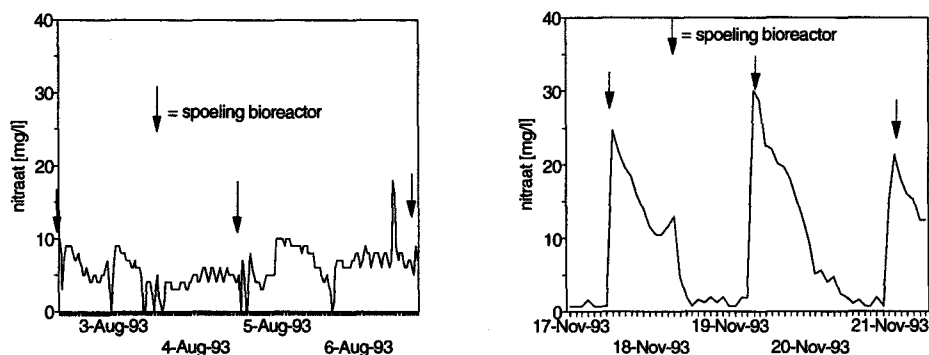


Figuur 23 en 24 Drukvalverloop over twee looptijden in een neerwaarts (l) en opwaarts doorstroomde reactor (r)

Een opwaartse reactor heeft als voordeel dat geen stikstof en zuurstof in het influentwater opgenomen kan worden. Een opwaartse reactor is minder stabiel omdat bij een te hoge drukval doorbraak (voorkeurstromen) op kan treden.

Invloed doorstromingsrichting op de waterkwaliteit

De kwaliteit van het gedenitrificeerde grondwater na de neerwaarts doorstroomde bioreactor is beter dan na een opwaarts doorstroomde bioreactor. Het water bevatte minder ethanol, het AOC-gehalte was, mede daardoor, lager en het biomassagehalte was lager. De waterkwaliteit is na een neerwaartse bioreactor beter omdat het onderste deel van de reactor als filter fungeert en omdat de "terugspoeling effectiever" is. De meeste biomassa bevindt zich namelijk aan de bovenkant van het reactorbed, dus aan de kant waar biomassa afgevoerd wordt tijdens spoelen. Tevens was de verwijdering van nitraat over een looptijd constanter bij een neerwaarts doorstroomde bioreactor (zie figuur 25 en 26) [Kappelhof et al., 1994].



Figuur 25 en 26 Nitraatconcentratie over twee looptijden in een neerwaarts (l) en opwaarts doorstroomde reactor (r)

Een neerwaarts doorstroomde reactor verdient de voorkeur vanwege de betere kwaliteit van het geproduceerde water, de eenvoudigere invoerconstructie en de lagere reinigingsfrequentie hiervan.

Dragermateriaal

Een vastbed bioreactor wordt gevuld met een dragermateriaal waaraan bacteriën kunnen hechten. Als gevolg van groei van bacteriën neemt de drukval over het reactorbed toe. Bij een bepaalde hoogte van de drukval in de bioreactor wordt overtollige biomassa afgevoerd middels terugspoeling. Hieruit blijkt dat een dragermateriaal geschikt moet zijn voor het hechten van bacteriën en voldoende slijtvast moet zijn om spoelingen te kunnen "weerstaan".

Als dragermateriaal zijn in de bioreactor een aantal materialen gebruikt:

- geëxpandeerd leisteen (Filtraperl) 2,5 tot 4,5 mm;
- antraciet 2,5 tot 4,0 mm;
- grind 2,0 tot 3,15 mm.

De hechting van de biomassa was aan al deze materialen goed en de bereikte nitraatverwijderingscapaciteit was gelijk.

Nadeel van Filtraperl was dat de soortelijke massa van verschillende leveringen niet konstant was, de spoelprocedure complex was en de slijtvastheid onvoldoende. Van antraciet bleek de slijtvastheid onvoldoende te zijn, bij het toegepaste spoelproces.

Grind heeft een voldoende konstante kwaliteit en is slijtvast maar heeft een hoge soortelijke massa waardoor de spoeling meer energie kost [Kappelhof et al., 1992³].

Grind is het meest geschikte en goedkoopste dragermateriaal.

5.2.2 Nitraatverwijderingscapaciteit en beheersing biomassa

De verwijderingscapaciteit van een bioreactor is een grootte die de hoeveelheid nitraat aangeeft die per tijdseenheid in een m³ reactorbed wordt verwijderd. Deze hoeft niet gelijk te zijn aan de nitraatbelasting omdat niet alle nitraat waarmee een bioreactor belast wordt ook daadwerkelijk verwijderd hoeft te worden.

De nitraatverwijderingscapaciteit wordt berekend met de formule:

$$\text{capaciteit} = \{ q \text{ [m}^3\text{/h]} \times \Delta \text{NO}_3^- \text{influent - effluent [g/m}^3\text{]} \} / V_{\text{bed}} \text{ [m}^3\text{]}$$

De eenheid voor capaciteit is g NO₃⁻/m³·h.

In Roosteren is de gemiddelde nitraatverwijderingscapaciteit gedurende de gehele onderzoeksperiode hoog geweest [Kappelhof, 1990], in Vierlingsbeek is met twee capaciteiten gewerkt. De capaciteiten en daarbij horende procesinstellingen zijn weergegeven in tabel 17.

Tabel 17 Nitraatverwijderingscapaciteit tijdens onderzoek

procesinstellingen	Roosteren	Vierlingsbeek	
		hoog	laag
volumestroom (m ³ /h)	23	22,5	15
nitraat verwijdering (mg/l)	75	70	70
volume reactor (m ³)	4,4	4,5	4,5
spoelinterval (uur)	48	48	24
verwijderingscapaciteit (g NO ₃ ⁻ /m ³ ·h)	400	350	233
verwijderde vracht NO ₃ ⁻ tussen twee spoelingen (kg NO ₃ ⁻ /m ³)	19	17	6

De hoogte van de nitraatverwijderingscapaciteit heeft grote invloed op de bedrijfsvoering van een bioreactor en op de geproduceerde waterkwaliteit. Om een hoge verwijderingscapaciteit te kunnen realiseren is in de reactor veel biomassa nodig, die een stijging geeft van de weerstand over het reactorbed. Met spoelen moet de drukval laag gehouden worden zodat voorkeurstromen worden voorkomen of beperkt. Een hoog gehalte aan biomassa in een bioreactor heeft een hoog gehalte aan biomassa in het geproduceerde water tot gevolg. Tevens kan in geval van voorkeurstromen ethanol in het effluent aanwezig zijn.

Invloed verwijderingscapaciteit op bedrijfsvoering

Kenmerk voor een hoogbelast systeem is een minder stabiele bedrijfsvoering. Dit uit zich in een hoge drukvaltoename tussen twee spoelingen en een spoelprogramma dat regelmatig moet worden gewijzigd. Tevens is het nodig om ongeveer één à twee maal per maand te spoelen met een intensiever spoelprogramma dan het reguliere spoelprogramma. Na een intensieve spoeling is de nitraatverwijdering een aantal uren tot dagen onvolledig, waardoor in deze "inlooperperiode" overgedoseerd ethanol uitspoelt naar de nafiltratie. Dit kan worden beperkt door de ethanoldosering af te stemmen op de nitraatverwijdering.

Kenmerken bioreactor met hoge nitraatverwijderingscapaciteit (400 g NO₃⁻/m³·h)

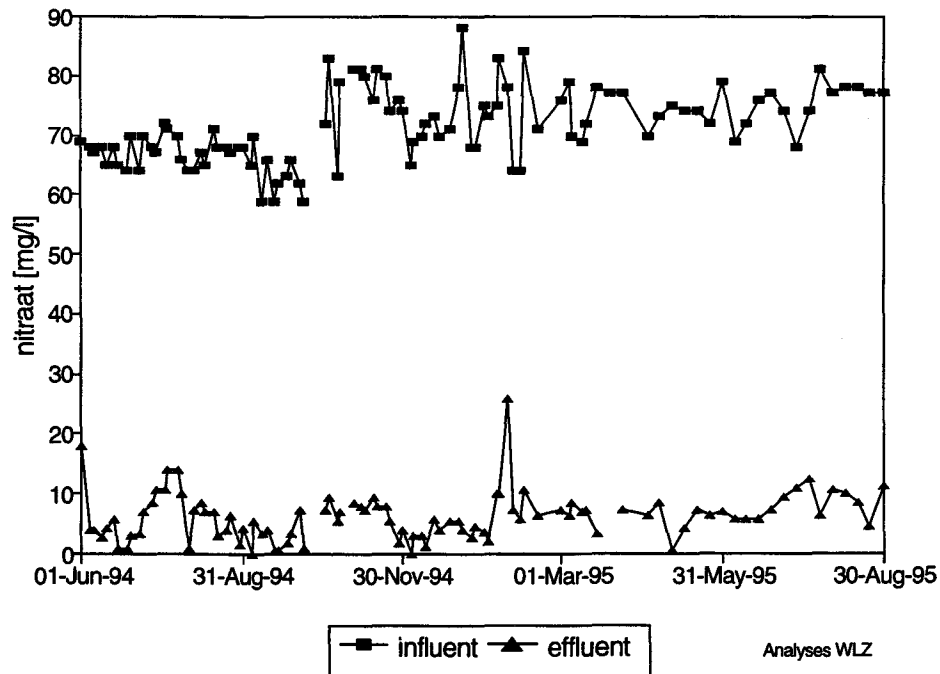
- lagere investeringskosten bioreactor (25 %);
- intensieve spoeling noodzakelijk;
- aanpassing ethanolsturing noodzakelijk omdat na een intensieve spoeling ethanoldoorslag kan voorkomen;
- instabiel.

Kenmerken bioreactor met lagere nitraatverwijderingscapaciteit (230 g NO₃⁻/m³·h)

- geen periodieke wijziging van spoelprogramma nodig;
- nitraatverwijdering snel op gang na spoelen;
- nagenoeg geen drukvaltoename tussen twee spoelingen;

- ethanol dosering eenvoudig inregelbaar omdat nitraatverwijdering direct op gang komt na spoeling;
- lagere belasting nazuivering (ethanol en biomassa, zie § 5.2);
- stabiel.

Een nitraatverwijderingscapaciteit van $230 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (filtratiesnelheid 6 m/h , bedhoogte $1,8 \text{ m}$) en een spoelinterval van 24 uur heeft in een proefinstallatie gedurende $1,5 \text{ jaar}$ een stabiele bedrijfsvoering gegeven (figuur 27).



Figuur 27 Nitraatverwijdering in een laagbelaste bioreaktor

De capaciteit wordt opgegeven in $\text{g NO}_3^-/\text{m}^3\cdot\text{h}$. Het is echter niet toegestaan om geheel vrij met deze waarde te rekenen omdat niet bekend is wat de invloed is van een filtratiesnelheid die afwijkt van de onderzochte 6 à 9 m/h en een bedhoogte die afwijkt van de $1,5$ à $1,8 \text{ m}$. Als het ethanolproces bijvoorbeeld met een nitraatgehalte van 150 mg/l per liter belast wordt, worden bij voorkeur twee reactoren in serie geplaatst die in twee stappen ($150 \rightarrow 75 \rightarrow 5 \text{ mg/l}$) het nitraatgehalte verlagen, door gelimiteerd ethanol te doseren. Dit benadert het verrichte onderzoek. Omdat de omzetting van nitraat evenredig is met de biomassaconcentratie zal denitrificatie in één stap met een filtratiesnelheid van bijvoorbeeld 3 m/h kunnen resulteren in een hoge drukval over de bovenste laag van de reactor door omvangrijke biomassagroei. Onbekend is of de biomassa dan met spoelen over de bedhoogte kan worden verdeeld.

Invloed biomassa in reactor op drukval en waterkwaliteit

Nitrat wordt met bacteriën omgezet in stikstofgas. Deze bacteriën zijn als biomassa gehecht aan het dragermateriaal. Met een gloeirestbepaling kan het gehalte aan biomassa op het dragermateriaal worden bepaald. Omdat de denitrificatie met het ethanolproces een eerste orde proces is in het biomassagehalte, dient voor een hogere nitraatverwijdering meer biomassa aanwezig te zijn op het dragermateriaal. Een hoger biomassagehalte heeft een hogere drukval over de reactor tot gevolg waardoor meer biomassa uitspoelt en waardoor de microbiologische waterkwaliteit verslechtert.

Bij een biomassagehalte van gemiddeld 6,0 mg per g dragermateriaal in de onderlaag, 8,4 mg/g in de tussenlaag en 10,5 mg/g in de bovenlaag is in de reactor voldoende biomassa aanwezig voor een nitraatverwijderingscapaciteit van 230 g NO₃⁻/m³·h [Jong et al., 1995]. Bij een nitraatverwijderingscapaciteit van 400 g NO₃⁻/m³·h liggen de biomassagehaltes hoger, namelijk gemiddeld 10,3 mg/g in de onderlaag, 12,0 mg/g in de tussenlaag en 37,6 mg/g in de bovenlaag.

Drukval over de reactor (bedweerstand)

Biomassa die aanwezig is in de bioreactor veroorzaakt weerstand.

De momentane drukval over het bed en de drukvaltoename tussen twee spoelingen verschillen sterk bij een laag en een hoog belaste bioreactor. De verschillen worden weergegeven in tabel 18.

Tabel 18 Weerstand bij hoge en lage nitraatverwijderingscapaciteit

	hoge capaciteit downflow (Roosteren)	lage capaciteit downflow (Vierlingsbeek)
afbraakcapaciteit (g NO ₃ ⁻ /m ³ ·h)	400	233
vracht NO ₃ ⁻ tussen twee spoelingen (kg NO ₃ ⁻ /m ³)	19	6
weerstand in bovenste 10 cm van reactor	tussen 1,1 en 200 kPa	0,5 kPa
drukvaltoename tussen twee spoelingen	is ± 1 kPa (vlak na intensieve spoeling) stijgt tot ± 250 kPa (vlak voor intensieve spoeling)	≤ 2 kPa
spoelinterval	48 uur	24 uur
spoelwaterverbruik	4,1 %	3,5 % ⁽¹⁾
interval intensieve spoeling	1 à 2 maanden	n.v.t.

⁽¹⁾ De spoelinterval is korter maar de spoelwatersnelheid is lager, met bovenwaterafvoer

Een laag belaste bioreactor ($230 \text{ g NO}_3/\text{m}^3\cdot\text{h}$; looptijd 24 uur) heeft ten opzichte van een hoog belast systeem ($400 \text{ g NO}_3/\text{m}^3\cdot\text{h}$; looptijd 48 uur):

- een stabielere bedrijfsvoering;
- lagere drukvaltoename;
- een lager ethanolgehalte in het effluent;
- een lager biomassagehalte in het effluent;
- een minder zware belasting van de nazuivering.

Periodiek terugspoelen

Doel van het spoelen is niet alleen het beheersen van de hoeveelheid biomassa in de bioreactor maar ook het goed verdelen van aanwezige biomassa over de hoogte van het reactorbed. Indien biomassa niet goed verdeeld is over de bedhoogte maar zich ophoopt in de bovenlaag, dan is er sprake stratificatie hetgeen een hoge drukval over het reactorbed tot gevolg heeft. Deze hoge drukval kan voorkeurstromen tot gevolg hebben waardoor plaatselijk de omzetting van nitraat onvolledig is en nitraat, ethanol, fosfaat en nitriet aanwezig kunnen zijn in het effluent.

Tijdens het spoelen wordt een deel van de biomassa losgemaakt van het dragermateriaal en afgevoerd. Het losmaken van biomassa gebeurt met een gecombineerde spoeling met lucht en water, het afvoeren kan bij grind worden gerealiseerd:

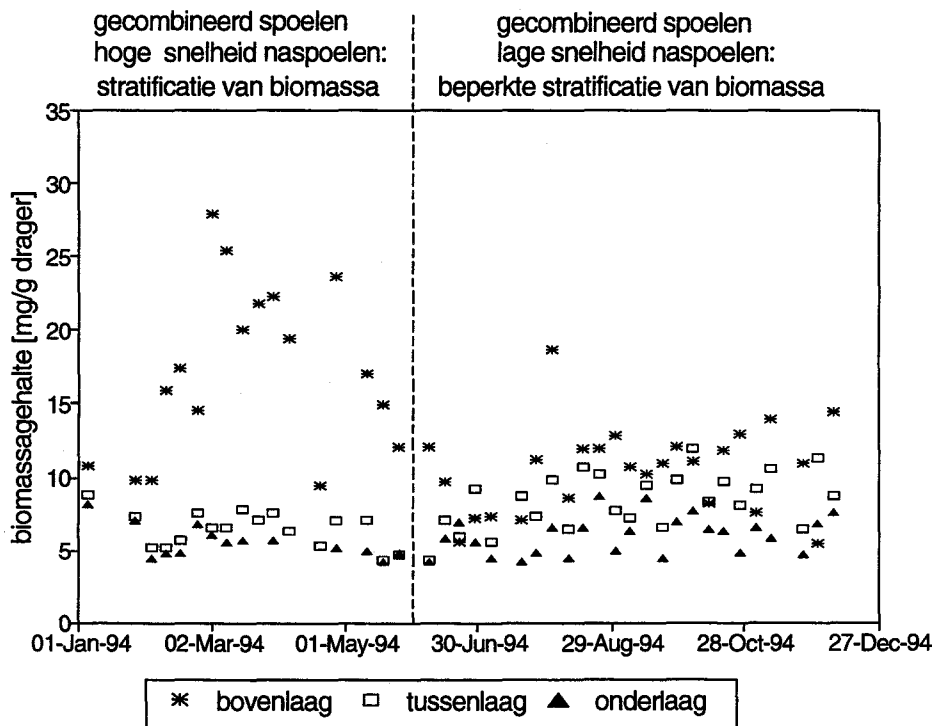
- tijdens de gecombineerde lucht/water spoeling;
- tijdens het afvoeren van het spoelwater boven het reactorbed met een bovenwaterafvoer;
- waterspoeling met bedexpansie (hoge snelheid).

Bij waterspoelen met een hoge watersnelheid wordt een deel van de biomassa door het geëxpandeerde bed getransporteerd en afgevoerd naar de spoelwaterafvoer. Nadeel van deze spoelstap is dat het stratificatie bevordert. Niet uitgespoelde biomassa hoopt zich op in de bovenlaag en bovenop het bed. Dit resulteert in een hoge drukval gelijk na het spoelen en wordt daarom niet geadviseerd.

Gecombineerde lucht/water spoeling

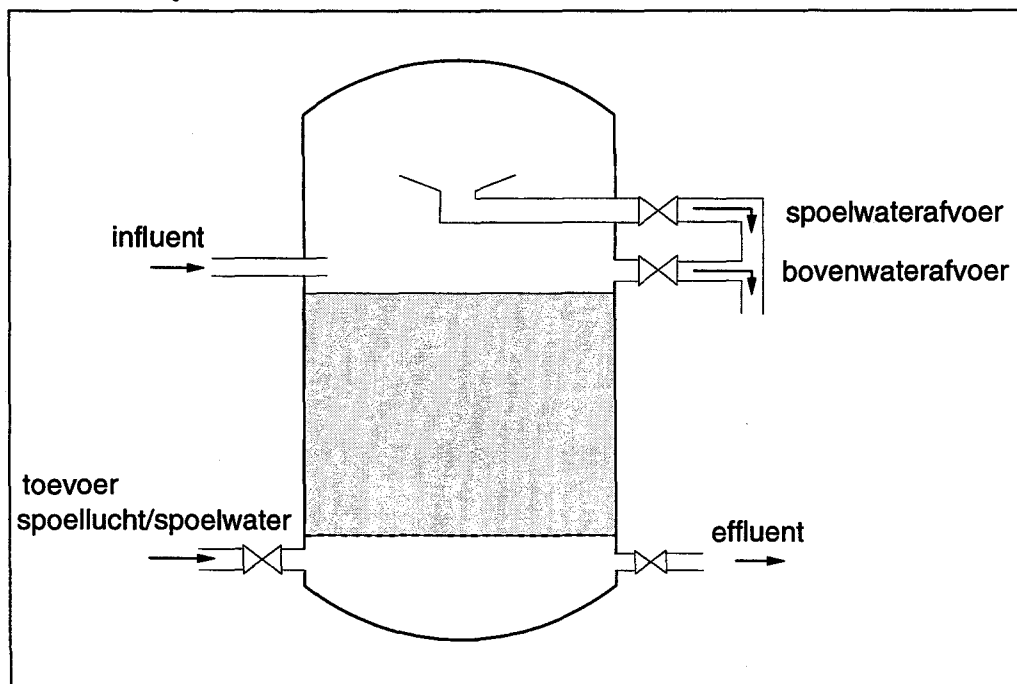
Grind zal tijdens een gecombineerde spoeling niet uit de reactor spoelen door het hoge soortelijke gewicht (t.o.v. geëxpandeerd leisteen en antraciet) en de grote korrel. Daarom kan gecombineerd gespoeld worden. Met het wegstromende spoelwater zal ook biomassa worden afgevoerd.

De invloed die het uitvoeren van een naspoeling met hoge watersnelheid (80 m/h) als laatste spoelstap heeft op de verdeling van biomassa in een bioreactor wordt weergegeven in figuur 28. In de bovenlaag is veel biomassa aanwezig. Zonder naspoeling is de biomassa gelijkmatig verdeeld over de hoogte van de reactor en daardoor geen stratificatie.



Figuur 28 Invloed spoelprogramma op verdeling biomassa in reactor

Bovenwaterafvoer



Figuur 29 Constructie bioreactor met bovenwaterafvoer

Na een gecombineerde spoeling of na een waterspoeling kan het spoelwater, dat zich in het bovenwater (ruimte tussen het reactorbed en de spoelwaterafvoer, zie figuur 29) bevindt, afgevoerd worden middels een afvoerbuis die zich vlak boven het reactorbed bevindt. Voordeel van een bovenwaterafvoer is dat het vervuilde spoelwater niet door het reactorbed hoeft weg te stromen

bij ingebruikname van een reactor na de spoeling. Naast tijdelijk een slechtere waterkwaliteit, kan dit een drukvalverhoging in de reactor tot gevolg hebben. Met een bovenwaterafvoer komt het proces geleidelijker op gang.

Spoelprogramma

Het spoelprogramma moet dus een stap bevatten om biomassa los te maken van het dragermateriaal en een stap om biomassa af te voeren, waarbij stratificatie van biomassa wordt voorkomen.

In tabel 19 wordt een spoelprogramma weergegeven met bovenwaterafvoer.

Tabel 19 Spoelprogramma van de reactor te Vierlingsbeek met lage nitraatverwijderingscapaciteit en met bovenwaterafvoer

Spoelstap	Aktie	Tijdsduur [minuten]
gecombineerde spoeling	water 16 m/h lucht 104 m/h	10
naspoelen	water 16 m/h	3
bovenwater afvoer	afvoer open	1
herhalen naspoelen en bovenwaterafvoer		3 keer
spoelwaterverbruik bij spoelinterval van 24 uur en filtratiesnelheid van 6 m/h		3,5 %

Uit onderzoek is gebleken dat een spoelprogramma met een lage spoelwatersnelheid en met een bovenwaterafvoer resulteert in een goede biomassa verwijdering bij een spoelwaterverbruik van 3,5 %.

Aanbeveling: het spoelprogramma dient te worden uitgevoerd met:

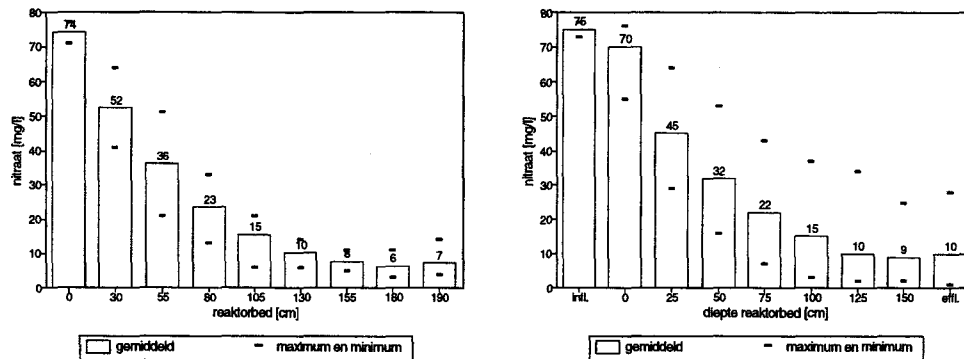
- * een luchtsnelheid van 100 m/h en een watersnelheid van 20 m/h;
- * een bovenwaterafvoer vlak boven het reactorbed.

Het meest stabiele systeem is een laag belaste bioreactor met een minder intensief spoelprogramma en een korte spoelinterval.

Bedhoogte

Bij de bedrijfsvoering met grind was de bedhoogte in de proefinstallaties 150 cm (Roosteren) en 180 cm (Vierlingsbeek). Uit meting van de nitraatverwijdering over de hoogte van een bioreactor blijkt dat de gewenste nitraatverwijdering is bereikt na passage van ongeveer 135 cm reactor, bij een filtratiesnelheid van 6 m/h (Vierlingsbeek) en 8 m/h (Roosteren)(figuur 30 en 31) [Jong et al., 1994^a en Koolen et al., 1994]. Ondanks de hogere filtratiesnelheid is het nitraat in Roosteren in een kleinere beddiepte verwij-

derd. Dit komt doordat in Roosteren meer biomassa aanwezig is in de reactor.



Figuur 30 en 31 Nitraatverwijdering over de hoogte in een neerwaartse bioreactor te Vierlingsbeek (l) en Roosteren (r)

In de praktijk is het echter veiliger om de bedhoogte hoger te kiezen dan 135 cm, om doorslag van nitraat te voorkomen in een periode dat de reactor minder goed functioneert. Tevens heeft het onderste deel van de bioreactor, waarin geen nitraat meer wordt verwijderd, een filtrerende werking waardoor de kwaliteit van het water verbetert. Dus een hoger filterbed levert een betere effluentkwaliteit op.

Bij een nitraatverwijderingscapaciteit van $230 \text{ g NO}_3/\text{m}^3\cdot\text{h}$ en een filtratiesnelheid van 6 m/h is $1,8 \text{ m}$ een veilige bedhoogte

5.2.3 Bedrijfsvoerings aspecten

Opstart van de bioreactor

De opstart van een nieuwe bioreactor zonder aanwezigheid van denitrificerende bacteriën in Roosteren en Vierlingsbeek geschiedde in twee fasen, een recirculatiefase en vervolgens een inlooffase [Hoek et al., 1990^a; Jong et al. 1991^a].

Recirculatiefase

Tijdens een recirculatiefase wordt het reactorwater zonder verversing rondgepompt via een omloopleiding, zodat de gekweekte biomassa in de reactor blijft. Het gehalte aan nitraat en substraat was tijdens deze fase hoog (1000 mg/l nitraat, 400 mg/l ethanol en 5 mg/l fosfaat).

Bij de recirculatie in een nieuwe reactor kwam de nitraatverwijdering na 2 à 4 dagen op gang en na 8 à 10 dagen was nagenoeg alle nitraat verwijderd en kon overgeschakeld worden op de inlooffase.

Inloophase

Tijdens de inloophase wordt de bioreactor doorstroomd met nitraathoudend water waaraan ethanol en fosfaat worden gedoseerd. De belasting wordt in stappen (bijvoorbeeld van 2 m/h) verhoogd tot de ontwerpbelasting. Telkens als het nitraatgehalte in het effluent beneden de 10 mg/l is wordt de belasting verhoogd. Tijdens de inloophase wordt de reactor mild gespoeld indien de weerstand in de reactor toeneemt.

Indien al biomassa aanwezig is in een bioreactor kan deze in bedrijf genomen worden met de ontwerpfiltratiesnelheid [Kappelhof et al., 1992^a, Jong et al., 1995]. Later is bij het hernieuwd opstarten geen recirculatiefase meer gebruikt, maar een getrapte toename van de filtratiesnelheid, tot de ontwerpbelasting werd bereikt.

Indien bij opstart entmateriaal (bacteriën) aan de reactor toegevoegd wordt kan de recirculatiefase worden overgeslagen. De reactor kan direct belast worden met nitraathoudend bedrijfswater waaraan ethanol en fosfaat wordt gedoseerd (ethanoldoorslag zoveel mogelijk voorkomen i.v.m. vervuiling reactorbodem). De filtratiesnelheid kan bij het op gang komen van de nitraatverwijdering in stappen worden verhoogd. Zodra de weerstand in de reactor toeneemt worden periodieke spoelingen uitgevoerd.

Dosering van ethanol en fosfaat

Doseren van ethanol

Aan het te denitrificeren water wordt ethanol gedoseerd als substraat voor de bacteriën in de bioreactor. Aandachtspunt is een goede menging van het ethanol met het te denitrificeren water. Theoretisch is 0,45 mg/l ethanol nodig voor het omzetten van 1 mg/l nitraat. In de praktijk blijkt het ethanolverbruik hoger te zijn namelijk 0,52 mg/mg ($\pm 0,20$) in Roosteren en 0,47 mg/mg ($\pm 0,11$) in Vierlingsbeek (dit is bij beide inclusief de dissimilatie van 2 mg/l zuurstof). Het gemeten ethanolverbruik is hoger dan het theoretische, mogelijk omdat meer biomassa wordt gevormd (assimilatie) dan theoretisch wordt aangenomen.

Ethanol is gedoseerd met demiwater verdund tot een concentratie van 20 % en in de geconcentreerde vorm (96 %). De voordelen van beide opties zijn:

verdunde ethanol (20 %):

- kleinere kans op brand- en explosiegevaar;
- minder interessant voor criminelen.

geconcentreerde ethanol (96 %):

- kleinere doseerpomp nodig;
- minder transportkosten;
- geen concentratieverschillen mogelijk door fout verdunnen;
- 80 % kleinere opslag nodig.

Doseren van fosfaat

In de bioreactor wordt naast ethanol ook fosfaat als substraat gebruikt door de bacteriën. Theoretisch is 0,004 mg/l fosfaat nodig voor het verwijderen van 1 mg/l nitraat.

Fosfaat is tijdens het onderzoek op twee manieren gedoseerd aan de bioreactor:

- in water opgelost fosfaat;
- opgelost in de ethanol als denaturatiemiddel (fosforzuur).

In Vierlingsbeek is de fosfaat in de geconcentreerde ethanol opgelost met een concentratie van 1200 mg PO_4^{3-} per 100 l ethanol. In Roosteren is de fosfaat in de met water verdunde ethanol opgelost met een concentratie van 1750 mg PO_4^{3-} per 100 l ethanol (opgave leveranciers). In het influent van beide bioreactoren werd een fosfaatgehalte van 0,5 á 0,6 mg/l gemeten, in het effluent werd tussen de < 0,05 en 0,1 mg/l gemeten, bij een nitraatverwijdering van 70 mg/l. Het fosfaatverbruik is het dubbele van de theoretische waarde. Net als de verhoogde ethanolverbruik is het verhoogde fosfaatverbruik waarschijnlijk veroorzaakt door een hogere biomassagroei dan theoretisch werd verwacht en/of door neerslag van calcium- of ijzerfosfaat.

Doseren van geconcentreerd ethanol vergt een kleinere opslag en doseerinstallatie maar stelt hogere eisen aan de veiligheid [Commissie Preventie van Rampen door Gevaarlijk stoffen, 1990].

Fosfaat kan aan ethanol toegevoegd worden als denaturatiemiddel (ethanol ongeschikt maken voor consumptie) in een concentratie van minimaal 1200 g PO_4^{3-} per 100 l ethanol. Een doseerinrichting voor fosfaat kan dan achterwege blijven.

Sturing van de ethanoldosering

Na de bioreactor wordt het water nabehandeld in een nazuivering. Indien aan de bioreactor meer ethanol gedoseerd wordt dan nodig is voor de denitrificatie, kan nog ethanol aanwezig zijn in het effluent van de bioreactor. Een hoog ethanolgehalte in het effluent van de bioreactor heeft de volgende nadelen:

- hogere organische stofbelasting van de nazuivering;
- vervuiling van leiding tussen bioreactor en nafiltratie;
- meer slibvorming en intensiever spoelprogramma in eerste nafilter (ook nadeel bij nabehandeling spoelwater);
- hoger ethanolverbruik dan noodzakelijk.

De (instelling) sturing van de ethanoldosering is dus van groot belang en kan op verschillende manieren plaatsvinden:

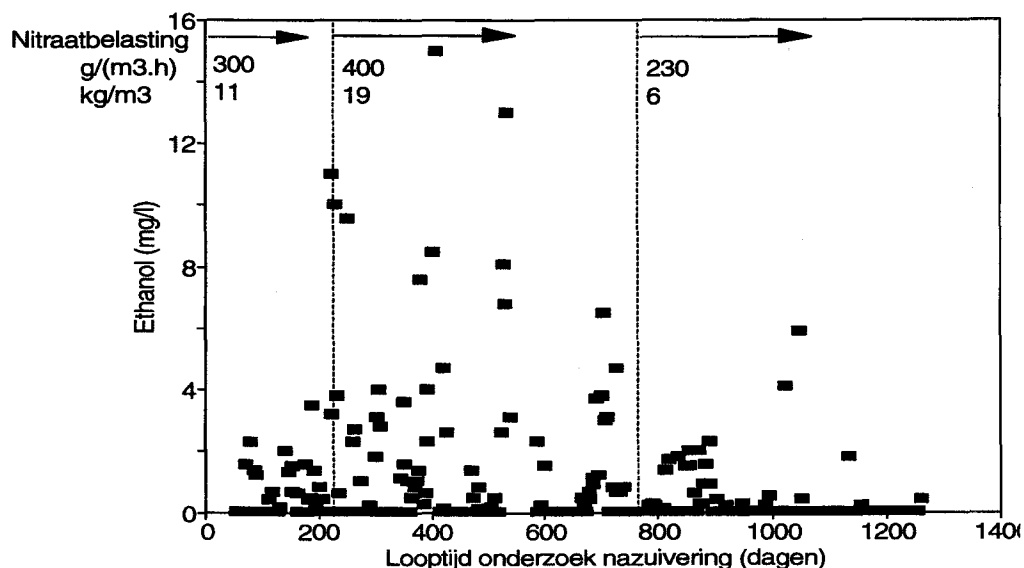
- regelen op een vast ethanolgehalte in het effluent;
- ethanol sturen op een vaste doorslag van nitraat.

Regelen op een vast ethanolgehalte in het effluent

Om te kunnen regelen op een vast ethanolgehalte in het effluent dient een goede on-line meting van ethanol beschikbaar te zijn in het meetgebied van 0,1 tot 5 mg/l. In samenwerking met de firma SKALAR Analytical is in 1990 een monitor ontwikkeld waarmee enzymatisch ethanol kan worden gemeten in het vereiste concentratiebereik [Jong et al., 1990 en 1991^b]. Onderzoek in Roosteren in samenwerking met WML en WLZ heeft opgeleverd dat de ethanolmonitor echter niet geschikt is om op lokatie te worden ingezet [Jong, 1993 en 1994^b]. De ethanolmeting bleek niet toepasbaar door een hoge verstoppingspotentie, een grote arbeidsinspanning voor onderhoud aan de monitor en aanmaak van de enzymen en een niet goede reproduceerbaarheid van de resultaten.

Ethanol sturen op een vaste doorslag van nitraat

Een bewezen techniek is de ethanol dosering zodanig regelen dat nog ongeveer 5 mg/l nitraat in het effluent van de bioreactor resteert. Het denitrificatieproces wordt dus ethanol gelimiteerd bedreven. Bij een stabiele bioreactor, lage nitraatverwijdering en geen voorkeurstromen, is een bedrijfsvoering mogelijk waarbij nagenoeg geen ethanolgehalten boven de detectiegrens in het effluent voorkomen (figuur 32).

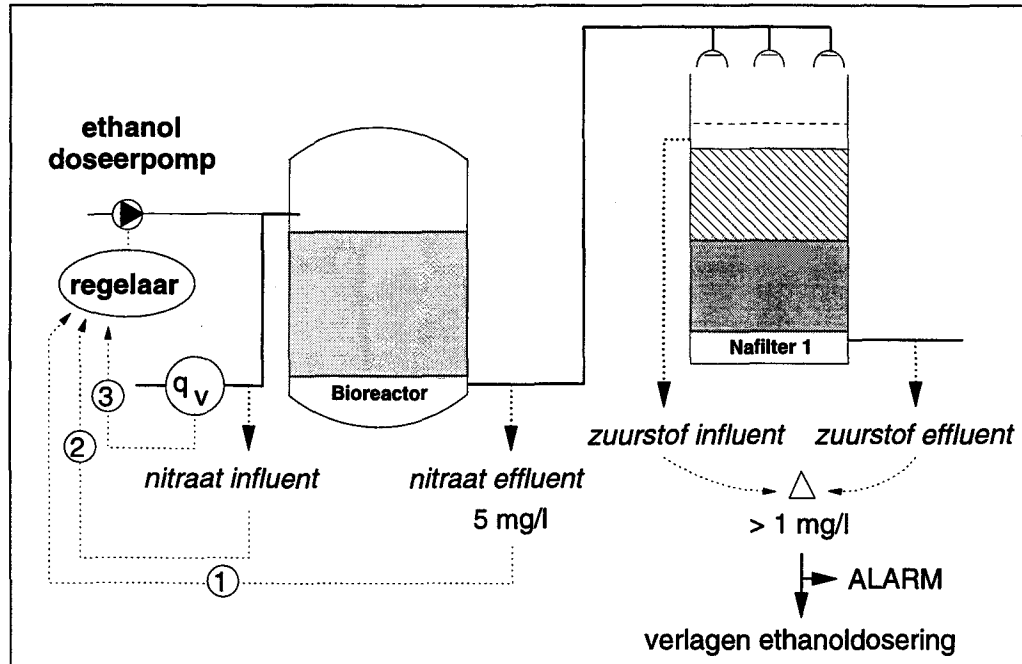


Figuur 32 Het ethanolgehalte na de bioreactor te Vierlingsbeek

Als de volumestroom en/of de nitraatbelasting van de reactor varieert kan de reactietijd van de regeling worden verkort door de ethanol dosering snel in te regelen op de hoeveelheid ethanol die nodig is voor het verwijderen van het nitraat waarmee de reactor belast wordt, minus de 5 mg/l nitraat die resteert in het effluent. Deze hoeveelheid ethanol kan theoretisch berekend worden met de formule:

$$q_{\text{water}} [\text{m}^3/\text{h}] \times \text{NO}_3^-_{\text{influent-5}} [\text{g}/\text{m}^3] \times \text{ethanol per nitraat} [\text{g}/\text{g}] = \text{ethanol} [\text{g}/\text{h}]$$

Als veiligheid kan het zuurstofverbruik in het eerste nafilter worden gemeten. Een stijging van het zuurstofverbruik geeft aan dat in het nafilter ethanol wordt afgebroken en dus ethanol doorslaat uit de bioreactor (zie ook § 5.2.2). Indien een verhoging van het zuurstofverbruik wordt gemeten gaat een alarm af en dient de ethanoldosering automatisch te worden teruggeregeld. De opzet van de regeling is schematisch weergegeven in figuur 33.



Figuur 33 Regeling van de ethanoldosering

Ethanoldoorslag kan worden voorkomen door de volumestroom van de ethanoldosering zodanig in te stellen dat ca. 5 mg/l nitraat in het effluent van de bioreactor resteert. Randvoorwaarde is dat de reactor stabiel is (lage nitraatverwijdering) zonder voorkeurstromen.

Bij proceswijzigingen snel regelen door de ethanoldosering (grof) in te stellen op de hoeveelheid ethanol die nodig is voor het verwijderen van het nitraat waarmee de reactor wordt belast.

Eventueel doorslaand ethanol resulteert in een hoger zuurstofverbruik in het eerste nafilter, waarop een alarmering geactiveerd wordt en de ethanoldosering automatisch terug dient te worden geregeld.

- Continu meting:
- nitraatgehalte influent bioreactor;
 - nitraatgehalte effluent bioreactor;
 - volumestroom bioreactor;
 - zuurstofgehalte influent eerste nafilter;
 - zuurstofgehalte effluent eerste nafilter.

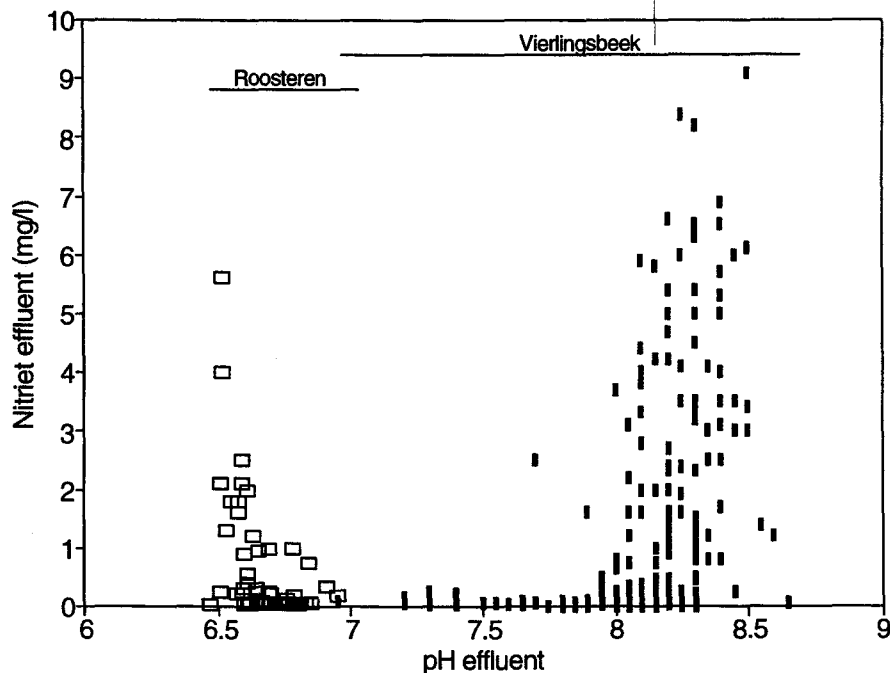
Voorkómen nitrietvorming in reactor

In de bioreactor wordt nitraat omgezet in stikstofgas. Een tussenproduct bij deze reactie is nitriet. Bij een goed functionerende bioreactor wordt alle nitriet omgezet in stikstofgas.

Er zijn een aantal mogelijkheden waarbij niet alle nitriet wordt omgezet in stikstofgas:

- A de reactor wordt te hoog belast waardoor de verblijftijd te kort is om alle nitriet om te zetten in stikstofgas;
- B als gevolg van voorkeurstroming wordt slechts een deel van het reactorbed benut. Op plaatsen met voorkeurstroming is de denitrificatie onvolledig (te korte verblijftijd) en is nog nitriet aanwezig in het effluent;
- C een niet optimale pH waardoor de reductie van nitriet wordt geremd.

Het verband tussen nitrietgehalte in het effluent en pH in het effluent is weergegeven in figuur 34. De metingen uit Vierlingsbeek in het pH gebied van 7,2 tot 8 zijn verkregen door zoutzuur te doseren aan het influent van de bioreactor. In Roosteren is het niet gelukt de pH ondergrens te bevestigen door loog te doseren aan het influent van de bioreactor zodat over de onderwaarde nog onzekerheid bestaat.



Figuur 34 Verband tussen nitriet effluent en pH effluent

Met een pH in het effluent tussen 6,8 en 7,8 kan nitriet in het effluent van de bioreactor worden beperkt.

Effect volumestroomvariatie en stilstand

Bij voorkeur dient de bioreactor bedreven te worden met een konstante filtratiesnelheid. In een zuiveringsstation komt dit neer op een vlakke bedrijfsvoering. Een bioreactor kan niet voor langere tijd stil gezet worden (maximaal 6 uur) omdat dan anaerobe processen optreden (sulfaat- en/of ijzerreductie) die geur- en smaakbezwaren veroorzaken. Verlaging van de filtratiesnelheid is binnen grenzen wel mogelijk (tussen 6-4 m/h). Anaerobie zal dan niet optreden. Naar een nog verdere verlaging van de filtratiesnelheid is geen onderzoek verricht, maar een verlaging tot 2 m/h is wellicht mogelijk. De ethanoldosering dient proportioneel te zijn met de om te zetten hoeveelheid nitraat.

Indien een reactor gedurende enkele dagen tot weken uit bedrijf moet worden genomen dan is deze te "conserveren" door hem te doorstromen met rein water (2 m/h) zonder substraat te doseren. Het effluent van de bioreactor kan dan behandeld worden in de nafiltratie en gaat niet verloren.

Invloed bedrijfsvoering bioreactor op de waterkwaliteit

De procescondities van de bioreactor die van invloed zijn op de waterkwaliteit zijn:

- een laag belaste bioreactor (lage nitraatverwijdering) bevat minder biomassa waardoor hoge drukval en voorkeurstromen worden voorkòmen. Drukval en voorkeurstromen kunnen leiden tot doorslag van ethanol, nitriet en nitraat en een hoger biomassagehalte in het effluent;
- de sturing van de ethanoldosering is van invloed op het ethanolgehalte in het gedenitrificeerde water; bij sturing op nitraatdoorslag bij een lage nitraatverwijderingscapaciteit kan een ethanolgehalte worden bereikt van < 0,1 mg/l;
- bij een neerwaarts doorstroomde bioreactor fungeert een deel van de reactor als filter waardoor de waterkwaliteit verbetert (ethanol en biomassa);
- bij een pH in het effluent van de bioreactor tussen 6,8 en 7,8 wordt nitrietvorming beperkt;
- Een zo kort mogelijke leiding naar de nazuivering voorkomt problemen met vervuiling.

5.3

Bovengrondse nabehandeling: noodzaak, zuiveringsdoelen en beschrijving

Een relatief laag belaste en frequent gespoelde ethanol vastbed bioreactor voor de verwijdering van nitraat uit grondwater is een goed beheersbaar proces. De kwaliteit van het gedenitrificeerde grondwater wijkt echter sterk af van de vereiste kwaliteit van drinkwater (tabel 20 & hoofdstuk 3). Het water na de bioreactor bevat resten ethanol en mede daardoor hoge concentraties assimileerbare organische koolstof (AOC). Nitriet, een tussenprodukt van het denitrificatieproces, wordt eveneens regelmatig waargenomen in het water na de bioreactor.

Tabel 20 De watersamenstelling na de bioreactor en de streefwaarden en normen voor het water na het eerste en het tweede nafilter

Parameters ^a	Waterkwaliteit na de bioreactor (neerwaarts doorstroomd en laag belast)		Criteria waterkwaliteit (streefwaarden en normen) ^a	
	Mediaan ^b	P90 ^b	Filtraat 1	Drinkwater
Ethanol (mg/l)	<0,1 (70%)	3,5	<AG ^b (0,1)	<AG
Nitriet (mg/l)	0,07	2,6	<AG (0,01)	<AG
AOC ($\mu\text{g C/l}$)	70	130	≤ 25	<10
Biofilmvorming (pg ATP/cm ²)	nvt	nvt	nvt	<500
Troebelheid (Ftu)	0,33	0,46	$\leq 0,3$	$\leq 0,2$
MFI (s ² /l)	31,3	42,1	≤ 10	<3
ATP (ng/l)	150	240	≤ 50	<5
KG22 ^d (kve/ml)	$2,5 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	$\leq 10^3$	< 10^2
KG37 ^d (kve/ml)	1300	4400	$\leq 10^2$	<10
<i>Aeromonas</i> (kve/100ml)	410	3700	nvt	<20
Indicator-bacteriën ^e (kve/100ml)	<1	nvt	nvt	WLB ^f
Dierlijke organismen	nvt	nvt	nvt	VEWIN ^f

^a Voor uitleg, streefwaarden en normen van de parameters zie hoofdstuk 3;

^b Mediaan = 50-percentiel en P90 = 90-percentiel; AG = analysegrens;

^c nvt = niet van toepassing;

^d KG = koloniegallen WLB;

^e Bacteriën van de coligroep, faecale streptococci en sporen van sulfiet-reducerende clostridia;

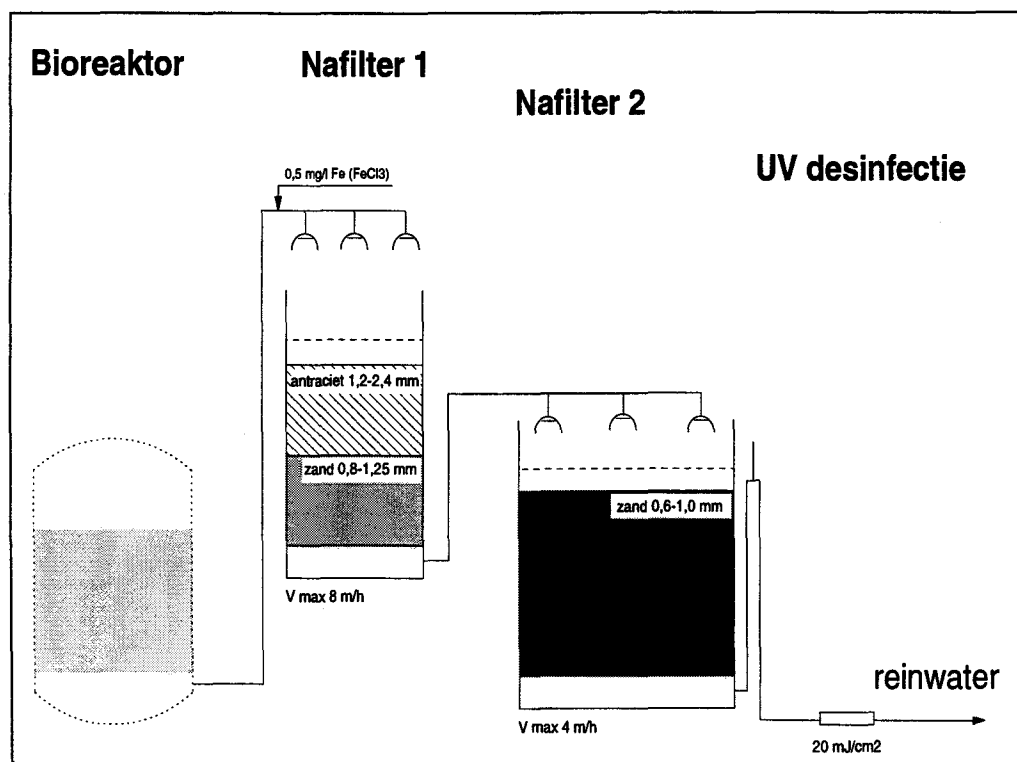
^f Waterleidingbesluit WLB en VEWIN-aanbevelingen.

Door de intensieve biologische processen in de bioreactor bevat het water veel bacteriën (biomassa). Dit blijkt ondermeer uit een hoge troebelheid en MFI, een hoog ATP-gehalte en hoge koloniegallen bepaald bij 22 en 37°C (KG22 en KG37). Ook het aantal *Aeromonas* bacteriën neemt als gevolg van

het denitrificatieproces toe. Indicator-bacteriën voor faecale verontreiniging werden niet in het gedenitrificeerde water aangetroffen.

Er is dus een intensieve nabehandeling noodzakelijk om resten ethanol, nitriet, biomassa, AOC en *Aeromonas* bacteriën te verwijderen. In het buitenland zijn reeds nabehandelingen na een ethanol vastbed bioreactor operationeel. Het gedenitrificeerde water, dat zuurstofloos is, wordt na de bioreactor als eerste processtap belucht. In Frankrijk wordt volstaan met een enkelvoudige nafiltratie [Richard et al., 1991; Philipot, 1985] en in Duitsland wordt het water met een dubbele filtratie nabehandeld [Roennefahrt, 1985; Schwarz, 1988; Stöver et al., 1990].

Mede op grond van een oriënterend onderzoek naar de watersamenstelling na biologische nitraatverwijdering [Hijnen et al., 1990^b] is geoordeeld dat een nabehandeling met een dubbele nafiltratie noodzakelijk is voor de productie van biologisch stabiel drinkwater (figuur 35).



Figuur 35 Schema van de nabehandeling van het ethanol vastbed proces

- Het eerste nafilter wordt het zwaarst belast met biomassa en afbreekbare verbindingen. Het streven is erop gericht om met dit filter de belangrijkste verbetering van de waterkwaliteit te realiseren. De kwaliteitsdoelen die in het onderzoek aan het filter waren gesteld waren (i) een volledige verwijdering van rest ethanol en nitriet en (ii) een sterke reductie van het gehalte biomassa en AOC. Met een dubbellaagsfiltratie en een vlokmid-deldosering is dit doel te realiseren.
- Het tweede nafilter, een laagbelast zandfilter, is bedoeld als polishing filter waarmee de streefwaarden voor de biologische stabiliteit van

drinkwater moeten worden bereikt. Dit zandfilter dient tevens als veiligheidsstap in de nabehandeling bij calamiteiten met ethanol en nitriet.

- Een nadesinfectie met UV waarborgt de microbiologische kwaliteit van geproduceerde drinkwater.

Hierna wordt beschreven op welke wijze tot dit processchema is gekomen.

5.3.1 **Het technisch functioneren van de nafilts**

Het eerste nafilter

In het buitenland (Frankrijk en Duitsland) worden op praktijkschaal als **eerste nafilts** een dubbellaagsfilter (DLF) met actieve kool/zand of met antraciet/zand en vlokmiddeldosering toegepast. In dit onderzoek zijn naast een dubbellaagsfilter nog 2 andere filtertypen onderzocht. Een DynaSand filtratie is onderzocht met het oog op het groot vuilbergend vermogen en een zandfilter vanwege de eenvoud en intensiteit van de spoeling. Van de onderzochte filters zijn de belangrijkste procescondities samengevat in tabel 21.

Afbraak van hoge concentraties gemakkelijk afbreekbare verbindingen zoals methaan, ethanol en acetaat in filters kan aanleiding zijn voor verstopping van het filterbed door ophoping van biomassa [Reijnen, 1994; Hijnen et al., 1992^a]. Dit beïnvloedt de bedrijfsvoering en het spoelwaterverbruik van de nabehandeling sterk.

Tabel 21 Overzicht van de procescondities en de bedrijfsvoering van de verschillende nafilts

	Eerste nafilts				Tweede nafilts	
	Vierlingsbeek	Roosteren			Vierlingsbeek	
	Dubbellaagsfilter	Dubbellaagsfilter	DynaSand filter	Zandfilter	Aktieve kool filter	Zandfilter
Beluchting:	Sproeier/ejecteur	Luchtinjectie	Luchtinjectie	Luchtinjectie	Sproeier	Sproeier
Dimensies (m):						
Diameter	1	2,1	1	2,1	1	1
Bedhoogte	1,75	1,5	2	1,5	2,1	2,1
Materiaal (mm):						
Antraciet	1,4-2,5	1,4-2,5	-	-	-	-
Zand	0,8-1,25	0,8-1,25	0,8-1,25	1-1,6	-	0,6-1
Aktieve kool	-	-	-	-	1-2 ^a	-
Conditie:						
Snelheid (m/h)	8	6,5	8	6,5	7,5	3,5
τ^b (min.)	13	14	15	14	18	36
Drukval (kPa)	1-10	10-100 ^c	1	10-100 ^c	5	5
Spoelinterval (dag):						
Procedure W/L/W ^d	1-2 (autom.) ^e	2 (hand) ^e	-	>20 kPa ^e	-	-
Procedure W ^d	-	-	continu ^e	-	7	10

^a Chemviron TL-830

^b τ = schijnbare contacttijd;

^c >10 kPa = drukfilter en 1 kPa = verlaagde bovenwaterstand met filterregeling;

^d W/L/W = achtereenvolgend water/lucht/water;

^e autom./hand = automatisch of handmatig; continue spoeling; spoelcriterium weerstand > 20 kPa.



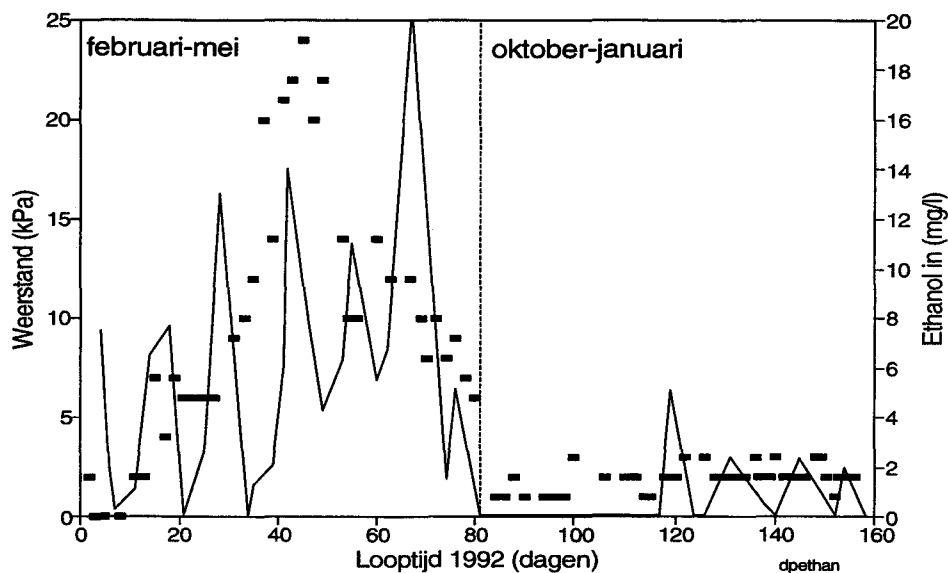
Nafilters van de proefinstallatie te Vierlingsbeek

De invloed van de ethanolafbraak in een dubbellaagsfilter op de weerstandsvorming wordt geïllustreerd aan de hand van het verloop van de blijvende weerstand in dit filter (figuur 36). In een periode met hoge ethanolconcentraties in het aangevoerde water (5 tot 15 mg/l) was er sprake van ernstige verstopping van het filterbed. Het antraciet van de bovenlaag was in de eerste periode zichtbaar vervuild met biomassa.

Met het intensiveren van de spoeling nam de blijvende weerstand weliswaar af, maar werd gelijktijdig antraciet uitgespoeld. In een periode met een lagere ethanolbelasting bleef de weerstand laag en was het spoelwaterverbruik 3% (tabel 22).

Meer indirect heeft een hoog ethanolgehalte in het aangevoerde water ook invloed op de weerstandsvorming in het eerste nafilter. Aangroei van wanden van opslagreservoirs en transportleidingen met biomassa veroorzaken incidenteel piekbelastingen van het filter met biomassa. Door het realiseren van een ethanol gelimiteerde bioreactor en het vermijden van opslagreservoirs kan dit probleem worden voorkomen.

Ook de ijzerdosering aan het influent van een dubbellaagsfilter om de biomassaverwijdering te verbeteren kan een toename van het spoelwaterverbruik veroorzaken (tabel 22). Deze weerstand is echter met spoelen eenvoudig te verwijderen. Door optimalisatie van de ijzerdosering en het aanbrengen van een filterregeling voor het handhaven van een vaste bovenwater-



Figuur 36 Weerstand na spoelen (blijvende vervuiling; ■) van een gesloten dubbellaagsfilter en de ethanol concentratie (-) in het aangevoerde water

Tabel 22 Overzicht van het spoelwaterverbruik van de verschillende nafilts bij normale bedrijfsvoering en bij perioden met weerstandsvorming

	Spoelwaterverbruik (geen blijvende weerstand)	Weerstandsvorming	
		Oorzaak	Spoelwaterverbruik
Dubbellaagsfilter	3%	Ethanol en Ijzerdosering	3-9%
Zandfilter	(1-2%) ^a	Ontgassing	3%
DynaSand filter	10%	nvt ^b	
Aktief koolfilter	1%	nvt	
Zandfilter	1,5%	nvt	

^a Niet bereikt door omstandigheden proeflocatie; ^b nvt = niet van toepassing

stand kan een spoelinterval van 48 uur worden bereikt (spoelwaterverbruik van 3%).

Met een goed functionerend zandfilter zoals beschreven in tabel 21 kan een lager spoelwaterverbruik (1 à 2%) worden bereikt. Het onderzochte filter heeft tijdens het onderzoek niet goed gefunctioneerd. Er trad weerstandsvorming op in het filterbed door ontgassing. Het water na de bioractor was oververzadigd met stikstofgas door toepassing van overdruk bij het denitrificatieproces. Een noodzakelijke tussentijdse ontspanning van het water zonder ingrijpende aanpassingen was op deze locatie niet mogelijk.

DynaSand filtratie is tijdens het onderzoek ongevoelig voor vervuiling met biomassa gebleken, ook bij hoge ethanolconcentraties. Het hoge spoelwaterverbruik van dit filter van 10% is echter een belangrijk nadeel.

De tweede nafiltratie

In dit nazuiveringsonderzoek zijn een enkellaagsfilter met actieve kool (AKF) en een enkellaagsfilter met zand (ZF) onderzocht (tabel 21). Actieve kool heeft een hoge capaciteit voor de verwijdering van organisch stoffen uit water. Zandfiltratie is als tweede nafilter onderzocht omdat het betere spoel eigenschappen heeft dan een actief koolfilter.

Een tweede nafilter met actieve kool, dat wekelijks wordt teruggespoeld, heeft geen last van weerstandsvorming en het spoelwaterverbruik was 1%. Wanneer het filter wordt gevuld met zand (0,6-1 mm) en de filtratiesnelheid 4 m/h is, treedt er een geringe weerstandsvorming op. De weerstand van ca. 4 kPa, die zich na ca. 10 dagen in de toplaag van dit filter vormt, is goed verwijderbaar en het gemiddelde spoelwaterverbruik is ca. 1,5%.

Conclusies

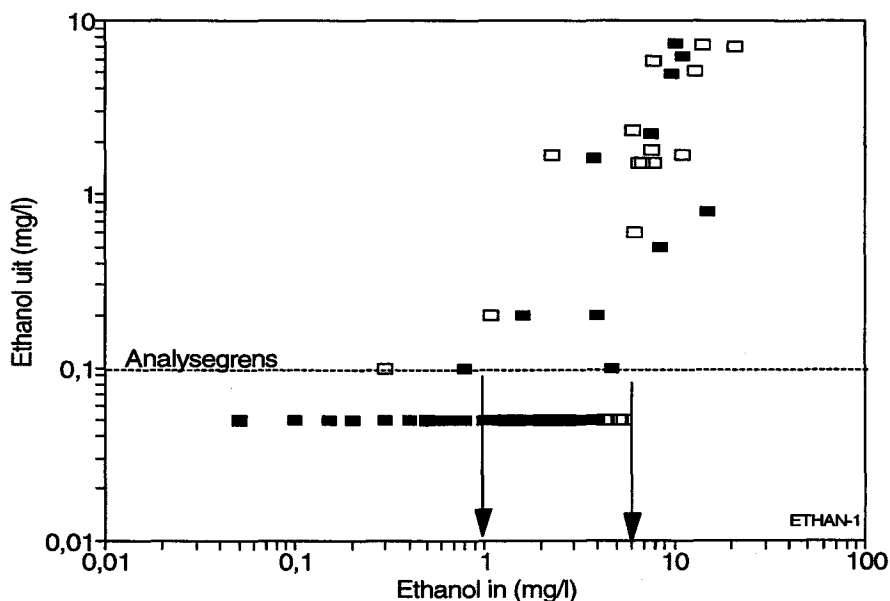
1. De nabehandeling van het water na het ethanol vastbed proces met een dubbellaagsfiltratie met vlokmiddeldosering en een zandfiltratie functioneert technisch gezien goed. Het spoelwaterverbruik van een dergelijke nabehandeling bedraagt ca. 4,5%.
2. De belangrijkste randvoorwaarden hiervoor zijn:
 - minder dan 5 mg/l ethanol in het aangevoerd water;
 - een stabiele vlokmiddeldosering (FeCl_3) van 0,5 mg/l en een constante bovenwaterstand (filterregeling).
 - bij een bioreactor onder overdruk (beheersing oververzadiging met N_2): een ontspanning van het aangevoerde water om oververzadiging in het eerste nafilter te voorkómen.

5.3.2 De verwijdering van ethanol en nitriet door het eerste nafilter

Zoals hiervoor beschreven is het aan te bevelen om redenen van technisch functioneren het ethanolgehalte in het water na de bioreactor te beperken. Het kan echter vóórkomen, bijvoorbeeld bij een calamiteit met de dosering of minder goed functioneren van de bioreactor, dat de ethanolconcentratie in het water na de bioreactor deze waarden overschrijdt. De betrouwbaarheid van de nabehandeling om dergelijke piekbelastingen te verwijderen hangt af van de verwijderingscapaciteit van de filters en van de mogelijkheid van de toepassing van een online controlesysteem. De capaciteit van een filter voor de verwijdering van ethanol, AOC en nitriet, wordt voornamelijk bepaald door factoren als de concentratie biomassa, zuurstof/nitraat/fosfaat en de contacttijd in het filterbed. Het filtertype, dubbellaag-, DynaSand- of zandfiltratie, heeft geen merkbare invloed op de verwijdering van deze verbindingen.

De ethanolverwijderingscapaciteit

Onder de bedrijfscondities van de proefinstallatie is een dubbellaagsfilter in staat om ethanolconcentraties tot 6 mg/l te verwijderen tot beneden de analysegrens van 0,1 mg/l (figuur 37). Dit komt overeen met een volumecapaciteit van 27 g ethanol/(m³.h)⁵⁾. Tussen 1 en 6 mg/l ethanol in het aangevoerde water kan er een geringe ethanoldoorslag in het eerste filter optreden. Bij concentraties kleiner dan 1 mg/l is de verwijdering bijna altijd tot beneden de analysegrens van 0,1 mg/l.

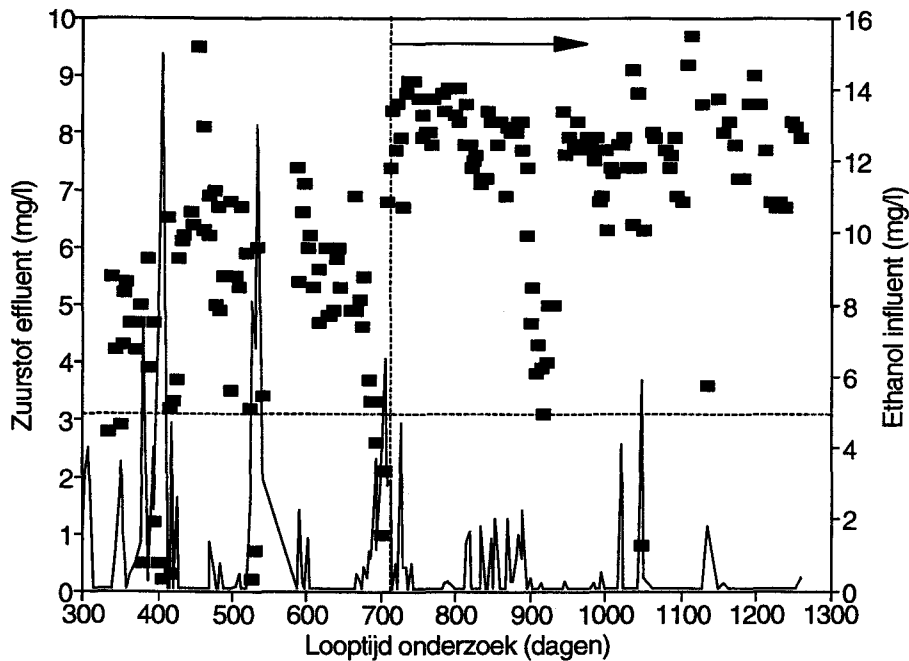


Figuur 37 Het ethanolgehalte in het effluent van twee dubbellaagsfilters (■ Vierlingsbeek; □ Roosteren) als functie van de influent concentratie

Er zijn aanwijzingen dat door gebrek aan fosfaat de ethanolverwijdering door het eerste nafilter wordt beperkt [Hijnen et al., 1993]. De belangrijkste beperkende factor voor de verwijdering van ethanol is echter de beschikbaarheid van zuurstof. Het zuurstofloze water na de bioreactor wordt voor het eerste nafilter belucht tot een zuurstofgehalte van 8 à 10 mg/l. Afbraak van 1 mg/l ethanol in het nafilter veroorzaakt theoretisch een daling van het zuurstofgehalte van 2,1 mg/l (ethanol/O₂-verhouding = 0,5). Om anaërobie in het filterbed te voorkómen moet het ethanolgehalte in het aangevoerde water dus kleiner zijn dan 4 à 5 mg/l (figuur 38). Wanneer de ethanolconcentraties in het aangevoerde water hoger zijn, treedt een verdere denitrificatie in het eerste nafilter op.

Het onderzoek naar de werking van de tweede nafiltratie startte nadat aan de voorwaarde was voldaan dat het ethanolgehalte in meer dan 90% van de waarnemingen < 0,1 mg/l was in het eerste filtraat (overschrijdingspercenta-

⁵⁾Filtratiesnelheid 8 m/h en bedhoogte 1,75 m.



Figuur 38 Het zuurstofgehalte (■) in het effluent en het ethanolgehalte in het aangevoerde water (-) van eerste nafilter (dubbellaagsfilter)

ge van 0,1 mg/l was 4%). Daarom is na het tweede nafilter geen ethanol meer bepaald. Een beluchting en een tweede nafiltratie met contacttijd van 36 minuten biedt voldoende veiligheid om een volledige ethanolverwijdering (niet aantoonbaar; tabel 20) door de nazuivering te realiseren.

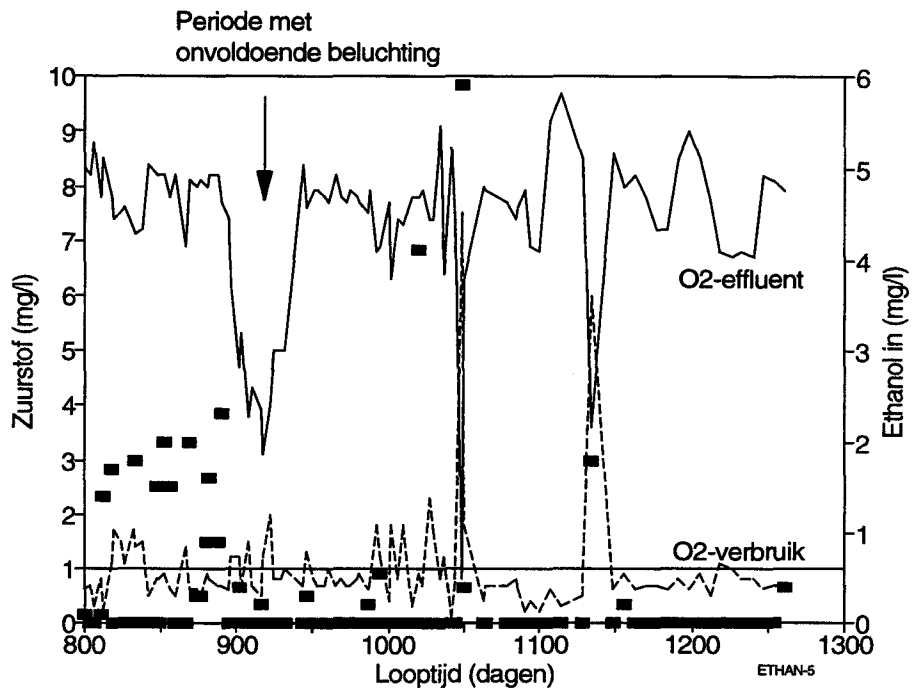
Beveiliging tegen overbelasting: een online monitorsysteem

Een online bepaling van het ethanolgehalte in het water na de bioreactor op basis van een enzymatische meettechniek (SKALAR ethanolmonitor) is niet goed mogelijk. De techniek is onvoldoende betrouwbaar en nauwkeurig en relatief duur (bedrijfs- en onderhoudskosten; [Jong, 1994]).

Het zuurstofverbruik van het eerste nafilter is gekoppeld aan het ethanolgehalte in het aangevoerde water (figuur 39). Gebruik van deze parameter als directe en kwantitatieve sturing van de ethanoldosering aan de bioreactor is niet mogelijk. De parameter is niet gekoppeld aan de nitraatverwijdering in de bioreactor en bovendien varieert de verhouding tussen de ethanolafbraak en het zuurstofverbruik in het filterbed te sterk.

Het O₂-verbruik is wel geschikt als een parameter om overbelasting van de nabehandeling met ethanol te signaleren. Bij een ethanolconcentratie van kleiner dan 0,1 mg/l in het aangevoerde water bedraagt het zuurstofverbruik van het eerste nafilter gemiddeld 0,5 à 1 mg/l (figuur 39). Om een volledige ethanolverwijdering in het eerste nafilter te garanderen moet het zuurstofverbruik van het eerste nafilter beneden 2,5 à 3 mg/l blijven. Dit O₂-verbruik komt overeen met een ethanolgehalte in het aangevoerde water van 1 mg/l (ethanol/O₂verhouding = 0,5) en bij dit niveau wordt ethanol volledig verwijderd door het eerste nafilter (figuur 37).

In plaats van het O₂-verbruik kan ook het zuurstofgehalte in het effluent van het eerste nafilter worden gebruikt. Randvoorwaarde hierbij is dat het zuurstofgehalte in het influent van het filter stabiel is. In de eerste periode



Figuur 39 Het O_2 -verbruik (--) en effluent O_2 -gehalte (-) van het eerste nafilter tijdens de laatste 400 dagen van het onderzoek en het ethanolgehalte in het aangevoerde water (■)

van het onderzoek bleek dat niet het geval te zijn (figuur 39; dag 900-950).

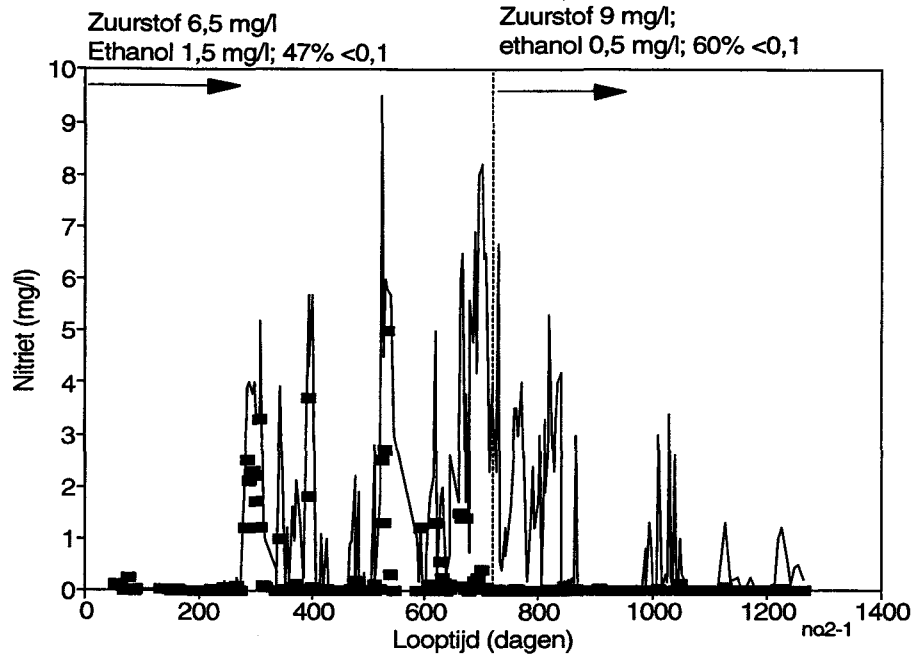
Verwijderingscapaciteit van de nabehandeling voor nitriet

Het water na de bioreactor kan nitriet bevatten, een tussenproduct van het denitrificatieproces. Nitriet is ook een tussenproduct van de omzetting van ammonium naar nitraat, de nitrificatie. Onder aerobe condities wordt NO_2^- door *Nitrobacter* bacteriën omgezet tot nitraat. Bekend is dat dit autotrofe micro-organisme gevoelig is voor lage zuurstofconcentraties [Bovendeur et al., 1987]. Reijnen et al [1993] heeft aangetoond dat afbraak van methaan door heterotrofe bacteriën in filterbedden de nitrificatie belemmert. De methaanafbraak vindt sneller en daardoor eerder in het filterbed plaats en verlaagt het zuurstofgehalte.

De verwijdering van hoge nitrietgehaltenes door een dubbellaagsfilter is bij een laag zuurstofgehalte (6,5 mg/l) en hoge ethanol concentraties (tot 10 mg/l) in het aangevoerde water niet volledig (figuur 40). Bij een gemiddeld zuurstofgehalte van 9 mg/l en lagere ethanolconcentraties in het aangevoerde water is het eerste nafilter in staat 5 mg/l NO_2^- te verwijderen tot beneden 0,1 mg/l. Onder de hydraulische condities van dit nafilter is dit een volumecapaciteit van ca. 3,3 g $NO_2^-/(m^3 \cdot h)$.

Naast een permanente verwijderingscapaciteit moet de nazuivering in staat zijn om incidentele hoge nitrietconcentraties te verwijderen. In een periode van de looptijd dat de nitrietbelasting van het eerste nafilter laag was (figuur 40; dag 850-1300) werden incidentele piekbelastingen tot 3 mg/l verwijderd tot <0,1 mg/l.

De mate waarin het tweede nafilter veiligheid biedt tegen nitriet in het drinkwater is afhankelijk van de aanwezigheid van een voldoende hoeveelheid *Nitrobacter*-bacteriën in het filterbed. Bij een permanente belasting met



Figuur 40 Het nitrietgehalte in het aangevoerde water (-) en in het effluent (■) van het eerste nafilter

nitriet kan zich in het tweede nafilter, na een inlooptijd, een populatie van deze micro-organismen ontwikkelen. Het is echter de vraag of bij incidentele piekbelastingen van de nabehandeling met nitriet en een onvolledige verwijdering door het eerste nafilter het tweede nafilter voldoende veiligheid biedt.

Conclusies

1. Het eerste nafilter is in staat ethanol tot een concentratie van 6 mg/l volledig te verwijderen. Boven deze concentraties is de verwijdering onvolledig door zuurstof- en mogelijk ook fosfaatlimitatie. De verwachting is dat het tweede nafilter resten ethanol verder zal verlagen.
2. Nitrietconcentraties tot 5 mg/l worden door het eerste nafilter verlaagd tot <0,1 mg/l. Randvoorwaarde hiervoor is dat in het aangevoerde water het ethanolgehalte beperkt is en het zuurstofgehalte voldoende hoog is (≥ 8 mg/l). Rest nitrietconcentraties kunnen in het tweede nafilter worden verwijderd. Bij een goed werkend eerste nafilter echter is het zeer de vraag of het tweede nafilter voldoende veiligheid biedt tegen incidentele nitrietpieken.

Conclusies (vervolg)

Een online parameter ter signalering van overbelasting met ethanol

Het zuurstofverbruik van het eerste nafiliter is een goede online controleparameter om hoge ethanolconcentraties in het aangevoerde water te signaleren (overdosering of niet goed functionerende bioreactor). Beneden een signaleringsniveau van 2,5 à 3 mg/l O₂-verbruik is het ethanolgehalte in het aangevoerde water < 1 mg/l en wordt voorkómen dat ethanoldoorslag > 0,1 mg/l naar het tweede nafiliter optreedt.

Onduidelijk is de snelheid waarmee de overbelasting van de nabehandeling met ethanol met deze parameter wordt opgespoord. Immers het O₂-verbruik is een gevolg van de ethanolomzetting die pas goed functioneert bij een voldoende hoog biomassagehalte in het filterbed.

Voorkeur voor een filtertype

M.b.t. de veiligheid van de nabehandeling voor ethanol en nitriet in het uitgaande water kan **geen voorkeur** worden uitgesproken voor één van de filtertypen onderzocht als eerste en tweede nafiliter.

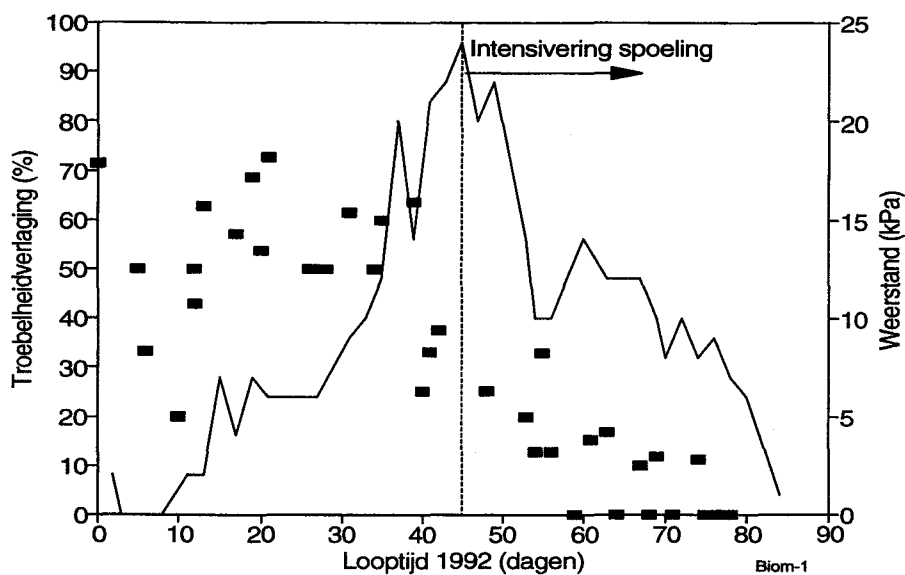
5.3.3 Invloed van ethanol op de microbiologische kwaliteit en biologische stabiliteit van het water

Microbiologische omzetting van hoge concentraties gemakkelijk afbreekbare verbindingen zoals methaan, ethanol en acetaat in filterbedden kan naast hydraulische problemen ook problemen met de waterkwaliteit opleveren. Zoals hiervoor is beschreven kan bij hoge ethanolconcentraties in het aangevoerde water de nitrietverwijdering worden belemmerd. Maar ook de verwijdering van biomassa uit het gedenitrificeerde water wordt door de intensieve biologische omzettingsprocessen in het eerste nafiliter negatief beïnvloed. Een toename van het aantal bacteriën in het water als gevolg van de afbraak van acetaat en methaan in filterbedden is beschreven door Hijnen et al [1992^b/1994]. Door biologische verstopping van het filterbed (als gevolg van doorslag van ethanol en een niet effectieve spoeling) werd geen troebelheid meer verwijderd (figuur 41). Maar ook in een filter waar geen sprake was van een biologische verstopping neemt de biomassaverwijdering (ATP) toe naarmate de ethanolconcentratie in het aangevoerde water lager is (figuur 42).

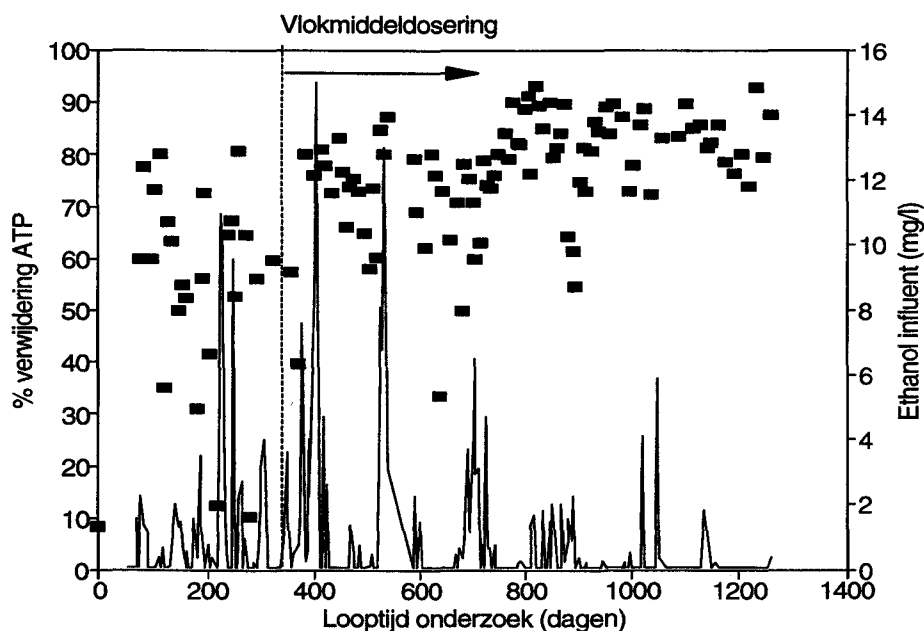
Beïnvloeding van de biologische stabiliteit: het AOC-gehalte.

De analysegrens van de ethanolbepaling is 0,1 mg/l of 100 µg/l en dit komt overeen met 50 µg ac-C eq/l AOC⁶⁾. Ethanol is een verbinding die door *Pseudomonas fluorescens* stam P17, één van de teststammen bij de AOC-

⁶⁾Ethanol ≈ 50% koolstof



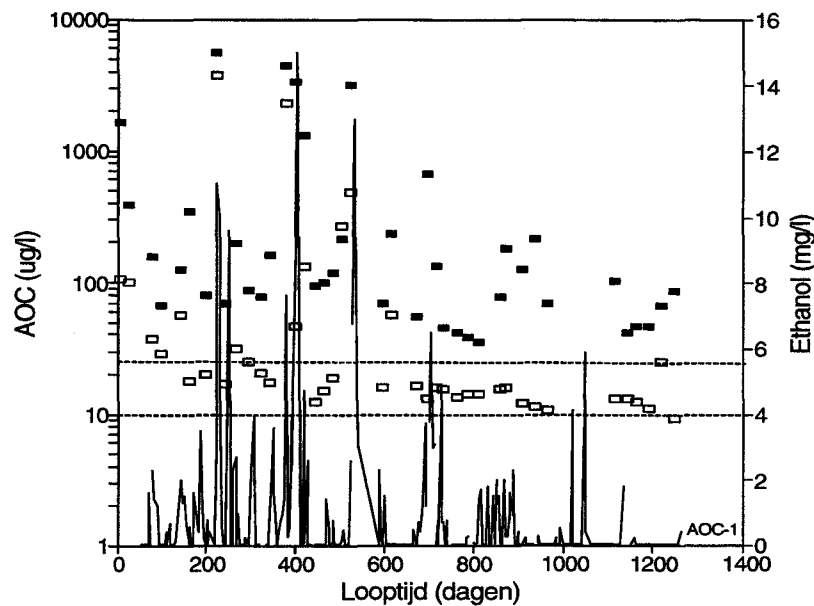
Figuur 41 De invloed van de vervuiling van een filterbed met biomassa (weerstand; -) op de procentuele verlaging van troebelheid (■)



Figuur 42 De procentuele ATP-reductie (■; biomassa) van het eerste nafil- ter en het ethanolgehalte in het influent (-)

bepaling, wordt benut [Van der Kooij et al., 1982]. Dit betekent dat bij hoge ethanolconcentraties in het aangevoerde water de AOC-waarden in datzelfde water ook hoog zijn (figuur 43).

De analysegrens van de AOC-bepaling is $0,1 \mu\text{g C/l}$ ($\approx 0,2 \mu\text{g/l}$ ethanol). Met deze techniek kunnen dan ook beduidend lagere ethanolgehalten dan $100 \mu\text{g/l}$ worden signaleerd. Het AOC-gehalte in het water na het eerste



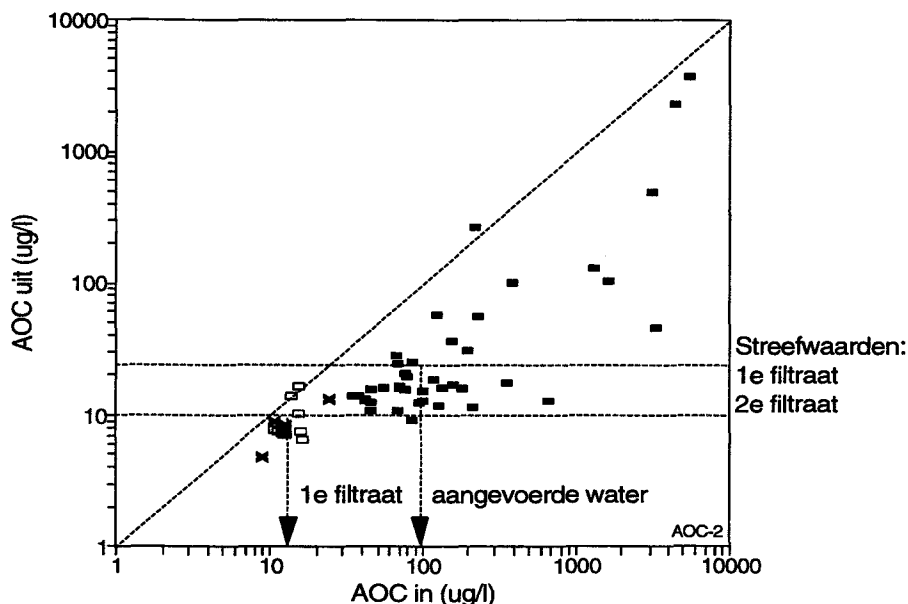
Figuur 43 Het AOC- (■) en ethanolgehalte (-) in het aangevoerde water en het AOC-gehalte in het effluent van het eerste nafilter (□); ethanol en AOC werden niet gelijktijdig bepaald.

nafilter nam af naarmate het ethanolgehalte in het aangevoerde water lager werd (figuur 43). Deze waarneming vormt een sterke aanwijzing dat rest concentraties ethanol tussen 0,2 en 100 µg/l (0,0002 en 0,1 mg/l) voorkomen in het filtraat van het eerste nafilter.

Om het tweede nafilter niet te hoog te belasten met makkelijk afbreekbare verbindingen is een streefwaarde voor het AOC-gehalte in het eerste filtraat van 25 µg ac-C eq/l (\approx 50 µg/l ethanol) gesteld (tabel 20). Uit figuur 44 blijkt dat dit niveau in de regel wordt bereikt bij een AOC-gehalte in het influent (= aangevoerde water van de nabehandeling) van \leq 100 µg ac-C eq/l \approx 200 µg/l ethanol.

Het verband tussen AOC-gehalte in het influent en het effluent van het tweede nafilter wijst uit dat de AOC streefwaarde voor biologisch stabiel drinkwater van $<$ 10 µg/l [Van der Kooij et al., 1990] met een grotere mate van zekerheid wordt bereikt indien het AOC-gehalte na het eerste filter (influent van het tweede filter) \leq 15 i.p.v. \leq 25 µg/l is (figuur 44). Een dergelijk laag niveau is haalbaar wanneer het AOC gehalte in het aangevoerde water \leq 50 µg/l AOC in plaats van de eerder genoemde \leq 100 µg/l AOC (figuur 43 en 44).

Dat ethanol in het aangevoerde water van de nabehandeling van invloed was op het AOC-gehalte in het eindproduct (tweede filtraat) blijkt ook uit tabel 23. Het gemiddelde AOC-gehalte in het filtraat van het tweede nafilter was in de eerste periode met actief kool hoger dan de streefwaarde voor biologisch stabiel drinkwater (10 µg/l). In dezelfde periode bevatten 49% van de monsters van het aangevoerde water van de nabehandeling meer dan 100 µg/l ethanol. In de daarop volgende perioden met een actief koolfilter en een



Figuur 44 Het verband tussen het AOC-gehalte in het influent en het effluent van het eerste nafilter (■) en van het tweede nafilter met actief kool (□) en met zand (X)

Tabel 23 AOC en biofilmvormende eigenschappen van het water na het tweede nafilter onder verschillende condities

Conditie tweede nafilter ^a	Ethanolbelasting eerste nafilter (percentage < AG) ^b	AOC (µg ac-C eq/l) ^c	BVS (pg/(cm ² .d))	BVP (pg/cm ²)
Aktief koolfilter (τ = 18 min.)	41%	23,8 (±33)	7	630
Aktief koolfilter (τ = 36 min.)	17,5%	7,7 (±0,3)	5 - >10	500 - 1000
Zandfilter (τ = 36 min.)	11%	8,4 (±2,5)	2,5	250
Streefwaarden biologische stabiliteit:		< 10	< 5	< 500

^a Volgtijdig onderzoek met 1 nafilter onder verschillende condities; τ = schijnbare contacttijd;

^b < AG = kleiner dan analysegrens van 0,1 mg/l;

^c Gemiddelde concentratie en (standaard afwijking); aantal waarnemingen resp. 7, 4 en 6.

zandfilter was dit percentage beduidend lager (resp. 17,5 en 11%) en werd de AOC-streefwaarde van het eindproduct wel bereikt.

Invloed van ethanol op de biofilmvormingspotentie

Meer direct en semi continu kan de biologische stabiliteit van water worden bepaald met een monitor voor het bepalen van de biofilmvormende eigenschappen (biofilmmonitor; [Van der Kooij et al., 1992]). Het te onderzoeken water stroomt langs glazen ringen waarop zich, afhankelijk van de mate van biologische stabiliteit, biomassa vormt. Dit wordt met de ATP-bepaling bepaald en uitgedrukt in picogram ATP per cm² (10⁻¹² gram/cm²). Deze

techniek is in 3 perioden van het onderzoek met het tweede nafilter ingezet (figuur 45):

- Periode 1 na het tweede nafilter met actieve kool en een contacttijd van 18 minuten (AKF1).
- Periode 2 na hetzelfde filter met een dubbele contacttijd (36 min.; AKF2).
- Periode 3 aan het eind van het onderzoek na een tweede nafilter met zand en een contacttijd van 36 minuten (ZF).

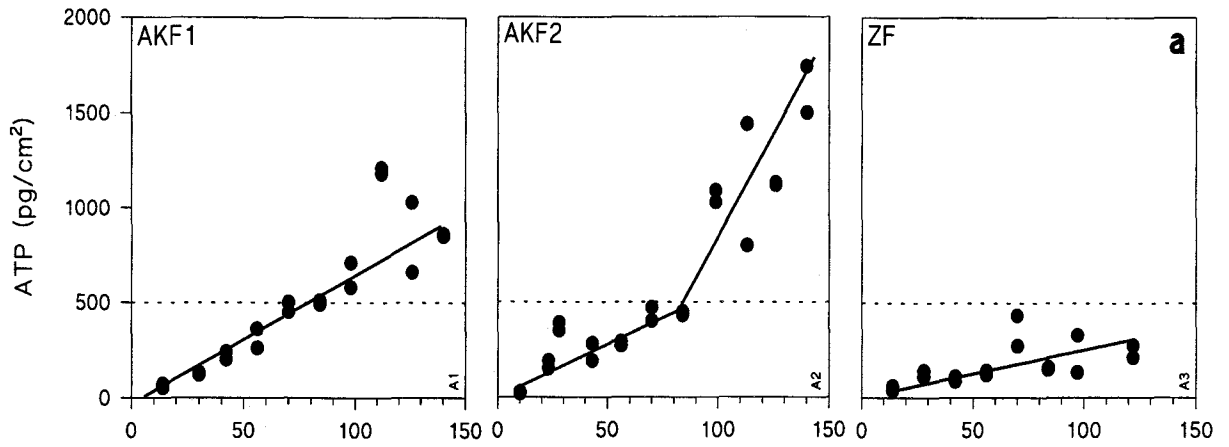
Alle drie de perioden besloegen de laatste 100 à 150 dagen looptijd van het tweede nafilter onder de in tabel 21 beschreven condities.

Tijdens de looptijd van de monitor na het tweede nafilter gevuld met zand (ZF) was de biofilmvormingssnelheid duidelijk het laagst (figuur 45a) en voldeed het eindprodukt aan de streefwaarden voor biologisch stabiel drinkwater (tabel 23). Na het tweede nafilter met actieve kool werden de streefwaarden voor biologisch stabiel drinkwater niet bereikt, ook in een periode dat de contacttijd was verdubbeld (AKF2). Een mogelijke oorzaak hiervoor is de vervuiling van de actieve kool met biomassa. Dit geeft aanleiding tot afgifte van sporen gemakkelijk assimileerbare organische verbindingen (AOC).

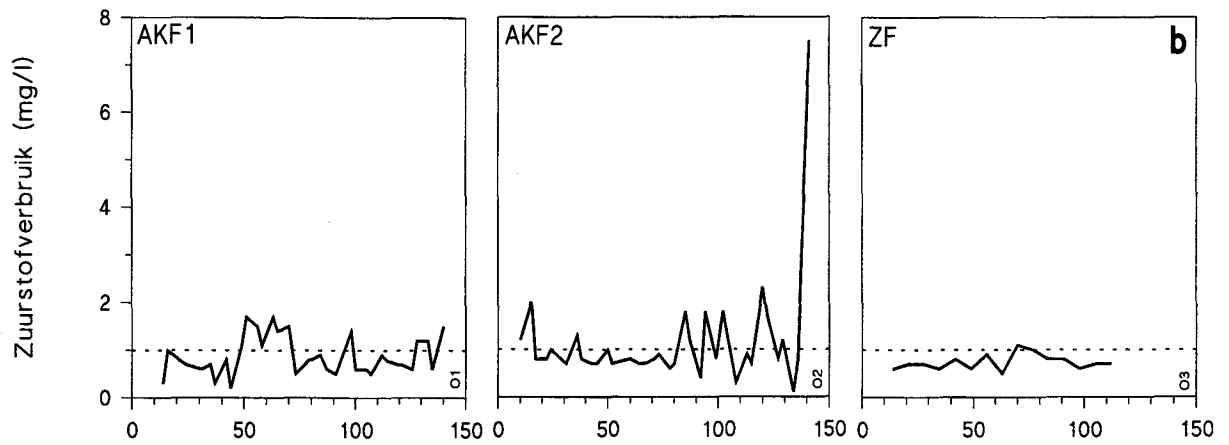
Er zijn echter resultaten die erop duiden dat de biofilmvormende eigenschappen van het water na de totale nabehandeling (eindprodukt) in belangrijke mate afhangt van het ethanolgehalte in het aangevoerde water van de nabehandeling (ethanolbelasting van het eerste nafilter):

- Het eindprodukt van de installatie had in de eerste periode (AKF1) de sterkste biofilmvormende eigenschappen (figuur 45a). Tijdens deze periode was het zuurstofverbruik van het eerste nafilter grillig en frequent > 1 mg/l (figuur 45b) en het ethanolgehalte in het aangevoerde water van de nabehandeling hoog (figuur 45c).
- In de eerste 80 dagen van periode 2 was de biologische stabiliteit van het eindprodukt beter. De ethanolbelasting en het zuurstofverbruik van het eerste nafilter waren lager dan in periode 1.

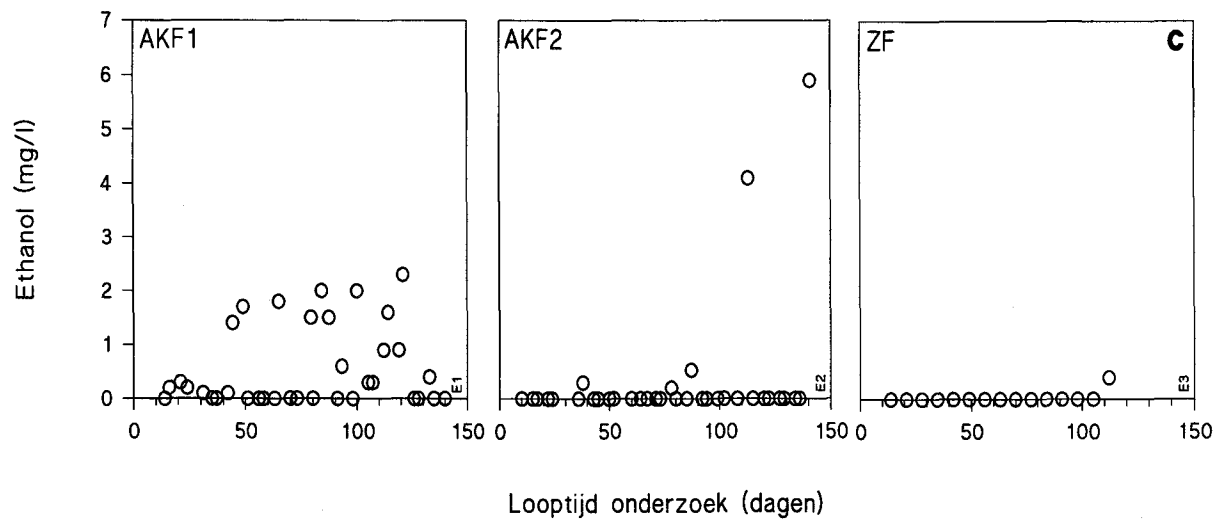
Biofilmmonitor effluent nafilter 2



Zuurstofverbruik nafilter 1



Ethanolbelasting nafilter 1



Figuur 45 De biofilmvormende eigenschappen van het eindproduct (a;●) en het zuurstofverbruik (b;—) en de ethanolbelasting (c;○) van het eerste nafilter

De biofilmvormingssnelheid nam echter sterk toe op het moment dat ook het zuurstofverbruik van het eerste nafilter toenam en incidenteel hoge ethanolconcentraties (4 en 6 mg/l) in het aangevoerde water werden aangetroffen (figuur 45c).

- In de periode van het zandfilter, waar de biofilmvormende eigenschappen van het eindproduct voldeed aan de streefwaarden, was het zuurstofverbruik van het eerste nafilter stabiel en in de regel beneden 1 mg/l (figuur 45b) er werd nauwelijks ethanoldoorslag van de bioreactor waargenomen (< 0,1 mg/l; figuur 45c).

Conclusies

1. Bij een ethanolgehalte in het effluent (aangevoerde water van de nabehandeling) hoger dan 5 mg/l treedt snelle biologische verstopping van het eerste nafilter op en kan het water na dit filter zuurstofloos worden.
2. Beperking van het ethanol in het aangevoerde water van de nabehandeling is tevens belangrijk voor voldoende verwijdering van AOC, nitriet en biomassa.
3. Er zijn sterke aanwijzingen dat het ethanolgehalte in het aangevoerde water van de nabehandeling bepalend is voor de mate waarin het eindproduct biologisch stabiel is. Met beide filtermaterialen in het tweede nafilter, actieve kool en zand, kunnen de streefwaarden voor biologische stabiliteit in het eindproduct (een AOC gehalte van < 10 µg ac-C eq/l en een biofilmvormingspotentie van < 500 pg/cm²) onder de hierna volgende randvoorwaarde worden bereikt:

De bioreactor moet ethanol gelimiteerd worden bedreven d.w.z. het ethanolgehalte in het effluent moet in de regel beneden de analysegrens van 0,1 mg/l zijn. Dit is goed te realiseren bij een lage belasting van de bioreactor met nitraat (230 g/(m³.h)) zodat voorkeurstromen en hiermee ethanoldoorslag worden voorkomen.

Voorkeur voor een tweede nafilter met actieve kool of zand

Voor het tweede nafilter wordt bij voorkeur zand als filtermateriaal gekozen omdat de spoeeigenschappen beter zijn dan van actieve kool. Blijvende vervuiling kan zodoende worden beperkt, hetgeen gunstig is voor de biologische stabiliteit.

5.3.4 Verwijdering van biomassa

Een belangrijke functie van de nabehandeling is het verlagen van het biomassagehalte in het water. In tabel 24 zijn de streefwaarden voor verwijdering van biomassa (MFI, ATP en koloniegetallen) gegeven die nodig zijn om aan de gestelde kwaliteitscriteria te kunnen voldoen. Gestreefd is om de grootste verlaging te realiseren in het eerste nafilter dat frequent en intensief wordt gespoeld. De troebelheid van het aangevoerde water van gemiddeld 0,4 Fte wordt door het eerste nafilter (dubbellaagsfilter met ijzerdosering)

verminderd tot 0,1 à 0,2 Fte (figuur 46). Het eerste nafilter verlaagt het ATP-gehalte, een maat voor het totaal gehalte levende biomassa, van gemiddeld 100 naar 20 ng/l (figuur 47).

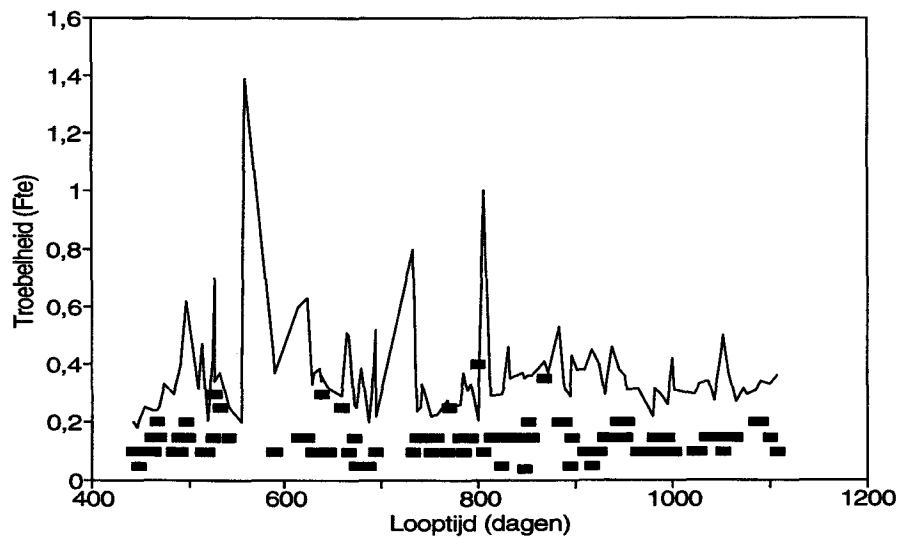
Tabel 24 De gemiddelde benodigde procentuele eliminatiecapaciteit van de totale nabehandeling en van de twee afzonderlijke nafilts

Parameters biomassa:	Totaal	Eerste nafilter	Tweede nafilter
Troebelheid	41	11	30 (33) ^a
MFI	90	66	24 (70) ^a
ATP	96	58	38 (90) ^a
KG22	99,5	95	4,5 (90) ^a
KG37	99	90	10 (90) ^a

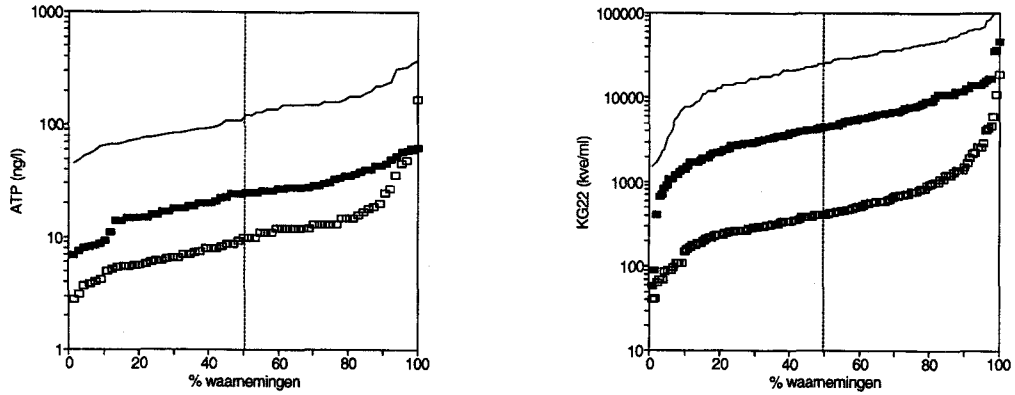
^a % verwijdering t.o.v. eerste filtraat;

^b percentage benodigde eliminatie t.o.v. gemiddelde kwaliteit van water na bioreactor ($N_{\text{bioreactor}}$).

Het koloniegetal bij 22°C (KG22) wordt door beide nafilts sterk verlaagd (figuur 47). Dit koloniegetal daalde van gemiddeld 2×10^4 (50-percentiel of mediaan) naar 400 kve/ml.

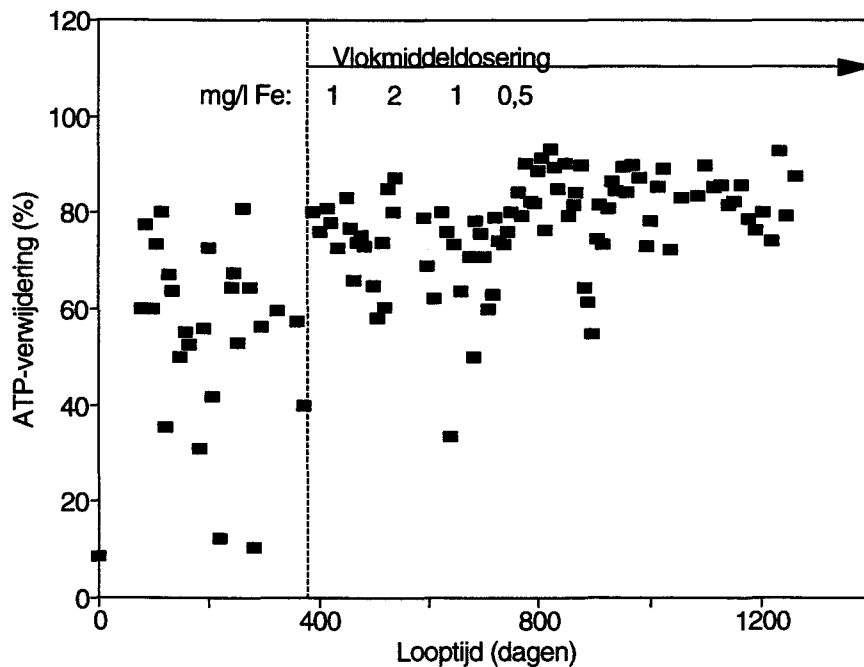


Figuur 46 De troebelheid na de bioreactor (-) en het eerste nafilter (■)



Figuur 47 Cumulatieve frequentieverdeling van het ATP-gehalte en van het koloniegetal bij 22°C (KG22) in het water aangevoerde water (-) en na het eerste (■) en na het tweede nafilter (□)

Met een vlokmiddeldosering aan het influent van het eerste nafilter, ook toegepast in het buitenland [Philipot, 1985; Roennefahrt, 1985], kan de biomassaverwijdering worden verbeterd. De ATP-verwijdering wordt verhoogd van 60 naar gemiddeld 80% door dosering van FeCl_3 aan het influent van het dubbellaagsfilter (figuur 48).



Figuur 48 De invloed van een vlokmiddeldosering aan het influent van een dubbellaagsfilter op de procentuele ATP-verwijdering

Voor de troebelheid en het ATP-gehalte wordt met een dubbellaagsfilter met vlokmiddeldosering de nagestreefde gemiddelde verwijderingscapaciteit van het eerste nafilter bereikt (tabel 25). De gewenste verlaging van de MFI en de koloniegetallen bij 22 en 37°C wordt echter niet gehaald.

Tabel 25 De biomassaverwijdering door de drie onderzochte eerste nafilts

Proefomstandigheden:		Dubbellaags-filter met vlokmiddel	DynaSand filter	Zandfilter
Ethanol limitatie bioreactor ^a		+	-	-
Belasting met biomassa		laag	hoog	hoog
Technisch functioneren filter ^a		+	+	-
Verlaging van de parameters:	Doel ^b (gemiddeld)	P50 ^c	Gemiddeld	Gemiddeld
Troebelheid	47	60	25	46
MFI	66	39	32	51
ATP	58	82	59	80
KG22	95	76	41	83
KG37	99	93	nb ^c	nb

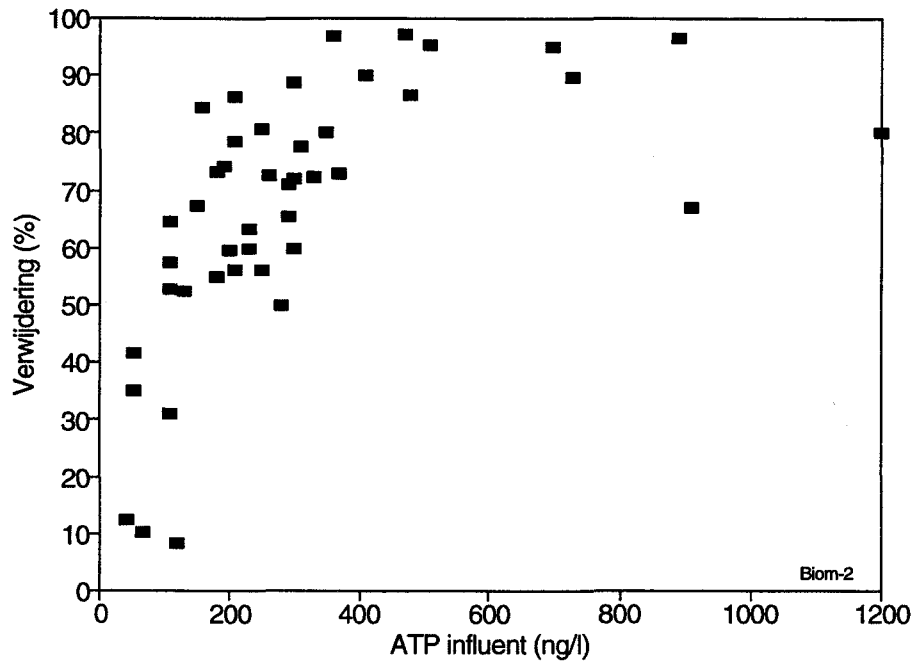
^a Conditie van bioreactor en nafilts;

^b Doel: waterkwaliteit na laagbelaste neerwaarts doorstroomde bioreactor;

^c P50 = mediaan; nb = niet bepaald.

Van de onderzochte filtertypen heeft het dubbellaagsfilter de grootste capaciteit voor de verwijdering van biomassa. De proefomstandigheden waaronder de nafilts zijn onderzocht verschilden echter te veel van elkaar (tabel 25) om een goede vergelijking te kunnen maken. De biomassaverwijdering door het zandfilter en het dubbellaagsfilter met vlokmiddeldosering waren weliswaar ongeveer gelijk, maar de belasting van het zandfilter was duidelijk hoger. De belasting van een filter met biomassa bepaalt voor een belangrijk deel het verwijderingspercentage (figuur 49). Na het zandfilter werden de streefwaarden voor het biomassagehalte in het eerste filtraat (tabel 25) niet bereikt. Het DynaSand filter is bij de toegepaste procescondities, ondanks de hogere biomassabelasting, duidelijk minder effectief voor het verwijderen van biomassa dan het dubbellaagsfilter.

Het benodigde verwijderingspercentage van biomassa door het tweede nafilts was 70 à 90% (tabel 26). De verwijderingspercentages van zowel een actief koolfilter als een zandfilter met een contacttijd van resp. 18 en 36 min voldeden hier niet aan. Het ATP-gehalte en de MFI-waarde van het filtraat van beide filters waren hoger dan de streefwaarden. Verdubbeling van de contacttijd in het actieve koolfilter vertoonde geen meetbare verbetering van de biomassaverwijdering.



Figuur 49 Invloed van het ATP-gehalte in het influent op het verwijderingspercentage van het eerste nafilter

Tabel 26 De biomassaverwijdering door de onderzochte tweede nafilters en het eindniveau in het geproduceerde water

	Doel ^a (gemiddeld)	Zandfilter	Aktieve koolfilter
		P50 ^b	P50
Verwijdering:			
MFI (%)	70	33	39
ATP (%)	90	50	60
KG22 (%)	90	87	89
KG37 (%)	90	96	93
Kwaliteit:			
MFI (s/l ²)	<3	10,5	9,9
ATP (ng/l)	<5	7	11
KG22 (kve/ml)	<100	620	440
KG37 (kve/ml)	<10	1	4

^a Doel: verwijderingspercentage of eindniveau;

^b P50 = mediaan

Het koloniegetal bepaald bij 37°C wordt door beide nafilters sterk verlaagd en in het eindproduct kan worden voldaan aan de norm van het Waterleidingbesluit. Het koloniegetal KG22 daarentegen was duidelijk hoger dan de norm. Een nadesinfectie van het water met UV-desinfectie met een dosering van 200 J/m² is naar verwachting ruimschoots voldoende om dit te bereiken (3,5 logeenheden reductie; >99,9% [Kruithof et al., 1992]).

Conclusies

1. De grootste verwijdering van biomassa in de nabehandeling vindt plaats in het eerste nafilter.
2. MFI en ATP, parameters voor het totale biomassagehalte, worden door de nabehandeling minder effectief verlaagd dan de koloniegetallen. Het eindprodukt van de nabehandeling voldoet voor beide parameters niet aan de streefwaarden voor drinkwater.
3. Het koloniegetal bij 22°C in het water na de totale nabehandeling is hoger dan de norm van het Waterleidingbesluit (100 kve/ml). Dit koloniegetal kan eenvoudig worden verlaagd met een UV-desinfectie, een in de praktijk bewezen effectieve nadesinfectie.

Voorkeur voor een filtertype

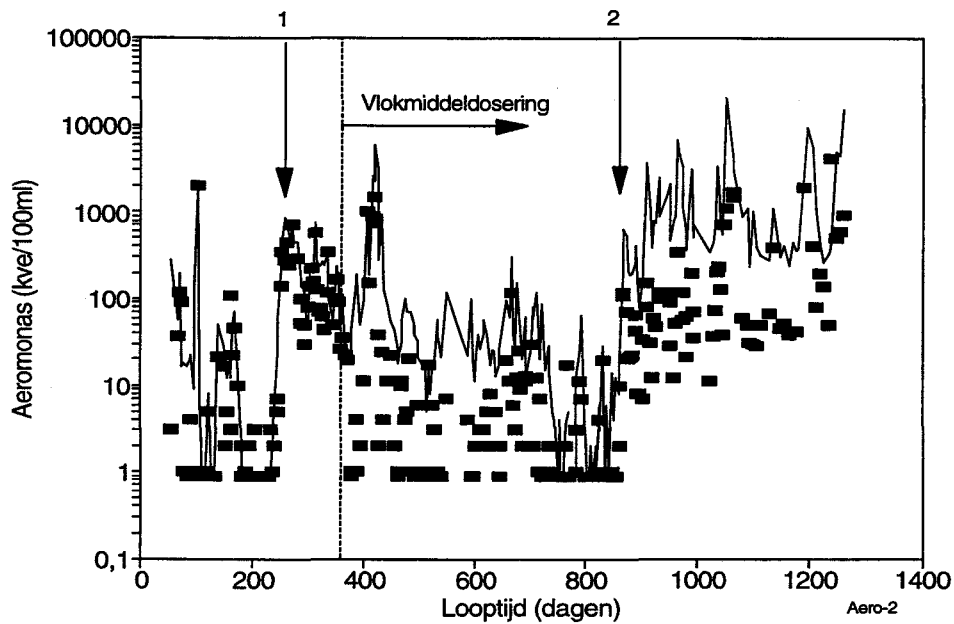
- De voorkeur voor het eerste nafilter gaat uit naar een dubbellaagsfiltratie met een vlokmiddeldosering (0,5 mg/l FeCl₃). Dit filter heeft de grootste capaciteit voor de verwijdering van biomassa. Het is de vraag of met een zandfilter (1-1,6 mm) belast met hetzelfde gedenitrificeerde water dezelfde biomassaverwijdering kan worden gerealiseerd. Door de fijnere korreldiameter van zand t.o.v. antraciet (1,4-2,5 mm) is een volkmiddeldosering aan een dergelijk filter niet goed mogelijk.
- Op grond van de biomassaverwijdering kon geen voorkeur worden uitgesproken voor een **tweede nafilter** met actieve kool of zand.

5.3.5 Vermeerdering van *Aeromonas* en dierlijke organismen in de nabehandeling

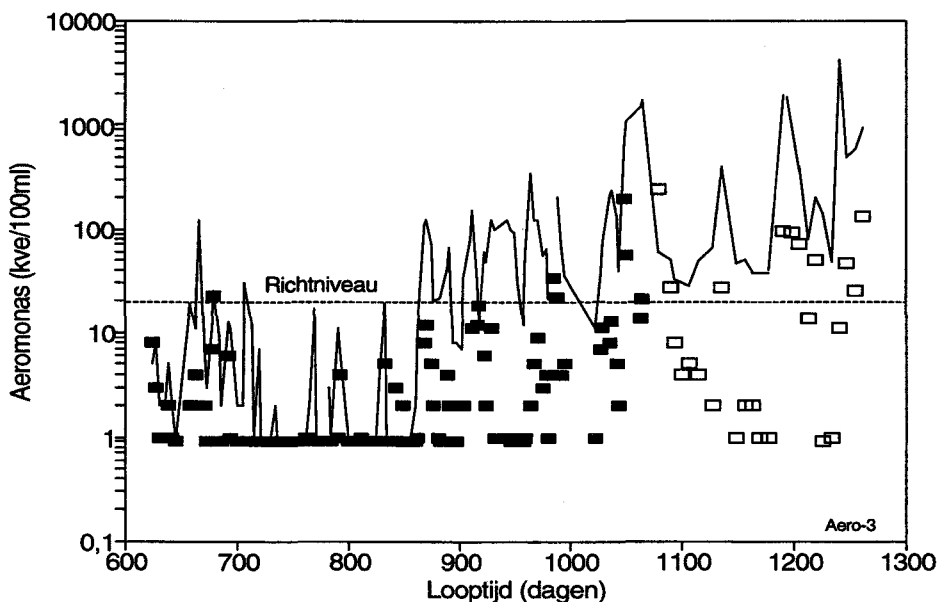
Vervuiling van biologisch actieve filterbedden met biomassa door afbraak van verbindingen als AOC, methaan, ammonium en nitraat en/of verwijdering van biomassa kan vermeerdering van *Aeromonas* bacteriën veroorzaken [Hijnen et al., 1990^b/1992^c]. In het water na de bioreactor kunnen plotseling hoge aantallen *Aeromonas* bacteriën worden aangetroffen, wanneer het denitrificatieproces wordt verstoord:

- Direct na het verhogen van de nitraatbelasting (figuur 50) trad er sterke nitrietvorming op. De pH van het water werd hoger dan 8 (§ 5.1.3).
- Nadat de pH van het grondwater met een zuurdosering was verlaagd tot 7,2 à 8,0 (figuur 50) nam de nitrietvorming in de bioreactor sterk af.

In de nafilts, die vergeleken met de gemiddelde snelfilters bij andere grondwater pompstations veel biomassa bevatten, komt vermeerdering van *Aeromonas* bacteriën niet per definitie voor. De hoge aantallen afkomstig uit de bioreactor worden door het eerste nafilter met vlokmiddeldosering met gemiddeld 84% verlaagd (figuur 50). Ook door het tweede nafilter met actieve kool of zand wordt het *Aeromonas* aantal verder verlaagd (figuur 51), echter bij een hoog aanbod is de verwijderingscapaciteit van de totale nabehandeling onvoldoende om een overschrijding van het richtniveau voor drinkwater te voorkómen.



Figuur 50 Het *Aeromonas* aantal in het influent (-) en effluent van het eerste nafilter (■). 1: verhoging nitraatbelasting; 2: verlaging pH



Figuur 51 Het *Aeromonas* aantal in het influent (-) en het effluent van het tweede nafilter met actieve kool (■) en met zand (□)

De aanwezigheid van hoge aantallen bacteriën in filterbedden kunnen ook aanleiding zijn voor vermeerdering van dierlijke organismen. In actieve koolfilters, waarin de biologische activiteit hoger is dan in zandfilters, is dit een bekend verschijnsel [Zwaagstra, 1982].

In het tweede nafilter van de nabehandeling gevuld met actieve kool is een vermeerdering van dierlijke organismen opgetreden (tabel 27). Na de

bioreactor konden geen organismen worden aangetoond en na het eerste nafilter werden in 1 van de 5 monsters enkele organismen aangetroffen. Na het tweede nafilter gevuld met zand was, na een periode van 0,5 jaar, het totaal aantal dierlijke organismen in het eindproduct beneden de analysegrens van 10 organismen per m³.

Tabel 27 *Vóórkomen van dierlijke organismen in het water tijdens de diverse stadia van de nabehandeling*

	Dierlijke organismen (n/m ³) ^a (maaswijdte 30 µm)		
	Bioreactor	Dubbellaags filtraat	Aktieve koolfiltraat
Aantal monsters	5	5	5 ^b
Aantal positief	0	1	3
Organismen:	geen	Borstelworm (1) Watermijt (2)	Beerdier (57) Borstelworm (1) Naupliuslarven (27) Platworm (51) Roeipootkreeft (4) Watermijt (14) Watervlo (19)

^a Type en maximaal aantal en vetgedrukt indien > VEWIN aanbevelingen; ^b Standtijd actief koolfilter bij monsternamen: 83, 85, 240, 340 en 430 dagen

Conclusies

1. Plotselinge vermeerdering van *Aeromonas* bacteriën in de bioreactor kan optreden indien het denitrificatieproces wordt verstoord.
2. De nafilts, die door de aanwezigheid van relatief veel biomassa ook gevoelig zijn voor vermeerdering van *Aeromonas* bacteriën, verlagen de hoge aantallen afkomstig uit de bioreactor met 90 à 99% (1 à 2 logeenheden). Toch kan niet worden voorkomen dat het richtniveau voor drinkwater wordt overschreden.
3. De bioreactor en het dubbellaagsfilter die frequent en intensief worden gespoeld zijn minder gevoelig voor de vermeerdering van dierlijke organismen dan het tweede nafilter. Wanneer dit filter wordt gevuld met actieve kool moet rekening worden gehouden dat dierlijke organismen in het filtraat vóórkomen.

Voorkeur voor een tweede nafilter met actieve kool of zand

Een zandfilter heeft de voorkeur boven een actief koolfilter, omdat zand beter spoelbaar is. Vermeerdering van *Aeromonas* bacteriën en dierlijke organismen zal minder gauw optreden en is met een dergelijk filter beter beheersbaar.

5.3.6 **Belangrijkste keuzen, randvoorwaarden en onzekerheden van de nabehandeling**

Uit de resultaten van dit onderzoek is gebleken dat na het ethanol vastbed proces drinkwater kan worden geproduceerd dat in microbiologisch betrouwbaar en biologisch stabiel is met een nabehandeling bestaande uit:

- een dubbellaagsfilter met vlokmiddeldosering (0,5 mg FeCl₃) en een contacttijd van 13 minuten;
- een zandfilter (0,6-1 mm) met een contacttijd van 36 minuten;
- een UV-desinfectie (200 J/m²).

De belangrijkste randvoorwaarden ⁷⁾ die hiervoor gelden zijn:

Het denitrificatieproces

Een belangrijke randvoorwaarde voor de produktie van microbiologisch betrouwbaar en biologisch stabiel drinkwater is een bioreactor met een gelimiteerde ethanoldosering (sturing op een rest nitraatgehalte):

- Bij ethanolgehalten van meer dan 5 mg/l in het aangevoerde water bestaat de kans op verstopping van het eerste nafiliter en is het eerste filtraat anaeroob.
- Voor een goede verwijdering van AOC, nitriet en biomassa moet het ethanolgehalte in het aangevoerde water van de nabehandeling lager zijn dan de analysegrens van 0,1 mg/l.

Het dubbellaagsfilter met vlokmiddeldosering

Voor het eerste nafiliter gelden de volgende randvoorwaarden:

- Wanneer de bioreactor onder een overdruk wordt bedreven (voorkómen van oververzadiging) moet het water voor het eerste nafiliter worden ontgast.
- De beluchting van het aangevoerde water moet voldoende zijn (≥ 8 mg/l) om een goede verwijdering van ethanol en nitriet te kunnen realiseren.
- Om overbelasting van de nabehandeling met ethanol te voorkomen moet het O₂-verbruik van het eerste nafiliter continu worden gemeten:
 - * beneden een verbruik van 2,5 à 3 mg/l is de ethanolconcentratie in het aangevoerde water van de nabehandeling < 1 mg/l en vindt er geen ethanoldoorslag plaats naar het tweede nafiliter;
 - * een signaleringsniveau van 1 mg/l O₂-verbruik wordt aanbevolen om de ethanolconcentraties in het aangevoerde water van minder dan 0,1 mg/l zoveel als mogelijk te garanderen.

Het tweede nafiliter met zand

Een belangrijke randvoorwaarde van het tweede nafiliter is dat er voldoende intensief wordt gespoeld (§ 5.2.1) om vermeerdering van dierlijke organismen en *Aeromonas* bacteriën te voorkómen.

⁷⁾De meer gedetailleerde procescondities worden beschreven in § 5.4

De belangrijkste **onzekerheden** van de nabehandeling zijn:

- Het voorkomen van ethanoldoorslag naar drinkwater wordt in belangrijke mate gerealiseerd door de online monitoring van het O₂-verbruik van het eerste nafilter. Onzeker hierbij is de snelheid waarmee deze meettechniek reageert op plotselinge piekbelasting van de nabehandeling met ethanol.
- Een tweede onzekerheid m.b.t. de kwaliteit van het eindproduct is het totale biomassagehalte. De MFI van het eindproduct, een maat voor fijn gesuspendeerd biologisch materiaal, was gemiddeld 10 s/l². Met een goed werkende drinkwaterbereiding kan een MFI < 3 s/l² worden bereikt (streefwaarde voor water bestemd voor diepinfiltratie; [Schipper, 1989]). Ook het ATP-gehalte was hoog, gemiddeld 10 ng/l terwijl een waarde van 5 ng/l in drinkwater wordt nagestreefd (hoofdstuk 3). De betekenis van het hogere biomassagehalte voor de microbiologische kwaliteit van het drinkwater tijdens opslag en distributie is niet concreet aan te geven. Verlaging van de hoeveelheid biomassa is mogelijk wanneer de nitraatverwijdering wordt uitgevoerd in een deelstroombehandeling en het eindproduct wordt gemengd met de niet gedenitrificeerde deelstroom van het pompstation of wanneer bodempassage wordt toegepast (zie hoofdstuk 4).

5.4 Reststoffen (spoelwater en slib)

Bij het periodiek terugspoelen van de bioreactor en nafiltsers komt spoelwater en slib vrij dat rijk is aan organische stoffen. In 1994 is een onderzoek uitgevoerd om indicatief inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden van bezinking en flotatie als technieken voor het afscheiden van het slib uit het spoelwater van bioreactor en eerste nafilter [Koreman, 1995].

De kwaliteit van het spoelwater van bioreactor en nafiltsers is na behandeling met vlokvorming en vlokverwijdering (bezinking of flotatie) vergelijkbaar met het effluent van de bioreactor, zodat het spoelwater na behandeling teruggevoerd kan worden naar het proces als influent van het eerste nafilter. Het slib van bioreactor en nafiltsers kan samen verwerkt worden en is matig indikbaar en slecht ontwaterbaar. Nuttig inzet bij denitrificatie op RWZI's lijkt mogelijk, maar dient wel nader te worden onderzocht. Nuttige inzet als veevoeder is waarschijnlijk mogelijk. Voor stort of verbranding dient het slib vergaand te worden ontwaterd in een filterpers met kalk als toeslagmiddel of in een decanteercentrifuge.

Het spoelwater van bioreactor en nafiltsers kan na vlokvorming en vlokverwijdering teruggevoerd worden naar het proces als influent van het eerste nafilter. Het slib kan mogelijk nuttig toegepast worden in een RWZI of als veevoeder.

5.5 Ontwerpcriteria van het ethanol vastbed proces

5.5.1 De bioreactor

Voor een bioreactor waarin het ethanolvastbed proces kan worden bedreven gelden de volgende ontwerpgrondslagen:

Ontwerpgrondslagen:

- ter voorkoming van oververzadiging met stikstofgas in de reactor deze bedrijven onder een zodanige overdruk dat geen oververzadiging ontstaat. Bij een hoog zuurstofgehalte in het influent (> 3 mg/l) vacuümontgassing toepassen voorafgaand aan de bioreactor, bij invoer van ontgast water in reactor gasinslag minimaliseren;
- reactor neerwaarts doorstromen;
- dragermateriaal grind 2,0-3,15 mm;
- bedhoogte $> 1,5$ m;
- nitraat verwijderingscapaciteit $230 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3\cdot\text{h}$;
- spoeling
luchtsnelheid 100 m/h en watersnelheid 20 m/h
aflaten bovenwater
watersnelheid 20 m/h
aflaten bovenwater
spoelinterval ca. 24 uur, spoelwaterverbruik ca. 3,5 %
- doseerinrichting voor geconcentreerd ethanol met bijbehorende veiligheidsvoorzieningen, gedensatureerd met fosforzuur (minimaal 1200 g PO_4^{3-} per 100 l ethanol). Dosering circa 0,5 mg ethanol per om te zetten mg nitraat;
- de volumestroom van de ethanoldosering zodanig regelen/sturen dat nog 5 mg/l nitraat in het effluent aanwezig is. Snelle regeling op wijziging volumestroom bioreactor en wijziging nitraatgehalte influent. Bij een zuurstofverbruik in het eerste nafilteer ≥ 1 mg/l dient de ethanoldosering te worden verminderd;
Hiertoe dienen aanwezig te zijn:
continu meting:
 - nitraatgehalte influent bioreactor;
 - nitraatgehalte effluent bioreactor;
 - volumestroom bioreactor;
 - zuurstofgehalte influent eerste nafilteer;
 - zuurstofgehalte effluent eerste nafilteer.
- om afzetting biomassa en verslechtering waterkwaliteit te voorkomen een zo kort mogelijk leiding tussen bioreactor en eerste nafilteer;
- Ter controle van de werking van het proces worden de volgende continu metingen in het effluent van de bioreactor geadviseerd:
 - troebelheid;
 - nitriet (optie).

Bedrijfsvoering:

- bij de opstart enten met biomassa en doorstromen met een filtratiesnelheid van 2 m/h. In stappen de belasting verhogen als de nitraatverwijdering op

- gang komt. Periodiek spoelen zodra de nitraatverwijdering op gang komt. Indien geen ent aanwezig recirculeren;
- het nitraatgehalte in het influent zo konstant mogelijk houden bij het kiezen van putschakelingen;
 - hoge drukval in de bovenlaag voorkomen middels een spoelprogramma dat stratificatie van biomassa tegengaat (niet naspoeien met watersnelheid groter dan 20 m/h)
 - spoelen op basis van drukval over reactorbed (> 3 kPa) of op basis van verwijderde vracht nitraat per m^3 reactor ($6 \text{ kg NO}_3^-/m^3$ is veilig).
 - de pH in het effluent tussen $6,8 < \text{pH} < 7,9$ om nitriet in het effluent van de bioreactor te beperken.

5.5.2 Eerste nafilter, dubbellaags vlokkingfilter

Voor het eerste nafilter gelden de volgende ontwerpgrondslagen:

- een beluchting tot een O_2 -gehalte van ≥ 8 mg/l en geen oververzadiging met N_2 (ontgassen);
- een doseerinrichting voor ijzerchloride (0,5 mg/l);
- bedhoogte 2 m, 1 m antraciet 1,2-2,4 mm en 1 m zand 0,8-1,25 mm;
- filtratiesnelheid 8 m/h (schijnbare contacttijd 15 min.)
- spoeling
 - watersnelheid 70 m/h
 - aflaten bovenwater
 - luchtsnelheid 66 m/h
 - watersnelheid 70 m/h (getrapt starten en eindigen)
 - aflaten bovenwater
 - spoelinterval ca. 48 uur, spoelwaterverbruik ca. 3 %
- spoelen op basis van weerstand ca. 10 kPa (tijdens onderzoek was filterregeling geïnstalleerd)

5.5.3 Tweede nafilter, zandfilter

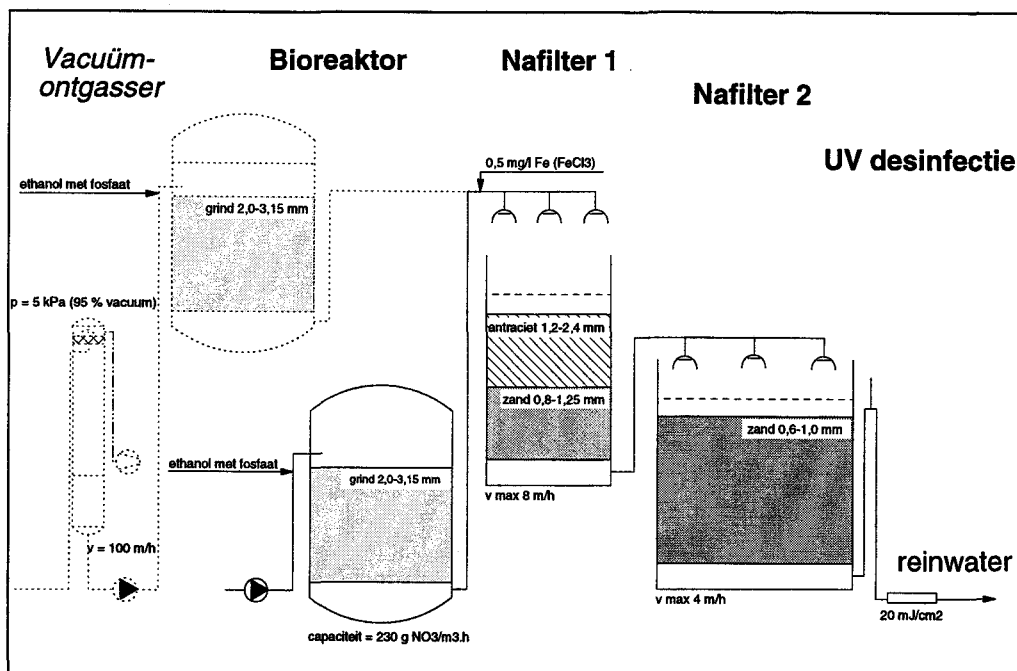
Voor het tweede nafilter gelden de volgende ontwerpgrondslagen:

- bedhoogte 2 m, zand 0,6-1 mm;
- filtratiesnelheid 4 m/h (schijnbare contacttijd 40 min.);
- spoeling
 - luchtsnelheid 30 m/h
 - watersnelheid 40 m/h
 - spoelinterval ca. 10 dagen, spoelwaterverbruik ca. 1 %
- spoelen op basis van weerstand ca. 5 kPa

5.5.4 UV-desinfectie

Het laatste procesonderdeel is een UV-desinfectie met lichtintensiteit van 20 mJ/cm^2 .

In figuur 52 zijn de stappen weergegeven van het ethanol vastbed proces met een bioreactor onder druk. Een bioreactor voorafgegaan door een vacuüm-ontgasser is gestippeld weergegeven.



Figuur 52 Ethanol vastbedproces met bioreactor onder druk, bioreactor met vacuümontgassing is gestippeld

Met bovenstaand beschreven ethanol vastbed proces kan uit nitraathoudend grondwater drinkwater worden geproduceerd, dat ruimschoots voldoet aan de normen van het Waterleidingbesluit en dat biologisch stabiel is.

5.5.5 Onzekerheden en oplossingen

Bioreactor

Bij een nitraatverwijderingscapaciteit van de bioreactor van $230 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ was een stabiele bedrijfsvoering mogelijk, bij een capaciteit van $400 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ niet. Onbekend is wat de maximale belasting is waarbij nog een stabiele bedrijfsvoering mogelijk is. Van belang is een goede sturing van de ethanol dosering zodat ethanolbelasting van de nabehandeling wordt voorkomen.

Nazuivering

Nog niet helemaal duidelijk is het microbiologische risico van het relatief hoge biomassagehalte in het drinkwater (ATP en MFI) na deze nabehandeling. Dit risico kan worden verlaagd door:

- opmengen met een deelstroom niet gedenitrificeerde grondwater van het pompstation met een laag biomassagehalte;
- toepassen van een vlokformings-/verwijderingsstap of micro- of ultrafiltratie stap tussen bioreactor en eerste nafilter;

- toepassen van bodempassage als nabehandeling, eventueel voorafgegaan door snelfiltratie.

Met de laatste nabehandelingsoptie: bodempassage, wordt de bedrijfsvoering van de bioreactor minder kritisch. Een geringe ethanoldoorslag zal dan geen negatief effect op het biomassagehalte en de biologische stabiliteit van het geproduceerde water hebben. Wel kan mogelijk de infiltratie worden bemoeilijkt door verstopping.

5.6 Kosten ethanolproces

In deze paragraaf worden de kosten van het ethanolproces geraamd voor de procesopzet zoals die is weergegeven in figuur 52. De berekeningen zijn gemaakt voor een ontwerpcapaciteit van 500 m³/h aan de hand van praktijkgegevens die zijn aangeleverd door WMO en WOG (vacuümontgasser) en WML en WOB (overige processtappen), voor een installatie met piekfactor 1,0 en 1,825 (piekfactor WOB). De totale investeringskosten zijn geraamd op f 8,8*10⁶.

piekfactor	1,0	1,825	
bioreactor	0,10	0,18	fl/m ³
ethanol	0,06	0,06	fl/m ³
eerste nafiltratie	0,08	0,13	fl/m ³
tweede nafiltratie	0,15	0,27	fl/m ³
UV desinfectie	0,03	0,05	fl/m ³
			+
subtotaal	0,42	0,67	fl/m ³
vacuümontgassing	0,05	0,09	fl/m ³
			+
totaal	0,47	0,78	fl/m ³
afgerond	0,50	0,80	fl/m ³

Uitgangspunten bij de kostenraming:

- *nitraatverwijdering 75 mg/l*
- *22 bedrijfsuren per dag*
- *rentepercentage 10 %*
- *afschrijvingstermijn* * *civiel 30 jaar*
- * *werktuigbouw 15 jaar*
- * *elektrisch 15 jaar*
- *energieprijs fl 0,15/kWh*
- *kosten ethanol fl 1.200,-/m³*
- *in de hoogte bouwen toegestaan*
- *exclusief verwerking reststoffen.*

Deze berekeningen dienen als indicatieve cijfers te worden gehanteerd. Met de gebruikte berekeningsmethode kan een nauwkeurigheid van circa 30% worden verwacht.

6 ONTWIKKELINGEN NITRAATVERWIJDERINGS- PROCESSEN

6.1 Inleiding

In 1984 is na een studie naar de relatie nitraat en drinkwatervoorziening vastgesteld dat nitraat in toenemende mate een probleem voor de drinkwatervoorziening zal gaan vormen. Voor de verwijdering van nitraat werd aanbevolen om vanwege de stand van kennis en ervaring het onderzoek te richten op biologische nitraatverwijdering in een vastbed bioreactor met ethanol als substraat. Onderzoek naar de toepassing van een wervelbedreactor werd reeds in Nederland uitgevoerd door DZH, WML, WOB en in België door de Vlaamse Maatschappij voor Watervoorziening waardoor geen aanleiding was om het in het kader van het VEWIN onderzoek proefinstallatieonderzoek naar deze techniek te starten. Daarnaast werd aanbevolen om aandacht te besteden aan de mogelijkheden nitraat te verwijderen met behulp van het biologisch kalksteen-zwavelproces. Fysisch-chemische processen (membraanprocessen en ionenwisseling) werden toen niet als aantrekkelijk beschouwd vanwege de relatief hoge kosten en voorziene moeilijkheden voor het vinden van een bestemming voor het concentraat [Schippers, 1984]. Nitraatverwijderingsprocessen hebben gedurende het laatste decennium een belangrijke ontwikkeling doorgemaakt [zie o.a. Van der Hoek et al., 1991^b]. In dit hoofdstuk worden deze ontwikkelingen beschouwd, zodat het mogelijk is te beoordelen of naast de in deze mededeling beschreven biologische processen andere aantrekkelijke alternatieve nitraatverwijderingsprocessen aandacht verdienen.

Van de verschillende processen of procesonderdelen wordt daartoe het volgende beschouwd:

- werking van het proces (of onderdeel);
- stand van de ontwikkeling;
- de kansen van het proces voor de Nederlandse drinkwatervoorziening.

De verschillende processen worden in drie categorieën behandeld die kenmerkende verschillen hebben: de biologische processen, fysisch/chemische processen en chemische reductie processen. De belangrijkste kenmerken van deze groepen van processen zijn in tabel 29 samengevat.

Tabel 29 belangrijkste kenmerken van de drie typen nitraatverwijderingsprocessen

	biologische processen	fysisch-chemische processen	chemische reductie
omzetting nitraat	ja	nee	ja
toevoegingen	substraat	zuur, anti scalants, (zout)	nee
nazuivering nodig	ja	beperkt	beperkt
afvalstoffen	biologisch slib	verwijderde stoffen en toevoegingen	zeer gering
stand van de technieken	ontwikkeling tot praktijkschaal	proefinstallatie tot praktijkschaal	in ontwikkeling

Uit de hoofdkenmerken kan worden afgeleid dat bij biologische processen nazuivering belangrijke aandacht verdient (zie ook hoofdstukken 3, 4 en 5). Bij de fysisch chemische processen ligt de nadruk op de toevoegingen en de afvalstoffen. De chemische reductieprocessen verkeren nog in het ontwikkelingsstadium zodat de stand van de techniek hierbij wordt benadrukt.

In de volgende paragrafen zijn de drie hoofdgroepen van nitraatverwijderingsprocessen met hun hierboven beschreven kenmerkende aandachtspunten uitgewerkt. Op basis van deze uitwerking wordt geëvalueerd welke processen voor toepassing kansrijk zijn.

6.2 Biologische processen

6.2.1 Algemene aspecten biologische nitraatverwijdering

Zoals reeds in hoofdstuk drie is beschreven kan bij biologische nitraatverwijdering gebruik gemaakt worden van verschillende electrondonoren. Zowel organische (heterotrofe denitrificatie) als anorganische (autotrofe denitrificatie) electrondonoren komen hiervoor in aanmerking. De electrondonoren onderscheiden zich in haalbare nitraatverwijderingscapaciteit en de mate waarin biomassa wordt gevormd. Een hoge nitraatverwijderingscapaciteit kan worden bereikt met eenvoudig beschikbare electrondonoren zoals methanol, ethanol en azijnzuur. Lage nitraatverwijderingscapaciteiten worden gerealiseerd met complexe organische stoffen zoals suikers, polyhydroxiboterzuur, stro, boomschors e.d. Met anorganische substraten worden relatief lage omzettingssnelheden bereikt.

Bioreactor

De denitrificatie wordt meestal in een bioreactor uitgevoerd waarin omstandigheden worden gecreëerd die optimaal zijn voor het proces (anoxisch milieu, optimale beschikbaarheid en concentratie biomassa). Meestal wordt het substraat voorafgaand aan de bioreactor gedoseerd aan het te denitrifice-

ren water. Het nitraat wordt in de bioreactor omgezet tot stikstofgas, biomassa en bijprodukten (waterstofcarbonaat of sulfaat). Getracht wordt te voorkomen dat de biomassa uitspoelt. De geaccumuleerde biomassa wordt periodiek verwijderd.

De haalbare nitraatverwijderingscapaciteit wordt naast het soort substraat tevens bepaald door de actieve biomassaconcentratie in de reactor. Hoe hoger deze concentratie, hoe hoger de omzettingcapaciteit.

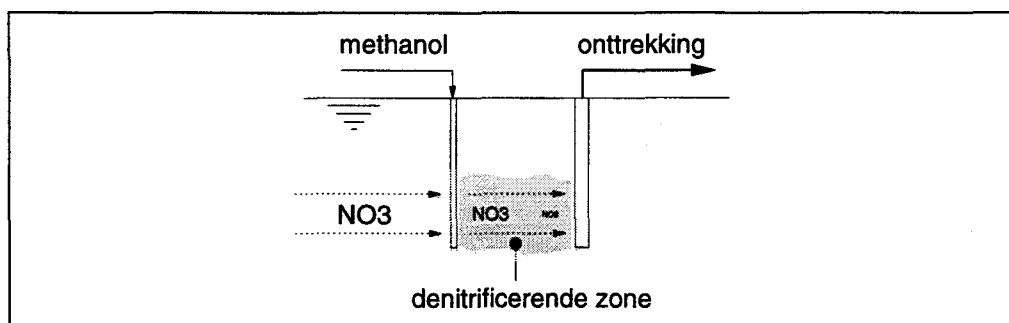
Het type bioreactor bepaalt de haalbare dichtheid van de biomassa, en hiermee (naast het substraat) de haalbare nitraatverwijderingscapaciteit. Daarnaast heeft het type bioreactor een belangrijke invloed op de waterkwaliteit van het effluent.

Nazuivering

Het effluent van de bioreactor zal uitgespoelde biomassa (levend en afgestorven) bevatten en organische stof (rest substraat en afbraakprodukten van biomassa). Hiervan dient drinkwater te worden geproduceerd dat voldoet aan de wettelijke eisen. Gestreefd wordt de VEWIN aanbevelingen en voorlopige richtlijnen betreffende biologische stabiliteit te realiseren (zie hoofdstuk 3). Met de nazuivering wordt getracht deze kwaliteitseisen te bereiken zonder gebruik te maken van een persistent desinfectiemiddel. Om deze reden zal de in de literatuur gegeven nazuiveringsopzet vaak niet voor de Nederlandse situatie volstaan.

In het vervolg van deze paragraaf zullen verschillende typen bioreactoren worden behandeld, waarbij tevens aandacht wordt besteed aan de nazuivering.

6.2.2 Ondergrondse denitrificatie



Figuur 53 ondergrondse denitrificatie

De eenvoudigst denkbare oplossing is het injecteren van substraat in de bodem voorafgaand aan de onttrekking van het grondwater (zie figuur 53). Als substraat wordt vaak methanol gebruikt. De nazuivering zal slechts hoeven te bestaan uit een beluchting.

Ervaringen

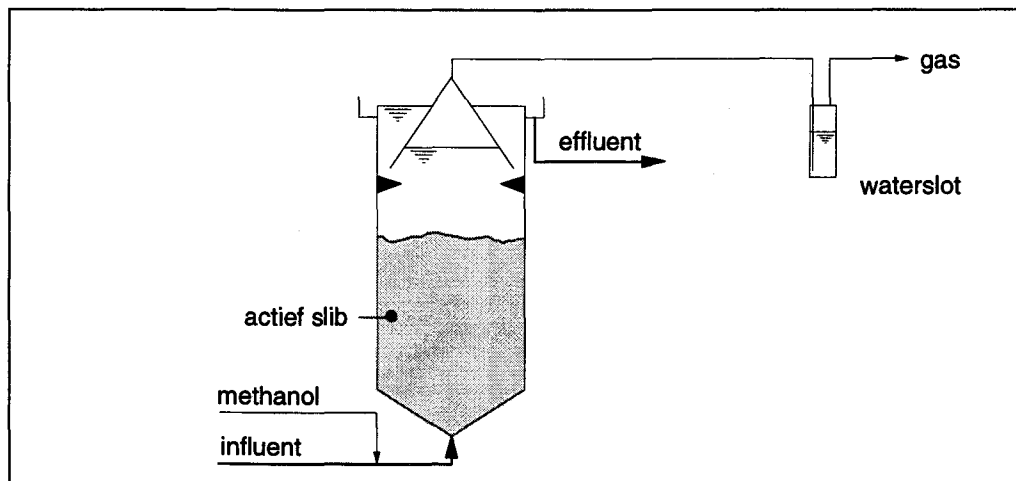
Er zijn enkele praktijkproeven uitgevoerd, die niet hebben geleid tot een praktijktoepassing [Martinell, 1993; Dahab et al., 1992]. In de praktijk blijkt dat na korte tijd ernstige verstopping van de bodem optreedt [Kruithof et al.,

1985] hetgeen zal leiden tot een verhoging van het nitraatgehalte door wijziging van de stroombanen.

Kansen

Vanwege de verstoppingsproblemen is deze techniek niet erg kansrijk. In Nederland zal deze oplossing niet kansrijk zijn omdat een vergunning voor het injecteren van substraat waarschijnlijk niet zal worden verleend. Deze oplossing dient vanwege de technische problemen niet als haalbare oplossing te worden gezien.

6.2.3 Slibdeken of geroerde tank reactor



Figuur 54 slibdekenreactor (of USB reactor)

De slibdekenreactor of "Upflow Sludge Blanket" (USB) reactor (figuur 54) wordt zodanig opwaarts doorstroomd dat de aanwezige biomassa niet uitspoelt. De opwaartse snelheid is daardoor beperkt tot ca. 2-4 m/h. De haalbare opwaartse snelheid wordt bepaald door het bezinkgedrag van de biomassa. Goed bezinkbare granules ontstaan wanneer het water tijdens denitrificatie sterk kalkafzettend wordt [Klapwijk, 1981; Tarre et al., 1994]. Daarnaast heeft de keuze van het substraat invloed op de structuur van de granules. Met methanol worden goede resultaten bereikt.

In dit type reactoren is een hoge biomassaconcentratie te bereiken zodat een hoge specifieke omzettingssnelheid kan worden verkregen (1750-2250 g/(m³.h)) [Van der Hoek et al., 1988] zodat dit proces bij uitstek geschikt is voor water met een hoge nitraatconcentratie. Bij lage nitraatconcentraties is zou om de omzettingcapaciteit te benutten een hoge opwaartse snelheid wenselijk zijn. Hierbij zal echter de biomassa snel uitspoelen. In die situatie kan beter een "Sequencing Batch Reactor" (SBR) worden toegepast. In deze reactor wordt tijdens denitrificatie de biomassa geroerd. Na denitrificatie wordt na bezinking van de biomassa het water ververst [Green et al., 1994]. Wanneer een USB of SBR reactor wordt gebruikt om drinkwater te produceren zal een uitgebreide nazuivering noodzakelijk zijn om de uitgespoelde biomassa en organische stof te verwijderen zodat biologisch stabiel water wordt geproduceerd

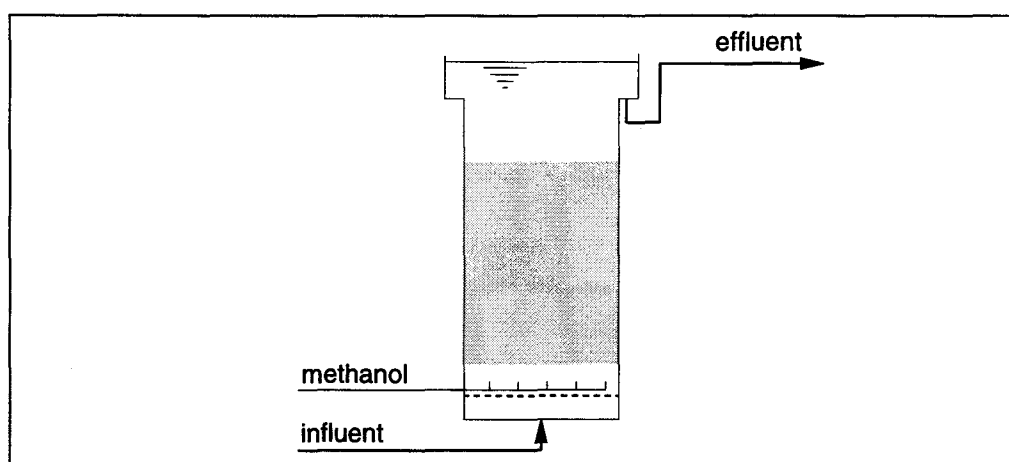
Ervaringen.

Slibdekenreactoren zijn op proefinstallatieschaal beproefd. Er is tot op heden geen praktijkinstallatie voor de verwijdering van nitraat uit grondwater gerealiseerd.

Kansen

Vanwege de lage hydraulische belasting en hoge omzetting capaciteit is dit reactortype slechts geschikt voor hoge nitraatconcentraties. Green et al. [1994] hebben met de SBR reactor een praktische oplossing voor dit probleem gevonden. De benodigde nazuivering zal echter uitgebreider moeten zijn dan bij toepassing van vastbed reactoren. De kansen voor dit proces worden voor directe nitraatverwijdering uit grondwater niet groot ingeschat.

6.2.4 Wervelbedreactor



Figuur 55 Wervelbedreactor

In een wervelbedreactor (figuur 55) is de biomassa gefixeerd op een dragermateriaal (bijvoorbeeld zand) en wordt de reactor met een zodanige snelheid opwaarts doorstroomd dat het materiaal volledig in expansie is. De haalbare hydraulische belasting is hoger dan bij een slibdekenreactor (15 tot 20 m/h). Doordat alle korrels goed met de waterfase in contact zijn is bij dit systeem een relatief hoge denitrificatiecapaciteit mogelijk (625-900 g/m³/h [MacDonald, 1990, Germonpre 1994; Lazarova et al., 1992; van de Wetering, 1992]). De beheersing van deze reactor concentreert zich met name op het constant houden van de biomassaconcentratie en het voorkómen van nitrietproductie. Als substraat wordt meestal methanol gebruikt vanwege de gunstige biomassestructuur, de prijs en de hoge haalbare omzettingssnelheid. Een constante biomassaconcentratie wordt gerealiseerd door periodiek een gedeelte van de korrels (zand) intensief te reinigen. Wervelbedreactoren zijn niet geschikt voor discontinu bedrijf omdat tijdens stilstand samenklontering van de biomassa op drager op zal treden. Nitrietvorming kan worden beperkt door het substraat (methanol) in enige overmaat te doseren [Germonpre, 1994]. Soms wordt bovenin de reactor een mixer toegepast voor het periodiek verwijderen van een overmaat biomassa [Germonpre, 1994] of voor het verwijderen van stikstofgasbellen van het dragermateriaal [Lazarova et al.,

1992]. Bij lage opwaartse snelheden en daardoor een te geringe expansie van het bed kan accumulatie van stikstofgas optreden met voorkeurstromen en nitraat- en nitrietdoorslag als gevolg [MacDonald, 1990].

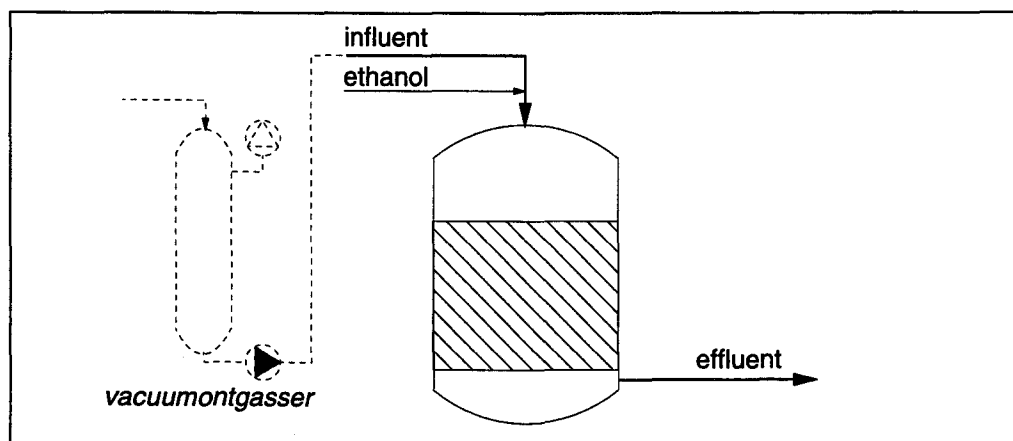
Ervaringen.

Het proces heeft zich op praktijkschaal bewezen [Germonpre et al., 1993; Greene, 1984].

Kansen.

De haalbare nitraatverwijderingscapaciteit voor dit type reactor kan circa drie keer zo hoog zijn als voor een vastbed reactor (uitgaande van methanol als substraat). Hierdoor zal het bouwvolume sterk kunnen worden beperkt. De nazuivering van het effluent zal echter uitgebreider moeten zijn dan bij een vastbed reactor (zie § 5.2), zeker wanneer een overmaat methanol wordt toegepast. Waarschijnlijk is een drievoudige nafiltratie noodzakelijk om biologisch stabiel water te kunnen produceren. Verwacht wordt dat het voordeel van een kleinere bioreactor door de uitgebreidere nazuivering teniet wordt gedaan.

6.2.5 Vastbed reactor



Figuur 56 Vastbedreactor met optioneel vacuümtoegassing als voorbehandeling

Het meest toegepaste reactorsysteem is een vastbed reactor (figuur 56). In dit type reactor is de biomassa gefixeerd op een dragermateriaal dat in een reactor is gebracht. In dit type reactor kan zowel heterotrofe als autotrofe denitrificatie worden gerealiseerd.

Bij de meeste heterotrofe reactoren wordt ethanol als substraat toegepast, daarnaast worden methanol en azijnzuur gebruikt.

Als dragermateriaal kunnen worden toegepast: zand, kool, poreuze drager, polystyreen (drijvend)[Van der Hoek, 1993; Dickgreber, 1993; Savage et al., 1993; Zibuschka, 1993]. In sommige gevallen fungeert het dragermateriaal tevens als substraat voor de bacteriën zoals bij toepassen van polyhydroxi-boterzuur of zwavel [Wais et al., 1993; Schoonenberg et al., 1993].

Stikstofgas zal zich, wanneer het oververzadigd wordt, ophopen in de reactor zodat weerstandsvorming en voorkeurstromen kunnen ontstaan [Harremoes,

1990, Van der Hoek et al., 1994]. Oververzadiging kan worden voorkomen door de reactor onder druk te bedienen of door het water voorafgaand aan de reactor te ontgassen met een vacuümontgasser [Van der Hoek et al., 1994; Kappelhof et al., 1992]. De groei van biomassa noodzaakt tot periodieke spoeling, waarbij 2,5 tot 5% spoelwater wordt verbruikt wanneer ethanol als substraat wordt toegepast [Lahnsteiner et al., 1993; Hell et al., 1993] zoals reeds in hoofdstuk 5 is beschreven. De mate van uitspoeling van biomassa is bij dit reactortype relatief gering. De beheersing van dit reactortype concentreert zich op het vinden van een spoelprocedure waarbij de biomassaconcentratie constant blijft. De omzettingssnelheid in dit reactortype is lager dan bij een slibdeken of wervelbed reactor. Een stabiele bedrijfsvoering is met gebruik van ethanol als substraat mogelijk bij nitraatomzettingcapaciteiten van ca. 230 g/m³/h [Jong, 1995].

In vastbed reactoren wordt tevens autotrofe denitrificatie gerealiseerd. Als substraat worden zwavel of waterstofgas toegepast. Voor beide autotrofe processen zijn praktijkinstallaties gerealiseerd [Van der Hoek et al., 1992^a; Rutten, 1988]. Bij het zwavel proces is het dragermateriaal tevens de electrondonor en wordt een omzettingcapaciteit van ca. 30 g/(m³.h) bereikt. Bij denitrificatie met waterstofgas is de biomassa gehecht op een lamellenstelsel en wordt een nitraatverwijderingscapaciteit van ca. 60 g/(m³.h) bereikt. Voor beide autotrofe processen geldt dat vanwege de relatief lage omzettingssnelheid het bouwvolume groot is. Beheersing van de biomassaconcentratie levert vanwege de lage groeisnelheid minder problemen op dan bij hoger belaste (heterotrofe) systemen.

Ervaringen.

Er is veel ervaring met vastbed reactoren. In tabel 30 zijn de kenmerken van een aantal installaties op praktijkschaal weergegeven.

Tabel 30 overzicht van vastbedreactoren op praktijkschaal of semi praktijkschaal, de toegepaste substraten en nabehandeling.

proces	substraat	dragermateriaal	capaciteit g.m ⁻³ .h ⁻¹	nazuivering *
DENIPOR	ethanol	polystyreen	125	SF + DF + des
BioDeNit		Biodamine	190	DF + des
vastbed ****		zand	230	DF + SF + UV
vastbed [Upton]	methanol	zand	150	- **
Stadtw. Neuss NITRAZUR	azijnzuur	kool	190	DF + inf
		Biolite-L	105	AKF + des
KZD proces ****	zwavel ***	-	30	inf
Denitropur	waterstof	polypropyleen lamellen	60	DF + UV

* SF = snelfiltratie, DF = dubbellaagsfiltratie, AKF = actieve koolfiltratie, inf = infiltratie, UV = UV desinfectie, des = desinfectie (met chloor)

** het betreft een toepassing in de afvalwaterzuivering.

*** Opgemerkt moet worden dat denitrificatie met zwavel een stijging van het sulfaatgehalte tot gevolg heeft en daarom slechts toegepast kan worden op watertypen met een laag sulfaatgehalte.

**** in deze mededeling gerapporteerd

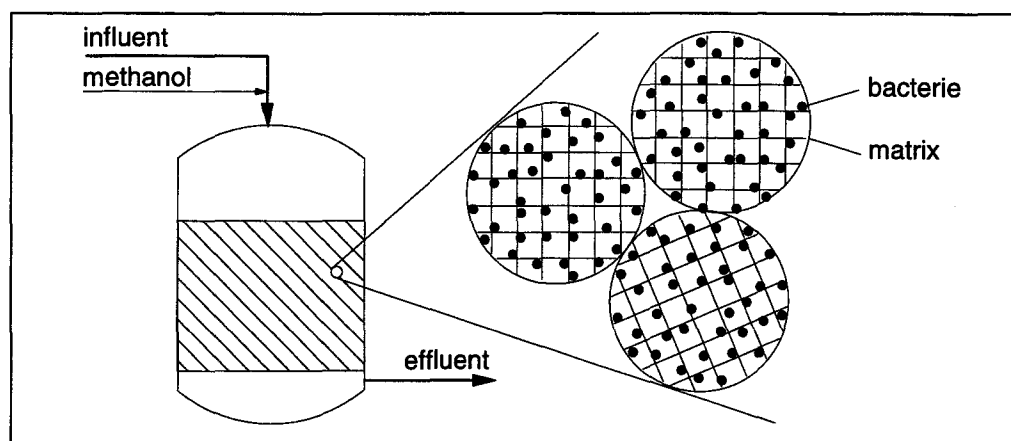
Kansen

Denitrificatie in een vastbed reactor heeft zich op praktijkschaal ruimschoots bewezen. Met ethanol en azijnzuur als substraat en zand, Biodamine en kool als dragermateriaal zijn omzettingcapaciteiten bereikt van circa 200 g/(m³.h). De nazuivering zal voor de Nederlandse situatie moeten bestaan uit een tweevoudige filtratie en UV desinfectie of uit een filtratiestap en bodempassage (zie hoofdstuk 5). Denitrificatie met zwavel bij de WOG (Montferland) kent een zeer eenvoudige procesopzet doordat infiltratie als nabehandeling wordt toegepast. Toch zal deze techniek beperkt toepasbaar zijn vanwege de stijging van het sulfaatgehalte (zie hoofdstuk 4).

6.2.6 Geïmmobiliseerde bacteriën

Gekweekte bacteriën kunnen worden geïmmobiliseerd in "bolletjes" van bijvoorbeeld polyvinylalcohol, cellulosetriacetate of calciumalgiinaat. Hiermee probeert men de biomassaconcentratie in het systeem te verhogen en groei van bacteriën te beperken zodat niet meer hoeft te worden gespoeld. De "bolletjes" met geïmmobiliseerde bacteriën kunnen worden toegepast in vastbed reactoren of wervelbed reactoren (figuur 57). Uitspoeling van bacteriën is bij deze toepassing door de immobilisatie gering. De beheersing van dit proces concentreert zich op het gedurende langere tijd stabiel houden van de geïmmobiliseerde bacteriën en het voorkomen van biomassagroei. Bij een belasting met 590 g/(m³.h) nitraat (bij gebruik van methanol als substraat) hoeft pas na 80 dagen te worden gespoeld. Dit betekent dat de groei van bacteriën sterk wordt beperkt ten opzichte van niet geïmmobiliseerde

bacteriën. Dit wordt bevestigd door de constatering dat de methanol/nitratverhouding kon worden verlaagd tot de theoretische waarde voor dissimilatie. Waarschijnlijk vanwege diffusielimitatie is de denitrificatie evenredig met de nitraatconcentratie.



Figuur 57 Schematische weergave van geïmmobiliseerde bacteriën

De omzettingcapaciteit bij een nitraatconcentratie van 50 mg/l (met methanol als substraat) is vergelijkbaar met die in een vastbed systeem (175 g/(m³.h)), bij hogere nitraatconcentraties wordt de denitrificatiecapaciteit hoger dan bij een vastbed systeem (bij 850 mg/l wordt de capaciteit ca. 2000 g/(m³.h))[Nitorisavut et al., 1992]. Lin et. al.[1995] combineren meerdere organismen in een gel. Hiermee wordt na de denitrificatie het rest substraat gereduceerd naar methaan. De hierbij verkregen denitrificatiecapaciteit was 236-313 g/(m³.h) (uitgaande van 40% porositeit van het bed). Dit proces wordt ook toegepast met autotrofe bacteriën met waterstof als substraat. De hiermee bereikte nitraatverwijderingscapaciteit is ca. 165 g/(m³.h) en is hiermee ruim twee keer zo hoog als bij een vastbed-waterstof reactor (63 g/(m³.h))[Muller et al., 1991].

Ervaringen

Denitrificatie met geïmmobiliseerde bacteriën is op proefinstallatieschaal getest.

Kansen

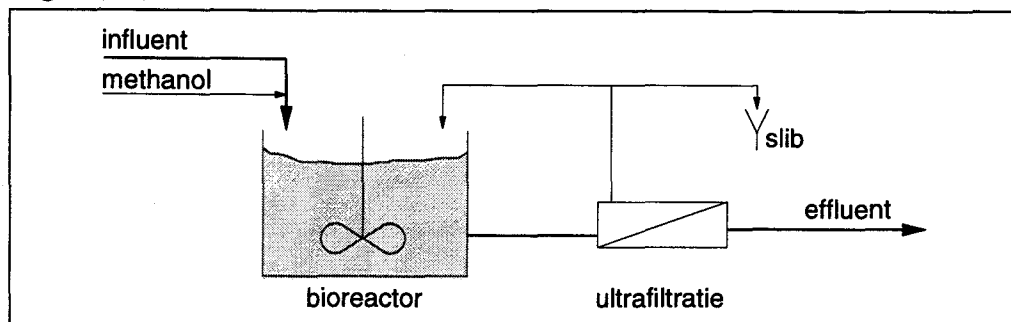
Onbekend zijn voornamelijk de kosten van het immobiliseren van de bacteriën. Hiervoor dienen de bacteriën eerst gekweekt te zijn, waarna ze in de matrix worden geïmmobiliseerd. Ingeschat wordt dat hiermee aanzienlijke inspanningen zijn gemoeid. Daarnaast is er nog onvoldoende duidelijkheid over de mate waarin bacteriën uitspoelen en of het systeem duurzaam een significante verbetering van de waterkwaliteit oplevert ten opzichte van het vastbed systeem. De kansen voor dit proces worden daarom niet hoog ingeschat.

6.2.7 Bioreactor met ultrafiltratie

Principe

In een geroerde tank wordt een hoge biomassaconcentratie (tussen 0,5 en 4 g/l) gehandhaafd zodat een redelijke nitraatverwijderingscapaciteit (16 - 125

$\text{g/m}^3/\text{h}$) kan worden verkregen [Delanghe et al., 1994]. Het effluent van de reactor wordt gefiltreerd over een membraanfilter (ultrafiltratie), waarvan het concentraat en hiermee de biomassa voor het grootste gedeelte wordt teruggevoerd naar de bioreactor. Een gedeelte van de biomassa wordt gespuid (figuur 58).



Figuur 58 Een geroerde tankreactor gecombineerd met ultrafiltratie

Op basis van het feit dat opgelost organische stof niet door ultrafiltratie wordt verwijderd wordt verwacht dat het effluent van de ultrafiltratie met een enkele of zelfs dubbele filtratie moet worden nabehandeld. Tijdens laboratoriumproeven was de gemiddelde flux door het membraan $0,02 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [Delanghe et al., 1994].

Ervaringen

Er zijn slechts oriënterende proeven uitgevoerd met een kleine installatie.

Kansen.

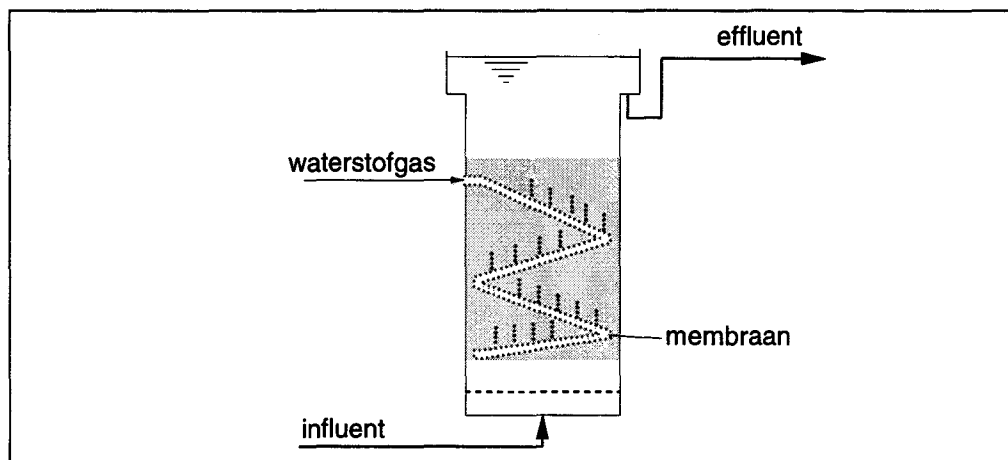
Wanneer na de membraanfiltratie een dubbele filtratie noodzakelijk is lijkt deze combinatie geen voordelen te hebben ten opzichte van een vastbed systeem. Het bouwvolume van de reactor zal vergelijkbaar zijn met die van een vastbedreactor. Toepassing vergt onderzoek naar de effecten van verhoging van de biomassaconcentratie in de bioreactor op de nitraatverwijderingscapaciteit en de flux van ultrafiltratie.

6.2.8 Membraanbioreactor

Membranen kunnen worden toegepast voor een dosering van waterstofgas (substraat) in een wervelbedreactor waarin korrelkool als dragermateriaal fungeert (figuur 59). Door het relatief grote oppervlak van de membranen wordt een effectieve overdracht van waterstofgas bereikt, die snel beschikbaar is voor de op het dragermateriaal aanwezige biomassa. Hierdoor kan voldoende waterstof worden gedoseerd zonder dat oververzadiging van waterstofgas ontstaat. Een denitrificatiecapaciteit van $460 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ is hiermee te bereiken. Het water wordt nabehandeld met dubbele filtratie en UV desinfectie [Brautigam et al., 1986; Horner et al., 1989].

Ervaringen

Dit systeem is op semi-praktijkschaal operationeel [Roennefahrt, 1992].



Figuur 59 Een membraanbioreactor, waarbij het substraat via een membraan wordt gedoseerd.

Kansen

Door de effectieve substraatoverdracht kan met waterstof als substraat toch een hoge nitraatverwijderingscapaciteit worden bereikt. Het gebruik van waterstofgas vereist echter een aantal veiligheidsmaatregelen. Het toepassen van membranen zal (naast de noodzakelijke veiligheidsvoorzieningen) kostenverhogend werken. Daarnaast is de benodigde nabehandeling vergelijkbaar met die van een vastbedreactor zodat de kansen voor dit proces worden niet groot zijn.

6.2.9 Evaluatie biologische processen

In tabel 31 zijn voor de verschillende biologische processen de haalbare nitraatverwijderingscapaciteit, een inschatting van de benodigde nabehandeling en de stand van de techniek samengevat.

De hoogste omzettingssnelheid is te realiseren bij de hoogst mogelijke effectief beschikbare biomassaconcentratie. Dit kan worden verkregen met een slibreactor (SBR) of wervelbedreactor. Bij een vastbed reactor is het specifiek oppervlak lager en zal daarom de omzettingssnelheid lager zijn. Met geïmmobiliseerde bacteriën is een relatief hoge omzettingcapaciteit te bereiken doordat de biomassaconcentratie hoog kan zijn en de assimilatie beperkt blijft.

Bij SBR reactoren en wervelbedreactoren hoeven geen maatregelen te worden genomen ter voorkoming van oververzadiging met stikstofgas. Bij de andere reactorvormen dient dit wel te gebeuren om voorkeurstromen en verstopping te voorkomen. Maatregelen hiervoor kunnen zijn het toepassen van drukfiltratie of het toepassen van vacuümontgassing. Met de laatste optie wordt tevens het zuurstofgehalte gereduceerd, waardoor minder substraat hoeft te worden gedoseerd en minder biomassa ontstaat als gevolg van aerobe processen.

Tabel 31 *Vergelijking biologische nitraatverwijderingsprocessen*

	capaciteit	nabehandeling	stand van techniek	kansen
ondergronds	--	++	o	--
slibdeken	++	--	+	-
wervelbed	++	-	+	o
vastbed				
ethanol	+	o	++	+
methanol	o	o	o	o
azijnzuur	+	o	++	+
zwavel	-	+	++	o
waterstof	-	o	++	o
geïmmobiliseerde bacteriën	+	+	o	o
bioreactor met UF	o	+	-	-
membraanbioreactor	+	o	+	-

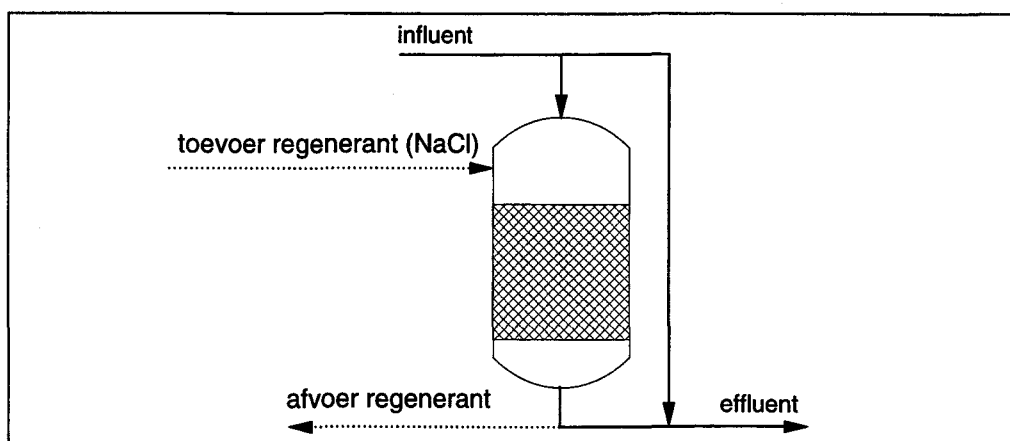
Nazuivering.

De nazuivering dient afgestemd te zijn op de effluentkwaliteit van de bioreactor. Bij een vastbedreactor met ethanol als substraat blijkt dubbellaags vlokkingfiltratie gevolgd door zandfiltratie en UV desinfectie te volstaan. Wanneer echter het gehalte biomassa en organische stof groter wordt, zoals bij bijvoorbeeld een wervelbedreactor of SBR reactor, is wellicht een drievoudige filtratie noodzakelijk. Het toepassen van ultrafiltratie voor de nazuivering of recirculatie van slib lijkt vooralsnog een te dure oplossing. Na toepassen van ultrafiltratie zal waarschijnlijk nog een één of tweevoudige nafiltratie noodzakelijk zijn. Bij toepassing van geïmmobiliseerde bacteriën of een substraat waarbij bacteriegroei of nitraatverwijderingscapaciteit laag is, kan wellicht een minder uitgebreide nazuivering volstaan. Daarnaast zijn deze processen vanwege de lage biomassagroei eenvoudig te beheersen (zie ook hoofdstuk 4).

Bodempassage is een zeer betrouwbare nazuiveringstechniek, mits het water goed infiltreerbaar is. Omdat dit wegens verstoppingsrisico's in een open vijver gebeurt vergt deze oplossing een groot ruimtebeslag. Om het water goed infiltreerbaar te maken kan een filtratiestap noodzakelijk zijn.

6.3 Fysisch chemische processen

6.3.1 Ionenwisseling



Figuur 60 Ionenwisseling, toegepast als deelstroombehandeling

Met ionenwisseling wordt nitraat gewisseld tegen chloride of waterstofcarbonaat (figuur 60). De ionenwisselaar wordt na verzadiging geregenereerd met een grote overmaat aan waterstofcarbonaat of chloride. Het regenerant bevat het verwijderde nitraat (en sulfaat) en de overmaat waterstofcarbonaat of chloride en het daarbij behorende kation (natrium). Er zijn tegenwoordig nitraatspecifieke anionwisselaars beschikbaar waardoor het regenerant minder tweewaardige anionen zal bevatten.

Ervaring.

Het is een reeds bewezen techniek voor de verwijdering van nitraat en wordt op praktijkschaal onder meer in Frankrijk en Engeland toegepast [Nixon, 1992].

Kansen.

Het toepassen van ionenwisseling wordt in Nederland bemoeilijkt doordat het regenerant moeilijk kan worden geloosd. Een lozingsvergunning voor deze afvalstroom zal niet snel worden afgegeven. Vanwege de lozingsproblemen en het zoutgebruik is deze techniek niet kansrijk.

Om de zoutlozing bij ionenwisseling te beperken zijn twee processen ontwikkeld:

- ionenwisseling met regeneratie met CO_2 : het CARIX proces (§ 6.3.2);
- ionenwisseling met biologische behandeling van het regenerant (§ 6.3.3).

6.3.2 Het CARIX proces

In opdracht van de VEWIN is een haalbaarheidsonderzoek uitgevoerd naar de toepassingsmogelijkheden van dit proces. Het onderzoek is uitgevoerd door WML, WOB, WLZ en Kiwa gezamenlijk. In dit proces wordt een mengbed van anionwisselaars en kationwisselaars toegepast. Hiermee kan

gezamenlijke verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid worden bereikt. De ionenwisselaar wordt geregenereerd met een CO_2 oplossing ($\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) onder hoge druk. De ionenwisselaar wordt vanwege de relatief lage concentratie HCO_3^- en H^+ echter slechts deels geregenereerd, waardoor een relatief grote installatie moet worden ontworpen en meteen na regeneratie nitraatdoorslag optreedt [Hagen, 1985; Kappelhof et al., 1992]. De voor regeneratie benodigde hoeveelheid water bedraagt bij conventionele ionenwisseling minder dan 1% van het te behandelen water. Bij het CARIX proces is dit vanwege de beperkte regeneratie-efficiëntie ca. 15%.

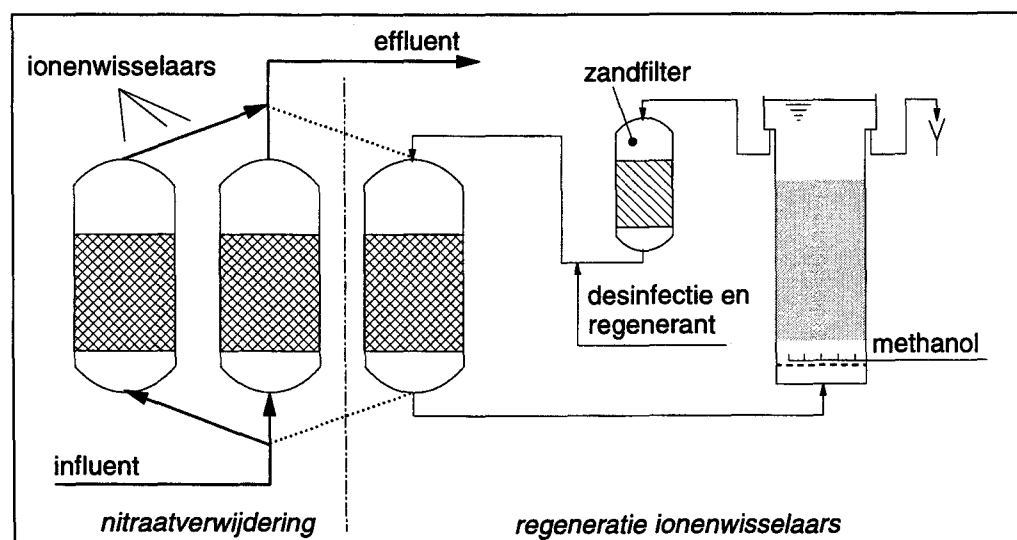
Ervaring

Het proces wordt op praktijkschaal toegepast voor de verwijdering van sulfaat, nitraat en hardheid [Hagen, 1988].

Kansen

Vanwege de weinig efficiënte regeneratie van de ionenwisselaar en de voorzieningen, nodig om de installatie onder druk te kunnen regenereren zijn de kansen voor toepassing van dit proces niet groot. Voor sulfaatverwijdering en ontharding kan deze techniek wel aantrekkelijk zijn, vanwege de grotere affiniteit van de ionenwisselaars voor sulfaat.

6.3.3 Ionenwisseling met denitrificatie van regenerant



Figuur 61 ionenwisseling met denitrificatie van regenerant in een USB reactor.

Dit proces is door de Landbouw Universiteit Wageningen ontwikkeld. Met ionenwisselaars wordt nitraat uit het water verwijderd. De ionenwisselaar wordt geregenereerd met een zoutoplossing die (na buffering) wordt gedenitrificeerd in een bioreactor (slibdekenreactor). Het gedenitrificeerde regenerant wordt na filtratie en verzadiging met zout hergebruikt (figuur 61). Door deze koppeling van ionenwisseling en biologische nitraatverwijdering uit het concentraat wordt de zoutlast van lozing beperkt maar is wel een desinfectie

van de ionenwisselaars na elke regeneratie noodzakelijk [van der Hoek et al., 1988; Clifford et al., 1993].

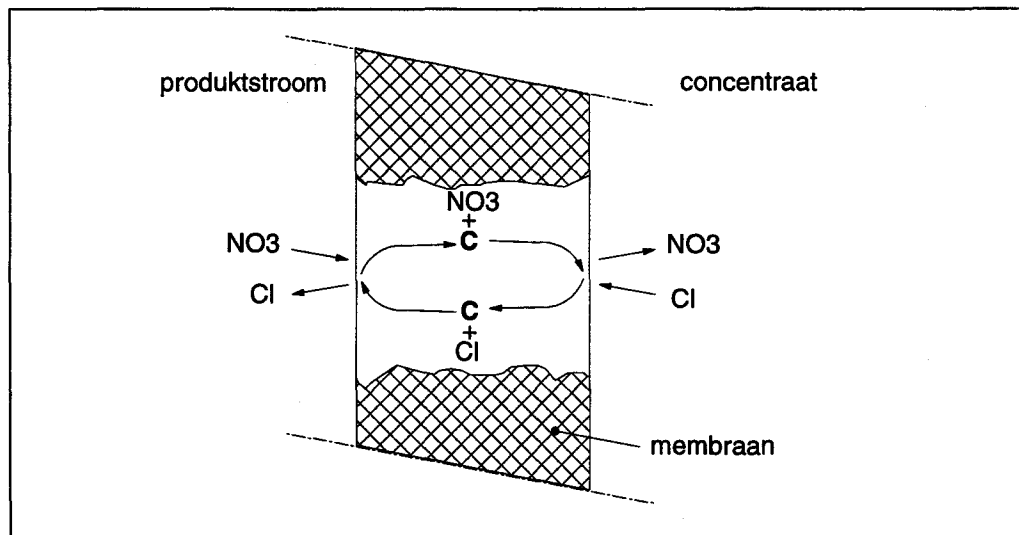
Ervaringen

Het proces is op semi praktijkschaal getest, maar vanwege instabiliteiten tijdens denitrificatie niet op praktijkschaal gerealiseerd. Momenteel wordt getracht een oplossing voor deze instabiliteiten te vinden. Bij storingen in de bioreactor kan de ionenwisselaar met een zoutoplossing worden geregeneerd zodat de drinkwaterproductie niet wordt bedreigd. Wel wordt dan de zoutlozing tijdelijk veel groter.

Kansen

Wanneer de instabiliteiten kunnen worden opgelost is het een proces dat kansen biedt.

6.3.4 Vloeibare membranen



Figuur 62 Schematische weergave van het principe van vloeibare membranen

In de poriën van een poreus (microfiltratie-) membraan wordt een gel aangebracht met carriermoleculen. Deze moleculen zijn in staat om nitraat en chloride te binden. Het membraan wordt aan de produkt zijde aangestroomd met ruw water en aan de "concentraatzijde" met een chloride oplossing (figuur 62). Nitraat wordt gewisseld tegen chloride ionen uit de concentraatoplossing. [Neplenbroek, 1989; Kemperman, 1995]. De afvalstroom bestaat net als bij ionenwisseling uit een geconcentreerde zoutstroom met nitraat. Deze kan eventueel worden gedenitrificeerd en hergebruikt.

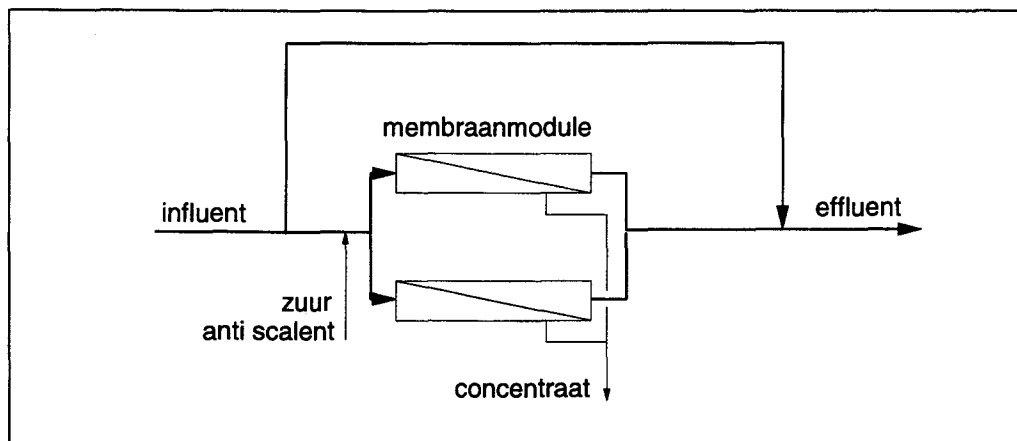
Ervaringen

Op laboratoriumschaal zijn experimenten uitgevoerd waarbij de fysische stabiliteit van de gel in het membraan het belangrijkste knelpunt bleek te zijn [Kemperman, 1995].

Kansen

De kansen voor dit proces zijn vanwege de nog noodzakelijke ontwikkeling niet erg groot. Het principe is vergelijkbaar met dat voor ionenwisseling gecombineerd met hergebruik van het regenerant door denitrificatie. Het verschil is dat in dit geval sprake is van een "continue ionenwisseling" en een scheiding tussen drinkwater en regenerant. Hierdoor kan het proces mogelijk stabiel werken. Een voorwaarde is echter dat een stabiel "vloeibaar membraan" kan worden geproduceerd. Dit proces vergt nog een aanzienlijke onderzoeksinspanning

6.3.5 Hyperfiltratie en nanofiltratie



Figuur 63 Hyperfiltratie als deelstroombehandeling

Hyperfiltratie en nanofiltratie zijn technieken waarbij water door een membraan wordt geperst dat stoffen (deeltjes, moleculen, ionen) tegenhoudt (figuur 63). De retentie van hyperfiltratiemembranen voor nitraat ligt in de orde grootte van 90%. Voor nanofiltratiemembranen is de retentie veel lager, waardoor deze techniek minder aantrekkelijk is voor verwijdering van nitraat. Om het gewenste nitraatgehalte te bereiken kan bij hyperfiltratie deelstroombehandeling worden toegepast. Onlangs zijn zogenaamde lagedruk hyperfiltratie membranen op de markt gekomen waardoor de energiekosten van hyperfiltratie zijn gereduceerd. Hyperfiltratie is voor nitraatverwijdering reeds uitvoerig onderzocht [Gorller, 1993; Filteau et al., 1993; Sung et al., 1993; Brunswick et al., 1993].

Bij de toepassing van hyperfiltratie zal 10% - 20% van het te behandelen water als concentraat vrijkomen. Het concentraat zal naast de verwijderde componenten (zouten) tevens zwavel- of zoutzuur en eventueel anti-scalants bevatten dat noodzakelijk is om neerslagvorming (scaling) te voorkomen. Momenteel wordt in opdracht van de VEWIN door Kiwa een studie uitgevoerd naar de haalbaarheid van het verkrijgen van lozingsvergunningen voor de verschillende typen membraanconcentraat [Sombekke et al., 1995].

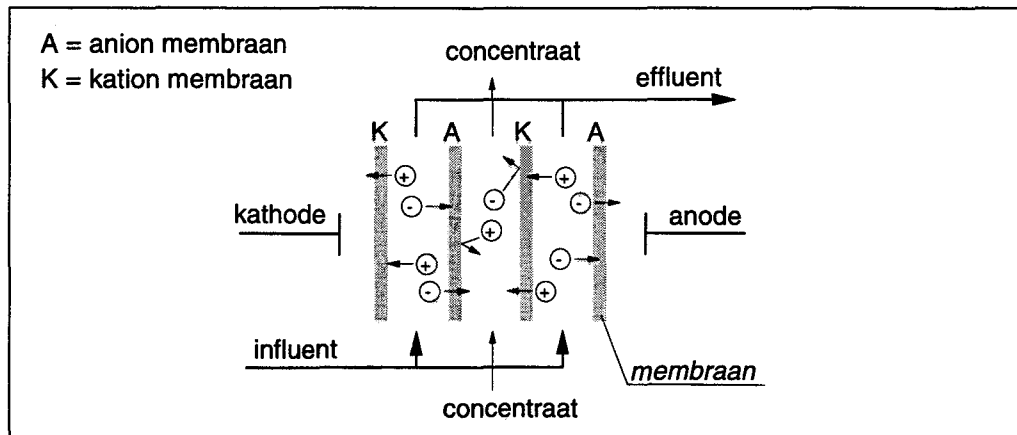
Ervaring.

Met hyperfiltratie is uitgebreide ervaring. Ook voor nitraatverwijdering is reeds ervaring opgedaan op praktijkschaal.

Kansen

Vanwege de ontwikkeling van lage druk hyperfiltratiemembranen en de verlaagde membraanprijzen wordt hyperfiltratie uit kostenoogpunt aantrekkelijker. Dit geldt sterker wanneer naast nitraat tevens andere stoffen (hardheid, bestrijdingsmiddelen etc.) moeten worden verwijderd. De kansen voor dit proces zijn reëel wanneer een bestemming voor het concentraat kan worden gevonden tegen lage kosten.

6.3.6 Electrodialyse



Figuur 64 Principe electrodialyse

Bij electrodialyse worden ionen onder invloed van een potentiaalverschil door een niet voor water doorlaatbaar membraan getransporteerd (figuur 64). Hierdoor kunnen met electrodialyse slechts ionen uit de waterfase worden verwijderd. Er worden evenveel anionen als kationen verwijderd waardoor tegelijk met nitraat tevens het calcium- of natriumgehalte wordt verlaagd. Met conventionele membranen worden meerwaardige ionen sneller door het membraan getransporteerd dan eenwaardige ionen. Door modificaties van de membranen kan de selectiviteit zodanig worden beïnvloed dat eenwaardige ionen preferent worden verwijderd (monovalent selectief). Door de ontwikkeling van nitraatselectieve membranen kan nitraat uit water worden verwijderd terwijl sulfaat en ander tweewaardige ionen voor het grootste gedeelte in het produkt zullen blijven.

Electrodialyse wordt als hoofdstroombehandeling toegepast. De recovery kan hoger zijn dan bij hyperfiltratie omdat sulfaat in mindere mate zal worden verwijderd en omdat silicaten niet worden verwijderd. Scaling zal daardoor minder snel optreden. Daarnaast kan enige mate van scaling worden geaccepteerd omdat door periodieke poolomkeer (EDR) afzettingen weer worden opgelost. Geschat wordt dat 2-5% van het te behandelen water als concentraat moet worden afgevoerd of behandeld. Wanneer monovalent selectieve membranen worden toegepast voor de verwijdering van nitraat zal het concentraat biologisch kunnen worden behandeld in bijvoorbeeld een USB reactor of in een bioreactor-membraan combinatie, waardoor de kwaliteit ten behoeve van lozing sterk toeneemt [Hofman et al., 1994; Eberhardt et al., 1993].

Ervaring

Electrodialyse wordt op praktijkschaal ingezet voor de verwijdering van zouten uit grondwater. Op proefinstallatieschaal is ervaring met de toepassing van het proces voor nitraatverwijdering [Frischherz et al., 1993].

Kansen.

Vanwege de ontwikkeling van nitraatspecifieke membranen en de kleinere afvalstroom zijn de kansen voor de toepassing van electrodialyse groter dan voor hyperfiltratie. Het concentraat van dit proces bevat daardoor voornamelijk nitraat. Een nadeel kan zijn dat dit proces meestal als hoofdstroombehandeling wordt toegepast. Wanneer lozing van het concentraat niet wordt geaccepteerd kan behandeling (denitrificatie) van het concentraat de lozingskansen vergroten.

Vanwege de kansen wordt in opdracht van VEWIN door WML, WOB, WLZ en Kiwa proefinstallatieonderzoek gestart naar de toepassingsmogelijkheden voor dit proces.

6.3.7 Evaluatie fysisch-chemische processen

In tabel 32 zijn de selectiviteit, de omvang van de afvalstroom, de te lozen zoutvracht en de stand van de ontwikkeling samengevat.

Tabel 32 Overzicht van de belangrijkste kenmerken fysisch-chemische processen

	selectiviteit	zoutlast en omvang afval	stand techniek	kansen voor nitraatverwijdering
CARIX	-	o/--	++	-
ionenwisseling en denitrificatie	+	o/++	+	o
vloeibare membranen	+	-/+	--	-
hyperfiltratie	-	-/--	++	-
electrodialyse	+	+/+	+	+

Gezien de selectiviteit zijn processen als CARIX en Hyperfiltratie niet geschikt voor nitraatverwijdering alleen. Wanneer echter naast nitraat tevens de hardheid of sulfaat moeten worden verwijderd, bieden deze technieken voordelen. Met ionenwisseling en electrodialyse kan de selectiviteit worden beïnvloed door de juiste keuze van ionenwisselingsharsen en membranen.

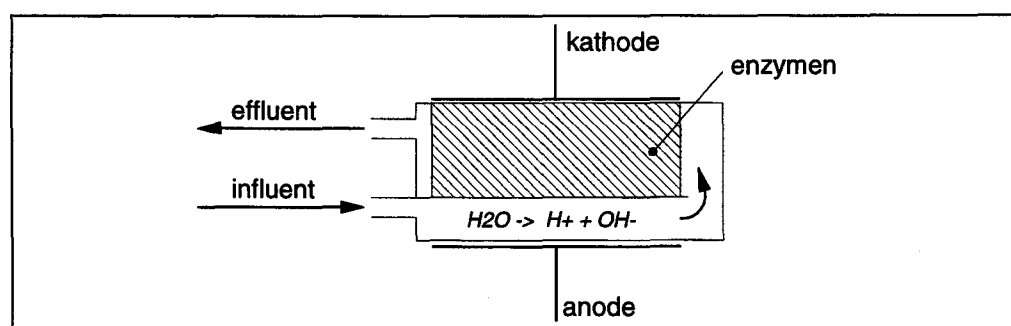
De fysisch-chemische processen hebben als voordeel dat geen uitgebreide nazuivering noodzakelijk is omdat geen biologische activiteit wordt geïntroduceerd. In veel situaties kunnen deze processen als deelstroombehandeling worden uitgevoerd, waardoor de omvang van de installatie kan worden beperkt. Mogelijk dient als nabehandeling conditionering van het water te worden toegepast (bijvoorbeeld bij hyperfiltratie).

Ionenwisseling met hergebruik van regenerant (na denitrificatie) en vloeibare membranen kunnen worden toegepast wanneer instabiliteiten in de denitrificatie, respectievelijk vloeibare membranen kunnen worden opgelost.

Wanneer meerdere componenten naast nitraat uit grondwater moeten worden verwijderd (hardheid, sulfaat) worden hyperfiltratie of electro dialyse aantrekkelijk omdat het aantal toe te passen processtappen in de meeste situaties kan worden beperkt. De gunstige ontwikkelingen met betrekking tot de selectiviteit (electrodialyse) en kosten (hyperfiltratie) hebben de kansen voor deze processen verhoogd. Een aandachtspunt voor de introductie van fysisch chemische processen is de mogelijke afgifte van ongewenste stoffen van de membranen, ionenwisselingsharsen of ander in de apparatuur gebruikte componenten. Om dit risico te vermijden wordt sterk aanbevolen om de technieken pas toe te passen wanneer voor de gebruikte materialen een Attest Toxicologische Aspecten (ATA) is verkregen.

6.4 Chemische nitraatreductie

6.4.1 Geïmmobiliseerde enzymen



Figuur 65 Electro katalytische nitraatreductie met geïmmobiliseerde enzymen

In plaats van bacteriën kan men ook gebruik maken van de voor biologische nitraatomzetting verantwoordelijke enzymen. Deze enzymen kunnen in een elektrode worden geïmmobiliseerd. Het voordeel is dat slechts elektronen hoeven te worden toegevoegd. Dit kan in de vorm van elektrische energie worden gerealiseerd mits de electronenoverdracht van de elektrode naar de enzymen kan worden gerealiseerd. Mellor et al. [1992] realiseerden dit door bepaalde kleurstoffen met de enzymen te co-immobiliseren. Het te behandelen water wordt langs de anode geleid waar watersplitsing plaatsvindt. Vervolgens passeert het de kathode, waarop de enzymen zijn geïmmobili-

seerd. Aan de kathode wordt de reductie van nitraat tot stikstofgas gerealiseerd (figuur 65). Het te denitrificeren water wordt niet gecontamineerd met bacteriën en organische stof. Met laboratoriumonderzoek is een omzettingcapaciteit bereikt van 23.000 g/m³/h [Mellor et al., 1992].

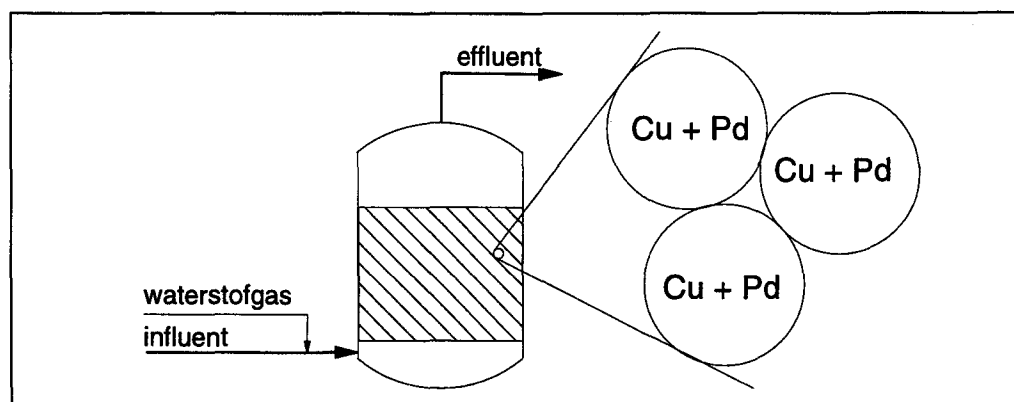
Ervaringen

Er is slechts op laboratoriumschaal ervaring met het proces.

Kansen

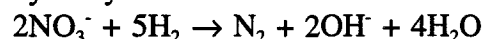
De resultaten hiervan geven aan dat nitraat zou kunnen worden verwijderd in een zeer compact proces dat waarschijnlijk geen biologische contaminatie van het drinkwater oplevert. De tijdens de proeven gebruikte stoffen voor de elektronenoverdracht zijn echter giftig zodat hiervoor een alternatief moet worden gevonden. Volgens TNO [Somers, 1995] is echter verbetering mogelijk met betrekking tot de omzettingcapaciteiten en de gebruikte electronoverdrachtsstoffen. Het onderzoek zou echter nog minimaal 10 jaar in beslag nemen voordat het op praktijkschaal kan worden toegepast. De kansen voor realisatie van dit proces ten behoeve van de drinkwatervoorziening zijn op korte termijn niet groot vanwege de omvang van het benodigde onderzoek.

6.4.2 Katalytische nitraatreductie



Figuur 66 Katalytische nitraatreductie met waterstof en een palladium/koper katalysator

Met behulp van een koper/palladium katalysator in een vastbed systeem (figuur 66) kan nitraat met waterstof worden omgezet in stikstofgas en hydroxylionen:



Een gedeelte van het nitraat wordt omgezet in ammonium, hetgeen ongewenst is:



Een probleem is om procesomstandigheden te bereiken waarbij een goede nitraatverwijderingscapaciteit gecombineerd met een geringe ammoniumvorming wordt gerealiseerd. Bij de meest gunstige omstandigheid werd 8% van het gereduceerde nitraat in ammonium omgezet [Tacke, 1991]. Het in

ammonium omgezette nitraat dient vervolgens te worden genitrificeerd tot nitraat.

Ervaringen.

De experimenten zijn op laboratoriumschaal uitgevoerd.

Kansen

De kansen voor de inzet van dit proces zijn nihil wanneer de selectiviteit niet toeneemt. Wanneer minder ammonium kan worden gevormd kan het proces aantrekkelijk zijn. Er zal vanwege het ontbreken van biologische activiteit een beperkte nazuivering vereist zijn voor de nitrificatie van het gevormde ammonium.

6.4.3 Evaluatie chemische reductie

De processen waarbij gebruik wordt gemaakt van chemische reductie zijn nog in een pril onderzoeksstadium. Voor beide processen zal een uitgebreid onderzoeksprogramma noodzakelijk zijn om de haalbaarheid op praktijkschaal vast te kunnen stellen. Beide processen kunnen, wanneer ze werken, een zeer hoge omzettingscapaciteit realiseren waardoor een eventuele praktijkinstallatie compact kan zijn. Een groot voordeel van deze processen is dat geen nazuivering (of een zeer beperkte) noodzakelijk is. Chemicaliëndosering kan achterwege blijven bij toepassing van geïmmobiliseerde enzymen. Een afvalprobleem wordt bij beide technieken niet (of nauwelijks) veroorzaakt. Het enige afval zal bestaan uit niet meer bruikbaar geïmmobiliseerd enzym of katalysator.

Deze processen zijn in potentie de meest aantrekkelijke processen van de tot nu toe onderzochte nitraatverwijderingsprocessen, maar in de komende 10 jaar zullen ze niet toepasbaar zijn.

Een aandachtspunt voor de introductie van deze processen is de mogelijke afgifte van ongewenste stoffen van de gebruikte materialen. Om dit risico te verwijderen wordt sterk aanbevolen om de technieken pas toe te passen wanneer voor de gebruikte materialen een Attest Toxicologische Aspecten (ATA) is verkregen.

6.5 Evaluatie ontwikkelingen nitraatverwijdering

Ten opzichte van 1984 is een aantal ontwikkelingen gerealiseerd. Op het gebied van biologische processen is veel ervaring opgedaan met betrekking tot opschaling van processen en optimalisatie van processen. Daarnaast is een belangrijke ontwikkeling het immobiliseren van bacteriën geweest. Het meest kansrijk zijn nitraatverwijdering in een vastbed reactor met azijnzuur of ethanol als substraat en een tweevoudige nafiltratie en UV desinfectie als nabehandeling.

Op het gebied van fysisch-chemische processen is veel ontwikkeld. Bij ionenwisseling is een oplossing voor het concentraatprobleem gevonden, waarbij het denitrificeren van het regenerant perspectief biedt. Vloeibare membranen zijn een interessante ontwikkeling, ofschoon de stabiliteit van

het membraan nog moet worden verbeterd. Hyperfiltratiemembranen kunnen tegenwoordig bij veel lagere druk werkzaam zijn, waardoor een belangrijke energiebesparing is bereikt. Door de ontwikkeling van monovalent selectieve membranen zijn de perspectieven voor electro dialyse voor nitraatverwijdering sterk vergroot, waardoor tevens een bestemming voor het concentraat eenvoudiger kan worden gevonden (lozen op riool of denitrificeren). Voor nitraatverwijdering zijn electro dialyse en in mindere mate ionenwisseling met denitrificatie van regenerant (er wordt nog steeds zout geloosd) de meest aantrekkelijke technieken. Wanneer naast nitraatverwijdering tevens andere stoffen moeten worden verwijderd wordt naast deze twee processen tevens hyperfiltratie aantrekkelijk.

Chemische reductie met geïmmobiliseerde enzymen of Pd/Cu katalysatoren zijn veelbelovende technieken omdat ze het voordeel hebben dat geen bacteriële contaminatie van het water zal plaatsvinden en dat er geen afvalprobleem ontstaat. De technieken zijn echter nog in ontwikkeling en er mag worden verwacht dat ze niet binnen 10 jaar operationeel kunnen zijn.

7 EVALUATIE

7.1 Resultaten van het onderzoek naar biologische nitraatverwijdering

Denitrificatie met zwavel

Zoals in hoofdstuk 4 is beschreven is autotrofe denitrificatie met zwavel, gevolgd door een bodempassage, een eenvoudig en betrouwbaar proces gebleken, waarmee nitraat van 100 mg/l kan worden verlaagd naar minder dan 25 mg/l. Doordat slechts eens per half jaar het overtollige biomassa (via externe reiniging) hoeft te worden verwijderd is de arbeidsinspanning beperkt. Een belangrijk nadeel van dit proces is dat de sulfaatconcentratie stijgt als gevolg van de denitrificatie, waardoor het proces slechts kan worden toegepast wanneer het ruwe water weinig sulfaat bevat. Vanwege het optreden van voorkeurstromen in het vastbed werden sulfide en nitriet in het effluent van de reactor aangetroffen. Sulfidevorming kan worden beperkt door bij lagere pH (in een zwavelreactor) te denitrificeren. Aanbevolen wordt daarom bij toepassing van het proces aparte kalksteen en zwavelreactoren toe te passen. De kosten van het kalksteen-zwavel proces met infiltratie, zoals de WOG het heeft toegepast, zijn f 0,55 per m³ behandeld water.

Denitrificatie met ethanol

Zoals in hoofdstuk 5 is beschreven kan met denitrificatie met ethanol in een vastbedreactor en een tweevoudige nafiltratie gevolgd door UV desinfectie drinkwater worden geproduceerd dat aan de wettelijke eisen voldoet. Daarnaast kan aan de VEWIN aanbevelingen en de voorlopige richtlijnen voor biologische stabiliteit worden voldaan. Het proces blijkt wel gevoelig te zijn voor geringe ethanoldoorslag van de bioreactor met als gevolg een hoog biomassagehalte en minder goede biologische stabiliteit in het geproduceerde water. De bioreactor functioneert stabiel bij een nitraatverwijderingscapaciteit van 230 g/(m³.h), alsmede een regelmatige belasting en bedrijfsvoering. Het eerste nafilter (antraciet/zandfilter met vlokmiddeldosering) kan hydraulisch met circa 8 m/h worden belast, terwijl het polishing filter (tweede nafilter, met fijn zand als filtermateriaal) met circa 4 m/h kan worden belast. Het proces is voor elk watertype toepasbaar omdat slechts de nitraat- en waterstofcarbonaatconcentraties wijzigen. De kosten van dit proces worden geraamd op f 0,80 per m³ behandeld water.

Vergelijking denitrificatie met ethanol en denitrificatie met zwavel

De waterkwaliteit een vastbed ethanol bioreactor is redelijk vergelijkbaar met die na denitrificatie met zwavel. Daarom wordt verwacht dat bodempassage als nabehandeling ook na denitrificatie met ethanol mogelijk is. Het proces zal dan minder gevoelig zijn voor een geringe ethanoldoorslag in de bioreactor. Omgekeerd zal een bovengrondse nabehandeling met tweevoudige filtratie en UV desinfectie toepasbaar zijn na denitrificatie met zwavel. In tabel 33 is een vergelijking tussen de twee onderzochte biologische

nitraatverwijderingsprocessen gemaakt waarbij de kosten zijn bepaald voor zowel bodempassage als tweevoudige filtratie en UV desinfectie als nabehandeling. Bij bodempassage is een goede biologische stabiliteit gegarandeerd, terwijl bovengrondse nabehandeling gevoelig is voor hoge concentraties AOC en ethanol. De kostenberekeningen, uitgevoerd in overleg met WOB, WML en WOG, zijn gebaseerd op een installatie met een ontwerpcapaciteit van 500 m³/h; een piekfactor van 1,0; rente van 8%; afschrijvingstermijnen van 30 en 15 jaar voor respectievelijk civiele werken en installatietechnische/electrotechnische werken. Bij de kosten zijn inbegrepen: afschrijving en rente voor de investeringen; energiekosten (f 0,18 kWh⁻¹); chemicaliën; bediening; onderhoud en laboratoriumkosten.

Kostenberekeningen zullen voor elke andere situatie andere kosten opleveren omdat aspecten als piekfactor, te behandelen deelstroom, watersamenstelling etc. het ontwerp en hiermee de kosten zullen bepalen. Elke kostenberekening is daarom maatwerk. De in tabel 33 berekende kosten dienen daarom als indicatief te worden beschouwd.

Tabel 33 overzicht van voor en nadelen van denitrificatie met het ethanolproces of het zwavelproces

	ethanol proces	zwavel proces
nitraatverwijdering (voorbeeld)	goed (75 -> 5 mg/l)	goed (60-100 -> < 25 mg/l)
bouwwolume bioreactor: snelheid (m/h)	6 m/h	0,8 m/h
toepasbaarheid	niet afhankelijk van ruwwaterkwaliteit	alleen bij laag sulfaatgehalte
beheersing proces	minder eenvoudig 2,5 mandagen/week	eenvoudig 1 mandag/week
kostenraming bij bovengrondse nabehandeling	f 0,50 m ⁻³	f 0,60 m ⁻³
kostenraming bij bodempassage	f 0,25 m ⁻³	f 0,35 m ⁻³

Uit tabel 33 kan worden afgeleid dat het zwavelproces beperkt toepasbaar is vanwege de stijging van het sulfaatgehalte. Het ethanolproces is universeel toepasbaar en kan compact worden gebouwd. Beide processen zijn qua kosten vergelijkbaar. Wanneer het water bovengronds wordt nabehandeld zijn de kosten circa f 0,50 - 0,60 m⁻³. Wanneer bodempassage kan worden toegepast is het benodigde ruimtebeslag groter maar de kosten kunnen dan worden gereduceerd tot circa f 0,25 - 0,35 m⁻³. De kosten zullen lager worden bij deelstroombehandeling. De kosten zullen stijgen bij toenemende piekfactor, toenemende nitraatconcentratie en afnemende capaciteit.

Omdat met denitrificatie met ethanol de nitraatconcentratie tot 5 à 10 mg/l kan worden teruggebracht leent dit proces zich goed voor deelstroombehandeling. Bij denitrificatie met zwavel wordt een nitraatgehalte van ca. 25 mg/l bereikt zodat de hiermee te behandelen deelstroom groter zal zijn dan bij toepassing van denitrificatie met ethanol. Aanbevolen wordt om de meest geconcentreerde deelstroom (lees: bronnen) te denitrificeren. Hierdoor wordt weliswaar het benodigde oppervlak van de bioreactor niet verkleind (deze wordt bepaald door de hoeveelheid om te zetten nitraat), maar wel die van de nabehandeling (infiltratievijvers of nafilts) omdat deze wordt gedimensioneerd op filtratiesnelheid.

7.2 Ontwikkelingen in de normstelling en de effecten van de invloed van bemesting op de grondwaterkwaliteit

Normstelling

De norm voor nitraat zal voorlopig op grond van toxicologische aspecten niet worden gewijzigd. Wel wordt waarschijnlijk een meldingswaarde bij nitraatconcentraties groter dan 25 mg/l, het richtniveau van de EG, in het nieuwe waterleidingbesluit opgenomen.

Prognoses grondwaterkwaliteit

Geprognosticeerd is dat binnen enkele decennia op circa 10 winningen normoverschrijding van nitraat zal optreden. Globaal de helft van deze winningen bevindt zich in het kalksteengebied, waardoor het water naast een hoog nitraatgehalte tevens een hoge hardheid heeft. Bij de overige met nitraat bedreigde winningen zullen waarschijnlijk geen problemen met de hardheid ontstaan.

Op langere termijn kunnen overige winningen waarbij geen stijging van het nitraatgehalte wordt gemeten, ook bedreigd worden door nitraat, sulfaat en/of hardheid. Ook de afwezigheid van nitraat vanwege denitrificatie in de bodem is geen garantie voor een nitraatvrije toekomst, omdat denitrificatie in de bodem een eindig proces is.

In tabel 34 is in grote lijnen aangegeven welke waterkwaliteitsproblemen worden verwacht als gevolg van de bemesting.

Uit tabel 34 is te concluderen dat in de eerste decennia processen beschikbaar moeten komen voor de verwijdering van specifiek nitraat en voor de gecombineerde verwijdering van nitraat en hardheid.

In de toekomst zijn processen noodzakelijk voor de gecombineerde verwijdering van sulfaat en hardheid en voor gecombineerde verwijdering van sulfaat, nitraat en hardheid.

Tabel 34 Overzicht van de te verwachten waterkwaliteitsproblemen als effect van bemesting

periode	waterkwaliteit als gevolg van vermisting
huidige situatie	op één winning nitraatverwijdering noodzakelijk (en gerealiseerd)
binnen enkele decennia	overschrijding nitraat op ca. 10 winningen, waarvan ca. 6 met hoge hardheid winningen met stijgend nitraatgehalte (ca 70) winningen met vermistingseffecten (nitraat, sulfaat en/of hardheid: ca. 100 = 44% van de grondwaterwinningen)
langere termijn	na uitputting van pyriet zal nitraatdoorslag optreden op winningen waarbij nu geen nitraat aanwezig is maar wel een stijgend sulfaatgehalte en hardheid

7.3 Inzetbaarheid van overige nitraatverwijderingsprocessen

Vergelijking processen

In tabel 35 zijn voor de biologische-, fysisch chemische- en chemische processen de belangrijkste kenmerken aangegeven.

Tabel 35 Belangrijke kenmerken van de verschillende nitraatverwijderingstechnieken

	verwijderde stoffen	toenemende stoffen	stand techniek
Biologisch · ethanol · zwavel/kalksteen	NO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , HCO ₃ ⁻	operationeel operationeel
Fysisch-chemisch · electro-dialyse · hyper/nanofiltratie · ionenwisseling (met denitrificatie regenerant)	NO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ alle ionen SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	zuur zuur, antiscalant zout	3 jaar onderzoek ¹ 3 jaar onderzoek ² 3 jaar onderzoek ³
Chemische reductie · enzymen · Pd/Cu katalytisch, met H ₂	NO ₃ ⁻ NO ₃ ⁻	geen	> 10 jaar > 10 jaar

- 1: belangrijke onderzoeksaspecten zijn de relatie watersamenstelling-productsamenstelling, bestemming van het concentraat
- 2: belangrijk onderzoeksaspecten zijn vervuiling van de membranen en bestemming van het concentraat
- 3: belangrijke onderzoeksaspecten zijn de stabiliteit van het biologisch proces en de bestemming van de spuisroom van het regenerant.

Geconcludeerd kan worden dat alleen denitrificatie met ethanol of zwavel operationele processen zijn. Op korte termijn kunnen fysisch-chemische processen operationeel worden. Op lange termijn biedt chemische reductie misschien aantrekkelijke alternatieven voor biologische nitraatverwijdering.

Toepasbaarheid processen bij verschillende watertypen

Winningen met alleen nitraat

Voor winningen met *alleen nitraat* geniet in principe de meest selectieve zuiveringsmethode de voorkeur. Dit zijn denitrificatie (met bijvoorbeeld ethanol of zwavel) of chemische reductie van nitraat.

Voor de winningen waarbij het nitraatprobleem nu of binnen zeer korte tijd speelt kan biologische nitraatverwijdering met ethanol of met zwavel worden toegepast. Voor de nabehandeling kan afhankelijk van de lokale mogelijkheden bodempassage of nabehandeling met tweevoudige filtratie en UV desinfectie worden toegepast.

Voor winningen waarbij op lange termijn een hoog nitraatgehalte wordt verwacht kan chemische nitraatreductie aantrekkelijk worden. Chemische nitraatreductie dient nog te worden ontwikkeld en opgeschaald, hetgeen minimaal 10 jaar onderzoek zal vergen. Aanbevolen wordt om de ontwikkelingen op dit gebied te volgen. Fysisch-chemische processen kunnen voor nitraatverwijdering aantrekkelijk zijn wanneer ze:

- goedkoper zijn of;
- beter beheersbaar zijn of;
- een betere waterkwaliteit geven.

Van doorslaggevend belang is dat een bestemming voor het concentraat gevonden moet worden. De meest aantrekkelijke fysisch-chemische processen voor nitraatverwijdering zijn uit oogpunt van selectiviteit en omvang van de concentraatstroom, electrolyse en ionenwisseling met denitrificatie van regenerant.

Winningen met nitraat en hardheid

Voor watertypen met zowel nitraat als een hoge hardheid (winningen uit kalksteen) zijn fysisch-chemische technieken aantrekkelijk. Bij toepassing van biologische nitraatverwijdering (of chemische reductie van nitraat) dient tevens ontharding in korrelreactoren te worden gerealiseerd, terwijl nitraat- en hardheidsverwijdering in fysisch-chemische processen kunnen worden gecombineerd. Door bij electrolyse de juiste membraankeuze te maken kan de mate van hardheidsverlaging worden beïnvloed. Hyperfiltratie is een techniek waarmee de hardheid in grote mate kan worden verlaagd. Voor beide technieken is onderzoek noodzakelijk om vervuilingsaspecten en de te bereiken waterkwaliteit vast te stellen. Daarnaast dient een bestemming voor het concentraat te worden gevonden. De hiervoor benodigde inspanning is sterk afhankelijk van de samenstelling van het concentraat en de lokale situatie.

Wanneer echter nu of op zeer korte termijn nitraatverwijdering noodzakelijk is, is er geen andere keuze dan de introductie van biologische nitraatverwijdering, gecombineerd met ontharding in korrelreactoren.

Winnings met nitraat, sulfaat en hardheid

Meestal zal de norm voor sulfaat niet worden bereikt zodat een vergelijkbare proceskeuze gemaakt kan worden als bij water met een hoog nitraatgehalte en hoge hardheid. Wanneer wel normoverschrijding van sulfaat dreigt zullen slechts fysisch-chemische technieken als hyperfiltratie, nanofiltratie en electrodiaalyse kunnen worden toegepast.

Onderzoek

In het kader van het VEWIN onderzoeksprogramma is experimenteel onderzoek gestart naar de kansen voor electrodiaalyse voor gecombineerde verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid. Daarnaast worden de mogelijkheden voor overige processen voor de (eventueel) gecombineerde verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid onderzocht.

De uiteindelijke doelstelling van het onderzoek zal zijn: het verkrijgen van zodanige inzichten in de technieken dat voor elk watertype, afhankelijk van de plaatselijke situatie, een betrouwbare afweging kan worden gemaakt van de meest aantrekkelijke processen. Met deze inzichten kan wellicht in algemene zin voor verschillende watertypen een grove afweging worden gemaakt tussen stofspecifieke technieken (zoals biologische nitraatverwijdering en ontharding in korrelreactoren) en combinatietechnieken (zoals hyper- of nanofiltratie en electrodiaalyse) voor verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid uit grondwater.

LITERATUUR

- Baalsrud, K. en Baalsrud, K.S., (1954). *Studies on Thiobacillus denitrificans*. Archiv fur Mikrobiologie. 20. 34-62.
- Batchelor en Lawrence (1978). *Autotrophic denitrification using elemental sulphur*. J. Water Poll. Control Fed. 50, 1986-2001.
- Beek, C.G.E.M. van, D. van der Kooij, P.C. Noordam & J.C. Schippers (1984) *Nitraat en drinkwatervoorziening*. Mededeling 84, Kiwa, Nieuwegein.
- Beek, C.G.E.M van, F.A.M. Hettinga & P.K. Baggelaar (1990) *Onderzoek naar trendmatige veranderingen in de kwaliteit van het grondwater onttrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven*. SWE 90.013, Kiwa, Nieuwegein.
- Beek, C.G.E.M & P.J. Stuyfzand (1991) [red] *Sporenelementen in grondwater*. Mededeling nr. 118, Kiwa, Nieuwegein.
- Beek, C.G.E.M. van (1994^a) *Oxydatie van pyriet door zuurstof en nitraat; I: simulatie m.b.v. het programma PHREEQE in het geval van een overmaat pyriet; II: in het geval van een overmaat nitraat*. SWE 94.026 en 94.029, Kiwa, Nieuwegein.
- Beek, C.G.E.M. van (1994^b) *De bedreiging van het onttrokken grondwater door nitraat en bestrijdingsmiddelen*. SWO 94.316, Kiwa, Nieuwegein.
- Beek, C.G.E.M. van, M.P. Laeven & A.J. Vogelaar (1994^c) *Modellering denitrificatie in grondwater onder invloed van organisch materiaal*. H₂O (27), nr. 7, blz. 180-184.
- Beekman, W. & M.P. Laeven (in voorbereiding) *Van grondwater naar drinkwater; steeds meer ommedenken*. SWE, Kiwa, Nieuwegein.
- Bennekom, C.A. van & J.C. Kruithof (1988) *Kwantificering van verzurende processen in grondwater*. H₂O (21), nr. 10, blz. 252-257.
- Bennekom, C.A. van (1989) *Hardheidsstijging: een zeer belangrijke kwaliteitsverandering van het drinkwater in Oost-Nederland*. H₂O (22), nr. 15, blz. 450-453.
- Bennekom, C.A. van (1991) *Beïnvloeding grondwaterwinning en -zuivering door uitspoeling van stikstofverbindingen*. H₂O (24), nr. 2, blz. 37-41.
- Biswas N. and Warnock R.G. (1985) *Nitrogen transformations and fate of other parameters in columnar denitrification*. Water Res. vol 19 no 8, pp 1065-1071, 1985
- Blecon, G., (1985) *Denitrification autotrophique par Thiobacillus denitrificans et mis au point technologique*. Thèse Université de Rennes.
- Bovendeur J., Eding E.H., and Henken A.M. (1987) *Design and performance of a water recirculation system for high density culture of the african catfish, Clarius Gatipirus (Burchell, 1822)*. Aquaculture, 63, p 329-353.
- Bräutigam H.J. und Sekoulov I. (1986) *Die membran fliessbett technologie*. Forum microbiologie 9, pp 204-207, 1986
- Brunswick R.J., Suratt W. and Burke E.J. (1993) *Pilot testing RO membranes for nitrate removal*. Proceedings of the 1993 membrane technology conference AWWA, pp 431-458, Baltimore

- Clifford D. and Liu X (1993). *Biological denitrification of spent regenerant brine using a sequencing batch reactor*. Water Res. vol 27, no 9 pp 147-1484, 1993
- Commissie Preventie van Rampen door Gevaarlijke Stoffen (1990) *Opslag gevaarlijke stoffen in emballage*. Opslag van vloeistoffen en vaste stoffen CPR 15-1
- Dahab M.F. and Lee P.Y. (1992) *Nitrate reduction by in situ biodenitrification in groundwater*. Wat.Sci.Techn. vol 26, no 7-8, pp 1493-1502, 1992
- Delanghe B., Nakamura F., Myoga H., Magara Y. and Guibal E. (1994) *Drinking water denitrification in a membrane bioreactor*. Wat.Sci.Techn. vol 30, no6, pp 157-160, 1994
- Dickgreber M. (1993) *Nitratentfernung bei der trinkwasseraufbereitung mittels heterotroph-aquatischer microorganismen in festbettreaktoren*. Wasser-Abwasser GWF 134, nr 3, 1993
- Dijk-Looijaard, A.M. van (1993). *Herziening normen Waterleidingbesluit*. Kiwa Rapport SWO 93.340.
- Driscoll en Bisogni (1978). *The use of Sulphur and sulphide in packed bed reactors for autotrophic denitrification*. J. Water Poll. Control Fed. 50, 569-577.
- Eberhardt R. Frischherz H., Tomand E., Lumesberger G., Kramer N., Lahnsteiner J., Novalic S. und Gamperer T. (1993) *Möglichkeiten der aufbereitung des bei electrodialyse anfallenden konzentrats*. OVGW bericht SW8 "Möglichkeiten zur aufbereitung nitrat und pestizidbelateter grundwasser, vortrage anlässlich de symposium wasserverorgung, Wien, Janner 1993
- Filteau G. and Reilly J.F.(1993) *Nitrate removal from contaminated ground water through reverse osmosis*. Proceedings of the 1993 membrane technology conference AWWA, pp 397-411, Baltimore, 1993
- Frischerz H., Novalic S., Werderitsch M. und Gamperer T. (1993) *Erfahrungen mit der nitratentfernung mittels electrodialyse im brunnenfeld Kleylehof*. OVGW bericht SW8 "Möglichkeiten zur aufbereitung nitrat und pestizidbelateter grundwasser, vortrage anlässlich de symposium wasserverorgung,, pp 61-73, Wien, Janner 1993
- Gaid K., Martin G., Moreaud H. (1980) *Denitrification autotrophique sur un melange soufre-carbonates*. T.S.M. l'Eau 75 (nr.1): 39-42.
- Germonpre R., Ronsmans V. and Beernaert S. (1993) *Methylotrophic denitrification in a wervelbed at the Blankaart plant*. Proceedings of the European Water Filtration Congres, 15-17 march 1993, Oostende, Belgium. vol 17, pp 2.101-2.108, 1993
- Germonpre R. (1994) *Nitraatverwijdering uit drinkwater*. Informatieblad ANSEAU- NAVEWA, 1994
- Gorller (1993) *Die behandlung von industrieabwasser mit umkehrosiose*. GWA Gas Wasser Abwasser 73 (no 9): 745-750
- Grabrinska-Loniewska A., Slomczynski T. and Kanska Z. (1985) *Denitrification studies with glycerol as a carbon source*. Water Res. vol 19, no 12, pp 1471-1477, 1985

- Green M., Tarre S., Schnitzer M., Bogdan B., Armon R. and Shelef G. (1994) *Groundwater denitrification using an upflow sludge blanket reactor*. Wat.Res. vol 28 no 3 pp 631-637, 1994
- Greene L.A.(1984) *Biological methods of removing nitrogenous compounds from potable water*. Jornadas Internacionales sobre la calidad de las aguas potables. Madrid.
- Hagen K. (1985) *Feldversuche mit dem CARIX verfahren zur verminderung von nitrat, sulfat und härte*. Wasser Abwasser, Heft 7, pp 343-349.
- Hagen K. (1988) *The CARIX process*. Proceedings of the international workshop inorganic nitrogen compounds and water supply. IWSA/AIDE, Hamburg, 27 t/m 29 november 1988.
- Harremoes (1980) *Practical problems related to nitrogen bubble formation in fixed film reactors*. Progress in Water Technology 12: 253-269.
- Hell F. und Lahnsteiner J. (1993) *Mesdatenerfassung in der pilotanlage zur biologischen nitratentfernung beim wasserwerk Leibnitz*. OVGW bericht SW8 "Möglichkeiten zur aufbereitung nitrat und pestizidbelasteter grundwasser, vortrage anlässlich de symposium wasserverorgung, Wien, Janner 1993
- Hijnen W.A.M., Feij L.A.C., Paassen W.C. van en Kruithof J.C. (1988^a) *Verslag van bezoek aan de denitrificatie installaties te Eragny en Chateau Landon*. Kiwa SWE 88.001
- Hijnen W.A.M. (1988^b) *Hetretrofe denitrificatieprocessen bij de verwijdering van nitraat uit grondwater: keuze van een goede energiebron*. Kiwa rapport SWE 88.008.
- Hijnen, W.A.M. (1990^a). *Bacterie als deeltje in water*. in Kiwa SW 90.014: Verslag van de workshop "de membraanfiltratie-index (MFI) als kwaliteitsparameter": p 67-83.
- Hijnen W.A.M., Kruithof J.C., en Van der Kooij D. (1990^b) *De bacteriologische kwaliteit en het AOC gehalte van grondwater na biologische nitraatverwijdering*. H₂O (23) 1990, nr. 26: p 720-726.
- Hijnen, W.A.M., Donker, F.L.M., Kruithof, J.C., Hoek, J.P. van der, en Kappelhof, J.W.N.M. (1990^c) *Nitraatverwijdering uit grondwater met het zwavel/kalksteenproces in een demonstratieinstallatie, evaluatie van 2 jaar onderzoek tot de reiniging van de reactor*. Kiwa-rapport SWE 90.016a.
- Hijnen, W.A.M, F.L.M. Donker, J.C. Kruithof, J.P. van der Hoek en J.W.N.M. Kappelhof (1991). *Nitraatverwijdering uit grondwater met het zwavel/kalksteen proces in een demonstratie installatie*. Kiwa-rapport SWE 90.016a.
- Hijnen W.A.M. and Kooij D. van der (1992^a) *The effect of low concentrations of assimilable organic carbon (AOC) in water on biological clogging of sand beds*. Water Research 26: pp 963-972.
- Hijnen W.A.M. and Kooij D. van der (1992^b) *AOC removal and accumulation of bacteria in experimental sand filters*. Revue des sciences de l'eau, 5, pp 17-32.
- Hijnen W.A.M., Reijnen G.K., Bos R.H.M. (1992^c) *Lagere Aeromonas aantallen in het drinkwater van pompstation Zuidwolde door verbeterde ontgassing en vernieuwen van het filtergrind*. H₂O, 14: pp 370-375.
- Hijnen W.A.M., Hoek J.P. van der, Kappelhof J.W.N.M., van der Kooij D.

- van der, Creusen A.J.H.F. and Feij L.A.C. (1993) *Biological filtration for the removal of AOC and biomass from ground water after denitrification*. Proceedings of the European Water Filtration Congress, 15-17 march 1993, Oostende, Belgium. vol 17, pp 2.73-2.85
- Hijnen W.A.M., Reijnen G.K., Kooij D. van der (1994) *Effecten van methaan en ammonium op de microbiologische kwaliteit van het water*. In "behandeling van methaanhoudend grondwater", G.K. Reijnen, Kiwa mededeling 124.
- Hoek J.P. van der, Griffioen A.B. and Klapwijk A. (1988) *Biological regeneration of nitrate loaded anionexchange resins by denitrifying bacteria*. J.Chem.Techn.Biotechn. 43, pp 213-222
- Hoek J.P. van der, Jong R.C.M., Kappelhof J.W.N.M. en Hijnen W.A.M. (1989^a) *Onderzoek naar de denitrificatie met behulp van het ethanolproces te Vierlingsbeek*. Kiwa projectplan
- Hoek J.P. van der, Kappelhof J.W.N.M., Jong R.C.M. en Hijnen W.A.M. (1989^b) *Onderzoek naar de denitrificatie met behulp van het ethanolproces te Roosteren*. Kiwa projectplan
- Hoek J.P. van der en Kappelhof J.W.N.M. (1990^a) *Opstart denitrificatiereactor Roosteren*. SWE 90.009
- Hoek J.P. van der, Kruithof J.C., Hijnen W.A.M., Mulder F.G., Bennekom C.A. van en Schippers J.C. (1990^b) *Nitraatverwijdering met langzame zwavel/kalksteen filtratie op demonstratieschaal*. H₂O (23), nr. 26
- Hoek, J.P. van der, en W.A.M. Hijnen (1991^a). *Onderzoek naar optimalisatie van het zwavel/kalksteen denitrificatie proces door het toepassen van een variabele belasting*. Kiwa-rapport SWE 91.025.
- Hoek J.P. van der en Schippers J.C. (1991^b) *Stand van zaken nitraatverwijdering in de drinkwaterbereiding*. H₂O (24) 1991, nr. 15
- Hoek J.P. van der, Mijnaerends B.J., Mulder F.G. en Bennekom C.A. van (1991^c) *Eerste praktijkinstallatie voor nitraatverwijdering in bedrijf gesteld door NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland*. H₂O (24), 1991, nr. 23
- Hoek J.P. van der, Kappelhof J.W.N.M. and Hijnen W.A.M. (1992^a) *Biological nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone denitrification*. Journal of Chemical Technology and biotechnology, vol 54, pp 197-200
- Hoek J.P., Bekkers A.J.M.E., Creusen A.J.H.F. en Feij L.A.C. (1992^b) *Nitraatverwijdering uit grondwater met het vast-bed ethanol proces*. H₂O (25) 1992, nr. 22
- Hoek J.P. van der, Jong R.C.M., Kappelhof J.W.N.M., Creusen A.J.H.F., Bekkers A.J.M.E., Feij L.A.C. (1993) *Nitrate removal from ground water by biological filtration using the fixed bed ethanol process*. In Proceedings: European Water Filtration Congress, Oostende, 15-17 March 1993: pp 2.55-2.66.
- Hoek J.P. van der, Kappelhof J.W.N.M., Schippers J.C. (1994) *The use of vacuum deaeration in biological nitrate removal processes*. J.Water SRT-Aqua vol 43, no 2, pp 84-94
- Hoek J.P. van der, Kappelhof J.W.N.M. en Schippers J.C. (1995) *Het gebruik van vacuümontgassing in biologische nitraatverwijderingsprocessen voor drinkwaterbereiding*. H₂O jaargang 28 nummer 2 pagina 30-37

- Hofman J.A.M.H., Kappelhof J.W.N.M., Kruihof J.C., Hoek J.P. van der and Schippers J.C. (1993) *Potential application of membrane processes in Dutch drinking water*. Proceedings of the 19th international water supply congress, SS2 "membrane technology", pp 17-21, 1993
- Horner G. und Irmer A. (1989) *Untersuchungen zur autotrophen biologischen denitrification mit der membran-fliessbett technologie mit wasserstoff als electronendonator*. Vom Wasser 73 band, 1989
- Hwang Y., Sakuma H. and Tanaka T. (1994) *Denitrification with isopropanol as a carbon source in a biofilm system*. Wat.Sci.Techn. vol 30, no 11, pp 69-78, 1994
- Jong, R.C.M. (1990) *Testen Skalar ethanolmonitor Kiwa SWE 90.035*
- Jong R.C.M. en Hoek J.P. van der (1991^a) *Bedrijfsvoering proefinstallatie nitraatverwijdering te Vierlingsbeek (van 13-11-1989 tot en met 31-12-1990)*. Kiwa SWE 91.007
- Jong, R.C.M. en Schoonenberg, F. (1991^b) *Vervolgonderzoek testen Skalar ethanolmonitor*. Kiwa SWE 91.012
- Jong, R.C.M., Hijnen, W.A.M., en Hoek, J.P. van der (1992^a). *Oriënterend onderzoek naar verbetering van infiltreerbaarheid van het effluent van de zwavel/kalksteen denitrificatiereactor in het Montferland*. Kiwa-rapport SWI 92.158.
- Jong R.C.M., Hoek J.P. van der en Hijnen W.A.M. (1992^b) *Bedrijfsvoering proefinstallatie nitraatverwijdering te Vierlingsbeek in 1991*. Kiwa SWE 92.006
- Jong, R.C.M. (1993) *Onderzoek naar de werking van de Skalar / Kiwa ethanolmonitor te Roosteren in 1992*. Kiwa SWE 93.007
- Jong R.C.M., Hijnen W.A.M. en Reijnen G.K. (1994^a) *Onderzoek naar nitraatverwijdering met het ethanol vastbed proces in een downflow bioreactor te Vierlingsbeek (van 1-01-92 t/m 30-06-93)*. Kiwa SWE 93-025
- Jong, R.C.M. (1994^b) *Onderzoek naar de werking van de Skalar / Kiwa ethanolmonitor te Roosteren in 1993 en 1994*. Kiwa SWE 94.052
- Jong R.C.M., Hijnen W.A.M. en Reijnen G.K. (1995) *Bedrijfsvoering van een downflow ethanol vastbed bioreactor voor nitraatverwijdering te Vierlingsbeek in 1993 en 1994 (van 1 juli 1993 tot en met 31 december 1994)*. Kiwa SWI 95.138
- Kappelhof J.W.N.M., Jong R.C.M. en Van der Hoek J.P. (1989) *Vacuümontgassing: theorie en praktijk*. Kiwa rapport SWE 89.035
- Kappelhof J.W.N.M. en Hoek J.P. van der (1990) *Bedrijfsvoering van een upflow vastbed denitrificatiereactor te Roosteren bij 8 m/h spoeling, nitraatverwijdering en ethanolverbruik*. Kiwa SWE 90.026
- Kappelhof J.W.N.M., Hoek J.P. van der, Hijnen W.A.M. (1991) *Experiences with fixed bed denitrification using ethanol as substrate for nitrate removal from ground water*. In IWSA international workshop "Inorganic nitrogen compounds and water supply", november 27-29 Hamburg.
- Kappelhof J.W.N.M., Hoek J.P. van der en Hijnen W.A.M. (1992^a) *Bedrijfsvoering van een upflow denitrificatiereactor te Roosteren 1990-1991*. Kiwa SWE 92.034

- Kappelhof J.W.N.M., Van der Hoek J.P., Feij L.A.C., Creusen A.J.H.F. en Evers M.E.W (1992^b) *Nitrat-, sulfaat- en hardheidverwijdering met het CARIX proces*. H₂O (25) 1992, nr 2.
- Kappelhof J.W.N.M., Schoonenberg F., Hoek J.P. van der en Hijnen W.A.M. (1993) *Upflow vastbed denitrificatie: stabiliteitscriteria en procescondities*. Kiwa SWE 93.006
- Kappelhof J.W.N.M., Jong R.C.M., Hoek J.P. van der en Hijnen W.A.M. (1994) *Vergelijking van een up- en downflow bioreactor voor nitraatverwijdering met het ethanol vastbedproces*. Kiwa SWE 94.018
- Kemperman A.J.B. (1995) *Stabilization of supported liquid membranes*. Proefschrift Universiteit Twente, oktober 1995.
- Klapwijk A. (1981) *Biological denitrification in an upflow sludge blanket reactor*. Water Research 15: 1-6.
- Kooij D. van der (1982) *Multiplication of fluorescent pseudomonads at low substrate concentrations in tap water*. Antonie van Leeuwenhoek, J. Microbiol. 48: pp 229-243.
- Kooij D. van der and Hijnen W.A.M. (1990) *Criteria for defining the biological stability of drinking water as determined with AOC-measurements*. Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference in San Diego, november 1990.
- Kooij D. van der (1992^a). *Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth*. J. Am. Water Works Assoc. 84, No. 2, 57-65.
- Kooij D. van der, H.R. Veenendaal, (1992^b). *Assessment of the biofilm formation characteristics of drinking water*. Proceedings Water Quality Technology Conference, November 15-19 Toronto, Ontario, pp. 1099-1110.
- Kooij D. van der, J.S. Vrouwenvelder, H.R. Veenendaal and M.J.C. van Raalte-Drewes (1994). *Multiplication of aeromonads in ground-water supplies in relation with the biofilm formation characteristics of drinking water*. Proceedings Water Quality Technology Conference, November 6-10, San Francisco, pp. 1349-1363.
- Koolen R.N., Hijnen W.A.M. en Kappelhof J.W.N.M. (1995) *Bedrijfsvoering van de downflow denitrificatiereactor en het eerste nafilteer te Roosteren in 1994*. Kiwa SWE 94.053
- Koreman E.A. (1995) *Behandeling van spoelwater en slib van het ethanol vastbedproces*. Kiwa SWI 95.129
- Kruithof J.C., Paassen J.A.M. van, Hijnen W.A.M., Dierx H.A.L. and Bennekom C.A. van (1985) *Experiences with nitrate removal in the eastern Netherlands*. Proceedings of the congress "Nitrates in water", site 85, Paris, October 22-24, 1985.
- Kruithof J.C. (1986) *Verwijdering van nitraat uit grondwater*. Kiwa notitie commissie Nitrat: RN-86-09.
- Kruithof J.C., Leer R.Ch. van der, Hijnen W.A.M. (1992) *Experiences with UV disinfection in the Netherlands*. J.Water SRT-Aqua 2: pp 88-94.
- Laeven, M.P. & A.J. Vogelaar (1993) *Globale voorspelling ruw-waterkwaliteit pompstation Helden*. SWO 93.255, Kiwa, Nieuwegein.

- Laeven, M.P., C.G.E.M. van Beek & M.H.A. Juhász-Holterman (1995^a) *Ontharding WML in 1998-2025; Integraalplan Drinkwater Zuidelijk Limburg; Prognoses ruwwaterkwaliteit*. KOA 95.008, Kiwa, Nieuwegein.
- Laeven, M.P. (1995^b) *Prognoses ruwwaterkwaliteit; winningen Nutsbedrijven Maastricht*. KOA 95.034, Kiwa, Nieuwegein.
- Lahnsteiner J. and Hell F. (1993) *Pilot experiences with the biological denitrification at the Leibnitz waterworks*. Proceedings of the european water filtration congress, 15-17 march 1993, Oostende, Belgium, vol 17, pp 2.45-2.53
- Lazarova V.Z., Capdeville B. and Nikolov L. (1992) *Biofilm performance of a fluidized bed biofilm reactor for drinking water denitrification*. Wat.Sci.Techn. vol 26, no 3-4, pp 555-566
- Lin Y.F. and Chen K.C. (1995) *Denitrification and methanogenesis in a co-immobilized mixed culture system*. Wat.Res. vol 29, no1, pp 35-43, 1995
- Lugt J.P. van der and Somers W. (199.) *Bioelectrocatalytical removal of nitrate in drinking water, process water and waste water*. ICHIME Environmental Biotechnology
- MacDonald D.V. (1990) *Denitrification by an expanded bed biofilm reactor*. Research journal WPCF, vol 62, no 6, pp 796-802
- Martin en Blecon (1983). *Dénitrification autotrophique sur mélange mearl-soufre*. Aqua 36, 66-67.
- Martinell R. (1993) *Die nitredox wasserreinigungsmethode: nitratreduction in situ*. OVGW bericht SW8. Vortrage auslasslich des symposium wasser-versorgung, Wien, Janner 1993 pp 131-137
- Mellor R.B., Ronnenberg J., Campbell W.H. and Diekmann S. (1992) *Reduction of nitrate and nitrite in water by immobilized enzymes*. Nature vol 355
- Mennerich A. (1986) *Oxidation von deponiegas auf biologischem wege; moglichkeiten und erste ergebnisse aus laborversuchen*. Mull und Abfall 7/86
- Muller W.R., Heinemann A. und Wurmthaler J. (1991) *Verfahren zur nitratelimination*. Stuttgarter berichte zur siedlungswasserwirtschaft 115, p 109-141, 1991
- Neplenbroek T. (1989) *Stability of supported liquid membranes*. Proefschrift Universiteit Twente.
- Nitorisravut S. and Yang P.Y. (1992) *Denitrification of nitrate rich water using entrapped mixed microbial cells immobilisation technique*. Wat.Sci.Techn. vol 26, no 3-4, pp 923-931
- Nixon N. (1992) *English water utility tackles nitrate removal*. Water Engineering & Management. 139 (nr.2) 127-128
- NMP (1989) *Nationaal Milieubeleidsplan*. Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21137, nrs. 1-2.
- Nurrizo C. and Mezzanotte V. (1992) *Groundwater biodenitrification on sand fixed film reactor using sugars as organic carbon source*. Wat.Sci.Techn. vol 26, no 3-4, pp 827-834
- Overath, H., A. Hussman en K. Haberer (1986). *Biologische Nitratentfernung mit Thiobacillus denitrificans unter Verwendung von elementarem*

- Schwefel auf Aktivkoks als Elektronendonator*. Vom Wasser, Vol.66, pp. 59-83.
- Pallos B. (1991) *Biotechnologischen untersuchungen zur denitrification von grund bzw trinkwasser mit fichtenrindenmilch*. Dissertation TH Aachen
- Pfennig, N. en H. Bieble (1976). *Desulfuromonas acetoxidans gen. nov. and sp. nov., a new anaerobic, sulphur reducing, acetate oxidizing bacterium*. Archives Microbiology 110, 3-12.
- Phillipot J.M. (1982) *Une voie biologique pour la denitrification des eaux potables*. Trib.Cebedeau, No 458, 35, pp 11-20
- Phillipot J.M., Chaffrange F. et Pascal O. (1985) *Dénitrification biologique: le point sur un an de fonctionnement de la station d'Eragny*. Water Supply 3, pp 93-98.
- Postgate, J.R. (1974). *Media for sulphur bacteria*. Laboratory Practice 15, 1239-1244.
- Reijnen G.K., Koning R.C. de, Hamers R.E., Bos R.H. (1993) *Effects of intensive aeration on the removal of iron, manganese and ammonium*. In: Proceedings "European Water Filtration Congress, Oostende, 15-17 March 1993: pp 2.13-2.24.
- Reijnen, G.K. (1994). *Behandeling van methaanhoudend grondwater*. Kiwa-Mededeeling nummer 123.
- Richard Y., Suresnes F. et Schneider P. (1985) *La denitrification biologique d'eau potable provenant du forage de Chateau Landon*. Gas Wasser Abwasser 65 jahrgang 1985, no 7
- Richard Y. and Thébault P. (1991) *Biological removal of nitrates: Report on seven years of operation and progress*. Proceedings of the IWSA International Workshop "Inorganic Nitrogen Compounds and water supply" Hamburg, 27-29 November 1991 pp 165-174.
- Riss A. und Schweisfurth R. (1987) *Heizolabbau uber denitrifikation; der einfluss der nitratkonzentration*. Vom Wasser, 68, pp 111-123
- Roennefahrt K.W. (1985) *Biotechnologische Nitratentfernung in Festbettreactoren*. Vom Wasser, 65 pp 271-285.
- Roennefahrt K.W. (1992) *Nitratentfernung aus dem trinkwasser: Übersicht uber verfahrensvarianten mit mikrobieller nitratreduktion*. Kontakt studium band 399
- Rutten P. (1988) *Autotrophe biologische nitratentfernung in Monchengladbach, neue technologien in der trinkwasseraufbereitung*. DVGW-schriftenreihe Wasser 107, pp 217-240
- Savage S. and Upton J. (1993) *Deep bed filtration for effluent polishing and denitrification*. Proceedings of the european water filtration congress 15-17 march 1993, Oostende, Belgium. vol 17, pp 2.87-2.99
- Schippers J.C. (1984). *Behandeling*. In: *Nitrat en drinkwatervoorziening*, Kiwa-Mededeeling nr. 84, hoofdstuk 6, pp. 107-137.
- Schippers J.C, Kruithof, J.C., Mulder, F.G., en Lieshout, J.W. van, (1987). *Nitratverwijdering met langzame zwavel-/kalksteenfiltratie*. H₂O (20), 30-34.
- Schippers J.C. (1989) *Vervuiling van hyperfiltratiemembranen en verstopping van infiltratieputten*. Proefschrift, Kiwa NV, Rijswijk, 1989.
- Schlussbericht des forschungsvorhabens 02-WT 324, *Grossversuch zur*

- verbesserung der grundwasserkwalitat durch denitrification und nitrification im untergrund*, Stadtwerke Neuss und DVGW-Forschungsstelle am Engeler-Bunteinstitut der Universitat Karlsruhe, 1990
- Schoonenberg F., Hoek J.P. van der en Hijnen W.A.M. (1991) *Bepaling biomassagehalte op filtermateriaal*. Kiwa SWE 91.027
- Schoonenberg F., en Hoek J.P. van der (1992^a). *Effect van de zwavel/kalksteen verhouding op de nitraatverwijdering in het autotrofe kalksteen/zwavel filtratie proces*. Kiwa-rapport SWE 92.014.
- Schoonenberg, F., en J.P. van der Hoek, (1992^b). *Bedrijfsvoering praktijkinstallatie voor kalksteen/zwavel denitrificatie te Montferland*. Kiwa-rapport SWE 92.024.
- Schoonenberg, F., en J.P. van der Hoek, (1993). *Het tweede jaar bedrijfsvoering van de praktijkinstallatie voor kalksteen/zwavel denitrificatie in het Montferland*, Kiwa-rapport SWE 93.028.
- Schwarz G. (1988) *Heterotrophe biologische nitratentfernung in Langenfeld-Mohnheim*. DVGW-Schriftenreihe Wasser 107 pp 197-216.
- Socher M. und Glaser K. (1992) *Untersuchungen zur heterotrophen denitrification. Teil 1: einfluss verschiedener organischer C-quellen*. Wasser-Abwasser GWF 133 nr 2
- Sombekke H.D.M., Kappelhof J.W.N.M. (1995) *Membraanconcentraat, verwijderingsmogelijkheden: een verkenning*. Kiwa rapport SWE 95.024 (concept)
- Somers W. (1995) *Mondelinge mededeling omtrent de kansen van "electrochemische nitratreductie met geïmmobiliseerde enzymen"*. Verslag werkgroep nitraat; RN-95-23
- Stöver Th. and Roennefahrt K.W. (1990) *Biological denitrification in drinking water treatment*. Vom Wasser 75, 287-305.
- Sung L.K.L. and Taylor J.S. (1993) *Nitrate rejection by POU membrane process*. Proceedings of the 1993 membrane technology conference AW- WA, pp 413-430, Baltimore
- Tacke T. (1991) *Entwicklung und einatz heterogener edelmetall-trägerkatalysatoren zur nitrat und nitritentfernung in der trinkwasseraufbereitung*. Dissertation Technischen universität Braunschweig.
- Tarre S., Armon R., Shelef G. and Green M. (1994) *Effects of water characteristics on granular sludge formation in a USB reactor for denitrification of drinking water*. Wat.Sci.Tech. vol 30, no 9, pp 141-147
- Trouwborst, T. (1992). *Overheidsbeleid ten aanzien van het voorkomen van Aeromonas in drinkwater*. In: *Aeromonas in drinkwater; voorkomen, bestrijding, betekenis*. Kiwa NV.
- VEWIN, (1993). *VEWIN-Aanbevelingen 1993*. VEWIN, Rijswijk.
- Vrouwenvelder, J.S., H.R. Veenendaal en D. van der Kooij. (1996). *Aantallen bacteriën en ATP-gehalte in het drinkwater in Nederland*. Rapport in voorbereiding.
- Wais S. und Sussmuth R. (1993) *Einsatz einer starterkultur zur denitrifikation in festbettreaktoren mit poly-(3-hydroxybuttersaure-co-3-hydroxyvaleriansaure) als fullmaterial*. GWF-Wasser-Abwasser, vol 134, no 1, pp 80-84

- Waterleidingbesluit, 1984. *Besluit van 2 april 1984 houdende wijziging van het Waterleidingbesluit* (Stb. 1960, 345). Staatsblad 220 1-36.
- Wetering S. van de (1992) *Proefinstallatie bioreactor Vierlingsbeek: rapportage van proeven met een wervelbedreactor met methanol als substraat*. Intern rapport Waterleidingmaatschappij Oost Brabant.
- Zibuschka F. (1993) *Begleitende mikrobiologische untersuchungen im zusammenhang mit der denitrificationsanlage Leibnitz*. OVGW bericht SW8 "Möglichkeiten zur aufbereitung nitrat und pestizidbelasteter grundwasser, vortrage anlässlich de symposium wasserverorgung, Wien, Janner 1993
- Zwaagstra J. (1982) *Voorkomen en betekenis van dierlijke organismen*. H₂O 21 pp 568-573.