A network diagram consisting of various sized light blue circles connected by thin white lines, set against a solid blue background. The circles are of different diameters, and the lines connect them in a non-uniform, web-like pattern.

Bedrijfstakonderzoek  
BTO 2023.001 | Januari 2023

**Alternatieve  
zuiveringstechnieken  
voor  
nitraatverwijdering**

Bedrijfstakonderzoek

**KWR**

Bridging Science to Practice



# Rapport

## Alternatieve zuiveringstechnieken voor nitraatverwijdering

BTO 2023.001 | Januari 2023

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

### Opdrachtnummer

402045.278

### Projectmanager

Ir. R.C.M. Jong

### Opdrachtgever

BTO - Bedrijfsonderzoek

### Auteur(s)

Dr.ir. M.(Maria) Lousada Ferreira, Ir. R.(Ron) C.M. Jong

### Kwaliteitsborger(s)

Prof.dr.ir E. (Emile) Cornelissen

### Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

### Keywords

nitraat nitraatverwijdering denitrificatie IEX

### Jaar van publicatie

2023

### Meer informatie

Ron Jong MSc

T +31 (0) 30 60 69 682

E ron.jong@kwrwater.nl

PO Box 1072

3430 BB Nieuwegein

The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511

E info@kwrwater.nl

I www.kwrwater.nl

The logo for KWR (Knowledge Water Research) consists of the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font.

Januari 2023 ©

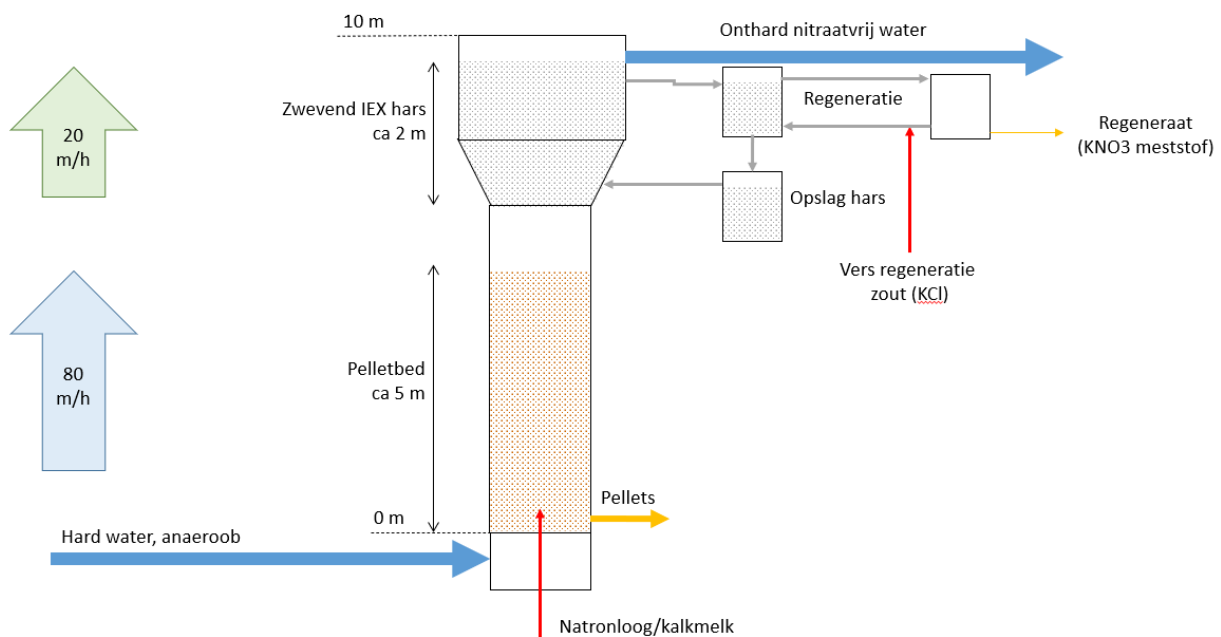
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

# Managementsamenvatting

## Alternatieve zuiveringstechnieken voor nitraatverwijdering

**Auteur(s)** Dr.ir. M.(Maria) Lousada Ferreira, Ir. R.C.M. (Ron) Jong.

In enkele Zuid Limburgse grondwaterwinningen is nitraat verhoogd aanwezig. Nitraat kan uit water verwijderd worden met bewezen technieken als elektrolyse (ED) en omgekeerde osmose (RO). Nadeel van deze opties is de vorming van een geconcentreerde waterstroom die het verwijderde nitraat bevat en waarvoor een oplossing gevonden moet worden. Doel van dit project is om met een literatuurstudie en proeven inzichtelijk te maken, welke mogelijkheden er zijn om nitraat te verwijderen, zonder dat daarbij een moeilijk losbare concentraatstroom vrijkomt. Uit het literatuuronderzoek blijkt dat biologische nitraatverwijdering de meest succesvolle technologie is voor het verwijderen van nitraat uit water. Implementatie van denitrificatie in een onthardingsreactor lijkt niet haalbaar, maar IEX in een onthardingsreactor wel (zie Figuur 1). Uit adsorptie-isothermproeven blijkt dat 80% van het nitraat verwijderd kan worden, waarbij Purolite A520E de voorkeur heeft. Door de hars te regenereren met KCl, zal het regeneraat  $\text{KNO}_3$  bevatten, hetgeen als meststof ingezet kan worden en niet geloosd hoeft te worden. Geadviseerd wordt om ook de inzet van MBR als postdenitrificatieproces na de onthardingsreactor in overweging te nemen, omdat deze techniek de latte jaren verder ontwikkeld is. Daarnaast lijkt ook de toepassing van IEX als vastbed reactor in combinatie met de regeneratie van de hars met KCl interessant, omdat het regeneraat dan als meststof ingezet kan worden en niet geloosd hoeft te worden



Figuur 1- Conceptidee voor ionenwisseling in een onthardingsreactor.

**Belang:**

Inzicht verkrijgen in nitraatverwijdering technieken, die geen afvalwaterstroom produceren die geloosd moet worden.

**Aanpak:**

Na een literatuurstudie naar denitrificatie en ionenwisseling (IEX), is de optie om IEX in een onthardingsreactor toe te passen nader onderbouwd met labonderzoek.

**Resultaten:**

Implementatie van denitrificatie in een onthardingsreactor lijkt niet haalbaar omdat met name de pH en pH variatie, hydraulische retentietijd, het zuurstofgehalte in het water en de vereiste nabehandeling van AOC houdend water een bottle neck vormen.

IEX in een onthardingsreactor lijkt wel mogelijk en uit de adsorptie-isothermproeven blijkt dat 80% van het nitraat met nitraat specifieke harsen verwijderd kan worden. Van de geselecteerde specifieke harsen had Purolite A520E de voorkeur, door de combinatie van goede adsorptie en fluïdisatie eigenschappen.

Door te regenereren met KCl, zal het regeneraat  $\text{KNO}_3$  zal bevatten, hetgeen als meststof ingezet kan worden en niet geloosd hoeft te worden.

**Toepassing:**

IEX in een onthardingsreactor is nieuw en zal nader beproefd moeten worden voor implementatie. Geadviseerd wordt om ook de inzet van MBR als postdenitrificatieproces na de onthardingsreactor in overweging te nemen, omdat deze techniek de laatste jaren verder ontwikkeld is.

Daarnaast lijkt ook de toepassing van IEX als vastbed reactor in combinatie met de regeneratie van de hars met KCl interessant, omdat het regeneraat dan als meststof ingezet kan worden en niet geloosd hoeft te worden

**Het Rapport**

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Alternatieve zuiveringstechnieken voor nitraatverwijdering* (BTO-2023.001).

# Inhoud

<b>Managementsamenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>6</b>
1.1 Belang en doel	6
<b>2 Literatuurstudie</b>	<b>8</b>
2.1 Nitraatverwijdering algemeen	8
2.2 Biologische denitrificatie	9
2.2.1 Systeemconfiguraties voor biologische denitrificatie	10
2.2.2 Ervaring in NL met biologische denitrificatie	11
2.2.3 Andere mogelijke reactoren voor biologische denitrificatie	15
2.3 Ionenwisseling	16
2.3.1 IEX met alternatieve regeneratie methode	17
2.4 Overige technieken	17
<b>3 Nitraatverwijdering in een onthardingsreactor</b>	<b>19</b>
3.1 Denitrificatie in een onthardingsreactor	19
3.1.1 Uitdagingen	20
3.2 IEX in onthardingsreactor	21
3.2.1 MIEX fluidized bed nitraatverwijdering	21
3.2.2 FIX	22
3.2.3 SIX	23
<b>4 Materialen en methoden</b>	<b>25</b>
4.1 Watermonsters	25
4.2 Harsen	25
4.3 Fluïdisatie experimenten	26
4.4 Adsorptie isothermen experimenten	27
4.5 Fysisch-chemische parameters	28
<b>5 Resultaten en discussie</b>	<b>30</b>
5.1 Watermonsters samenstelling	30
5.2 Fluïdisatie experimenten	31
5.3 Adsorptie experimenten onder isotherme condities	32
<b>6 Conclusies</b>	<b>35</b>
<b>Referenties</b>	<b>36</b>

# 1 Inleiding

In enkele Zuid Limburgse grondwaterwinningen uit kalksteen formaties, is nitraat verhoogd aanwezig. De gehalten zitten soms tegen (of over) de wettelijke norm aan. Door mengen met nitraatarm water, lukt het om het nitraatgehalte beneden de wettelijke normen te houden. WML wil onderzoeken of het nitraatgehalte van het geleverde drinkwater verlaagd kan worden. Een van die oplossingen is het nitraat te verwijderen door extra zuivering. Dit kan met bewezen technieken als denitrificatie, ionenwisseling (IEX) en membraantechnieken, zoals elektrolyse (ED) en omgekeerde osmose (RO). WML heeft in 2005 pilotonderzoek verricht met EDR. Nadeel van de optie de membraantechnieken is vorming van een geconcentreerde waterstroom die het verwijderde nitraat bevat en waarvoor een oplossing gevonden moet worden. Doel van dit project is om met een literatuurstudie en proeven inzichtelijk te maken, welke mogelijkheden er zijn om nitraat te verwijderen, zonder dat daarbij een concentraatstroom vrijkomt.

## 1.1 Belang en doel

Nitraat blijft voor de drinkwatersector een aandachtspunt. Tot op heden werden winningen verlaten als door overbemesting de grondwaterkwaliteit verslechterde. De drinkwaterbedrijven zijn zuinig op hun bronnen, en hebben als motto 'beschermen om te blijven'. Om voorbereid te zijn op de toekomst om nitraat te kunnen verlagen, wil WML graag onderzoek starten naar alternatieve nitraatverwijdering technieken, aanvullend op de huidige grondwaterzuiveringen.

Voor de hand liggende technieken om zouten uit drinkwater te verwijderen zijn namelijk omgekeerde osmose, elektrolyse. Deze zuiveringstechnieken worden al in de praktijk toegepast, maar hebben als nadeel dat een geconcentreerd reststroom vrijkomt (concentraat). Hierdoor gaat tussen de 5 en 20% van het waardevolle grondwater verloren, en dient voor deze zoute, stikstof bevattende stroom een bestemming te worden gezocht. Voorlopig is behandeling (minimaal verwijdering van N) en lozen op oppervlaktewater de enige optie voor deze reststroom. Waterschap Limburg heeft al door laten schemeren dat zij niet enthousiast op een aanvraag voor concentraatlozing zal reageren en WML ervaart druk vanuit bronnen (waterschaarste) en publieke opinie (zuinig zijn, voorbeeldgedrag) om productieverliezen te beperken.

Hoofddoel van het hier beschreven onderzoek is het conceptueel toetsten van de haalbaarheid van een innovatief idee van WML, om nitraat uit water te verwijderen in een bestaande pelletreactor.

Op verzoek van WML is daarom gestart met het maken van een overzicht van alternatieve zuiveringstechnieken voor nitraatverwijdering, waarbij geen concentraatstroom vrijkomt. Biologische denitrificatie, ionenwisseling (IEX) en chemische denitrificatie (bijvoorbeeld elektrocoagulatie) zijn opties waaraan aandacht besteed wordt tijdens een verkennende bureaustudie (Hoofdstuk 2). Bij de projectdefinitie is besloten om niet te kijken naar de membraantechnieken ED en RO en ook niet naar concentraatbehandeling.

In hoofdstuk 3 wordt de haalbaarheid conceptueel getoetst van een innovatief proces dat door WML op voorhand als voorkeur optie is ingebracht, en waarbij nitraatverwijdering wordt geïntegreerd in bestaande onthardingsreactoren (pelletreactor). Ingegaan wordt op de mogelijkheden van het integreren van pelletontharding met biologische denitrificatie en met IEX.

Op basis van de literatuurstudie en van de haalbaarheidsstudie naar de mogelijke implementatie van een nitraatverwijdering techniek in een bestaande onthardingsreactor, blijkt IEX de interessantste optie te zijn. Deze optie is experimenteel nader bekeken. In hoofdstuk 4 en 5 wordt een onderzoek op lab/pilotschaal beschreven,

naar het vaststellen van een mogelijk ontwerp en van aandachtspunten voor inpassing van IEX proces in een pelletreactor.

Het rapport wordt afgesloten met de conclusies voor het onderzoek in hoofdstuk 6.



## 2 Literatuurstudie

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van beschikbare technologieën om nitraat uit water te verwijderen, bij de productie van drinkwater

Aan de membraan technieken RO en ED zal minder aandacht besteed worden, omdat afgesproken is om geen technieken te beschrijven waarbij een concentraatstroom vrijkomt. Electrocoagulatie worden wel genoemd maar niet verder beschreven, omdat de nitraatverwijdering mogelijkheden van deze techniek in een andere BO-project worden onderzocht.

Het conceptueel toetsten van de haalbaarheid van een innovatief idee van WML, om nitraat uit water te verwijderen in een bestaande pelletreactor, is het hoofddoel van het onderzoek. Daarom zal uitgebreider worden ingegaan op biologische denitrificatie en IEX.

### 2.1 Nitraatverwijdering algemeen

De beschikbare technologieën voor de verwijdering of vermindering van nitraat uit drinkwaterzuivering zijn samengevat in Tabel 1. Tabel 1 vermeldt de waterkwaliteit en de belangrijkste ontwerp eisen, de verwachte waterterugwinning en de voor- en nadelen van elke technologie. Zoals blijkt uit Tabel 1 zijn alle technologieën op ware schaal beschikbaar, met uitzondering van chemische denitrificatie.

Tabel 1- Technologieën voor de verwijdering of vermindering van nitraat uit drinkwaterzuivering, in het Engels. (Bron: Tabel S.2. bij Jensen et al. (2012)).

	Ion Exchange	Reverse Osmosis	Electrodialysis	Biological Denitrification	Chemical Denitrification
Full-scale Systems	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Treatment Type	Removal to waste stream	Removal to waste stream	Removal to waste stream	Biological reduction	Chemical reduction
Common Water Quality Design Considerations	Sulfate, iron, manganese, total suspended solids (TSS), metals (e.g., arsenic), hardness, organic matter	Turbidity, iron, manganese, SDI, particle size, TSS, hardness, organic matter, metals (e.g., arsenic)	Turbidity, iron, manganese, TSS, hydrogen sulfide, hardness, metals (e.g., arsenic)	Temperature and pH, anoxic conditions	Temperature and pH
Pretreatment Needs	Pre-filter, address hardness	Pre-filter, address hardness	Pre-filter, address hardness	pH adjustment, nutrient and substrate addition, need for anoxic conditions	pH adjustment
Post-treatment Needs	pH adjustment	pH adjustment Remineralization	pH adjustment Remineralization	Filtration, disinfection, possible substrate adsorption	pH adjustment, iron removal, potential ammonia control
Waste/Residuals Management	Waste brine	Concentrate	Concentrate	Sludge/biosolids	Waste media, Iron sludge
Start-up Time	Minutes	Minutes	Minutes	Initial plant startup: Days to weeks After reaching steady state: Minutes	Minutes
Water Recovery	Conventional (97%) Low brine (Up to 99.9%)	Up to 85%	Up to 95%	Nearly 100%	Not demonstrated full-scale
Advantages	Nitrate selective resins, common application, multiple contaminant removal	Multiple contaminant removal, desalination (TDS removal)	Multiple contaminant removal, higher water recovery (less waste), desalination, unaffected by silica	No waste brine or concentrate, nitrate reduction rather than transfer to a waste stream, high water recovery, and potential for multiple contaminant removal	No waste brine or concentrate, nitrate reduction rather than transfer to a waste stream, and potential for multiple contaminant removal
Disadvantages	Potential for nitrate peaking, high chemical use (salt), brine waste disposal, potential for disinfection byproduct (DBP) formation (e.g., NDMA)	Membrane fouling and scaling, lower water recovery, operational complexity, energy demands, waste disposal	Energy demands, operational complexity, waste disposal	Substrate addition, potentially more complex, high monitoring needs, possible sensitivity to environmental conditions, risk of nitrite formation (potential incomplete denitrification), post-treatment to address turbidity standards and 4-log virus removal (state dependent)	Inconsistency of nitrate reduction, risk of nitrite formation (potential incomplete denitrification), reduction to ammonia, lack of full-scale systems, pH and temperature dependence, possible need for iron removal

Jensen et al. (2012) stelden een kwalitatieve vergelijking voor tussen de belangrijkste zuiveringstechnologieën, namelijk ionenuitwisseling (IX), reverse osmose (RO), omgekeerd elektrolyse (EDR), biologische denitrificatie (BD) en chemische denitrificatie (CD). De door Jensen et al. (2012) voorgestelde algemene vergelijking is

weergegeven in Tabel 2. De auteurs hebben aandacht besteed aan de problemen en prioriteiten bij de verwijdering van nitraat uit drinkwater.

Tabel 2- Vergelijking tussen de belangrijkste zuiveringstechnologieën met aandacht aan de problemen en prioriteiten (in het Engels). (Bron: Tabel S.3. bij Jensen et al. (2012)).

Concerns	IX	RO	EDR	BD	CD	Priorities	IX	RO	EDR	BD	CD
High Nitrate Removal	Yellow	Yellow	Yellow	Green	White	High Hardness Not a Major Concern	Dark Red	Dark Red	Yellow	Green	White
High TDS Removal	Dark Red	Green	Green	Dark Red	Dark Red	Reliability	Green	Green	Green	Yellow	Dark Red
Arsenic Removal	Green	Green	Green	Yellow	Green	Training/ Ease of operation	Green	Green	Green	Yellow	White
Radium and Uranium Removal	Green	Green	Green	White	White	Minimize Capital Cost	Green	Yellow	Yellow	Yellow	White
Chromium Removal	Green	Green	Green	Green	Green	Minimize Ongoing O&M Cost	Green	Yellow	Yellow	Green	White
Perchlorate Removal	Green	Green	Green	Green	White	Minimize Footprint	Green	Green	Green	Yellow	White
	Green	Yellow	Dark Red	White	White	Industry Experience	Green	Green	Yellow	Dark Red	Dark Red
Good	→	Poor	Unknown (blank)			Ease of Waste Management	Dark Red	Dark Red	Yellow	Green	Green

<sup>1</sup> Ion Exchange (IX), Reverse Osmosis (RO), Electrodialysis Reversal (EDR), Biological Denitrification (BD), Chemical Denitrification (CD). This table offers a generalized comparison and is not intended to be definitive. There are notable exceptions to the above classifications.

Volgens Tabel 2 is BD de meest succesvolle technologie als het gaat om nitraatverwijdering (Jensen et al. 2012, Revnani et al. 2019). De technologie wordt echter gehinderd door opgeloste stoffen en presteert minder goed bij de verwijdering van arseen (zie Tabel 2). In het algemeen bieden RO en EDR de beste gecombineerde verwijdering van arseen, radium, uranium, chroom en perchloraten en worden zij niet gehinderd door de aanwezigheid van opgeloste stoffen. Wat de verschillende prioriteiten betreft, leveren EDR en BD de beste gecombineerde resultaten op. Er is echter meer industriële ervaring met EDR dan met BD. Wat CD betreft, is de technologie nog in ontwikkeling.

Wij zullen ons concentreren op technologieën waarbij geen geconcentreerde reststroom vrijkomt, met name biologische denitrificatie (BD), ionenwisseling (IEX) en een paar overige technologieën.

## 2.2 Biologische denitrificatie

Bij biologische denitrificatie wordt nitraat door reductie omgezet in andere stikstofverbindingen. De belangrijkste voor- en nadelen van deze technologie kunnen als volgt worden samengevat.

### Voordelen:

- weinig waterverlies;
- geen brijn of geconcentreerde afvalstroom;
- weinig slibafval;
- beperkte toevoeging van chemicaliën;
- meervoudige verwijdering van verontreinigende stoffen (nitraat, perchloraten, organische microverontreinigingen, etc.).

### Nadelen:

- nabehandeling nodig voor de verwijdering van biomassa en opgeloste organische stoffen;
- Investeringskosten gelijk aan EDR en RO, operationele kosten zijn lager dan EDR en RO

- minder ervaring met toepassing op grote schaal;
- mogelijkheid van onvolledige denitrificatie en productie van broeikasgassen;
- vereist proefonderzoek;
- trage opstart.

Biologische denitrificatie wordt op grote schaal toegepast bij de behandeling van afvalwater. De technologie wordt minder toegepast in drinkwatervoorziening. Niettemin zijn er in verschillende Europese landen systemen op grote schaal te vinden. Tabel 3 geeft een gedeeltelijk overzicht van toegepaste BD-reactoren in Europa. Daarnaast zijn er in Nederland verschillende pilotexperimenten met biologische denitrificatie uitgevoerd, die zijn samengevat in paragraaf 2.2.2.

Tabel 3- Biologische denitrificatie op ware schaal voor drinkwaterzuivering (in het Engels) (Bron: Jensen et al. (2012)).

Location	Reactor Configuration	Substrate, Denitrification type	Flow rate m <sup>3</sup> /h (MGD)
<b>Germany</b>			
Neuss	Fixed bed, down-flow	Acetic acid, Heterotrophic	150 (0.95)
Frankfurt Airport	Fluidized bed, up-flow, DENICARB®	Ethanol, Heterotrophic	320 (2.03)
Aschaffenburg	Fixed bed, up-flow, DENITROPUR®	Hydrogen and CO <sub>2</sub> , Autotrophic	1600 (10.14)
Föhr Island			90 (0.57)
<b>Austria</b>			
Obersiebenbrunn	Fixed bed, down-flow, BIODEN®	Ethanol, Heterotrophic	180 (1.14)
<b>Poland</b>			
Czestochowa	Fixed bed, down-flow, BIODEN®	Ethanol, Heterotrophic	500 (3.17)

<sup>1</sup> Dördelmann 2009.

### 2.2.1 Systemconfiguraties voor biologische denitrificatie

Biologische denitrificatie kan worden bereikt in verschillende reactorconfiguraties, die gericht kunnen zijn op autotrofe of heterotrofe denitrificatie, d.w.z. die wordt uitgevoerd door autotrofe of heterotrofe micro-organismen. In de volgende paragrafen worden de belangrijkste kenmerken beschreven van de meest relevante reactorconfiguraties voor biologische denitrificatie in de drinkwaterbehandeling. Indien relevant worden ook ervaringen met deze reactoren in afvalwaterbehandeling meegenomen.

#### Reactor met vastbed

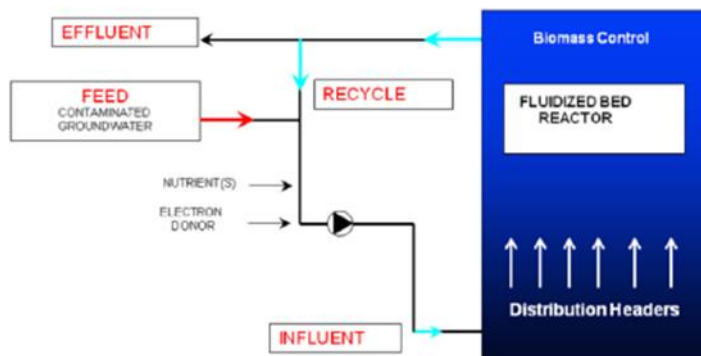
De reactor kan van beneden naar boven (up-flow) of van boven naar beneden (down-flow) worden bedreven in zowel een drukgedreven of open-flow configuratie. De vastbedmaterialen kunnen bestaan uit zand, plastic of actieve kool in korrelvorm. De vastbedreactor vereist een periodieke terugspoeling vanwege de ophoping van biomassa. De nabehandeling van water omvat filtratie, gasuitwisseling en desinfectie om biomassa, deeltjes en substraatresten te verwijderen.

In afvalwater worden de vastbedreactoren voor denitrificatie niet meer toegepast. De belangrijkste reden hiervoor is dat het niet mogelijk blijkt om het bed goed terug schoon te spoelen, nadat er een aanzienlijke groei heeft plaatsgevonden. Bij de lager belaste drinkwatersystemen bleek dit minder een probleem te zijn (Kappelhof 1996).

#### Wervelbed (gefluidiseerde) reactor

Deze reactor werkt in een up-flow configuratie waarbij de granulaire ondersteunende media expandeert tijdens de bedrijfsvoering. Figuur 2 toont een systeemconfiguratie met de gefluidiseerde reactor. Het fluiserende korrelvormige medium heeft voordelen ten opzichte van de vaste bedconfiguratie. De stromingsweerstand van een gefluidiseerd bed is minder en de reactor hoeft niet uit bedrijf te worden genomen voor een periodiek reiniging van het filterbed. De opgehoopte biomassa wordt verwijderd door het snelstromende water en/of door de richting van

de stroom veranderen. Een typische bedexpansie factor is 25% tot 30%. Gefluidiseerde bed reactoren waren ook onderzocht en gebouwd door De Watergroep op De Blankaart.



Figuur 2- Processchema wervelbed (gefluidiseerde) reactor in Rialto, West Valley District, USA (in het Engels) (Bron: Webster & Togna, 2009 genoemd bij Jensen et al. (2012)).

### Membraanbioreactoren (inclusief membraanbiofilmreactoren)

De volgende systemen kunnen worden toegepast:

- diffusieve extractie (microporeuze membranen)- zorgen voor afscheiding van de denitrificerende tank;
- diffusieve extractie (ionenuitwisselingsmembranen)- selectiviteit voor nitraat;
- gasvormige substraatdosering (holle vezel gasscheidingsmembranen)- gebruikt in membraanbiofilmreactoren (MBfR);
- drukgedreven- gebruikt in membraanbioreactoren (MBR's) met directe filtratie.

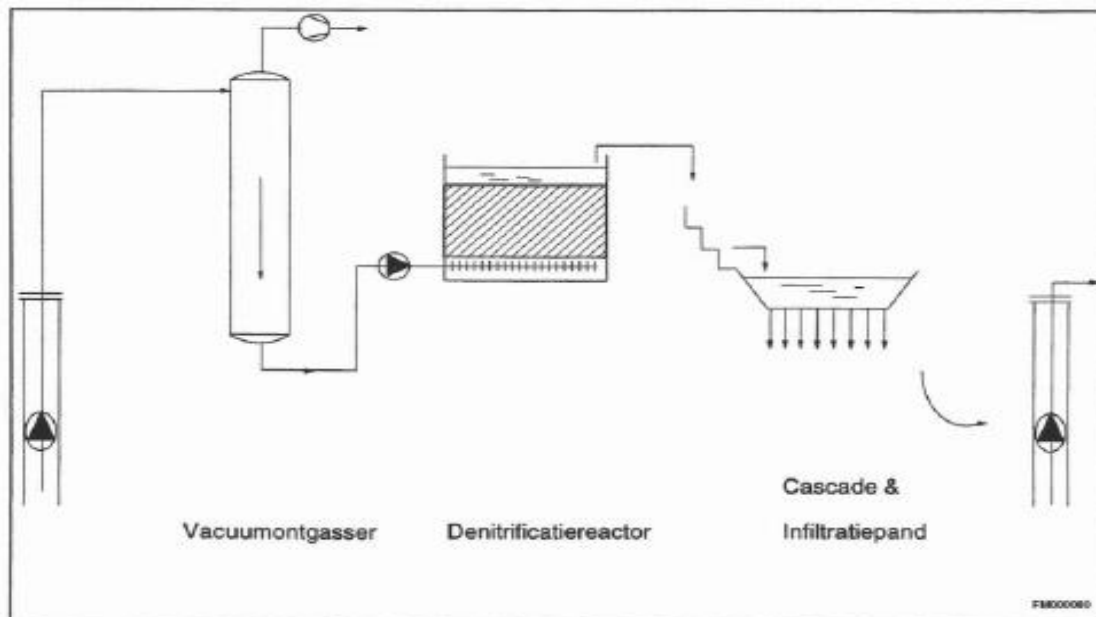
Membraanbioreactoren (MBR's) kunnen worden ontworpen voor autotrofe of heterotrofe denitrificatie. Systemen onder druk zijn ontwikkeld met gebruikmaking van ondergedompelde ultrafiltratie of zijstroomconfiguraties. De drukgedreven MBR's hebben het voordeel dat ze de biomassa scheiden van zuiver water. Het gebruik van deze configuratie voor denitrificatie is problematisch gebleken omdat beluchting typisch wordt gebruikt om te mengen en vervuiling te minimaliseren (Jensen et al. 2012). Indien het membraan echter in een tweede tank na de denitrificatietank wordt geplaatst, bestaat het probleem niet meer. Of als er een zijstroomsysteem wordt gebruikt.

Autotrofe membraanbiofilmreactoren (MBfR) zijn ontwikkeld waarbij waterstofgas wordt gebruikt als elektronendonor, in plaats van een koolstofsubstraat. Waterstofgas wordt aangevoerd via hollevezelmembranen (Hollow fiber). De MBfR wordt gebruikt om hoge nitraatgehalten in grondwater te verwijderen. In een langlopende pilotstudie in Arizona is het systeem succesvol gebleken (Jensen et al. 2012). De belangrijkste punten van zorg waren: lekkende vezels; overmatige waterstofgasdruk die leidt tot de vorming van waterstofsulfiet; ammoniumproductie door biomassaverval wanneer het systeem werd onderbroken en wanneer de elektronendonor onvoldoende was; onvolledige denitrificatie. Om de problemen aan te pakken werd geadviseerd om: de nieuwste geoptimaliseerde membranen te gebruiken; te zorgen voor een consistent en gecontroleerd substraat en voedingsstoffen; oxidatie van nitriet te voorzien, indien nodig; te zorgen voor stabiele belasting en continue werking; parallelle reactoren te gebruiken om onderhoud en reparatie mogelijk te maken.

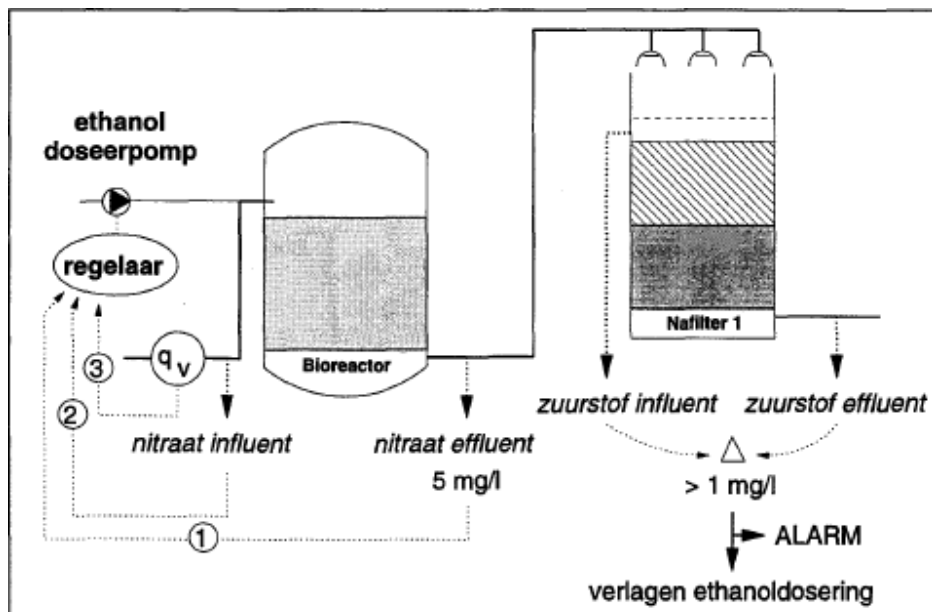
#### **2.2.2 Ervaring in NL met biologische denitrificatie**

Het probleem van nitraat in drinkwater wordt sinds 1984 al in KIWA-publicaties behandeld. In 1994 werd een uitgebreid rapport gepubliceerd waarin de nitraatproblematiek in Nederland werd beschreven, alsmede de microbiologische en toxicologische aspecten van denitrificatie (Kappelhof 1996). *Qua technologie was het rapport*

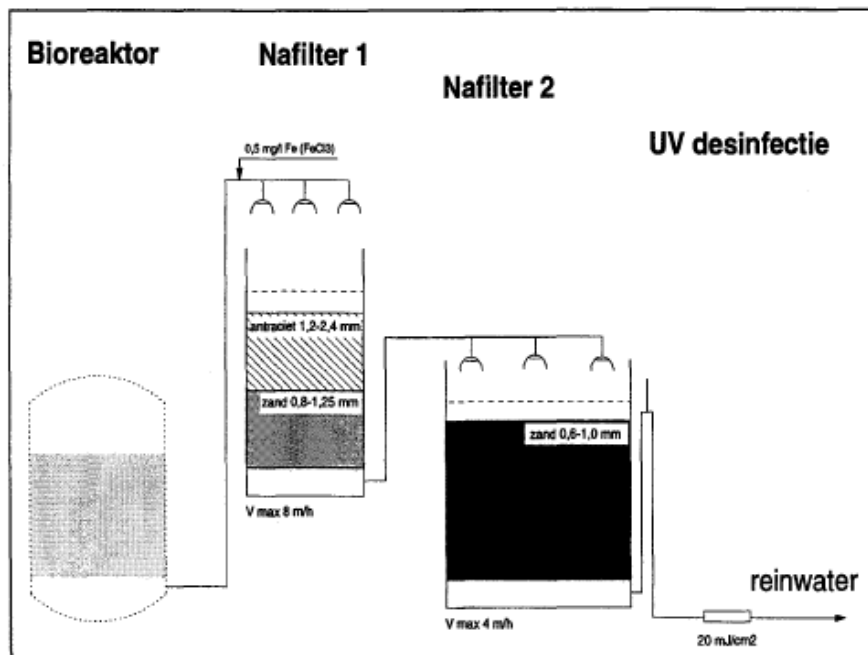
gericht op (i) autotrofe denitrificatie met zwavel (Figuur 3) en (ii) denitrificatie met ethanol in een vastbedreactor (Figuur 4 en Figuur 5), technieken die op dat moment als het meest veelbelovend werden beschouwd.



Figuur 3- Processchema autotrofe denitrificatie met zwavel (Bron: Kappelhof (1996))



Figuur 4- Denitrificatie met ethanol vastbed- processchema regeling van de ethanoldosering (Bron: Kappelhof (1996))



Figuur 5- Denitrificatie met ethanol vastbed- schema van de nabehandeling (Bron: Kappelhof (1996))

Zowel autotrofe denitrificatie met zwavel als denitrificatie met ethanol in een vastbedreactor werden uitvoerig beschreven en onderzocht (Kappelhof 1996). Nabehandeling van water met een ethanol vastbedreactor is op pilotschaal door verschillen de waterbedrijven bestudeerd. De dimensies van de gebruikte ethanol denitrificatiereactor pilots bij de waterbedrijven worden beschreven in Tabel 4.

Tabel 4- Overzicht van de procescondities en de bedrijfsvoering van denitrificatie met ethanol nafilts (Bron: Kappelhof (1996))

	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 <sup>a</sup>	-
Conditie:						
Snelheid (m/h)	8	6,5	8	6,5	7,5	3,5
$\tau^b$ (min.)	13	14	15	14	18	36
Drukval (kPa)	1-10	10-100 <sup>c</sup>	1	10-100 <sup>c</sup>	5	5
Spoolinterval (dag):						
Procedure W/L/W <sup>d</sup>	1-2 (autom.) <sup>e</sup>	2 (hand) <sup>e</sup>	-	>20 kPa <sup>e</sup>	-	-
Procedure W <sup>d</sup>	-	-	continu <sup>e</sup>	-	7	10

<sup>a</sup> Chemviron TL-830

<sup>b</sup>  $\tau$  = schijnbare contacttijd;

<sup>c</sup> >10 kPa = drukfilter en 1 kPa = verlaagde bovenwaterstand met filterregeling;

<sup>d</sup> W/L/W = achtereenvolgend water/lucht/water;

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

Als conclusie stelden de auteurs een tabel op (Tabel 5) met een overzicht van de voor- en nadelen en de verwachten kosten voor het ethanol- en zwavelproces.

Tabel 5- Overzicht van voor- en nadelen van denitrificatie met het ethanolproces of het zwavelproces (1 f=0.53€).

	ethanol proces	zwavel proces
<b>nitraatverwijdering (voorbeeld)</b>	goed (75 -> 5 mg/l)	goed (60-100 -> < 25 mg/l)
<b>bouwwolume bioreactor: snelheid (m/h)</b>	6 m/h	0,8 m/h
<b>toepasbaarheid</b>	niet afhankelijk van ruw- waterkwaliteit	alleen bij laag sulfaatge- halte
<b>beheersing proces</b>	minder eenvoudig 2,5 mandagen/week	eenvoudig 1 mandag/week
<b>kostenraming bij boven- grondse nabehandeling</b>	f 0,50 m <sup>-3</sup>	f 0,60 m <sup>-3</sup>
<b>kostenraming bij bodem- passage</b>	f 0,25 m <sup>-3</sup>	f 0,35 m <sup>-3</sup>

Uit Tabel 5 blijkt dat het zwavelproces slechts beperkt kan worden toegepast vanwege de toenemende zwavelconcentraties (sulfaat) in het water. Het ethanolproces daarentegen kan overal worden toegepast en kan met een kleinere voetafdruk worden ontworpen. Beide processen hebben vergelijkbare kosten, maar deze kunnen worden verlaagd door toepassing van een passage door de bodem na de behandeling (Kappelhof 1996). Verder kunnen de kosten ook worden verlaagd als een fractie van de waterstroom wordt behandeld. De kosten zullen stijgen met toenemende piekfactoren en toenemende nitraatconcentraties.

In een meer algemene aanpak hebben de auteurs ook alle reactoren beschreven die destijds beschikbaar waren om nitraat biologisch uit water te verwijderen (Kappelhof 1996). Er werd een algemene vergelijking gemaakt (Tabel 6). De benamingen en beschrijvingen van de reactoren zijn in de loop der jaren veranderd, zodat zij moeten worden bijgewerkt. De ervaring met het toegepaste substraat is echter waardevol.

Tabel 6- Vergelijking biologische nitraatverwijderingsprocessen. (Bron: Kappelhof (1996))

	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	+	-

### 2.2.3 Andere mogelijke reactoren voor biologische denitrificatie

Zoals eerder vermeld is biologische nitraatverwijdering een gangbare praktijk bij de behandeling van afvalwater. Hieronder volgt een beknopte selectie van afvalwaterbehandelingsreactoren die potentieel kunnen worden toegepast in de waterzuivering voor de biologische verwijdering van nitraat.

#### Selectoren (Metcalf & Eddy 2014)

- Gesuspendeerde biologische groei.
- Kleine reactoren die aan de ingang van grotere reactoren worden geplaatst en waarin alle groeifactoren aanwezig zijn, om de groei van de beoogde microbiologie te stimuleren.
- Selectoren in afvalwaterbehandeling zijn ontworpen om de groei van bepaalde bacteriën te voorkomen, of om de groei van denitrificerende bacteriën of fosforopslagbacteriën te stimuleren.

#### Sequentiële batch reactoren (Metcalf&Eddy 2014)

- Gesuspendeerde biologische groeireactoren.
- Toevoer, slibgroei en bezinking gebeuren in opeenvolgende stappen binnen één reactor.
- Een deel van de biologie wordt tussen werkingscycli bewaard; de slibleeftijd is ongeveer 10 dagen of langer.

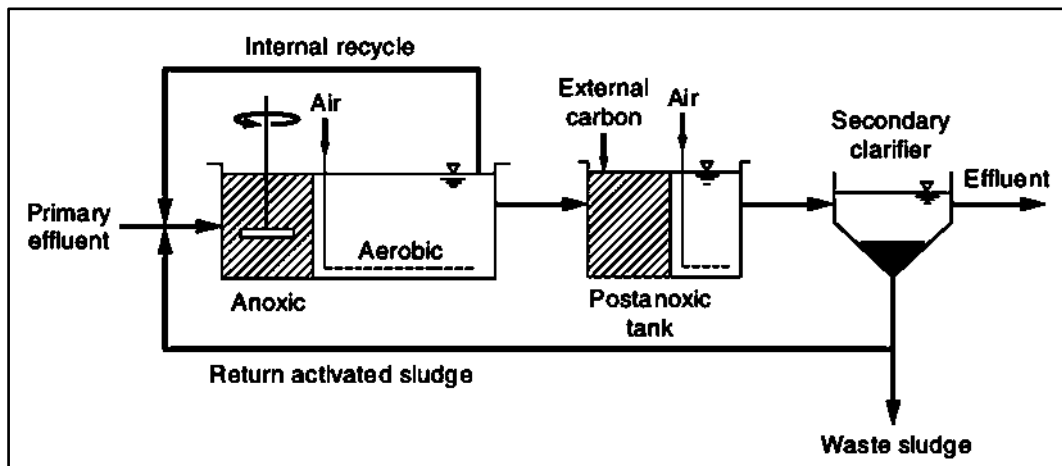
#### Postanoxische tank met externe koolstof voor nitraatverwijdering (Metcalf&Eddy 2014)

- Gesuspendeerde biologische groei

Actieve slib processen voor de verwijdering van koolstofhoudend materiaal kunnen worden gecombineerd met tanks voor de biologische verwijdering van nitraat, zoals afgebeeld in Figuur 6. Het substraat wordt aangevoerd om beperking te voorkomen. De laatste beluchtingsstap wordt toegepast om reststikstofgas te verwijderen.



De scheiding tussen slib en water vindt plaats in een bezinker. In deze scheidingsstap vindt geen volledige verwijdering van deeltjes plaats. In drinkwatertoepassingen verdient daarom een scheiding op basis van (micro of ultra) membraanfiltratie de voorkeur.



Figuur 6- Schema van een actiefslibproces gevolgd door een postanoxische tank voor de biologische verwijdering van nitraat (in het Engels). (Bron: Metcalf&Eddy (2014))

### 2.3 Ionenwisseling

Ionenwisseling (IX) is gebaseerd op chemische adsorptie. De verontreinigingen worden aan een vaste fase adsorbeerde, waarbij kationen of anionen uitgewisseld zijn. Er kunnen kationische en anionische wisselaars worden onderscheiden: kationwisselaars uitwisselen positief geladen deeltjes; anionwisselaars uitwisselen negatief geladen ionen (VITO 2020). IX kan meerdere waterverontreinigingen tegelijk verwijderen, zoals arseen, perchloraat, seleen, chroom en uranium. Deze technologie wordt op grote schaal toegepast en er zijn verschillende toepassingen op grote schaal.

IX is een gangbare methode om nitraat uit water te verwijderen. Conventioneel IX maakt gebruik van een sterk basisch anion wisselend hars. Het ruwe water wordt voorbehandeld om vaste deeltjes en andere verontreinigingen die de hars kunnen aantasten, te verwijderen. Daarna stroomt het water met nitraat door het ionenwisselingsvat, waar bij contact met de hars nitraat chloride verdringt aan het hars oppervlak, waardoor nitraat uit het water wordt verwijderd. Als nadelen is IX echter gevoelig voor nitraatpieken; het vereist een hoog chemicaliëngebruik (zout); en levert brijn met een potentiële vorming van desinfectiebijproducten (NDMA).

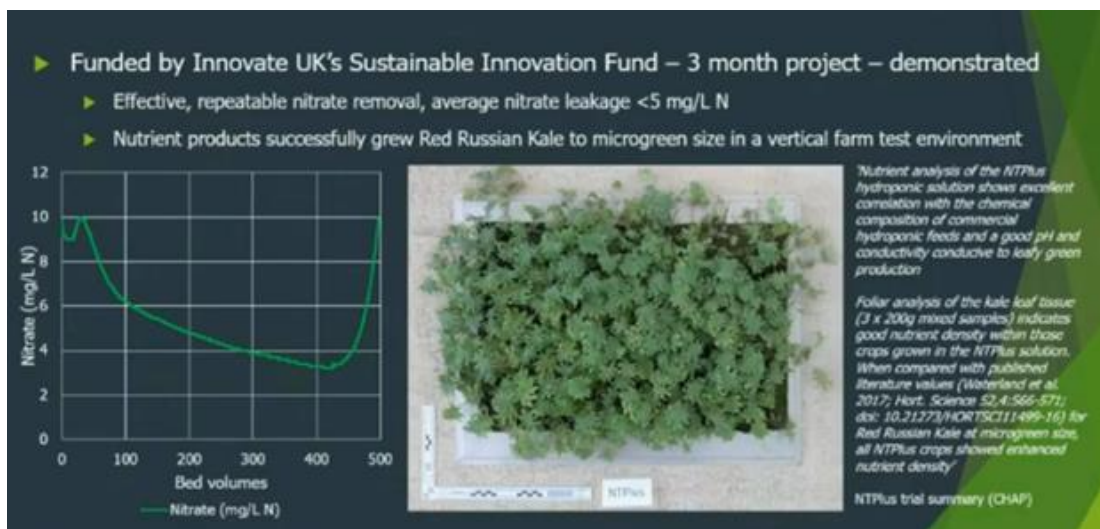
Conventioneel IX maakt gebruik van een sterk basisch anion wisselend hars. Het ruwe water wordt voorbehandeld om vaste deeltjes en andere verontreinigingen die de hars kunnen aantasten, te verwijderen. Daarna stroomt het water met nitraat door het ionenwisselingsvat, waar bij contact met de hars nitraat chloride verdringt aan het hars oppervlak, waardoor nitraat uit het water wordt verwijderd. Als nadelen is IX echter gevoelig voor nitraatpieken; het vereist een hoog chemicaliëngebruik (zout); en levert brijn met een potentiële vorming van desinfectiebijproducten (NDMA).

Het belangrijkste doel voor een optimale IX-bedrijfsvoering is de regeneratie te maximaliseren. Bovendien vormen de kosten voor de brijnafvoer een belangrijk deel van de bedrijfskosten. Daarom zijn innovaties met IX gericht op harsregeneratie en brijnbehandeling.

### 2.3.1 IEX met alternatieve regeneratie methode

Om het hoge chemicaliënverbruik (zout) en de vorming van een niet herbruikbaar brijn tegen te gaan, heeft Aqua DB, Ltd, UK een technologie ontwikkeld om de harsen te regenereren door middel van kaliumchloride (KCl). Deze benadering van harsgeneratie is vrij uniek omdat het een mogelijke meststof genereert, in plaats van een afvalstroom. Volgens Aqua DB bereikt de technologie een regeneratie van 99%, en gebruikt deze 1/3de tot 1/8ste van het zout (als KCl) ten opzichte van conventionele regeneratiezouten (Waite 2021).

Resultaten van een 3 maanden durende proef met Affinity water (een Brits drinkwaterbedrijf dat 3,6 miljoen mensen van drinkwater voorziet) zijn te zien in Figuur 7.



Figuur 7- Resultaten van IX harsen regeneratie met kaliumchloride door Aqua DB. (Bron: Waite (2021)).

Een ander voordeel van de regeneratie met KCl lijkt te zijn dat de pekkel kan worden gebruikt als vloeibare meststof. IEX-KCl, als techniek is wel interessant, vanuit stikstofprobleem om gezet naar een meststof. Het blijft de vraag of de efficiency van de regeneratie gelijk is.

## 2.4 Overige technieken

De resterende technologieën die worden toegepast om nitraat te verwijderen zijn: elektrocoagulatie, chemische degradatie en capacatieve deïonisatie. Elektrocoagulatie onder anderen voor verwijdering van nitraat wordt in een ander BO-project onderzocht en zal daarom niet verder worden beschreven.

Chemische denitrificatie berust op de reductie van nitraat door metalen. Metalen zoals aluminium en ijzer zijn gebruikt bij de nitraatreductie (Jensen et al. 2012). Andere metalen, zoals koper, zijn gebruikt als katalysator bij de nitraatreductie (Jensen et al. 2012). Bij chemische denitrificatie wordt het nitraat omgezet in andere stikstofverbindingen, zodat er geen geconcentreerde stroom ontstaat. Het gaat erom dat de nitraatreductie verder gaat dan de omzetting in stikstofgas. In tegenstelling tot biologische denitrificatie wordt de stikstof vaak gereduceerd tot de minst geoxideerde vorm, namelijk ammonium. Momenteel is de technologie nog in ontwikkeling en nog niet klaar voor toepassing.

Capacatieve deïonisatie (CDI) verwijdert ionen door adsorptie aan het oppervlak van twee tegengesteld geladen poreuze elektroden. Het proces vindt plaats bij een lage spanning en vereist geen hogedrukpompen. Wanneer een ionenuitwisselingsmembraan vóór de elektroden wordt geplaatst, wordt het proces membraancapacatieve deïonisatie (MCDI) genoemd. Blijkbaar verhoogt het membraan de prestaties van het CDI-proces aanzienlijk

(Biesheuvel et al. 2011). Bij CDI werd een nitraatverwijdering van 88-98% en een ammoniumverwijdering van 72-88% in artificiële water bereikt (Broseus et al. 2009). De technologie heeft zich verder ontwikkeld op het gebied van materialen en ionenverwijdering. Voor zover wij weten, ontbreken echter nog langdurige analyses met echte water in een stabiele toestand, zoals door Broseus et al. (2009) als de volgende stap is vastgesteld.

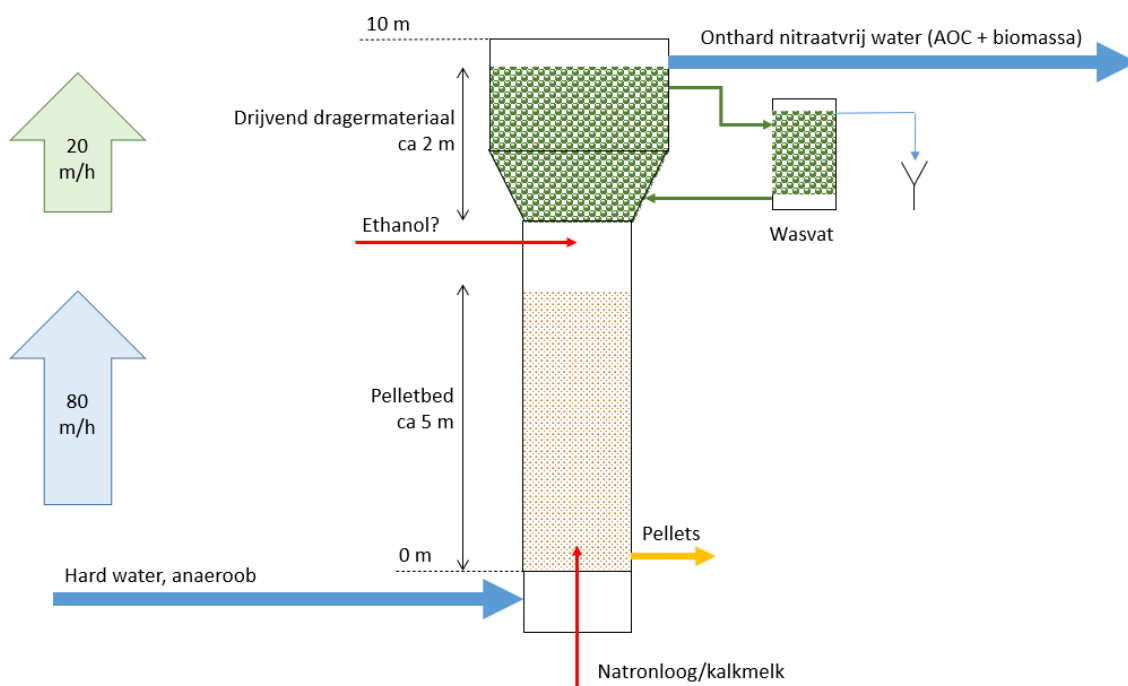
### 3 Nitraatverwijdering in een onthardingsreactor

Pelletontharding in onthardingsreactoren is een gangbare techniek om calcium (hardheid) uit water te verwijderen. Bedrijfswater stroomt upflow door de reactor en onderin de reactor wordt aan het voedingswater natronloog of kalkmelk gedoseerd. Hierdoor stijgt de zuurgraad van het water en neemt de oplosbaarheid van calciumcarbonaat af. Calciumcarbonaat raakt oververzadigd en slaat neer op kristallatiekernen (entzand of calciet) dat in het onderste cilindrische deel van de reactor zweeft. Kalkpellets worden gevormd en deze worden periodiek automatisch afgetapt. WML wil toetsen of in zo'n pelletreactor naast calcium ook nitraat verwijderd kan worden. WML is eind 2022 gestart met een proof of principle experiment op een bestaande pilotreactor op OPB IJzeren Kuilen. Onder in de onthardingsreactor wordt ethanol toegevoegd als substraat voor de denitrificerende bacteriën. Resultaten van dit onderzoek zijn nog niet beschikbaar.

Om het ontharding en denitrificatie proces gescheiden te houden, is in voorliggend onderzoek gekozen om de nitraatverwijdering bovenin de reactor te laten plaatsvinden. Dit is het deel waarin de stroomsnelheid van het water lager is, ca. 20 m/h.

#### 3.1 Denitrificatie in een onthardingsreactor

In Figuur 8 is een conceptidee weergegeven van biologische nitraatverwijdering in een onthardingsreactor.



Figuur 8- Conceptidee voor biologische denitrificatie in een onthardingsreactor.

Bij de behandeling van afvalwater met gesuspendeerde biologische denitrificatie vindt dit plaats in actiefslibsystemen, die wereldwijd de meest toegepaste afvalwaterbehandelingssystemen zijn (Metcalf & Eddy 2014). De actiefslibsystemen combineren biologische groei, waarbij naast andere processen biologische denitrificatie plaatsvindt, met een laatste scheidingsstap tussen water en biomassa. Bij de laatste scheidingsstap

wordt een fractie van de biomassa teruggevoerd naar de hoofdtank om het biologische systeem in leven te houden. Bij de behandeling van afvalwater kan de groei van biomassa worden bevorderd door toevoeging drijvend materiaal, waaraan de biomassa vastgroeit. De hoeveelheid zwevend materiaal wordt daardoor verminderd, aangezien het grootste deel van de biomassa aan het drijvende materiaal vastzit. Een recirculatiestap van de afscheiding naar de hoofdtank is niet nodig bij toepassing van drijvende dragers. Een combinatie van deze twee concepten wordt geïllustreerd in de in Figuur 8 getoonde onthardingsreactor.

Het conceptidee van Figuur 8 kent verschillende uitdagingen. Deze uitdagingen worden in de volgende paragraaf besproken.

### 3.1.1 Uitdagingen

De belangrijkste uitdagingen voor de combinatie biologische denitrificatie met ontharding zijn als volgt:

- beschikbaarheid van substraat en andere groeifactoren (macronutriënten en micronutriënten);
- water temperatuur;
- biomassa levensstijd (slibleeftijd);
- biologische afvalstroom;
- pH en pH-oscillatie;
- pellets met organisch materiaal/of biologie;
- stroomsnelheid;
- hydraulisch verblijftijd;
- zuurstof;
- productie van  $N_2O$ ;
- nabehandeling AOC/substraatresten.

Voor de groei van biomassa zijn substraat, micro- en macronutriënten nodig. Het substraat is niet beschikbaar, daarom moet het worden toegevoegd. Het gebruik van ethanol verdient de voorkeur bij drinkwater toepassingen (Kappelhof 1996). Er zijn afvalstromen uit de voedingsindustrie die als substraat worden gebruikt (in afvalwater). Het voordeel is de recycling van afvalstromen en het kiezen van een circulaire economie-oplossing. Het nadeel is de variërende samenstelling, dus de procescontrole vermindert. Wat niet gewenst in drinkwaterhandeling is.

De temperatuur in de onthardingsreactoren van WML zal circa 10-12° C zijn. De verwijderingssnelheid van denitrificatoren wordt beïnvloed door de temperatuur (en het beschikbare substraat). Optimale temperaturen voor biomassagroei en verwijderingspercentages in actiefslibsystemen voor afvalwater in Nederland worden verkregen rond 20 tot 25 graden.

Biologische reactoren vereisen een recirculatieleiding en een afvoerleiding. Een deel van de biologie wordt in het systeem gehouden, een ander deel wordt afgevoerd. Om denitrificatiebiomassa in een systeem te houden is de slibleeftijd tussen 12-16 dag nodig (Metcalf & Eddy 2014). Biomassa moet daarom in een onthardingsreactor worden vastgehouden. Het grootste deel van de biomassa wordt vastgehouden in de reactor (waarop/waarin is de vraag), en een deel van de biomassa worden gescheiden van de afgevoerde biomassa (circulatiestroom). Niettemin moet de biologische afvalstroom worden behandeld, of kan eventueel worden afgevoerd naar de vergister van een bestaande waterzuiveringsinstallatie. Indien drijvende dragers worden toegepast, is de recirculatiestroom niet vereist. Er is echter nog steeds een scheidingsstap tussen water en biomassa nodig en de resterende slib stroom zal verder moeten worden behandeld.

De pH en pH-oscillatie binnen de onthardingsreactor is niet gunstig voor biologische denitrificatie. De hardheid van het water wordt verlaagd door toevoeging van een base oplossing. De pH-oscillatie in de onthardingsreactor bedraagt  $7,0 < pH < 9,5$ , met een richtlijn van  $8,0 < pH < 8,3$  (Tutorial). Tijdens denitrificatiereacties wordt alkaliniteit geproduceerd. Er is geen significant effect op de denitrificatiesnelheden gerapporteerd voor  $7,0 < pH < 8,0$

(Metcalf&Eddy 2014). Maar pH hoger dan 8 is niet gunstig en een pH-oscillatie  $7,0 < \text{pH} < 9,5$  zal heel waarschijnlijk biomastress veroorzaken.

Tijdens de verwijdering van het calcium treedt een verschuiving op in het koolzuurevenwicht, waarbij kristallisatie optreedt en pellets worden gevormd. In principe is de biologie bovenin de reactor aanwezig en de onthardingspallets onderin. Dus hoeven de pellets niet te worden verontreinigd met biologie. Pas boven de ontharding pellets wordt substraat gedoseerd. Niettemin, als er biologie in de reactor aanwezig is, kunnen de pellets eventueel verontreinigd zijn met organisch materiaal. In dit geval hebben de gevormde pellets waarschijnlijk een extra behandeling nodig, vooral als ze eventueel worden hergebruikt.

Voor de werking van de onthardingsreactor is een opwaartse stroomsnelheid van 60 tot 100 m/u vereist (Tutorial), het bioreactor deel circa 20 m/u. Als de biologie aanwezig is in vlokken, wat een teken is van een gezonde biologische groei, kunnen de vlokken worden gebroken bij hoge opwaartse stroomsnelheden. De verstoring van de biologie, ook wel stressfactor genoemd, zal de biologische verwijdering beïnvloeden. Als de biologie aan drijvende dragers wordt gehecht, zullen de hoge opwaartse stroomsnelheden waarschijnlijk leiden tot het vrijkomen van de biomassa met ongewenste resultaten voor de biologische denitrificatie.

Wat de hydraulische verblijftijd betreft, gedeeltelijke denitrificatie kan worden bereikt in afvalwaterbehandelingsprocessen, bijvoorbeeld met een hydraulische verblijftijd van 1 uur voor processen zoals *BioAugmented Reaeration of Regeneratie* -denitrificatie-nitrificatie (Metcalf & Eddy 2014). De onthardingscyclus duurt ongeveer 6 minuten, bij 80 m/h en een reactorhoogte van 8 m (Tutorial). Dus is het onthardingsreactor hydraulische verblijftijd te kort voor biologische denitrificatie.

Bij de WML onthardingsreactor is enige zuurstof aanwezig. Ook anoxische tanks in afvalwaterzuiveringsinstallaties zijn niet volledig zuurstofloos. Er zijn openluchttanks die zijn uitgerust met een mixer om bezinking te voorkomen. Daarom is er enige zuurstof aanwezig in de bovenste lagen van anoxische tanken. Concentraties boven 0,13 mg/l zuurstof zijn gerapporteerd als remmend voor denitrificatie (Metcalf&Eddy 2014).

Een deel van nitrificatieproces zal  $\text{N}_2\text{O}$  produceren.  $\text{N}_2\text{O}$  is een krachtig broeikasgas met een broeikas effect dat 298 keer groter is dan dat van  $\text{CO}_2$  (over een periode van 100 jaar)(Metcalf&Eddy 2014). Het vrijkomen van  $\text{N}_2\text{O}$  is een serieus aandachtspunt.

Tenslotte zal de biologische denitrificatie in de onthardingsreactor water produceren met assimileerbare organische koolstof (AOC) en mogelijk biomassa. In volgende zuiveringsstappen dient de biologische stabiliteit van het water te worden verbeterd.

## 3.2 IEX in onthardingsreactor

Een onthardingsproces kan eventueel worden gecombineerd met een ionenwisselingsproces voor de verwijdering van nitraat. In de volgende paragrafen worden ionenwisselingsstechnologieën besproken die geschikt zouden kunnen zijn voor deze combinatie.

### 3.2.1 MIEX fluidized bed nitraatverwijdering

Het MIEX-proces is een gepatenteerde ionenwisselingsstechnologie die is ontwikkeld voor de verwijdering van organische natuurlijke stoffen. Het proces maakt gebruik van een anionenuitwisselingshars met een gemagnetiseerde component in hun structuur. Wanneer de agitatie wordt opgeheven, agglomereren de harsbolletjes onder magnetische kracht en vormen grote vlokken die effectief van het water kunnen worden gescheiden. Een regeneratiesysteem dat parallel loopt aan de hoofdreactor, zorgt voor een continue regeneratie. Het processchema is weergegeven in Figuur 9.

### MIEX® MAGNETIC ION EXCHANGE SYSTEMS

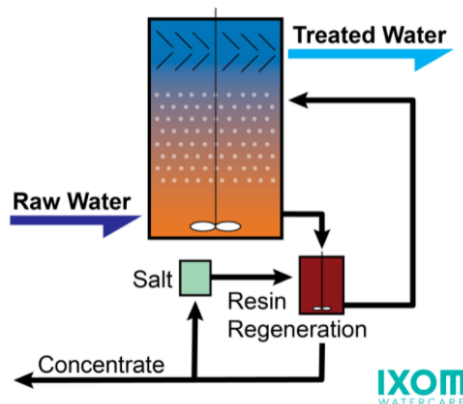
MIEX® advanced ion exchange treatment systems are sustainable solutions to improve disinfection that allow for compliance with Disinfection By-Products Regulation and require little alteration, if any, to existing treatment systems.

MIEX treatment systems can be designed to remove:

- ▶ Dissolved Organic Carbon
- ▶ Sulfate
- ▶ Bromide

MIEX® systems also have a range of treatment configurations to suit almost any water treatment program at any type or size of plant or facility!

### The MIEX® Process



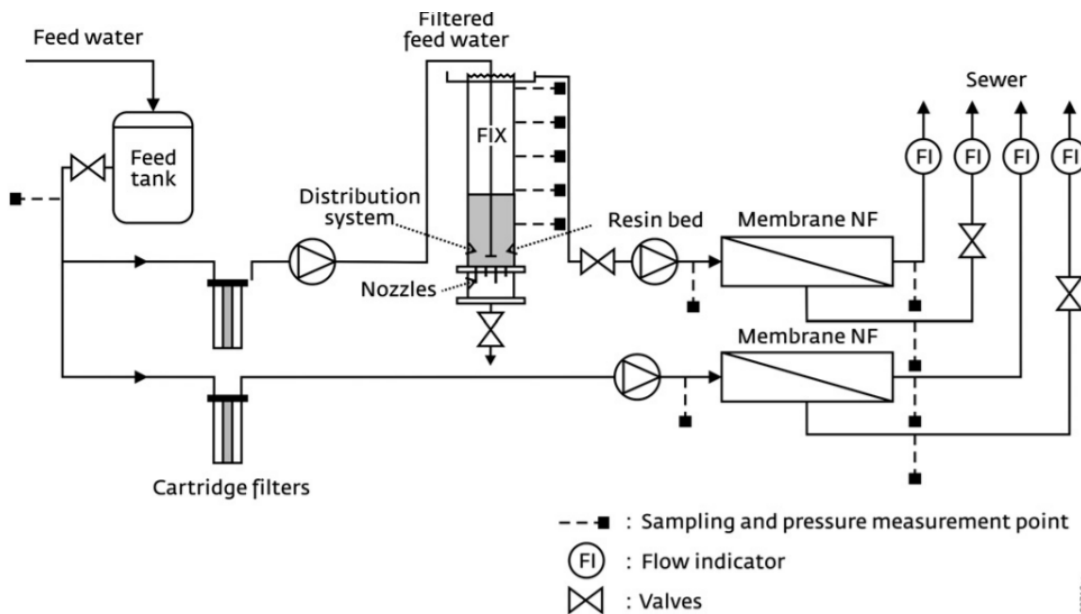
Figuur 9- Gepatenteerde MIEX-proces (in het Engels) (bron: IXOM (-))

Het MIEX-proces is een beproefde technologie met een ontwerpsnelheid van 48 m/u. De technologie lijkt niet te worden beïnvloed door zwevende deeltjes wordt reeds gebruikt voor het verwijderen van nitraat. In oppervlakte-drinkwaterbronnen van de stad Istanbul werden verwijderingen van 17-47% van het nitraat gemeten met een MIEX-systeem (Kitis et al. 2007).

Het werken met een gepatenteerde technologie in combinatie met een bestaand onthardingsproces, zou echter wel eens niet gemakkelijk kunnen zijn. Eerdere ervaringen met de toepassing van de MIEX-technologie door het waterbedrijf PWN zijn moeilijk gebleken.

### 3.2.2 FIX

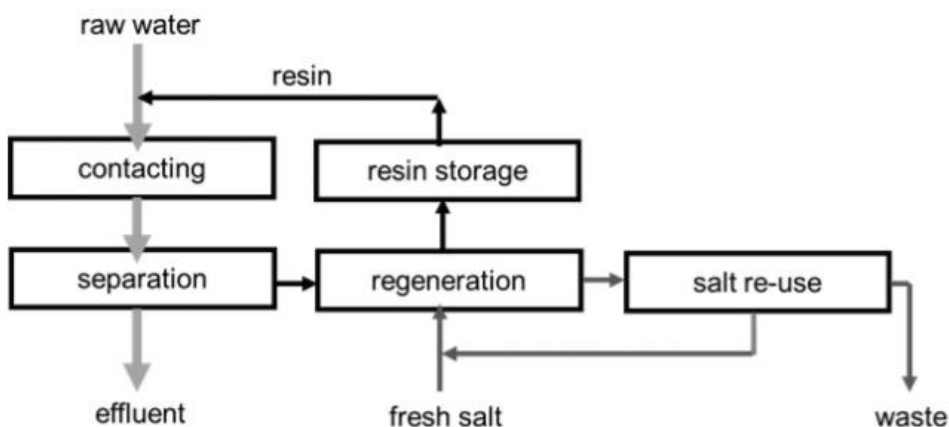
Een anionische gefluïdiseerde ionenwisseling (FIX) is eerder toegepast om de werking van een nanofiltratiemembraan stroomafwaarts te verbeteren (Cornelissen et al. 2008, Cornelissen et al. 2010). Met hars en glasparels gevulde kolommen werden gebruikt om het effect van FIX op de biomassaconcentratie van het voedingswater te bestuderen. Het processchema is weergegeven in Figuur 10.



Figuur 10 – Processchema nanomembraanfiltratie met anionische gefluidiseerde ionenwisselaar (FIX) (Bron: Cornelissen et al. (2010)).

Het techniek is bewezen, inclusief externe hars regeneratie, die daarna terug gevoerd wordt.

### 3.2.3 SIX



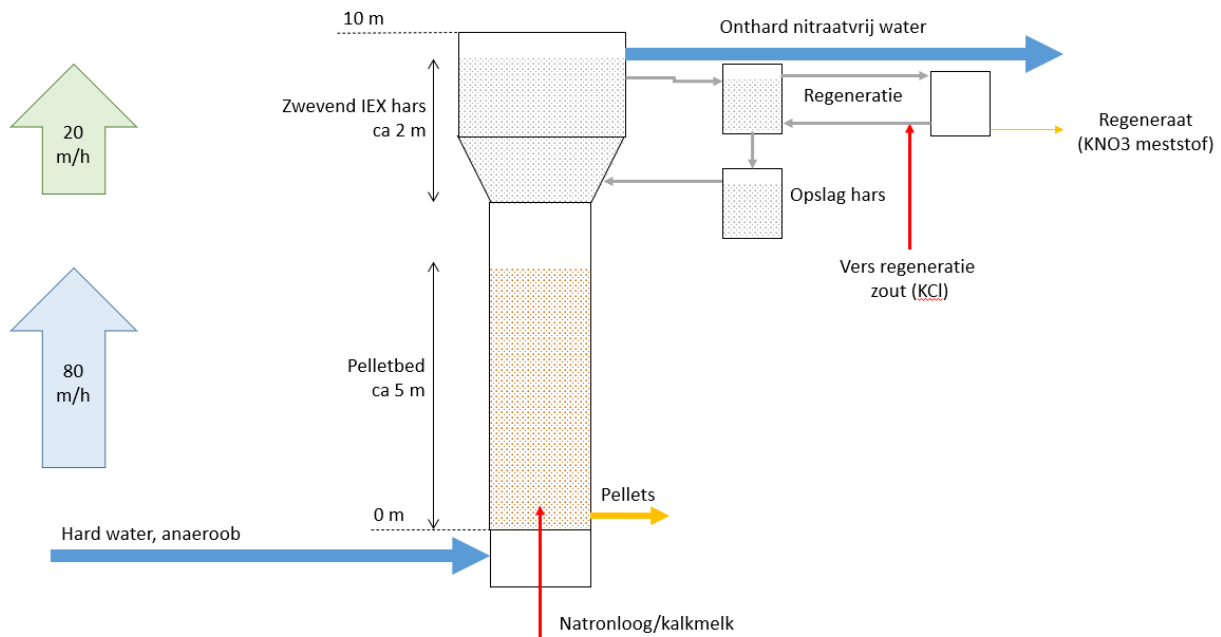
Figuur 11- Schema van het SIX® proces (in het Engels).

De SIX-suspended ion exchange is een door PWNT ontwikkeld ionenwisselingsproces. Het proces werd ontwikkeld als alternatief voor coagulatie voor de verwijdering van organische materialen. Het schema van het proces is weergegeven in Figuur 11. De grijze pijlen zijn de bedrijfswater stroom, deze passeert eerst een contacttank [contacting] met water en wisselaar en daarna een afscheider [separation] om de hars uit het water te verwijderen. De bedrijfswaterstroom is dan in principe nitraatvrij. De verwijderde hars wordt naar een regeneratie tank gepompt [regeneration], waar deze geregenereerd wordt en stroomt door naar een wisselaar opslag [resin storage]. Vanuit



de opslag, stroomt de geregenereerde wisselaar [resin] weer door naar de contacttank, waar het proces van voren af aan begint. Regeneratie vindt plaats met zout, waarvan een deel hergebruikt wordt [salt re-use].

In Figuur 12 wordt het concept van een onhardingsreactor die gecombineerd wordt met ionenwisseling, schematisch weergegeven. Regeneratiezout is KCl, zodat het regeneraat  $\text{KNO}_3$  zal bevatten, hetgeen als meststof ingezet kan worden en niet geloosd hoeft te worden. De praktische haalbaarheid zal afhankelijk zijn van de afzet, zuiverheid, het gehalte werkzame stof en de prijs. Deze optie past wel in een meer circulaire (lokale) gedachte.



Figuur 12- Conceptidee voor ionenwisseling in een onhardingsreactor.

Nu moet nog wel bekeken worden welke IEX hars nitraat kan verwijderen en in water zweeft bij 20 m/h. Deze vraag gaat in hoofdstuk 4 beantwoord worden.

## 4 Materialen en methoden

In overleg met WML is besloten om de nitraatverwijdering optie met IEX in een vast of fluide bed verder te onderzoeken. In dit hoofdstuk zal de opzet van het pilot onderzoek beschreven worden.

### 4.1 Watermonsters

Het water werd geleverd door WML en werd verzameld bij OPB De Beitel, op week 15, april, 2022. Een totaal van 100 L ruw water werd vervoerd naar KWR en gekoeld bij 4°C onmiddellijk na aankomst.

### 4.2 Harsen

Een literatuuronderzoek leverde referenties op van harsen die nitraat uit water kunnen verwijderen, waarbij het ofwel om specifieke harsen voor nitraatverwijdering ging, ofwel om niet-specifieke harsen, d.w.z. harsen die nitraat in combinatie met andere verontreinigende stoffen kunnen verwijderen. De leveranciers van de harsen werden geïdentificeerd en gecontacteerd. Het advies van de leveranciers met nitraatverwijdering werd in aanmerking genomen voor de selectie van de harsen die in onze experimenten zouden worden toegepast (Tabel 7).

Het was niet mogelijk de MLEX-harsen, los van het gepatenteerde proces, te verkrijgen. KWR had eerder zonder succes geprobeerd om hars monsters voor experimentele proeven te verkrijgen.

De kenmerken van de harsen die werden geselecteerd voor de nitraatverwijderingsexperimenten zijn vermeld in Tabel 7.

Tabel 7- Geselecteerde anionenwisselaar harsen (Bron: (Jon , Lanxess 2022, Purolite-a) -, Purolite-b) -)).

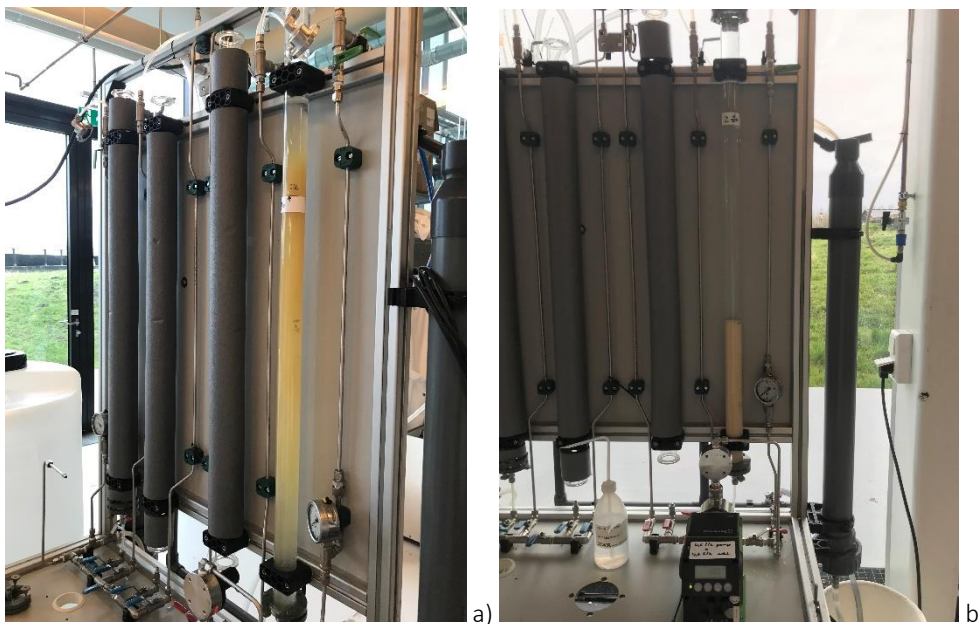
Type	Structuur- materiaal/ materiaal	Ionische vorm	Capaciteit (eq/l)	Korrelgrootte ( <sup>1</sup> )mm	Relatieve dichtheid (kg/l)	Toepassingen
Lewatit TP106	Sterke basisch Gel/ Styreen	Cl <sup>-</sup>	0,7	HV 0,4-0,55		Verwijdering van perchloraat en nitraat
Lewatit S 5128	Sterke basisch Gel/ Acryl	Cl <sup>-</sup>	1,35	HV 0,5-0,75		Verwijdering van natuurlijk organisch materiaal
Purolite A520E	Sterke basisch Monodisperse/ Styreen	Cl <sup>-</sup>	0,9	0,3-1,2	1,07	Verwijdering van nitraat
Purolite A300E	Sterke basisch Gel/ Styreen	Cl <sup>-</sup>	1,4	0,3-1,2	1,09	Demineralisatie- industriële, alkaliniteit, uranium, nitraat, sulfaat verwijdering

Legenda: HV- hetero-verspreid

Dron et al. (2011) onderzochten verschillende ionenwisselingsystemen met betrekking tot de verwijdering van  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{Cl}^-$  anionen, met behulp van modellen voor adsorptie-isothermen en een enkel ionenwisselingshars. De auteurs stelden vast dat bijvoorbeeld  $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$  systemen een lagere adsorptie-energie vertoonden dan  $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$  systemen.

### 4.3 Fluïdisatie experimenten

De fluïdisatietests werden uitgevoerd in de kolominstallatie die is afgebeeld in Figuur 13, geplaatst in de KWR-proefhal.



Figuur 13- Kolomopstelling voor fluïdisatietests.

De kolommen zijn gemaakt van glas en hebben een lengte van 100 cm, met een inwendige diameter van 3,5 cm. De kolommen kunnen naar boven of naar beneden worden gevoed, afhankelijk van de experimentele en operationele doelstellingen. De voedingsstroom wordt geregeld door een pomp, die is aangesloten op een voedingstank, beide afgebeeld in Figuur 13. Het effluent van de kolom wordt afgevoerd naar een actief koolfilter, voor het geval het nodig is eventuele verontreinigingen tegen te houden voordat de kolom wordt geloosd. De temperatuur in de proefruimte wordt geregeld en blijft tussen 19-20°C.

De fluïdisatie-experimenten worden als volgt uitgevoerd. Vooraf wordt de hele installatie met gedemineraliseerd water gespoeld en wordt het hars gewassen, voordat het in de kolom wordt geplaatst. De voedingstank wordt gevuld met gedemineraliseerd water en een hoeveelheid hars van ongeveer 200-300 g wordt in de glazen kolom geplaatst. Nadat het hars-bed tot rust is gekomen, wordt de hoogte van het hars-bed gemeten.

De fluïdisatie-experimenten bestaan uit het spoelen van gedemineraliseerd water door het hars-bed, met variabel toenemende opwaartse snelheden, en de verkregen expansie van het hars-bed wordt gemeten. De experimenten volgden een eerder bij KWR toegepaste procedure (Chasseriaud 2008). Het debiet wordt ingesteld bij de instroompomp en tijdens de experimenten handmatig gecontroleerd aan de effluent zijde als controlestap. De controlestappen maken een nauwkeurigere berekening van de toegepaste snelheid mogelijk. Wanneer het geëxpandeerde bed de stabiliteit heeft bereikt, wordt de hoogte van het geëxpandeerde hars-bed gemeten. We

beëindigden elke harsproef nadat de expansie meer dan 80% bedroeg van de hoogte van het niet-geëxpandeerde hars-bed.

De experimentele condities, namelijk de toegepaste opwaartse snelheid, van elke fluïdisatie proef zijn weergegeven in Tabel 8.

Tabel 8- Opwaartse snelheid toegepast in de fluïdisatie-experimenten.

Harsen	snelheid [m/h]							
Lewatit TP106	1,0	1,9	3,1	4,3	5,3	6,3		
Lewatit S 5128	1,1	2,2	3,3	4,3	5,3	8,0	10,7	13,4
Purolite A520E	1,1	2,2	3,2	4,3	5,3	8,0	10,7	
Purolite A300E	1,0	2,1	3,3	4,3	5,3	8,0	10,7	

#### 4.4 Adsorptie isothermen experimenten

De isothermische tests werden uitgevoerd bij 20°C in glazen flessen van 1L. De geteste harsen werden in variabele hoeveelheden in glazen flessen gedaan, die werden bijgevuld met WML-water. De glazen flessen werden gedurende 1 week op roerplaten geplaatst, met een magneetroerder erin. De nitraatconcentraties werden gemeten op het tijdstip 0 en na 1 week. De pH en de geleidbaarheid werden gemeten aan het begin van de experimenten.

De isothermtests werden in twee ronden uitgevoerd (Figuur 14). In de eerste ronde werden de 4 geteste harsen gedoseerd in de glazen flessen van 1 L in de volgende hoeveelheden: 10, 20, 40, 80, 160 mg droog gewicht. In de tweede ronde werden slechts 2 harsen getest, in hoeveelheden van 1 en 2 g drooggewicht. In de eerste ronde werden de roerplaten ingesteld op 150 rpm. In de tweede ronde werd het toerental opgevoerd tot 300 rpm.



Figuur 14- Glazen flessen met WML water en harsen, bij het begin van de isothermische proeven a) eerste ronde b) tweede ronde isothermproeven.

De nitraatconcentraties werden gemeten op tijdstip 0 en na 1 week tijd. Na 1 week isothermenexperimenten werd de concentratie  $\text{NO}_3^-$  gemeten en werd de concentratie in de harsfase ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) berekend met behulp van vergelijking 1, volgens de Freundlich-isothermen:

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \text{ (vergelijking 1)}$$

Waarbij:

V= volume van de oplossing (L),

m= droge massa van de hars (g)

$C_0$ = beginconcentratie van  $\text{NO}_3^-$  (mg/L)

$C_e$ = eindconcentratie van  $\text{NO}_3^-$  (mg/L) die in de oplossing achterblijft.

Met de adsorptie-isothermen kunnen sorptieparameters worden berekend en het passen van de modellen wordt verkregen door niet-lineaire regressies. Na het fitten van het Freundlich model zijn de parameters  $K_F$  en  $n_F$  verkregen. De Freundlich isotherm is een empirisch model, dat geen maximale adsorptiecapaciteit van het sorptiemiddel impliceert (Dron et al. 2011). Het model is gebaseerd op vergelijking 2:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \text{ (vergelijking 2)}$$

Waarbij:

$q_e$ = concentratie van het doel-ion in de harsfase (mg/g)

$K_F$ = Freundlich-constante (mg<sup>1-1/n<sub>F</sub></sup> L<sup>1/n<sub>F</sub></sup> g<sup>-1</sup>)

$C_e$ = eindconcentratie van het doel-ion in de waterfase (mg/L)

$n_F$ = Freundlich-constante (dimensie loos).

## 4.5 Fysisch-chemische parameters

Het bij WML ingezamelde water is onderworpen aan één volledige screening van analyses. Een deel van de analyses is uitgevoerd in het chemisch laboratorium van KWR en de rest bij Aqualab-Zuid. De geteste parameters en toegepaste methoden (bij KWR) zijn weergegeven in Tabel 9. De bepaling van nitraat tijdens de isotherme experimenten werd uitgevoerd met cuvetten Hach Lange testkits (LCK 339 Nitraat: 1-60 mg/l  $\text{NO}_3^-$ ).

Tabel 9-Parameters en methoden (bij KWR) die zijn toegepast om de WML-watermonsters te karakteriseren.

Parameters	Methoden	Laboratorium
DOC	conform NEN-EN 1484 en ISO 8245	KWR
Geleidbaarheid	conductometrisch, Tref=25°C	KWR
Temperatuur (geleidbaarheid)	-	KWR
IJzer na salpeterzuurdestructie	bepaling van 26 elementen in water en destructie met inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie	KWR
Trobelingsgraad	nefelometrisch, conform NEN-EN-ISO 7027-1	KWR
UV-absorptie	UV absorptie bij 254nm, spectrofotometrisch	KWR
pH	conform NEN-ISO 10523	KWR
Temperatuur (pH)	-	KWR
Waterstofcarbonaat	Gehalte aan carbonaat en waterstofcarbonaat in water, titrimetrisch	KWR
Gesuspendeerde stoffen	-	Aqualab-Zuid
Barium	-	Aqualab-Zuid
Calcium	-	Aqualab-Zuid
Kalium	-	Aqualab-Zuid
Magnesium	-	Aqualab-Zuid
Mangaan	-	Aqualab-Zuid
Natrium	-	Aqualab-Zuid
Chloride	-	Aqualab-Zuid
Fluoride	-	Aqualab-Zuid
Nitraat	-	Aqualab-Zuid
Nitriet	-	Aqualab-Zuid
Ortho-fosfaat	-	Aqualab-Zuid
Silicaat, gefiltreerd	-	Aqualab-Zuid

## 5 Resultaten en discussie

### 5.1 Watermonsters samenstelling

De waterkwaliteitskenmerken van de WML-watermonsters zijn weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10- Waterkwaliteitskenmerken van het WML-water.

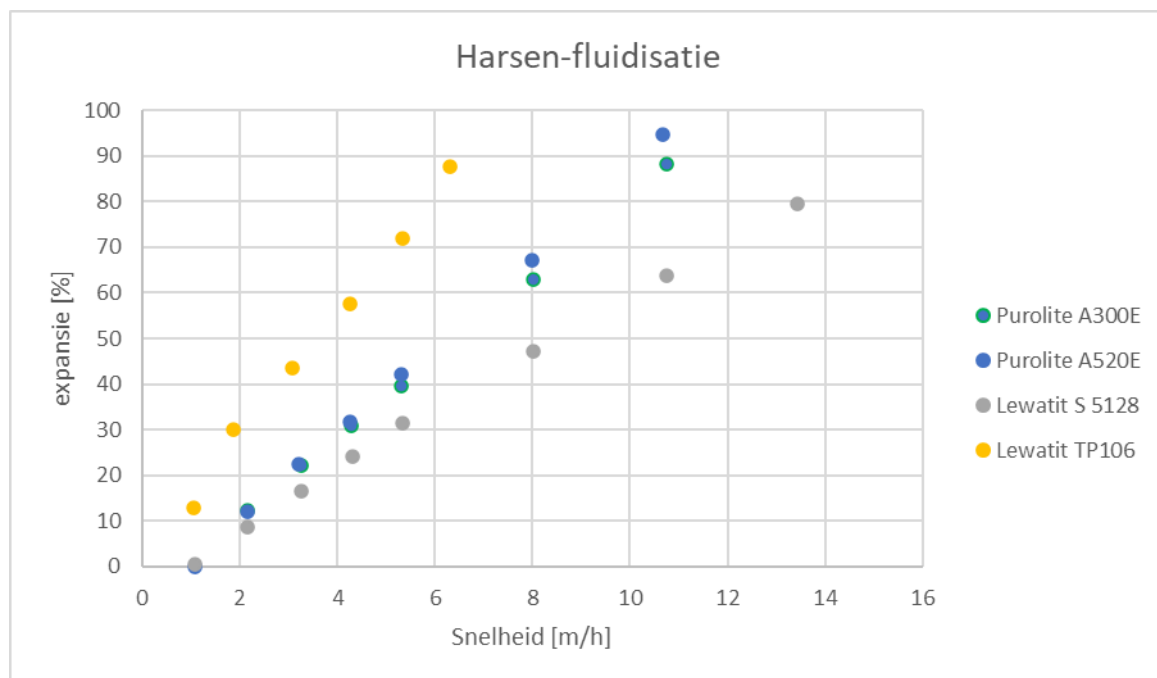
	Eenheid	
pH	pH	7,6
Temperatuur (pH)	°C	20,6
Waterstofcarbonaat	mg/l	335
Geleidbaarheid	µS/cm	755
Temperatuur (geleidbaarheid)	°C	20,8
Troebelingsgraad	FNE	0,13
UV-absorptie	E/m	1,0
DOC	mg C/l	0,56
Ijzer na salpeterzuurdestructie	µg/l	<10
Gesuspendeerde stoffen	mg/l	<2
Barium	µg/l Ba	54
Calcium	mg/l Ca	140
Kalium	mg/l K	1,6
Magnesium	mg/l Mg	8,1
Mangaan	µg/l Mn	0,99
Natrium	mg/l Na	7,1
Chloride	mg/l Cl	33
Fluoride	mg/l F	0,11
Nitraat	mg/l NO <sub>3</sub>	35
Nitriet	mg/l NO <sub>2</sub>	<0,01
Sulfaat	mg/l SO <sub>4</sub>	Niet gemeten
Ortho-fosfaat	mg/l P	<0,02
Silicaat, gefiltreerd	mg/l SiO <sub>2</sub>	26

De pH was neutraal tot licht alkalisch. In dit onderzoek hadden alle toegepaste harsen sterk basische eigenschappen. De bicarbonaatresultaten waren hoog, wat wijst op een hoge buffercapaciteit in het water. Het calciumgehalte was ook hoog, waarvan bekend is dat het interfereert met de verwijdering van natuurlijke organische stoffen (NOM) door IEX-harsen, vanwege de vorming van Ca-NOM-complexen (Cornelissen et al. 2008).

De chloridegehalten bevonden zich in hetzelfde concentratiebereik als de nitraatconcentraties. Interferentie in de verwijdering van nitraat door de aanwezigheid van  $\text{Cl}^-$  wordt verwacht, maar de verwijdering van nitraat kan de voorkeur hebben boven de verwijdering van  $\text{Cl}^-$ , afhankelijk van de functionele groepen in het hars. Concurrerende ionenuitwisselingsreacties zouden ook te verwachten zijn van  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 5.2 Fluidisatie experimenten

Het ionenwisselingsproces kan worden toegepast in meerdere operationele modi. Het vaste bed wordt het meest toegepast, maar een gefluidiseerd bed voorkomt verstoppingsproblemen. De fluidisatieproeven kunnen ons een ruwe indicatie geven van de ontwerp- en operationele eisen van een installatie voor elke IEX-hars. De mate van expansie hangt af van het debiet, de viscositeit en de temperatuur van de oplossing. De resultaten van de fluidisatieproeven worden getoond in Figuur 15.



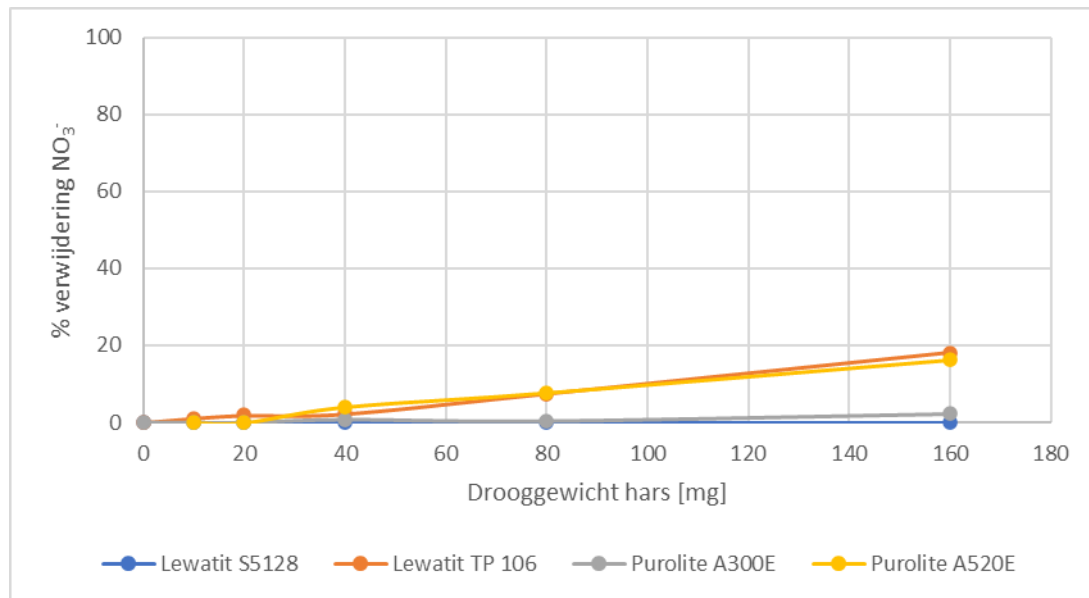
Figuur 15- Backwash-expansie van het harsbed.

Uit Figuur 15 blijkt dat de Lewatit TP 106 bij een snelheid van 6,3 m/u een expansie van 87% van de oorspronkelijke bedhoogte bereikt. Lewatit S 5128 daarentegen bereikt een expansie van 79% bij een stroomsnelheid van 13,4 m/u. Een hars met een grote expansie bij lage snelheid is niet ideaal voor IEX uitwisseling. Lewatit TP 106 is de hars met het kleinste korrelgrootte (kenmerken van het relatief dichtheid zijn niet beschikbaar bij de leverancier), en blijkbaar de minst zware van de geselecteerde harsen (zie Tabel 7). De Purolite harsen, A300E en A520E, geven zeer vergelijkbare resultaten en liggen tussen de Lewatit harsen in. Deze latere resultaten komen overeen met de door de leverancier verstrekte resultaten (Purolite-a) -, Purolite-b) -).



### 5.3 Adsorptie experimenten onder isotherme condities

Figuur 14 toont de resultaten van de eerste ronde isotherme experimenten.



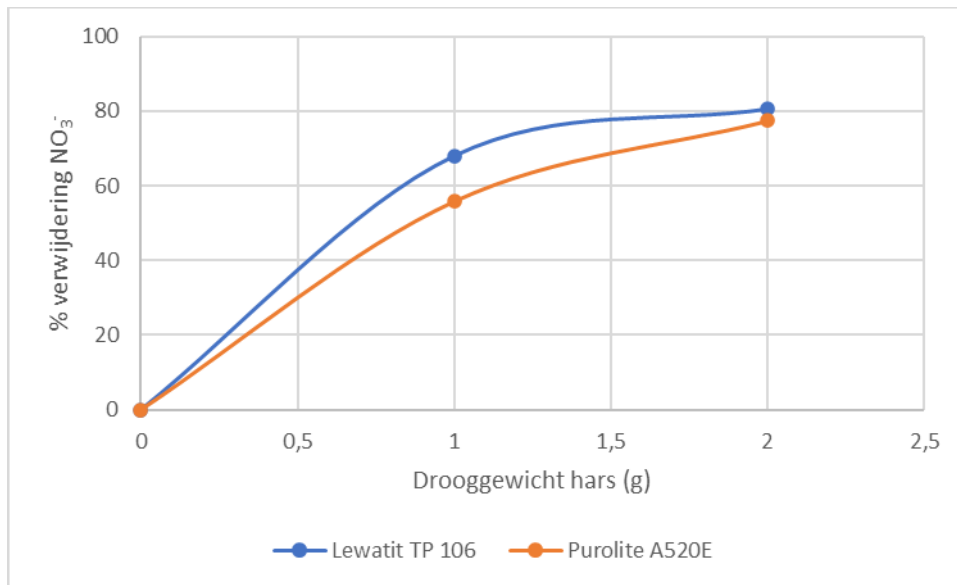
Figuur 16- Verwijderingsrendement bij IEX harsen na 1 week testen (1ste rond).

Figuur 16 toont een duidelijk verschil tussen conventionele nitraat harsen zoals, Lewatit S 5128 en Purolite A300E, en selectieve nitraat harsen, zoals Lewatit TP106 en Purolite A520E. Terwijl de conventionele harsen, die nitraat in combinatie met andere ionen zouden verwijderen, geen verwijdering bereikten, bereikten de selectieve harsen verwijderingen van ongeveer 20%. Dus zijn de resultaten te verklaren met ion wisseling capaciteit van de harsen.

De voor de berekening van de isothermen toegepaste hoeveelheid hars was gebaseerd op eerdere experimenten met NOM-verwijdering door IEX-harsen (Chasseriaud 2008, Cornelissen et al. 2008). Niettemin bleken de toegepaste harsconcentraties bij de eerste ronde experimenten te laag om een significante verwijdering te bereiken. Bijgevolg was er ook geen zekerheid dat 1 week voldoende was geweest om evenwichtscondities te bereiken, waardoor isothermen konden worden ingepast.

Literatuurstudies gaven echter aan dat voor nitraatverwijdering de hoeveelheid hars wellicht ongeveer 100 x groter moest zijn dan de toegepaste hoeveelheid. Gu et al. (2004) pasten Purolite 520E toe voor onderzoek naar de verwijdering van nitraat, sulfaat en uranium uit verontreinigd grondwater. De auteurs bereikten bijna volledige verwijdering van nitraat in sorptie-evenwichtstests, bij toepassing van 0,1 g drooggewicht hars op 50 mL oplossing met verschillende concentraties nitraat. Dus een equivalent van 2 g droog hars op 1 L oplossing.

Bijgevolg werd een nieuwe ronde isothermen uitgevoerd, waarbij alleen de nitraat-selectieve harsen en ongeveer 100x meer hars werden gebruikt dan voorheen. De verkregen resultaten zijn weergegeven in Figuur 17.

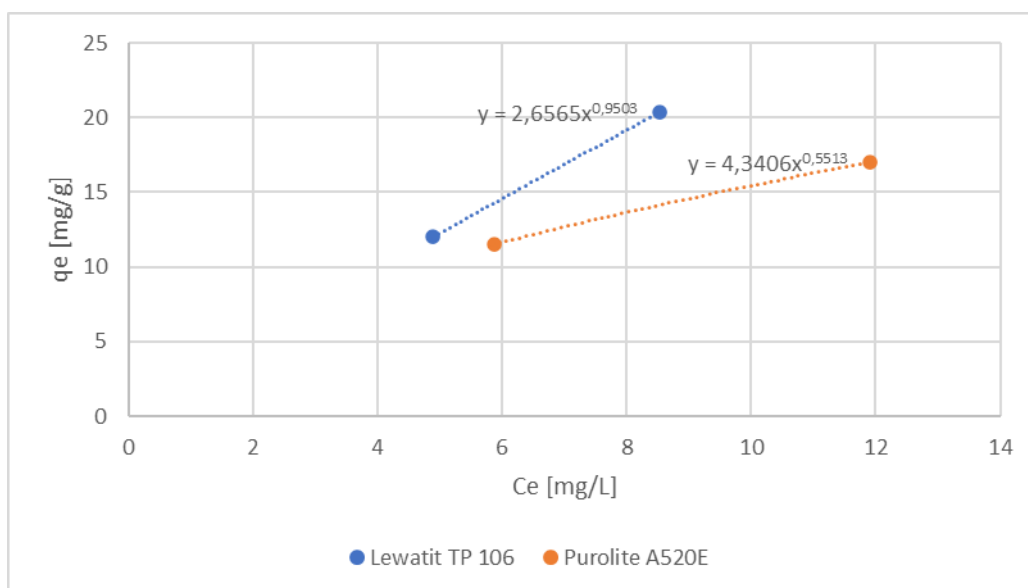


Figuur 17- Verwijderingsrendement bij IEX harsen na 1 week testen (2de rond).

Uit Figuur 17 blijkt dat na 1 week ongeveer 80% van het nitraat met beide harsen was verwijderd. De tests van Gu et al. (2004) duurden 48 uur, met een volume van 50 mL oplossing. Om er zeker van te zijn dat het evenwicht zou worden bereikt in een volume van 1 L, duurde onze tweede ronde isothermproeven 1 week. Na 1 week kunnen we veilig aannemen dat het evenwicht bereikt zou moeten zijn. Daarom werden de resultaten toegepast op de berekening van de isothermen.

De verwijdering van nitraat uit water door een hars wordt bestudeerd via ionenuitwisselingssystemen, in dit geval het Cl<sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionensysteem. De ionensystemen worden onderzocht door middel van adsorptie-isothermen, zoals de Freundlich-isotherm

Figuur 18 toont de resultaten van de Freundlich-isotherm, door vergelijking 1 toe te passen op de resultaten van de tweede ronde isotherme experimenten.



Figuur 18-Adsorptie isothermen van nitraat selectieve harsen – Freundlich model.

Dron et al. (2011) verkregen een hoge  $R^2$  fitting in de  $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$  systemen met het Freundlich isotherm model, wat aangeeft dat het een geschikt model was om het  $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$  systeem te beschrijven. De waarde van de parameter  $n_F$  vertegenwoordigt de adsorptie-intensiteit en de heterogeniteit van het oppervlak. De parameter heeft geen fysische betekenis, maar resultaten tussen  $0 < 1/n_F < 1$  worden toegelaten als indicatie van gunstige adsorptie (Dron et al. 2011). De  $K_F$ -constante kan worden beschouwd als een ruwe indicator van de adsorptiecapaciteit (uitgedrukt in mg/g) of als een sorptieaffiniteitsparameter (Dron et al. 2011). Uit Figuur 18 blijkt dat de  $1/n_F$  waarden beide onder 1 liggen, wat wijst op een gunstige adsorptie.

Tabel 11 toont de Freundlich-constanten, verkregen door de combinatie van vergelijking 2 en de machtsregressies in Figuur 18. De Freundlich isotherm is een empirisch model, daarom hebben de modelconstanten geen direct fysische betekenis.

Tabel 11- Model Freundlich parameters.

	$K_F$	$n_F$
Lewatit TP 106	2,7	1,1
Purolite A520E	4,3	1,8

De  $n_F$ -waarden  $< 1,0$ ,  $= 1,0$  en  $> 1,0$  staan voor isothermvormen, namelijk respectievelijk concaaf kromlijng (gunstig), lineair en convex kromlijng (ongunstig) (Cornelissen et al. 2008). Beide onderzochte harsen hebben een  $n_F > 1,0$ , dus een convexe kromlijngige vorm. Voor een gegeven waarde van  $n_F$  geeft een hogere  $K_F$  echter een grotere capaciteit weer; voor een gegeven waarde van  $K_F$  geeft een hogere  $n_F$  een grotere affiniteit met oplosmiddelen weer (Cornelissen et al. 2008). In onze experimenten vertoonde Purolite A520E de hoogste uitwisselingscapaciteit ( $K_F$ ) en de hoogste oplosbaarheidsaffiniteit dan Lewatit TP 106.

Van Purolite A520E is bekend dat het een hoge selectiviteit heeft ten opzichte van  $\text{NO}_3^-$ . Het hars is gefunctionaliseerd door reacties met triethylaminegroepen om quaternaire ammoniumuitwisselingsplaatsen te creëren (Gu et al. 2004). In het onderzoek van Gu et al. (2004) vertoonde het Purolite A20E-hars een selectiviteit volgens de volgorde  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  onder de experimentele omstandigheden, waarbij nitraat met een factor van bijna 100 meer selectief werd geabsorbeerd dan  $\text{SO}_4^{2-}$ , terwijl  $\text{Cl}^-$  met een factor van ongeveer 5-10 meer selectief werd geabsorbeerd dan  $\text{SO}_4^{2-}$ . Bij selectieve experimenten met  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{Cl}^-$  werd bijna 90% van de uitwisselingsplaatsen gesorbeerd met  $\text{NO}_3^-$ , terwijl de fractie  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{Cl}^-$  in de oplossing ongeveer 50% bedroeg; slechts ongeveer 10% van de plaatsen werd gesorbeerd met  $\text{Cl}^-$  (Gu et al. 2004).

Nitraatselectieve harsen hebben een andere relatieve affiniteit voor gewone ionen dan conventionele anionuitwisselingsharsen. De relatieve affiniteit voor conventionele anionuitwisselingsharsen is  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ . Als de generieke harsen niet tijdig worden geregenereerd, kan de sulfaatverdringing van nitraat in de hars leiden tot het vrijkomen van nitraat (Jensen et al. 2012).

## 6 Conclusies

Omdat gedefinieerd is dat geen technieken geselecteerd mogen worden waarbij een concentraatstroom vrijkomt, blijkt biologische nitraatverwijdering de meest succesvolle technologie is voor het verwijderen van nitraat uit water. Dit sluit aan bij de ambitie van WML om biologische nitraatverwijdering en ontharding van drinkwater te combineren in één enkele reactor, bij voorkeur de onthardingsreactor.

De implementatie van biologische nitraatverwijdering met een onthardingsreactor kent echter uitdagingen, als: beschikbaarheid van substraat en andere groeifactoren, temperatuur, leeftijd van het biomassaslib, geconcentreerde biomassa-stroom en afvalslib, pH en pH variatie, hydraulische retentietijd, zuurstofgehalte, productie van  $N_2O$  en nabehandeling van AOC houdend water. Daarom is de combinatie van biologische nitraatverwijdering en ontharding in een onthardingsreactor niet haalbaar, een combinatie met ionenwisselaar kan echter wel.

Biologische nitraatverwijdering zou eventueel wel in de onthardingsreactor ingezet kunnen worden, indien het kweken van de biomassa buiten de reactor geschiedt. Stressfactoren in verband met de zware omstandigheden in de ontharder (met name de hoge pH) worden dan beperkt, maar de kortere hydraulische contacttijd zal de prestaties van de biomassa negatief beïnvloeden.

In overleg met WML, is voor verder labonderzoek gekozen voor de puur fysisch chemische optie, gebaseerd op ionenuitwisseling. Getest zijn conventionele sterk basische harsen en nitraat specifieke harsen. De nitraat specifieke harsen leverden goede resultaten op met een verwijdering van ongeveer 80% van de nitraatconcentraties in adsorptie-isothermproeven. Van de geselecteerde specifieke harsen gaf Lewatit TP 106 de beste resultaten bij de adsorptie-experimenten, maar Purolite A520E heeft de voorkeur, door de combinatie van goede adsorptie en fluïdisatie eigenschappen. Regeneratiezout is KCl, zodat het regeneraat  $KNO_3$  zal bevatten, hetgeen mogelijk als meststof ingezet kan worden en niet geloosd hoeft te worden.

De ontwikkeling van biologische nitraatverwijdering uit drinkwater met een MBR heeft niet stilgestaan en zou nu als postdenitrificatieproces na de onthardingsreactor ingezet kunnen worden. Dit verdient nader onderzoek. Drijvend dragermateriaal kan de biologische groei ondersteunen en overdosering van substraat moet voorkomen worden. Het membraan kan ervoor zorgen dat de biomassa wordt vastgehouden in de reactor en UV zou kunnen worden toegepast voor desinfectie.

Binnen dit project is de toepassing van IEX in een onthardingsreactor onderzocht, met KCl als regeneratievloeistof om een de regeneraatstroom nuttig in te kunnen zetten als meststof. Het is echter gangbaarder om IEX als vastbed reactor in te zetten, waarbij geadviseerd wordt de opzet van de regeneratie van de hars met KCl nader te onderzoeken.

## Referenties

- Biesheuvel, P. M., R. Zhao, S. Porada and A. van der Wal (2011). "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space." Journal of Colloid and Interface Science **1**(360): 239-248.
- Broseus, R., J. Cigana, B. Barbeau, C. Daines-Martinez and H. Suty (2009). "Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation." Desalination(249): 217-223.
- Chasseriaud, D. (2008). NOM removal by Fluidized Ion Exchange (FIX treatment)- The effect of NOM removal on Nanofiltration Nieuwegein, KIWA water research: 135.
- Cornelissen, E. R., D. Chasseriaud, W. G. Siegers, E. F. Beerendonk and D. van der Kooij (2010). "Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling." Water Research(44): 3283-3293.
- Cornelissen, E. R., N. Moreau, W. G. Siegers, A. J. Abrahamse, L. C. Rietveld, A. Grefte, M. Dignum, G. Amy and L. P. Wessels (2008). "Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions " Water Research **42**: 413-423.
- IXOM MIEX Treatment Systems- High Rate Configuration- Advanced ion exchange treatment solutions. I. Watercare. Centennial, Colorado, USA.
- Jensen, V. B., J. L. Darby, C. Seidel and C. Gorman (2012). Addressing Nitrate in California's Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater. Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature. Technical Report 6. Davis, Center for Watershed Sciences, University of California: 182.
- Jon, R. 14- Modern Ion Exchange Methods
- Kappelhof, J. W. N. M. (1996). Biologische nitraatverwijdering Mededeling 124. Nieuwegein, KIWA, VEWIN: 172.
- Kitis, M., B. I. Harman, N. O. Yigit, M. Beyhan, H. Nguyen and B. Adams (2007). "The removal of natural organic matter from selected Turkish source water using magnetic ion exchange resin (MIEX)." Reactive & Functional Polymers(67): 1495-1504.
- Lanxess (2022). Quality Perfoms. Product Guide. L. D. GmbH. Cologne, Germany.
- Metcalf&Eddy (2014). Wastewater Engineering, Treatment and Recourse Recovery, McGraw Hill.
- Purolite-a) (-). Purolite A520E- Product Data Sheet. L. W. T. S. Purolite.
- Purolite-b) (-). Purolite A300E- Product Data Sheet. P.-L. W. T. Solutions.
- Revnani, F., M.-H. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi and H.-M. Oh (2019). "Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review." Environ Sci Pollut Res(29): 1124-1141.
- Tutorial, T.-. 5. Softening Drinking Water Supply-CT4470.
- VITO. (2020). "Techniek: ionenwisseling." Retrieved 29-11-2022, 2022.
- Waite, M. (2021). "Enabling Circular Agriculture."