

Moeten we, kunnen we en willen we biologische nitraatverwijdering toepassen?

Juist op het moment dat het Nederlandse mestbeleid in het middelpunt van de belangstelling staat, organiseerde Kiwa in samenwerking met de VWN het colloquium 'Biologische Nitraatverwijdering'. Tijdens dit colloquium, dat op 17 januari jl. plaatsvond, overhandigde dagvoorzitter ir. H. J. A. Römgers namens de werkgroep 'Nitraat-, sulfaat-, metalen- en hardheid-verwijdering uit grondwater' mededeling 124 over dit onderwerp aan de directeur van de VEWIN, ir. E. J. J. Cals. Deze mededeling geeft een overzicht van de bevindingen van het onderzoek naar biologische nitraatverwijdering en is het logische vervolg op mededeling 84: 'Nitraat en drinkwatervoorziening' uit 1984.



Afb. 1 - Dagvoorzitter ir. H. J. A. Römgers overhandigt mededeling 124 'Biologische Nitraatverwijdering' aan de directeur van de VEWIN, ir. E. J. J. Cals.

In 1984 is onderzoek gestart naar de verwijdering van nitraat uit grondwater. De aanleiding hiervoor was de verlaging van de nitraatnorm van 100 tot 50 mg/l en de verwachte stijging van het nitraatgehalte in het grondwater. Door de VEWIN is toen een twee-sporenbeleid gestart. Het preventieve spoor bestaat uit de bescherming van het grondwater tegen overbesteding. Het curatieve spoor bestaat uit de zuivering van grondwater en heeft zich met name gericht op twee processen: autotrofe denitrificatie met zwavel en het vastbed ethanol proces.

Dagvoorzitter ir. H. J. A. Römgers (WML), tevens voorzitter van de werkgroep 'Nitraat-, sulfaat-, metalen- en hardheidverwijdering uit grondwater' stelde zich als doel om tijdens het colloquium de volgende drie vragen te beantwoorden: *moeten* we nitraat verwijderen, *kunnen* we biologisch nitraat verwijderen en *willen* we met de onderzochte denitrificatietechnieken nitraat verwijderen?

Mestproblematiek laat zich vergelijken met een ijsberg

De presentatie 'mestproblematiek' was een co-productie van ing. C. A. van Bennekom (WLO) en drs. M. P. Laeven (Kiwa). In 1984 werd verwacht dat 25% van de winningen van Nederlandse waterleiding-bedrijven direct (door nitraat zelf) dan wel indirect (door de reactieproducten als gevolg van het optreden van denitrificatie in de bodem) met nitraatproblemen zal worden geconfronteerd. Het mestprobleem laat zich volgens Van Bennekom vergelijken met een ijsberg in water. De stijging van het nitraatgehalte was als eerste in beeld en dus 'boven water'. Andere parameters als bijvoorbeeld de hardheid, ijzer en het sulfaatgehalte waren nog niet geheel in beeld en dus 'onder water'. Net als bij een ijsberg blijkt de mestberg zich voor het grootste deel nog 'onder water te bevinden'.

Door overbesteding kunnen zowel door nitrificatie- als denitrificatie reacties optreden, wat resulteert in concentratieveranderingen van een groot aantal stoffen in ons grondwater.

Geconcludeerd kan worden dat vermesting zich dus niet alleen manifesteert als een nitraatprobleem. Wanneer ook denitrificatie in de bodem optreedt, kan men geconfronteerd worden met een stijging van de calcium-, magnesium-, sulfaat-, waterstofcarbonaat-, ijzer-, stikstofgas-, arseen-, aluminium- en nikkelconcentraties. Daarnaast zal de pH dalen en het koperoplossend vermogen stijgen.

In 1984 is voorspeld dat 25% van de grondwaterwinningen met problemen als gevolg van mestuitspoeling te maken zullen krijgen. Op dit moment worden op meer dan 33% van alle grondwaterwinningen mestinvloeden geconstateerd. Hierbij wordt bedoeld op nitraat en op reactieproducten tengevolge van denitrificatie en het strooien van kalk door landbouwers. De voorspelling uit 1984 is hiermee zelfs overtroffen. Voor de waterleidingbedrijven betekent dit dat de bemestingsinvloeden in het grondwater in de afgelopen jaren vooral hebben bestaan uit een stijging van hardheidsbestanddelen, sulfaat en ijzer. In de toekomst moet men voorbereid zijn op een voortgaande stijging van deze stoffen, terwijl ook de concentratie van nitraat en zware metalen (aluminium, nikkel en zink) kan toenemen. Het VEWIN-onderzoekprogramma zal hierop anticiperen, door onderzoek naar de verwijdering van zware metalen zoals bijvoorbeeld nikkel. Voor wat betreft de verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid vindt onderzoek plaats naar membraanprocessen zoals elektro-dialyse en hyperfiltratie.

Autotrofe denitrificatie met zwavel

Vanaf 1985 is op pompstation Dr. van Heek in het Montferland (WOG) vanwege de snelle stijging van het nitraatgehalte autotrofe denitrificatie met zwavel onderzocht.

Ir. B. Knepper (WOG), ing. F. Schoonenberg (Kiwa) en ing. W. A. M. Hijnen (Kiwa) gaven in drie presentaties een overzicht van het onderzoek dat geleid heeft tot de realisatie van de eerste nitraatverwijderingsinstallatie in Nederland op praktijkschaal. Tijdens dit onderzoek is onder meer de noodzaak van vacuümontgassing en de invloed van opschaafeffecten onderzocht. Het principe van het proces berust op een vastbedreactor die gevuld is met zwavel en kalksteenkorrels. Onder anoxische omstandigheden wordt door bacteriën nitraat gereduceerd tot stikstofgas en wordt elementair zwavel geoxydeerd tot sulfaat. De kalksteenkorrels zijn toegepast voor neutralisatie van de tijdens de denitrificatie gevormde waterstof-ionen. De praktijkinstallatie (100 m³/h) bestaat uit een vacuümontgasser, een opwaarts doorstroomde bioreactor (nitraatbelasting 30 g/(m³·h), een cascade en een infiltratievijver. 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, die nitriet- en sulfidevorming tot gevolg hebben. 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 één mandag per week. De totale exploitatiekosten zijn circa f 0,55 per m³ gedenitrificeerd water (piekfactor 1). Dit bedrag is inclusief rente en afschrijving (afschrijvingstermijn 10 jaar), chemicaliën, onderhoud, energiekosten en analyses.

Aanvullend onderzoek leidde tot het inzicht dat sulfidevorming kan worden beperkt, door kalksteen uit de denitrificatiereactor weg te laten. Daarom is het zinvol om bij de keuze voor autotrofe denitrificatie met zwavel deze procesmodificatie aan te brengen.

Bodempassage is goed toepasbaar als nabehandeling, wanneer de bodem geschikt is voor infiltratie en er voldoende ruimte beschikbaar is, zoals in het Montferland het geval is. Het effluent van de denitrificatiereactor bevat veel biomassa en organische koolstof. Na bodempassage is het water bacteriologisch betrouwbaar en biologisch stabiel.

De toepassing van autotrofe denitrificatie met zwavel is interessant wanneer het resulterende sulfaatgehalte onder de norm blijft, een eenvoudig te beheersen proces

gewenst is en een relatief groot ruimtebeslag mogelijk is.

Heterotrofe denitrificatie met ethanol

Met het ethanol vastbedproces, bestaande uit een neerwaarts doorstroomde bioreactor, een dubbele nafiltraat en een UV-desinfectie, kan uit nitraathoudend grondwater, drinkwater worden geproduceerd dat voldoet aan de normen van het waterleidingbesluit. Dit was de conclusie van ir. W. C. van Paassen (WOB), ing. R. C. M. Jong (Kiwa) en ing. W. A. M. Hijnen (Kiwa). De procesopzet berust op een vastbedreactor die gevuld is met grind dat dient als dragermateriaal voor de denitrificerende bacteriën. Aan het ruwe water wordt ethanol gedoseerd als substraat. Door toepassing van vacuümontgassing of drukfiltratie kan oververzadiging van stikstofgas in de bioreactor en, daardoor, het ontstaan van voorkeurstromingen worden voorkomen. Een goede spoelprocedure en een niet te hoge nitraatbelasting zijn noodzakelijk om de biomassaconcentratie in de bioreactor te beheersen en uitspoeling van biomassa te beperken. Door het proces vergaand te automatiseren, kan de arbeidsinspanning worden beperkt tot 2,5 mandagen per week.

Met een nazuivering bestaande uit een dubbellaagsfilter, een polishing filter en een UV-desinfectie kan bacteriologisch betrouwbaar en biologisch stabiel drinkwater worden geproduceerd dat voldoet aan alle wettelijke normen. Hiervoor gelden een aantal randvoorwaarden. De bioreactor moet ethanol gelimiteerd worden bedreven. Dit wordt gerealiseerd door de acceptatie van een geringe nitraatdoorslag in het effluent van de bioreactor. Met een goede beluchting van het influent van beide nafiltraats wordt anaërobie uitgesloten. Door de dosering van een vlokmiddel aan het influent van het eerste nafiltraat wordt een goede verwijdering van biomassa gerealiseerd. Op basis van de ervaringen met het autotrofe denitrificatie proces in het Montferland wordt verwacht dat bodempassage ook geschikt is voor heterotrofe denitrificatie met ethanol als nabehandeling.

Van Paassen stelt dat hij het aandurfte om, als de grondwaterkwaliteit dit vereist, heterotrofe denitrificatie met ethanol op praktijkschaal te realiseren. Uitgaande van een installatie met een capaciteit van 500 m³/h, een nitraatverwijdering van 75 naar < 10 mg/l, een piekfactor van 1 en dubbele filtratie met UV desinfectie als nabehandeling, worden de totale kosten geraamd op f 0,50 m⁻³ geproduceerd drinkwater. Dit bedrag is inclusief rente en afschrijving, chemicaliën, onderhoud, energiekosten, personele kosten en analyses.

Het fluidized bedproces

De Vlaamse Maatschappij voor Watervoorziening (VMW) is in de jaren tachtig gestart met onderzoek naar nitraatverwijdering uit oppervlaktewater met een fluidized bedreactor. Dit onderzoek heeft geleid tot het besluit in 1996 te beginnen met de bouw van een praktijkinstallatie voor oppervlaktewater (750 m³/h) op zuiveringsstation de Blankaart in België, stelt R. Germonpré (VMW). Ook zijn ervaringen opgedaan met de toepassing van dit proces voor de denitrificatie van grondwater. In de fluidized bedreactor is de biomassa gefixeerd op zandkorrels en wordt de reactor met een zodanige snelheid (20 m/h) opwaarts doorstroomd dat het materiaal volledig in expansie is. Doordat alle korrels goed met de waterfase in contact zijn, is bij dit systeem een relatief hoge denitrificatiecapaciteit mogelijk. Als substraat wordt methanol gebruikt. De installatie is opgebouwd uit een fluidized bedreactor, een torenbeluchter, een dubbellaagsfilter met vlokmiddeldosering en nadesinfectie met UV. Tijdens het onderzoek waren belangrijke onderzoekpunten het beperken van het nitrietgehalte in het effluent, het bepalen van de optimale opwaartse snelheid en het effect van de toename van de biomassaconcentratie in de reactor. Het onderzoek in België heeft zich nog niet gericht op het verkrijgen van een biologisch stabiel water zodat het niet mogelijk is de ontwerpgrondslagen voor een nabehandeling te formuleren waarmee aan de Nederlandse richtlijnen kan worden voldaan.

Met het fluidized bedproces is het mogelijk het nitraatgehalte te verlagen van 65 tot lager dan 10 mg/l. De gunstige resultaten van het onderzoek hebben geleid tot plannen voor het bouwen van een nitraatverwijderingsinstallatie voor grondwater met een productiecapaciteit van 100 m³/h.

Nitraatverwijderen is maatwerk

Voor verwijdering van nitraat zijn twee technieken beschikbaar gekomen: autotrofe denitrificatie met zwavel en heterotrofe denitrificatie met ethanol. Bij autotrofe denitrificatie met zwavel wordt het sulfaatgehalte verhoogd, waardoor op dit moment alleen het vastbed ethanol proces universeel toe te passen is. Als naast de nitraatconcentratie ook de hardheid verlaagd moet worden, kunnen naast de combinatie van biologische nitraatverwijdering met ontharding in korrelreactoren ook membraanprocessen zoals hyperfiltratie of elektrolyse aantrekkelijk zijn, stelt ir. J. W. N. M. Kappelhof (Kiwa). Dit geldt zeker wanneer ook het sulfaatgehalte tot problemen leidt. Bij toepassing van membraanprocessen is het van doorslag-

gevend belang dat een bestemming voor het concentraat gevonden wordt, wat sterk afhankelijk zal zijn van de lokale situatie. De kosten van de bovengenoemde zuiveringsprocessen zijn voor elke situatie specifiek en worden onder meer bepaald door: de capaciteit, de piekfactor, de waterkwaliteit, de waterkwaliteitseisen, de kosten voor het vinden van een bestemming van de reststoffen en de mogelijkheden om een deelstroom met een hoge concentratie te behandelen. Ter illustratie zijn voor twee situaties de kosten berekend. Het eerste voorbeeld betreft het effect van het behandelen van een deelstroom met een hoog nitraatgehalte. Als het mogelijk is een geconcentreerde deelstroom te behandelen, leidt dit zowel voor het ethanol vastbed proces als hyperfiltratie tot een reductie van de kosten (tabel I). Het tweede voorbeeld betreft de situatie dat zowel het nitraatgehalte als de hardheid verlaagd moeten worden. Opvallend is dat bij een stijging van de hardheid van het te behandelen water de kosten van hyperfiltratie in geringe mate dalen. Dit wordt veroorzaakt doordat na hyperfiltratie een kleinere deelstroom opgehard moet worden. Daarentegen stijgen de kosten van het vastbed ethanol proces gecombineerd met korrelreactoren. Immers, een grotere deelstroom moet worden onthard met korrelreactoren (tabel II).

TABEL I – Voorbeeld 1 betreft een pompstation met een te hoog nitraatgehalte. Het effect van het behandelen van een deelstroom met een hoog nitraatgehalte op de geraamde kosten wordt geïllustreerd. De nitraatverwijderingsinstallatie heeft een capaciteit van 500 m³/h en piekfactor 1. Gestreefd wordt naar een nitraatgehalte van 25 mg/l. De kosten voor het vinden van een bestemming voor reststoffen zijn niet meegenomen.

	vastbed ethanol proces [f/m ³]	hyperfiltratie [f/m ³]
mengwater 75 mg/l	0,40	0,55
deelstroom met hoogste concentratie 150 mg/l	0,30	0,30

TABEL II – Voorbeeld 2 betreft een pompstation met een te hoog nitraatgehalte en een te hoge hardheid. Het effect van de hardheid van het te behandelen op de geraamde kosten wordt geïllustreerd. De zuiveringsinstallatie heeft een capaciteit van 500 m³/h en piekfactor 1. Gestreefd wordt naar een nitraatgehalte van 25 mg/l en een hardheid van 1,5 mmol/l. De kosten voor het vinden van een bestemming voor reststoffen zijn niet meegenomen.

	vastbed ethanol proces en ontharding in korrelreactoren [f/m ³]	hyperfiltratie [f/m ³]
Totale hardheid 2,5 mmol/l	0,65	0,70
Totale hardheid 4 mmol/l	0,70	0,60

• Slot op pagina 364.

6. Discussie en conclusies

De getroffen maatregelen hebben een verlaagde fytoplanktonbiomassa tot gevolg gehad en een soortenomslag van overwegend cyanobacteriën naar diatomeeën en groenwieren. Deze resultaten worden door het model gereproduceerd. Volgens het model is er door de doorspoeling met betrekkelijk nitraat-rijk en fosfaat-arm water een transitie opgetreden van een stikstof- en lichtgelimiteerd systeem naar een fosfaatgelimiteerd systeem.

De fosfaatanlevering uit de bodem nam meer af dan de afname van de externe belasting zou doen verwachten. Door het spoelen, vond de verlaging van de fosforconcentratie van het Veluwemeer binnen enkele jaren plaats. Waarschijnlijk draagt hieraan bij dat het Veluwemeer pas is aangelegd in de jaren zestig, waardoor de oplading van de bodem met fosfaat niet zo sterk is als in andere meren, waar verbetering na belastingreductie langer duurt [Boers & Van der Molen, 1993]. Het is hierom niet nodig maatregelen voor het Veluwemeer te overwegen die fosfaatanlevering verminderen, zoals baggeren of chemische fixatie van fosfor [Van der Molen *et al.*, 1993].

Uit de berekeningen die gedaan zijn om de effecten van visverwijdering in te schatten blijkt dat, als er een toename van de graascapaciteit met een factor 2 tot 3 kan worden gerealiseerd in het Veluwemeer, zowel de opgeloste nutriëntconcentraties als de detritusconcentraties noemenswaardig kunnen worden verlaagd.

Uit deze en vorige toepassingen blijkt dat een model als DBS belangrijk kan bijdragen aan het begrip van watersystemen en een goed middel is om beheersscenario's op voorhand mee te kunnen evalueren.

Toepassing van DBS heeft in het verleden, bijvoorbeeld bij toepassing in het netwerk van Groningen en het Hoogheemraadschap van Rijnland, en in het Zuidlaardermeer, bewezen dat er belangrijke inzichten kunnen worden gegeneerd over de gebiedsspecifieke bepalende factoren die leiden tot eutrofiëringseffecten in netwerken en meren. De op deze wijze verkregen inzichten kunnen leiden tot het formuleren en a priori analyseren en evalueren van beheersmaatregelen.

Literatuur

Boers, P. C. M. & Molen, D. T. Van der (1993). *Eutrophication control in Europe; state of the art*. Eur. Wat. Poll. Control, 3: 19-25.

- Brinkman, A. G. & Raaphorst, W. van (1986). *De fosfaathuishouding van het Veluwemeer*. Proefschrift Universiteit van Twente. 481 pp.
- Buiteveld, H. (1990). *UITZICHT – model voor berekening van doorzicht en extinktie*. Nota 90.058, RIZA, Lelystad. 33 pp.
- Jagtman, E., Molen, D. T. van der & Vermij, S. (1992). *The influence of flushing on nutrient dynamics, composition and densities of algae and transparency in Veluwemeer, The Netherlands*. Hydrobiologia 233: 187 – 196.
- Los, F. J. (1991). *Mathematical simulation of algae blooms by the model BLOOM II, Version 2*, Documentation report. Delft Hydraulics, The Netherlands, 113 pp.
- Los, F. J. (1992). *Procesformuleringen DBS, T542*, Waterloorkundig Laboratorium Delft.
- Los, F. J. & Brinkman, J. J. (1988). *Phytoplankton modelling by means of optimization: a 10-year experience with BLOOM II*. Verh. int. Ver. Limnol. 23: 790-795.
- Los, F. J., Rooij, N. M. de & Smits, J. G. C. (1984). *Modelling eutrophication in shallow Dutch Lakes*. Verh. int. Ver. Limnol. 22: 917-923.
- PER (1986). *Bestrijding van de eutrofiëring van het Veluwemeer-Drontermeer*. Projectgroep Eutrofiëringsonderzoek Randmeren, Lelystad. 296 pp.
- Postma, L. (1988). *DELWAQ Users manual, Version 3.0*, Delft Hydraulics, The Netherlands, 190 pp.
- Smits, J. G. C., (1991). *SWTTCCH, a model for sediment-water exchange of nutriënts*. Waterloorkundig Laboratorium, Rijkswaterstaat RIZA Lelystad.
- Smits, J. G. C. & Molen, D. T. van der (1993). *Application of SWTTCCH, a model for sediment-water exchange of nutrients, to Lake Veluwe in The Netherlands*. Proceedings International Workshop on Phosphorus in Sediments, 30 Sep. – 3 Oct. 1991, Woodschoten, The Netherlands. Hydrobiologia, 253: 281-300.
- Molen, D. T. van der & Helmerhorst, T. H. (1991). *Bodemalgen in de randmeren*. H₂O 24: 719-724.
- Molen, D. T. van der, Ballegooijen, L. van en Boers, P. C. M. (1993). *Worden de waterkwaliteitsdoelstellingen van het Veluwemeer gehaald?*. Modelonderzoek naar enkele beheersscenario's. RWS/RIZA nota nr. 93.034
- Molen, D. T. van der, Los, F. J., Ballegooijen, L. van & Vat, M. P. van der (1994). *Mathematical modelling as a tool for management in eutrophication control of shallow lakes*. Hydrobiologia, 275/276: 479-492.
- Molen, D. T. van der & Boers, P. C. M. (1994). *Influence of internal loading on phosphorus concentration in shallow lakes before and after reduction of the external loading*. Proceedings International Conference on Nutrient Dynamics and Biological Structure in Shallow Freshwater and Brackish Lakes, 16-20 Aug. 1992, Silkeborg, Denmark. Hydrobiologia 275-276/Dev. Hydrobiol. 94:379 – 390.
- Vat, M. P. van der (1993). *Conver. Balansprogramma voor oppervlaktewatersystemen, versie 1.00*. Gebruikershandleiding, T1092 WL. Opdrachtgever: Rijkswaterstaat-RIZA Lelystad.
- Zevenboom, W., Post, A. F. & Mur, L. R. (1982). *Assessment of factors limiting growth rate of Oscillatoria agardhii in hypertrophic Lake Wolderwijd*. Limnol. Oceanogr. 27: 39-52.

● ● ●

Biologische nitraatverwijdering

- Slot van pagina 366.

Slotbeschouwing

De heer Römgens sloot de dag af met de conclusie dat de mestproblematiek nog steeds actueel is. De vraag *moeten we nitraat verwijderen* kan met 'ja' worden beantwoord. De mestproblematiek manifesteert zich niet alleen als een nitraatprobleem, maar ook andere parameters zoals hardheid en sulfaat zullen in de toekomst onze grondwaterwinningen bedreigen. Ondanks preventieve maatregelen die genomen zijn, of worden, zullen gezien de al aanwezige kwaliteitsproblemen ook curatieve maatregelen noodzakelijk zijn, zoals het aanpassen van de zuivering. Ook de vraag of we *met biologische technieken nitraat kunnen verwijderen* kan met 'ja' worden beantwoord. Het VEWIN-onderzoekprogramma heeft twee direct inzetbare nitraatverwijderingstechnieken opgeleverd. De laatste vraag, *willen we met de onderzochte denitrificatie technieken nitraat verwijderen* moet in het licht gezien worden van de nieuwe ontwikkelingen op het gebied van membraantechnieken zoals hyperfiltratie en elektrolyse. Deze technieken kunnen een aantrekkelijk alternatief zijn voor de biologische processen; zeker als er ook andere waterkwaliteitsparameters (sulfaat, hardheid) een rol spelen.

In het kader van het VEWIN-onderzoekprogramma wordt in 1996 experimenteel onderzoek gestart naar de haalbaarheid van elektrolyse voor gecombineerde verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid. Het onderzoek zal worden uitgevoerd bij WOB en WML. Daarnaast is een project geformuleerd waarin de mogelijkheden voor overige processen voor de eventueel gecombineerde verwijdering van nitraat, sulfaat en hardheid worden onderzocht. In dit kader wordt hyperfiltratie op voorhand als kansrijk alternatief beschouwd.

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 beschikbare processen en de daaraan verbonden kosten.

Ir. J. W. N. M. Kappelhof,
ing. F. Schoonenberg,
Kiwa NV Onderzoek en Advies

● ● ●