

NTA 1565

september 1984

NN31545.1565

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

9789999999999

TECHNISCHE MOGELIJKHEDEN VOOR NITRAATVERWIJDERING UIT GRONDWATER

J.P. van der Hoek*

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS



0000 0072 8812

*Vakgroep Waterzuivering, Landbouwhogeschool, Wageningen

ISBN = 216993-02

Het onderzoek dat in deze nota wordt beschreven, is een verslag van de werkzaamheden die zijn uitgevoerd in het kader van de 'Werkgroep Nitraatuitspoeling Waterwingebieden' van het Ministerie van Landbouw en Visserij. De verslaggeving van dit onderzoek vindt niet plaats in een publikatiereeks van de Landbouwhogeschool. Het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding heeft dit verslag opgenomen in haar serie 'Nota's' om een ruime verspreiding te bevorderen. Het instituut is niet verantwoordelijk voor de inhoud van deze nota.

Voor inlichtingen over het in deze nota beschreven onderzoek dient de lezer zich in verbinding te stellen met de auteur of met dr. A. Klapwijk, beiden werkzaam bij de Vakgroep Waterzuivering van de Landbouwhogeschool.

INHOUD

	blz.
1. INLEIDING	1
1.1. Enige kanttekeningen bij de normstelling	1
1.2. Methoden ter beperking van het nitraatgehalte in drinkwater bereid uit grondwater	3
2. IONENWISSELING	7
2.1. Principe van de ionenwisseling	7
2.2. Problemen met ionenwisselaars	8
2.2.1. Heterogene samenstelling van het behandelde grondwater	8
2.2.2. Corrosiegevaar	13
2.2.3. Regeneratie van de ionenwisselaar	13
2.2.4. Selectiviteit voor sulfaat en nitraat	15
2.2.5. Invloed ijzer	16
2.3. Belangrijkste voordelen ionenwisseling	17
2.4. Voorbeeld grondwaterproductiebedrijf met nitraat- eliminatie d.m.v. ionenwisseling	17
3. OMGEKEERDE OSMOSE	18
3.1. Principe van de omgekeerde osmose	18
3.2. Inzetbaarheid van de omgekeerde osmose	19
3.3. Problemen en nadelen van de omgekeerde osmose	20
3.4. Voordelen van de omgekeerde osmose	21
3.5. Voorbeeld grondwaterproductiebedrijf met nitraat- eliminatie d.m.v. omgekeerde osmose	21

	blz.
4. BIOLOGISCHE DENITRIFIKATIE	23
4.1. Principe van de biologische denitrifikatie	23
4.2. Heterotrofe denitrifikatie in een reactor	24
4.2.1. Dosering van een organische koolstofbron	24
4.2.2. Reactortype	28
4.2.3. Problemen en nadelen	29
4.2.4. Belangrijkste voordelen	30
4.2.5. Voorbeeld grondwaterproductiebedrijf met nitraateliminatie d.m.v. heterotrofe denitrifikatie in een reactor	30
4.3. Alternatieve toepassingen van de biologische denitrifikatie	32
4.3.1. Gebruik van geïmmobiliseerde bacteriën	32
4.3.2. Autotrofe denitrifikatie in een reactor	33
4.3.3. Biologische denitrifikatie van het grondwater in de bodem	34
5. ONTWIKKELING VAN NIEUWE TECHNIEKEN	38
BIJLAGE I - THEORETISCHE BESCHOUWING IONENWISSELAARS	43
LITERATUUR	45

1. INLEIDING

1.1. Enige kanttekeningen bij de normstelling

Met het in werking treden van de EG-richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water (1) zal de maximaal toelaatbare concentratie (MTC) van nitraat in drinkwater dalen van 100 mg NO_3^- /l naar 50 mg NO_3^- /l (zie tabel 1). Deze normverzwaring blijkt vooral gebaseerd te zijn op een tweetal aspecten, samenhangend met de volksgezondheid.

Het eerste aspect heeft betrekking op de rol die nitraat speelt bij het optreden van methemoglobinemie bij kinderen jonger dan drie maanden ("blue babies"). Nitraat kan door bacteriologische reductie omgezet worden in nitriet. Dit kan zowel buiten het lichaam plaatsvinden, alsook in het lichaam in de mondholte, in het maag-darmkanaal of in de urinewegen. Nitriet vormt met het hemoglobine in het bloed methemoglobine, waardoor het zuurstoftransport door het bloed wordt geblokkeerd en een zuurstoftekort optreedt.

Tabel 1. EG-richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water m.b.t. nitraat (1)

	Richtniveau (RN)	Maximaal toelaatbare concentratie (MTC)
nitraat	25 mg NO_3^- /l	50 mg NO_3^- /l
	5,6 mg NO_3^- -N/l	11,3 mg NO_3^- -N/l

Kinderen, jonger dan drie maanden, zijn hier gevoelig voor om de volgende redenen (2, 3):

- het nog voor 80% aanwezige fetale hemoglobine F wordt veel sneller tot methemoglobine geoxideerd dan het bij volwassenen aanwezige hemoglobine A,
- bij zuigelingen is de vloeistofopname in verhouding tot het lichaamsgewicht aanzienlijk groter dan bij volwassenen, waardoor de opname van nitraat verhoudingsgewijs groter is,
- de maagzuurproductie is nog niet volledig ontwikkeld. Het maagzuur voorkomt de bacteriële reductie van nitraat tot nitriet in het maag-darmkanaal.

De relatie tussen nitraat in drinkwater en het optreden van methemoglobinemie werd voor het eerst gelegd door Comly in 1945 (4). Sindsdien zijn in Noord-Amerika en Europa ongeveer 2000 gevallen gerapporteerd met een mortaliteit van 7-8% (2).

Belangrijk is echter te vermelden, dat uit latere onderzoeken bleek dat niet zozeer het nitraatgehalte van het drinkwater aanleiding was tot het optreden van methemoglobinemie, maar dat dit veroorzaakt werd door een bacteriologische verontreiniging van melkpoeder en/of het gebruik van bacteriologisch onbetrouwbaar water, waarmee de babies werden gevoed. Slechts door deze bacteriologische verontreiniging kan het nitraat omgezet worden in nitriet (3, 5). De aandacht dient dus niet zozeer gericht te zijn op het nitraatgehalte van drinkwater, maar meer op de aanwezigheid van nitraat en denitrificerende bacteriën in het drinkwater.

In West-Europa is de ziekte de laatste jaren vrijwel niet meer opgetreden. In Groot-Brittannië zijn sinds 1950 tien gevallen waargenomen, waarvan één met dodelijke afloop. In al deze gevallen werd echter babyvoedsel bereid met bacteriologisch verontreinigd water (2). In West-Duitsland zijn de laatste jaren geen slachtoffers gevallen. De in de laatste 30 jaar geconstateerde gevallen zijn niet op de openbare drinkwatervoorziening terug te voeren (3). Wat betreft Nederland zijn geen cijfers bekend, omdat geen systematisch onderzoek is verricht naar het optreden van methemoglobinemie.

Het tweede aspect heeft betrekking op de rol die nitraat speelt bij de vorming in vivo van N-nitrosoverbindingen (6). Nitriet, ontstaan uit nitraat, reageert met secundaire aminen (aanwezig in levensmiddelen) en tertiaire aminen, waarbij N-nitrosoverbindingen ontstaan (nitrosaminen en nitrosamiden). Experimenten met proefdieren hebben aangetoond dat dit carcinogene verbindingen zijn. Fraser et al. (6) stellen echter, na uitgebreide studie, dat momenteel te weinig informatie beschikbaar is om enig verband te leggen tussen een hoge nitraatconsumptie en het ontstaan van kanker bij de mens. Volgens Althaus (3) is de invloed van levensmiddelen en genotmiddelen op het ontstaan van kanker door nitrosaminen en nitrosamiden veel groter dan de invloed van drinkwater.

Geconcludeerd kan worden dat bij een verlaging van de maximaal toelaatbare nitraatconcentratie in drinkwater tot 50 mg NO_3^- /l, uit het oogpunt van de volksgezondheid, zeker enige kanttekeningen geplaatst kunnen worden:

- De in de afgelopen jaren slechts zeer weinig geconstateerde gevallen van methemoglobinemie gingen alle samen met een bacteriologische verontreiniging. Alleen dan kan het onschuldige nitraat omgezet worden in het toxische nitriet.
- De relatie nitraatconsumptie - kanker is bij de mens nog niet met zekerheid vastgesteld. Daarnaast moet ook hier nitraat eerst omgezet worden in nitriet.
- Niet alleen de opname van nitraat d.m.v. drinkwater is van belang, maar ook de opname d.m.v. levensmiddelen speelt een belangrijke rol. Volgens Selenka (7) ligt dit voor Nederland tussen 89 mg NO_3^- ('s winters) en 135 mg NO_3^- ('s zomers) per hoofd per dag. Indien ervan uitgegaan wordt dat de gemiddelde waterbehoefte van de mens 2,7 l bedraagt, waarvan 1,5 l direct door drinkwater wordt gedekt, dan is de opname per hoofd per dag d.m.v. drinkwater 150 mg NO_3^- bij een nitraatgehalte van 100 mg NO_3^- /l en 75 mg NO_3^- bij een nitraatgehalte van 50 mg NO_3^- /l.

Maar, zoals Althaus (3) als slotconclusie stelt, ondanks deze kanttekeningen is, rekening houdend met een mogelijke relatie tussen nitraat en kanker, ieder streven om blootstelling van de mens aan stikstofoxiden te verminderen, een goed doel op zich. Daarom is elke preventieve maatregel waarmee de nitraat- en nitrietbelasting van de mens via drinkwater kan worden verminderd, alleen maar toe te juichen.

1.2. Methoden ter beperking van het nitraatgehalte in drinkwater bereid uit grondwater

De technieken die momenteel worden gebruikt voor de bereiding van drinkwater uit grond- en oppervlaktewater, zijn niet geschikt voor de verwijdering van nitraat uit grondwater. Dit gegeven maakt het noodzakelijk andere methoden te gebruiken om een drinkwaterkwaliteit te bereiken, waarmee voldaan wordt aan de EG-richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water. In principe kan een waterleidingbedrijf dat drinkwater moet bereiden uit grondwater met een nitraatgehalte hoger dan 50 mg NO_3^- /l, kiezen uit twee groepen van oplossingen om uiteindelijk toch aan de EG-richtlijn te voldoen m.b.t. de nitraatconcentratie:

1. oplossingen, waarbij geen nitraateliminatietechniek wordt gebruikt
 2. oplossingen, waarbij een nitraateliminatietechniek wordt toegepast
- Een overzicht van de verschillende oplossingen is weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Oplossingen voor grondwater met $\text{NO}_3^- > 50 \text{ mg/l}$

1. Oplossingen zonder NO_3^- -eliminatie	
a. ontwikkelen van een nieuwe drinkwatervoorziening	
b. mengen met nitraatarm water	
c. aansluiten bij een naburig waterleidingbedrijf, welke wel aan de richtlijn voldoet	
d. leveren van nitraatarm drinkwater in flessen	
2. Oplossingen met NO_3^- -eliminatie	
a. chemische technieken	- chemische reductie
b. fysisch-chemische technieken	- ionenwisseling
c. fysische technieken	- omgekeerde osmose
	- electrodialyse
d. biologische technieken	- biologische denitrifikatie in een reaktor
	- biologische denitrifikatie in de bodem
	- opname van nitraat door algen in een vijver

Op de oplossingen vermeld in de eerste groep, die volgens Sorg (8) en Miller (9) vooral op economisch, technisch, praktisch en politiek/beleidsmatig gebied belangrijke nadelen hebben, zal verder niet worden ingegaan. Van de alternatieven, genoemd in de tweede groep, zullen ionenwisseling, omgekeerde osmose en biologische denitrifikatie uitvoerig worden behandeld.

Hoewel chemische reductie van nitraat tot stikstofgas met behulp van ijzer (Fe^{2+}) in beginsel tot de mogelijkheden behoort, is deze methode uit praktische overwegingen af te wijzen: een groot aantal variabelen beïnvloedt het verloop van de reactie (pH, katalysator, samenstelling grondwater), de reactie verloopt langzaam (4-5 uur), slechts 70% van het nitraat wordt gereduceerd en doordat veel ijzer benodigd is ontstaat er een grote hoeveelheid slib (10, 11).

De opname van nitraat door algen is, hoewel in de zomermaanden hoog, op jaarbasis vrij laag (12). Ofschoon omgekeerde osmose en electrodialyse op hetzelfde principe berusten (scheiding van water en andere molekulen of ionen d.m.v. membranen) is omgekeerde osmose, door gebruik bij de ontzouting, een techniek waarmee meer ervaring is opgedaan (13).

Het gebruik van ionenwisseling, omgekeerde osmose en biologische denitrifikatie, met als doel het verwijderen van een specifieke stof (in dit geval het nitraation), betekent de introductie van een nieuwe techniek in de drinkwaterbereidingstechniek. Op andere gebieden is echter veel ervaring opgedaan met deze technieken:

- ionenwisseling wordt toegepast in de industriewatervoorziening voor ontharding en ontzouting
- omgekeerde osmose is een veel toegepaste techniek voor de ontzouting van zeewater en brak water
- biologische denitrifikatie is een zeer bekende techniek uit de (tertiaire) afvalwaterzuivering

Het is niet noodzakelijk de gehele hoeveelheid drinkwater, die het grondwaterproduktiebedrijf verlaat, te behandelen met een van de bovengenoemde technieken, daar:

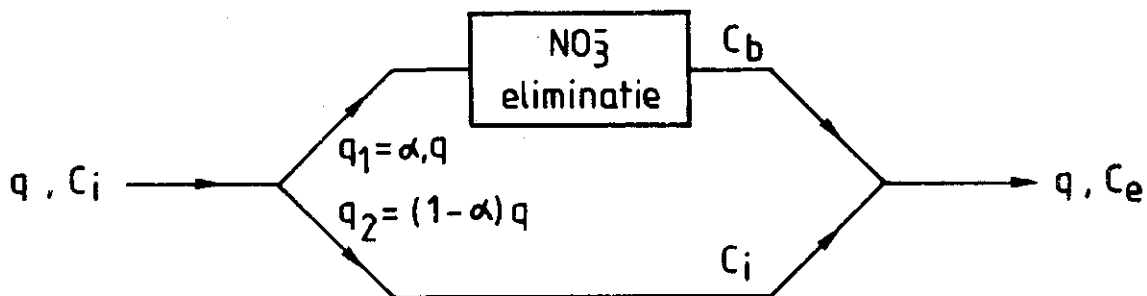
1. de eis m.b.t. het nitraatgehalte geldt voor het water dat het waterproduktiebedrijf verlaat, en niet voor het gewonnen water per put
2. zowel met ionenwisseling, omgekeerde osmose en biologische denitrifikatie het nitraatgehalte te verlagen is tot minder dan $5 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ (14)

Hierdoor is het mogelijk slechts een deelstroom te behandelen en deze te mengen met een niet behandelde deelstroom. De verhouding tussen deze twee stromen wordt bepaald door de nitraatconcentratie C_i in het ruwe grondwater, het te bereiken nitraatgehalte C_b in de behandelde deelstroom en de maximaal toelaatbare nitraatconcentratie C_e in het water dat uiteindelijk wordt gedistribueerd (zie afb. 1).

Aan de ionenwisseling, omgekeerde osmose en biologische denitrifikatie liggen principieel verschillende mechanismen ten grondslag, waardoor deze drie technieken zich vooral van elkaar onderscheiden op de volgende drie punten:

1. het effect van de techniek op andere waterkwaliteitsparameters dan het nitraatgehalte
2. de noodzakelijkheid van een voorbehandeling van het ruwe grondwater of een nazuivering van het behandelde grondwater. Deze extra voorzieningen veroorzaken grote verschillen in de hoogte van de investeringskosten en exploitatiekosten
3. de problemen die worden veroorzaakt door het ontstaan van een tweede eindprodukt naast nitraatarm grondwater, een al of niet gemakkelijk af te voeren afvalstroom

Bij de behandeling van de technische mogelijkheden van ionenwisseling, omgekeerde osmose en biologische denitrifikatie voor nitraatverwijdering uit grondwater zullen deze drie aspecten uitgebreid aan de orde komen.



$$\alpha = \frac{C_i - C_e}{C_i - C_b}$$

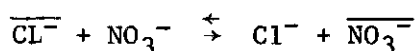
$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{C_i - C_e}{C_e - C_b}$$

Afb. 1 - Behandeling van een deelstroom

2. IONENWISSELING

2.1. Principe van de ionenwisseling

Bij nitraateliminatie door middel van ionenwisseling wordt gebruik gemaakt van een ionenwisselaar. Veelal wordt een sterk basische anionenwisselaar toegepast in een kolom (11,14). Indien door een kolom met een sterk basische anionenwisselaar in de chloridevorm ruw grondwater wordt geleid, vindt een uitwisseling plaats van chloride-ionen tegen nitraat-ionen: de chloride-ionen worden vrijgegeven en komen in de waterfase, terwijl de nitraat-ionen gebonden worden aan de wisselaar. De uitwisselingsreactie is weer te geven met de volgende vergelijking:



Hierin hebben $\overline{\text{Cl}^-}$ en $\overline{\text{NO}_3^-}$ betrekking op de harsfase en NO_3^- en Cl^- op de waterfase.

De selectiviteitscoëfficiënt, die een relatie legt tussen de kolom-samenstelling en de watersamenstelling, wordt gedefinieerd als

$$K_{\text{Cl}}^{\text{N}} = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-] \cdot [\overline{\text{NO}_3^-}]}$$

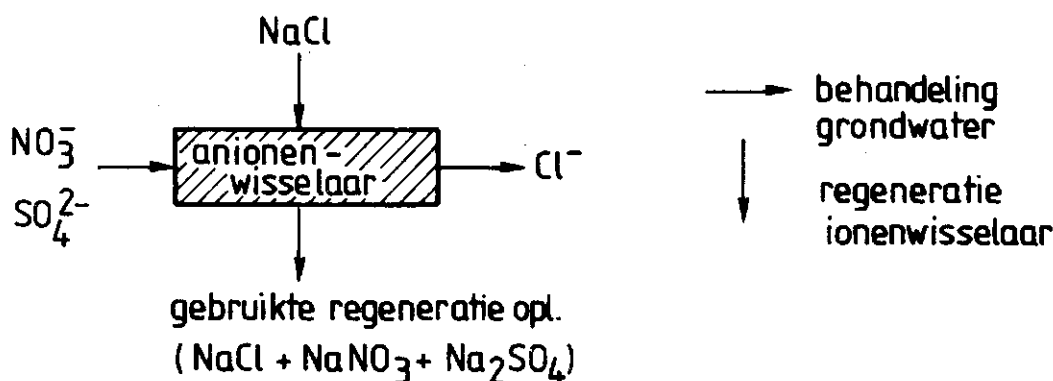
De concentraties worden uitgedrukt in meq. per liter oplossing of ionenwisselaar. Een wisselaar, die een grotere selectiviteit heeft voor nitraat dan voor chloride, zal een K_{Cl}^{N} waarde moeten hebben die groter is dan 1 (zie bijlage I). Voor sterk basische anionenwisselaars kan worden uitgegaan van een K_{Cl}^{N} waarde van ongeveer 4 (15, 16).

Een belangrijke grootte is de totale capaciteit van een ionenwisselaar, dit is de som van de ionen die aan de wisselaar kan worden gebonden, uitgedrukt in meq. per liter ionenwisselaar. De totale capaciteit van sterk basische anionenwisselaars kan waarden bereiken van 1000-1500 meq/l (17).

De capaciteit van deze wisselaars voor nitraat is echter lager door de aanwezigheid van andere ionen (met name sulfaationen) die ook gebonden kunnen worden aan de wisselaar.

Nadat de kolom met de ionenwisselaar is uitgeput wordt deze teruggespoeld, waarna de wisselaar geregenereerd moet worden. Meestal wordt hiervoor een geconcentreerde NaCl oplossing gebruikt. De reacties verlopen dan in omgekeerde richting. Na de regeneratie wordt gespoeld met water om de regeneratie oplossing uit de kolom te verwijderen.

Het proces is schematisch weergegeven in afb. 2.



Afb. 2 - Principe van de ionenwisseling

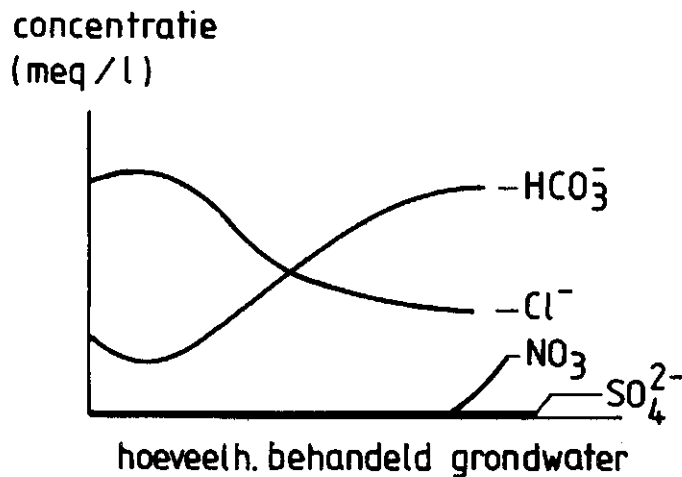
Het gebruik van een ionenwisselaar voor nitraateliminatie uit grondwater brengt een aantal problemen met zich mee, waarop in de volgende paragrafen nader zal worden ingegaan.

2.2. Problemen met ionenwisselaars

2.2.1. Heterogene samenstelling van het behandelde grondwater

De selectiviteit van conventionele sterk basische anionenwisselaars neemt toe in de volgorde HCO_3^- Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} (17, 18).

Ten gevolge hiervan zal het water, dat de kolom met ionenwisselaar verlaat, een sterk heterogene samenstelling hebben. In de praktijk wordt een verloop waargenomen van de vier belangrijkste ionen in grondwater, zoals weergegeven in afb. 3 (11, 14, 19, 20).



Afb. 3 - Typisch verloop van de sulfaat-, nitraat-, chloride- en waterstofcarbonaatconcentratie bij een ionenwisselaar

Bij het begin van het proces, wanneer de wisselaar in de chloridevorm aanwezig is, zullen sulfaat-, nitraat- en ook waterstofcarbonaationen uitgewisseld worden tegen chloride-ionen: sulfaat, nitraat en waterstofcarbonaat worden dan uit het ruwe grondwater verwijderd en aan de wisselaar gebonden, terwijl chloride wordt vrijgegeven. Een zeer hoog chloride-gehalte in het behandelde grondwater is nu waar te nemen.

Naarmate het proces vordert, zal het aan de wisselaar gebonden waterstofcarbonaat verdrongen worden door sulfaat, nitraat en chloride. Het chloridegehalte van het behandelde grondwater daalt hierdoor, terwijl het waterstofcarbonaatgehalte sterk stijgt, tot boven waarden van het ruwe grondwater. Omdat de selectiviteit van de wisselaar voor nitraat kleiner is dan de selectiviteit voor sulfaat, zal uiteindelijk nitraat doorslaan, terwijl sulfaat nog gebonden wordt aan de wisselaar. De sulfaationen in het ruwe grondwater verdringen nu immers de nitraationen, die aan de wisselaar zijn gebonden. Indien het proces dus niet tijdig beëindigd wordt, kan het nitraatgehalte in het behandelde grondwater groter worden dan het nitraatgehalte in het ruwe grondwater!

Er bestaan een aantal mogelijkheden om het behandelde grondwater een homogene samenstelling te geven.

1. Achter de ionenwisselaar kan een mengbekken worden geschakeld, waarin een afvlakking van de concentratieschommelingen optreedt (14).
2. Twee of meer kolommen met ionenwisselaar kunnen parallel geschakeld worden. Er zal een afvlakking van concentratieschommelingen optreden, indien de kolommen niet in fase werken (21).
3. In plaats van een vast-bed ionenwisselaar kan een continue ionenwisselaar worden toegepast (22, 23). Dit proces werkt volgens een continue ionenwisseling en een continue regeneratie van de uitgeputte ionenwisselaar in één gesloten kringloop. In afb. 4 is een continue ionenwisselaar weergegeven.

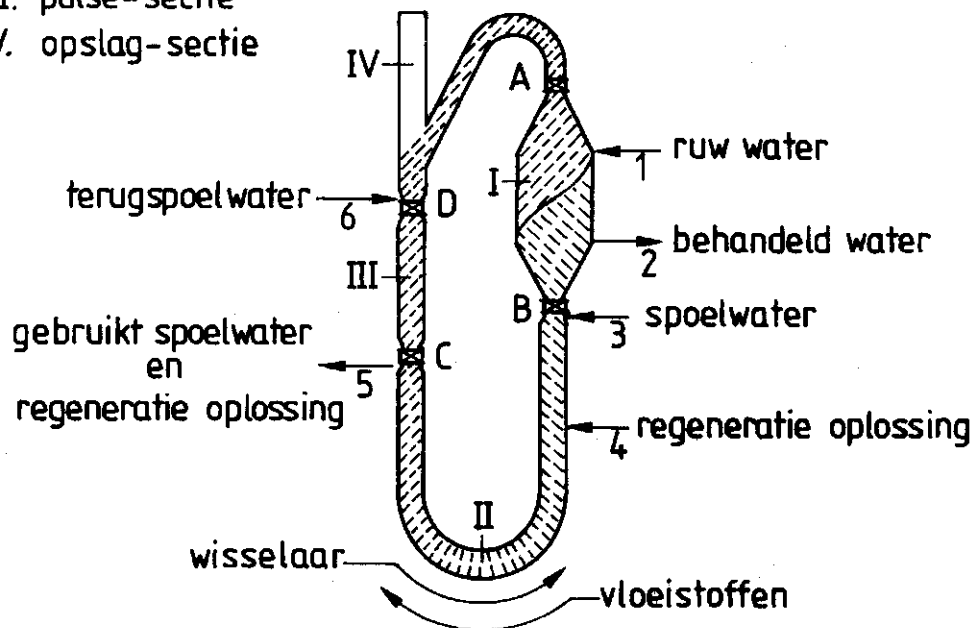
Alle vloeistofstromen bewegen met de klok mee, terwijl de beweging van de hars tegen de klok in is. Het proces bevindt zich afwisselend in een "run" mode en een "pulse" mode.

Gedurende de "run" mode, die 5 tot 22 minuten duurt, zijn de afsluiters A, B en C gesloten. Er ontstaan nu drie secties: de contact-sectie, de regeneratie-sectie en de "pulse"-sectie.

Door leiding 1 wordt ruw grondwater aangevoerd naar de contact-sectie, waar de ionenwisseling plaatsvindt. Behandeld grondwater verlaat de contact-sectie via leiding 2. Tegelijkertijd wordt de ionenwisselaar geregenereerd in de regeneratie-sectie. De regeneratie-oplossing hiervoor wordt aangevoerd via leiding 4. Spoelen van de geregenereerde hars gebeurt door toevoer van spoelwater via leiding 3 in het gedeelte tussen de regeneratie-oplossingtoevoer en spoelwatertoevoer. Zowel spoelwater als regeneratie-oplossing verlaten de regeneratie-sectie via leiding 5. Gelijktijdig valt ook uitgeputte hars door afsluiter D in de "pulse"-sectie.

Na 5 tot 25 minuten start de "pulse" mode, die ongeveer 30 seconden duurt. Afsluiter D wordt dan gesloten en afsluiter A, B en C geopend. Alle vloeistof aan- en afvoeren worden gestopt. Uitgeputte hars wordt verplaatst van de "pulse"-sectie naar de regeneratie-sectie, geregenereerde en gespoelde hars van de regeneratie-sectie naar de contact-sectie en uitgeputte hars van de contact-sectie naar de opslag-sectie. Terugspoelwater, aangevoerd via leiding 6, reinigt de hars voordat deze in de "pulse"-sectie en regeneratie-sectie komt. Na sluiten van afsluiters A, B en C en openen van afsluiter D kan weer gestart worden met de "run" mode.

- I. contact-sectie
- II. regeneratie-sectie
- III. pulse-sectie
- IV. opslag-sectie

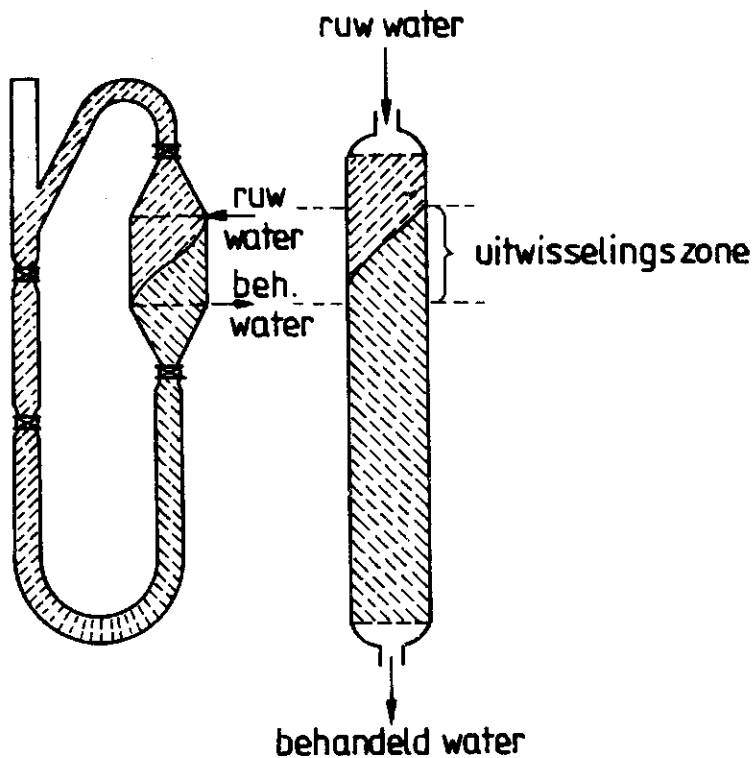


Afb. 4 - De continue ionenwisselaar

De voordelen van dit continue ionenwisselaarsysteem zijn:

- a. Doordat nu een homogene kwaliteit van het behandelde grondwater wordt bereikt, is een mengbekken of het parallel schakelen van twee of meer vast-bed wisselaars niet nodig.
- b. De hoogte van de kolom dient bij een vast-bed wisselaar zodanig te zijn, dat deze meerdere uren in werking kan zijn voordat regeneratie vereist is. Bij een continue wisselaar behoeft de contact-sectie slechts een zodanige hoogte te hebben, dat de uitwisselingszone gedurende de "run" mode in dit gedeelte blijft. In afb. 5 is dit weergegeven. Door de geringe bedhoogte zijn grotere snelheden mogelijk, zonder dat een vergroting van de uitwisselingszone optreedt (18).
- c. Door het tegenstroomprincipe komt het te behandelen grondwater het laatst in contact met volledig geregenereerde hars, waardoor de wisselaar optimaal wordt benut.

Een belangrijk nadeel is echter de complexiteit van de continue wisselaar, vooral op elektrisch-mechanisch gebied. Hierdoor is het noodzakelijk dat geschoold onderhoudspersoneel gedurende 24 uur per dag beschikbaar is. Ook al wordt hieraan voldaan, toch blijft de mechanische betrouwbaarheid een zwak punt van dit systeem.



Afb. 5 - De uitwisselingszone in een ionenwisselaar

2.2.2. Corrosiegevaar

Een risico, dat bij ionenwisseling aanwezig is, is het ontstaan van water dat corrosieve eigenschappen heeft (24).

Door de uitwisseling van ionen treedt namelijk een verschil in samenstelling op tussen het ruwe grondwater en het behandelde grondwater: waterstofcarbonaat, nitraat en sulfaat worden geheel of gedeeltelijk vervangen door chloride. Dit kan resulteren in water met een zeer hoge chloride/waterstofcarbonaat verhouding, een hoge pH en corrosieve eigenschappen.

Een pH correctie kan noodzakelijk zijn om het corrosiegevaar te beperken. Een andere, maar duurdere oplossing is het doorspoelen van de ionenwisselaar na regeneratie met een calciumwaterstofcarbonaat-oplossing (11). Hierdoor wordt de wisselaar gedeeltelijk omgezet in de waterstofcarbonaatvorm, waardoor het grondwater, na de kolom doorlopen te hebben, een lagere chloride-waterstofcarbonaat verhouding zal hebben.

2.2.3. Regeneratie van de ionenwisselaar

Zoals vermeld in hfdst. 2.1., wordt de ionenwisselaar gewoonlijk geregenereerd met een geconcentreerde natriumchloride oplossing. Bij de nitraateliminatie d.m.v. een ionenwisselaar vormen de regeneratiekosten een belangrijke kostenpost: deze kunnen oplopen tot 30-50% van de totale kosten (8). Dit hangt samen met:

- a. De hoeveelheid zout, die voor regeneratie van de ionenwisselaar vereist is. Afhankelijk van de samenstelling van het ruwe grondwater (met name het sulfaatgehalte) en de wijze van regeneratie kan dit oplopen tot 290-320 kg/m³ wisselaar (15).
- b. Het ontstaan van een aanzienlijke stroom afvalwater met een hoog nitraat-, sulfaat- en chloridegehalte (regeneratie-oplossing en spoelwater: de brijn). Deze afvalwaterstroom zal afgevoerd moeten worden. Zelfs onder optimale bedrijfsvoering kan de hoeveelheid afvalwater, uitgedrukt als percentage van het behandelde grondwater, oplopen tot circa 1,2% van een vast-bed wisselaar en 0,6% voor een continue wisselaar (21).

Door de ionenwisselaar niet geheel, maar slechts gedeeltelijk te regenereren, kan de zoutbehoefte en de hoeveelheid afvalwater sterk worden beperkt (11,15). De zoutbehoefte bij partiële regeneratie kan teruglopen tot slechts 20-30% van de zoutbehoefte bij volledige regeneratie, terwijl de regeneratie efficiëntie, welke gedefinieerd is als

$$\frac{\text{equivalenten nitraat verwijderd van de wisselaar}}{\text{equivalenten regeneratieoplossing}} \times 100\%$$

aanzienlijk zal stijgen. De hoeveelheid grondwater, die behandeld kan worden in een kolom voordat nitraat doorslaat, is geringer bij een gedeeltelijk geregenereerde wisselaar. De langere looptijd van een volledig geregenereerde wisselaar weegt echter niet op tegen de lagere regeneratiekosten van een gedeeltelijk geregenereerde wisselaar.

Een beperking van de hoeveelheid af te voeren en te verwerken brijn kan ook bereikt worden door:

- a. een continue ionenwisselaar toe te passen i.p.v. een vast-bed wisselaar (8)
- b. de afvalwaterstroom die bij regeneratie van de wisselaar ontstaat, te behandelen m.b.v. omgekeerde osmose (21). Het volume kan hierdoor met 25-40% worden verlaagd.

Ondanks deze maatregelen blijft het probleem aanwezig, dat een brijn met hoog nitraat-, chloride- en eventueel sulfaatgehalte moet worden afgevoerd. Afvoer naar zee is kostbaar, en afvoer naar een rioolwaterzuiveringsinrichting zal, ondanks de mogelijkheid nitraat daar als elektronenacceptor te gebruiken in plaats van toe te voeren O_2 , op problemen stuiten door het hoge natrium- en chloridegehalte van de brijn.

Een geheel andere benadering is het gebruik van een ander uitwisselingsprincipe en/of het gebruik van andere regeneratiechemikaliën. Een voorbeeld van het gebruik van een ander uitwisselingsprincipe en andere regeneratiechemikaliën is de toepassing van een ionenwisselaar in de waterstofcarbonaatvorm (25). Nitraationen worden hierbij uitgewisseld tegen waterstofcarbonationen. Regeneratie vindt plaats m.b.v. calciumcarbonaat en kooldioxide.

Na de kolom doorlopen te hebben, bevat de regeneratieoplossing calciumzouten, CO_2 , CaCO_3 en $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Door beluchten kan het CO_2 -gas verwijderd en eventueel teruggewonnen worden, tegelijkertijd slaat dan calciumwaterstofcarbonaat als calciumcarbonaat neer ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$) en kan afgescheiden worden. De regeneratieoplossing bevat nu vrijwel geen regeneratiechemikaliën meer en kan hierdoor eenvoudiger worden geloosd.

Zowel wat betreft kosten als afvoer regeneratieoplossing biedt deze methode voordelen.

2.2.4. Selectiviteit voor sulfaat en nitraat

Een conventionele sterk basische anionenwisselaar heeft een grotere selectiviteit voor sulfaat dan voor nitraat (hfdst. 2.2.1). Dit betekent dat sulfaat sterker wordt geabsorbeerd aan de wisselaar dan nitraat. Dit heeft een aantal nadelen tot gevolg:

1. de nuttige capaciteit van de wisselaar voor nitraat wordt kleiner, naarmate de sulfaatconcentratie van het grondwater hoger is (10).
2. naarmate het sulfaatgehalte van het ruwe grondwater hoger is, zal het behandelde grondwater een hoger chloridegehalte hebben, omdat ook sulfaat geheel wordt vervangen door chloride (11).
3. de regeneratiekosten stijgen sterk: deze kosten verdubbelen als de sulfaatconcentratie oploopt van 50 naar 250 mg SO_4^{2-} /l (8).

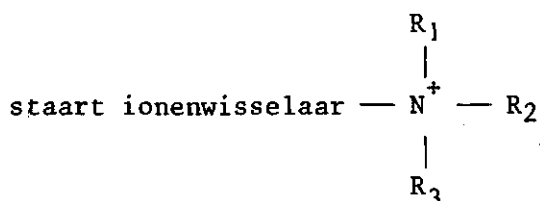
Momenteel vindt veel onderzoek plaats naar de ontwikkeling van een nitraat-selectieve ionenwisselaar. Een nitraat-selectieve ionenwisselaar is een ionenwisselaar die nitraat als laatste ion laat doorslaan.

Aan het gebruik van een nitraat-selectieve ionenwisselaar (welke echter nog niet commercieel in de handel zijn) zijn de volgende voordelen verbonden (15):

1. de wisselaar heeft een langere looptijd, waardoor regeneratie minder frequent uitgevoerd hoeft te worden.
2. de zoutbehoefte bij regeneratie is kleiner. De regeneratiekosten kunnen hierdoor aanzienlijk dalen.
3. de samenstelling van het grondwater wordt minder beïnvloed, omdat sulfaat nu de ionenwisselaar passeert.

Onderzoek naar de ontwikkeling van een nitraat-selectieve ionenwisselaar richt zich vooral op een verandering van de structuur van de ionenwisselaar.

De structuur van een sterk basische anionenwisselaar ziet er als volgt uit:



Door het aantal C-atomen in de groepen R_1 , R_2 en R_3 te vergroten (b.v. een ethylgroep i.p.v. een methylgroep) wordt de selectiviteit van de wisselaar voor nitraat t.o.v. sulfaat vergroot, zonder dat de selectiviteit van de wisselaar voor nitraat t.o.v. chloride sterk verandert (zie tabel 3 en bijlage I). Er ontstaat dan een wisselaar, die een grotere selectiviteit heeft voor nitraat dan voor sulfaat, terwijl deze toch goed te regenereren is met een NaCl oplossing, omdat K_{Cl}^{N} niet sterk verandert.

Introductie van een hydroxylgroep in R_1 , R_2 en R_3 verlaagt de selectiviteit voor nitraat.

Tabel 3. Ontwikkeling van nitraat-selectieve ionenwisselaars

	K_{Cl}^{N}	K_{S}^{N}	selectiviteit (zie bijlage I)
$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$	3	100	sulfaat-selectief
$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3-\text{CH}_4$	6	1000	nitraat-selectief

2.2.5. Invloed ijzer

IJzer (II) ionen, gewoonlijk aanwezig in grondwater, kunnen door zuurstof omgezet worden in ijzer (III) ionen waarbij onoplosbare ijzer (III) verbindingen ontstaan (ijzer (III) hydroxiden). Deze verbindingen kunnen neerslaan op de anionenwisselaar en de anionenwisselaar verontreinigen (17).

Door terugspoelen en regeneratie met NaCl worden deze ijzerafzettingen slechts gedeeltelijk verwijderd, zodat uiteindelijk de capaciteit van de anionenwisselaar sterk kan dalen. Daarom zal het ruwe grondwater, indien het ijzer (II) gehalte hoog is, eerst een voorzuivering moeten ondergaan. Bij veel grondwaterproduktiebedrijven vindt echter al een ontijzering plaats.

Een andere methode is het verwijderen van de ionenwisselaar uit de kolom, waarna deze gewassen wordt met zuur om de neergeslagen ijzer (III) verbindingen op te lossen.

Naast ijzer dient ook rekening gehouden te worden met gesuspendeerde stof en organische stof in het ruwe grondwater, aangezien ook deze stoffen, indien in hoge concentraties aanwezig, aanleiding kunnen geven tot verstopping en verontreiniging van de ionenwisselaar.

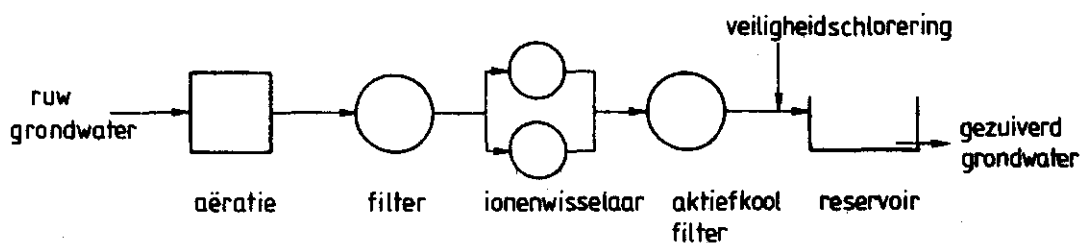
2.3. Belangrijkste voordelen ionenwisseling

De belangrijkste voordelen van nitraateliminatie uit grondwater d.m.v. een ionenwisselaar zijn:

- een vergaande nitraateliminatie is te bereiken
- het proces is snel op te starten
- apparatuur is direkt beschikbaar bij verschillende fabrikanten
- continue bedrijfsvoering is niet vereist: de te behandelen hoeveelheid grondwater kan direkt aangepast worden aan de vraag naar water, zodat geen extra bufferreservoir nodig is tussen de ionenwisselaar en het distributienet.

2.4. Voorbeeld grondwaterproduktiebedrijf met nitraateliminatie d.m.v. ionenwisseling

In afb. 6 is te zien hoe een grondwaterproduktiebedrijf waar nitraateliminatie wordt uitgevoerd m.b.v. een ionenwisselaar, en waar voorzuivering plaatsvindt voor verwijdering van ijzer en mangaan, opgebouwd zou kunnen zijn. Nazuivering m.b.v. een actief-koolfilter kan nodig zijn, indien organische stoffen aanwezig zijn in het water dat de ionenwisselaar verlaat.



Afb. 6 - Stroomschema nitraateliminatie d.m.v. ionenwisseling

3. OMGEKEERDE OSMOSE

3.1. Principe van de omgekeerde osmose

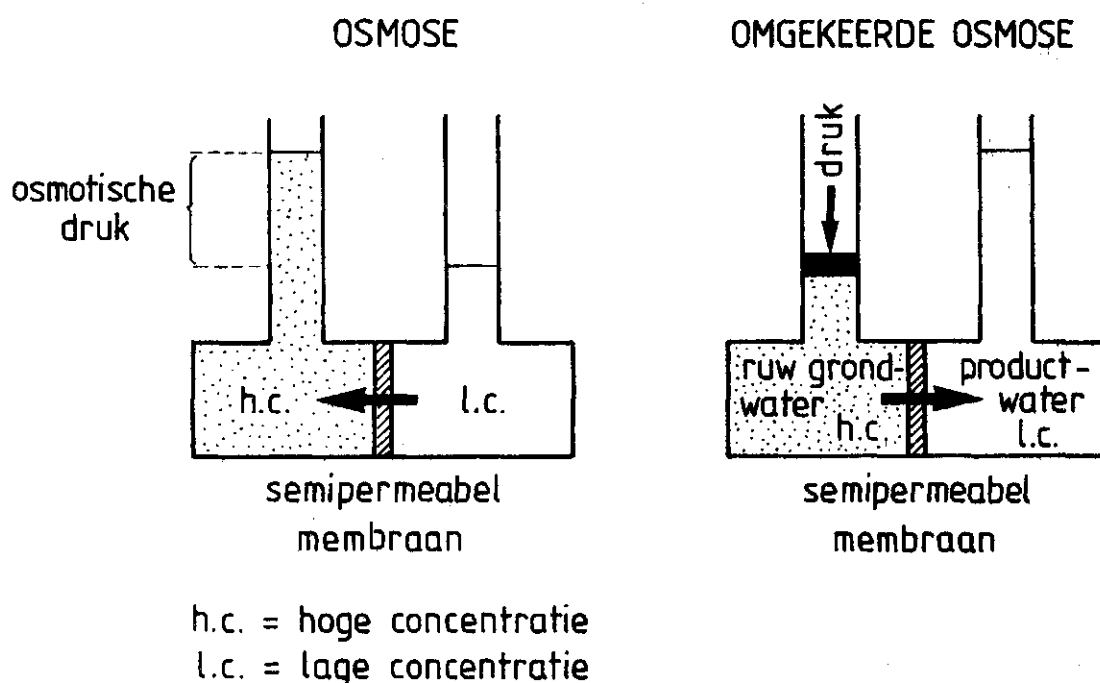
Bij nitraateliminatie d.m.v. omgekeerde osmose wordt gebruik gemaakt van membranen, die permeabel zijn voor watermolekulen, maar niet voor opgeloste ionen en molekulen. De semi-permeabele membranen fungeren als scheiding tussen een oplossing met een hoge concentratie aan opgeloste stoffen en een oplossing met een lage concentratie aan opgeloste stoffen. De watermolekulen verplaatsen zich bij osmose van de laag geconcentreerde oplossing naar de hoog geconcentreerde oplossing, waardoor er een drukverschil wordt opgebouwd. Uiteindelijk ontstaat in de evenwichtssituatie de osmotische druk, die een verdere verdunning van de geconcentreerde oplossing tegenwerkt.

Bij de omgekeerde osmose wordt dit proces omgekeerd: door het aanbrengen van een drukverschil verplaatsen de watermolekulen zich van de hoog geconcentreerde oplossing (het ruwe grondwater, welke geconcentreerd wordt tot afvalbrijn) naar de laag geconcentreerde oplossing (het behandelde grondwater, ofwel het produktwater). De druk, die hiervoor nodig is, is de osmotische druk, die evenredig is met het concentratieverschil tussen beide oplossingen, vermeerderd met een overdruk, nodig om de beweging van het water te versnellen. Veelal wordt een druk toegepast van 2700-2800 kPa (14, 15, 24). In afb. 7 is het principe van de omgekeerde osmose weergegeven.

Doordat behalve nitraationen ook andere ionen worden tegengehouden door het membraan, is er sprake van een (gedeeltelijke) ontzouting van het grondwater. De retentie van ionen neemt af in de volgorde Mg^{2+} Ca^{2+} Na^{+} K^{+} SO_4^{2-} Cl^{-} NO_3^{-} (17, 24).

Verschillende membraantypen kunnen worden gebruikt, zoals membranen van cellulose-acetaat, polyamide of glasmembranen. Cellulose-acetaatmembranen zijn beter bestand tegen inwerking van chloor (zie hfdst. 3.3.) en hebben een hogere opbrengst ($= \frac{\text{produktwater}}{\text{ruw grondwater}} \times 100\%$), daarentegen bieden polyamide membranen een grotere fysische en biologische stabiliteit (14, 26).

De membranen kunnen op verschillende manieren worden toegepast, o.a. als buisvormig membraansysteem en als spiraalgewonden membraansysteem. Door deze systemen kan een groot oppervlak worden gecreëerd in een kleine ruimte. Een groot oppervlak is noodzakelijk i.v.m. de geringe transportsnelheid van water door het membraan. Het spiraalgewonden membraansysteem blijkt een hogere opbrengst te geven (21, 26).



Afb. 7 - Principe van de omgekeerde osmose

3.2. In z e t b a a r h e i d v a n o m g e k e e r d e o s m o s e

Omgekeerde osmose kan op drie verschillende manieren worden ingezet bij de nitraateliminatie uit grondwater:

- a. De omgekeerde osmose kan worden toegepast als enige proces voor de nitraateliminatie.
- b. De omgekeerde osmose kan worden ingezet ter beperking van het volume van de brijn, die bij nitraateliminatie d.m.v. een ionenwisselaar ontstaat (zie hfdst. 2.2.3).

- c. De omgekeerde osmose kan ingezet worden in een tweetraps-installatie, met omgekeerde osmose als eerste trap en een ionenwisselaar als tweede trap (15). De filosofie hierachter is, dat het produktwater van de omgekeerde osmose een hogere nitraat/sulfaat verhouding zal hebben dan het ruwe grondwater, aangezien de retentie van nitraat kleiner is dan de retentie van sulfaat. Dit produktwater kan daarom goed behandeld worden door een ionenwisselaar.

Met deze opstelling is een zeer laag nitraatgehalte en tevens een (gedeeltelijke) ontzouting te bereiken. Voor een klein waterproduktiebedrijf leidt deze opstelling echter tot een zeer complexe installatie. Voor een groot waterproduktiebedrijf kan deze opstelling voordelen bieden, indien het ruwe grondwater een hoog nitraatgehalte en een hoog zoutgehalte heeft. Door de vergaande nitraateliminatie behoeft slechts een deelstroom te worden behandeld, die daarna gemengd kan worden met het overige grondwater. Dit kan een gunstige invloed op de kosten hebben.

3.3. P r o b l e m e n e n n a d e l e n v a n d e o m g e k e e r d e o s m o s e

De belangrijkste problemen en nadelen, verbonden aan het gebruik van omgekeerde osmose voor nitraateliminatie uit grondwater zijn (10, 12, 13, 15, 26):

1. De opbrengst, waaronder wordt verstaan de hoeveelheid produktwater als percentage van de hoeveelheid ruw grondwater, is vrij laag. Zeer uiteenlopende waarden worden in de literatuur genoemd, variërend van 33-60% tot 75%. Dit betekent, dat er een aanzienlijke afvalstroom ontstaat: bij een opbrengst van b.v. 75% ontstaat immers een afvalstroom van 25% t.o.v. het ruwe grondwater. De afvoer van deze brijn en de kosten die hiermee gepaard gaan vormen een belangrijk probleem.

De opbrengst kan worden vergroot en de hoeveelheid afvalwater beperkt door verhogen van de druk, maar hiervoor is meer energie nodig. Anderzijds behoeft dan minder ruw grondwater te worden behandeld. Er zal dus een compromis gevonden moeten worden tussen de druk, waarbij het proces wordt uitgevoerd, en de opbrengst van het proces.

2. De nitraatretentie is bij een eentraps-omgekeerde osmose ongeveer 70-80%. De nitraatretentie kan worden verhoogd door een meertraps-proces te gebruiken. In dat geval kan de nitraatretentie oplopen tot 95%, terwijl tevens een hogere opbrengst is te verwachten.
3. Een voorzuivering van het ruwe grondwater is noodzakelijk. Verwijdering van zwevende en colloïdale stof uit het ruwe grondwater is vereist om verstopping en beschadiging van de membranen te voorkomen. Dit geldt ook voor opgeloste ionen zoals ijzer en mangaan, die neerslagen kunnen vormen op het membraan. Neerslaan van calciumfosfaat kan worden voorkomen door dosering van zwavelzuur (pH daling).
4. Bij gebruik van cellulose-acetaatmembranen dient de pH van het ruwe grondwater verlaagd te worden tot ca. 5 om hydrolyse van deze membranen te beperken.
5. Biologische nagroei op het membraan kan membraanverstopping en membraan-aantasting veroorzaken. Dosering van chloor kan dit tegengaan.
6. Aangezien door het proces de hardheid van het grondwater sterk wordt verlaagd (het behandelde grondwater bevat veel kooldioxide en weinig calcium- en waterstofcarbonaationen), bestaat de mogelijkheid dat het behandelde grondwater zacht en corrosief is en de leidingen aantast. Een nabehandeling is in dat geval noodzakelijk bestaande uit verwijdering van kooldioxide door aëratie (uitblazen van CO_2) en/of mengen van het behandelde grondwater met ruw grondwater gecombineerd met een pH verhoging om de hardheid op een acceptabel niveau te brengen.
7. Het proces vergt vrij veel toezicht, controle en onderhoud, omdat het enerzijds storingsgevoelig is voor factoren, die samenhangen met de kwaliteit van het ruwe grondwater, en omdat het anderzijds gevoelig is voor elektrische en mechanische storingen.
8. Omgekeerde osmose kan het best continu worden bedreven om te voorkomen dat lekkage optreedt van de brijn, die onder hoge druk staat, naar het behandelde grondwater. De afsluiting tussen het hogedruk gedeelte en het lagedruk gedeelte blijkt namelijk problemen op te leveren. Gevolg van een continue bedrijfsvoering is wel, dat er nu een bufferreservoir nodig is waarmee de verbruiksschommelingen herleid kunnen worden tot een constant debiet.
9. Ondanks de maatregelen die kunnen worden genomen ter bescherming van het membraan tegen verstopping en beschadiging, is de levensduur hiervan vrij kort, namelijk slechts drie tot vijf jaar.

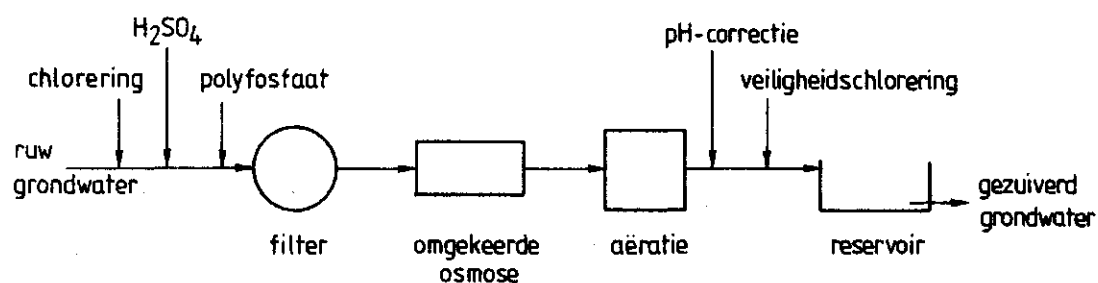
3.4. Voordelen van de omgekeerde osmose

De apparatuur voor de omgekeerde osmose is direct beschikbaar bij verschillende fabrikanten. Voordeel van omgekeerde osmose t.o.v. ionenwisseling is de geringere behoefte aan chemicaliën: er zijn immers geen regeneratiechemicaliën nodig.

Indien grondwater behandeld wordt met een zeer hoog zoutgehalte en een zeer hoog sulfaatgehalte, kan omgekeerde osmose economische voordelen bieden (8). Onder normale omstandigheden is omgekeerde osmose echter aanzienlijk duurder dan ionenwisseling. In de literatuur worden waarden genoemd voor de kostenverhouding tussen omgekeerde osmose en ionenwisseling variërend van 2 tot 10 (5, 8, 10, 14, 17).

3.5. Voorbeeld grondwaterproductiebedrijf met nitraateliminatie d.m.v. omgekeerde osmose

In afb. 8 is een mogelijke opbouw weergegeven van een grondwaterproductiebedrijf dat omgekeerde osmose toepast als nitraateliminatie techniek.

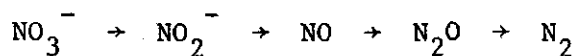


Afb. 8 - Stroomschema nitraateliminatie d.m.v. omgekeerde osmose

4. BIOLOGISCHE DENITRIFIKATIE

4.1. Principe van de biologische denitrifikatie

Een veelbelovende techniek voor de eliminatie van nitraat uit grondwater is de biologische denitrifikatie; dit is de reductie van nitraat tot stikstofgase door bacteriën in een zuurstofarm milieu. Denitrificerende bacteriën zijn in staat over te stappen van zuurstof naar nitraat als elektronenacceptor, indien de behoefte aan een elektronenacceptor groter is dan de aanvoer van zuurstof. De reactie verloopt via een aantal tussenstappen, waarbij uiteindelijk stikstofgas ontstaat:



Afhankelijk van het gebruik van een organische of anorganische koolstofbron kan onderscheid gemaakt worden tussen (13):

a. de heterotrofe denitrifikatie

Als koolstofbron fungeert hier een organische verbinding (b.v. methanol, ethanol, azijnzuur, suikers) en energie wordt geleverd door oxidatie van deze organische verbinding m.b.v. nitraat. Nitraat wordt dan gereduceerd tot stikstofgas.

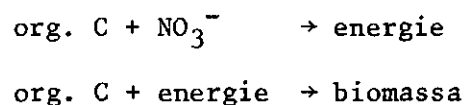
b. de autotrofe denitrifikatie

Hierbij wordt door autotrofe denitrificerende bacteriën nitraat tot stikstofgas gereduceerd met behulp van waterstofgas. De autotrofe bacteriën gebruiken een anorganische koolstofbron (CO_2 , HCO_3^-) en energie wordt geleverd door oxidatie van waterstofgas m.b.v. nitraat.

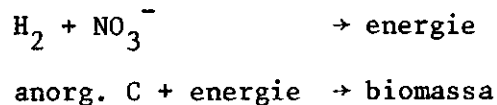
In afb. 9 zijn beide processen schematisch weergegeven.

Zowel de heterotrofe als de autotrofe denitrifikatie kan op verschillende manieren worden toegepast. Hierop, en op de voor- en nadelen die aan deze manieren zijn verbonden, zal in de volgende paragrafen nader worden ingegaan.

heterotrofe denitrifikatie:



autotrofe denitrifikatie:



Afb. 9 - Heterotrofe en autotrofe denitrifikatie

4.2. H e t e r o t r o f e d e n i t r i f i k a t i e i n e e n r e a c t o r

4.2.1. Dosering van een organische koolstofbron

Heterotrofe denitrifikatie, denitrifikatie met behulp van een organische koolstofbron, is een proces dat in de afvalwaterzuivering al geruime tijd wordt toegepast in de zogenaamde tertiaire afvalwaterzuivering. In de drinkwaterbereiding is dit echter een nieuwe techniek. Aangezien het organische stofgehalte van grondwater zeer laag is, moet een koolstofbron toegevoegd worden om het proces te laten verlopen (27).

Aan deze organische koolstofbron zijn een aantal eisen te stellen (28), deze moet:

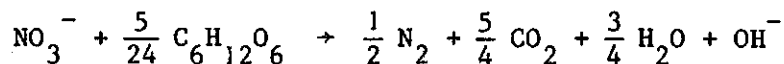
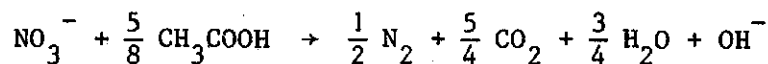
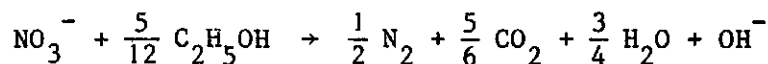
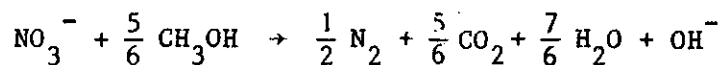
- goedkoop zijn
- niet toxisch zijn
- snel en volledig af te breken zijn

Een aantal stoffen die in meer of mindere mate aan deze eisen voldoen zijn:

- methanol CH_3OH
- ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- azijnzuur CH_3COOH
- glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ of andere suikers (saccharose, melasse)

Omdat voorkomen moet worden dat de gedoseerde koolstofbron in het leidingnet terecht komt wegens gevaar voor een bacteriologische verontreiniging van het drinkwater door nagroei van bacteriën in het leidingnet en wegens mogelijke toxiciteit van de koolstofbron (methanol), en omdat het proces zo economisch mogelijk moet verlopen, dient de dosering van de koolstofbron direct gekoppeld te worden aan de te verwijderen hoeveelheid nitraat.

De stochiometrisch benodigde hoeveelheid is te berekenen met behulp van de reactievergelijkingen. Daarnaast is een bepaalde hoeveelheid vereist voor biologische groei. De reactievergelijkingen voor de omzetting van nitraat tot stikstofgas zijn:



Per mg nitraat is nodig: 0,43 mg methanol

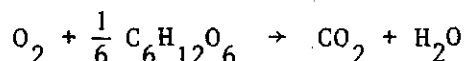
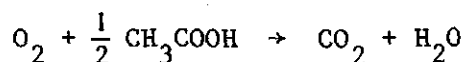
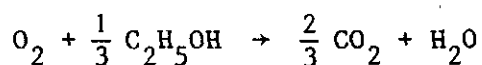
0,31 mg ethanol

0,60 mg azijnzuur

0,60 mg glucose

Indien zuurstof aanwezig is, dan moet dit eerst verwijderd worden.

De hiervoor benodigde hoeveelheid organische stof laat zich ook uit de reactievergelijkingen berekenen:



Per mg zuurstof is nodig: 0,67 mg methanol

0,48 mg ethanol

0,94 mg azijnzuur

0,94 mg glucose

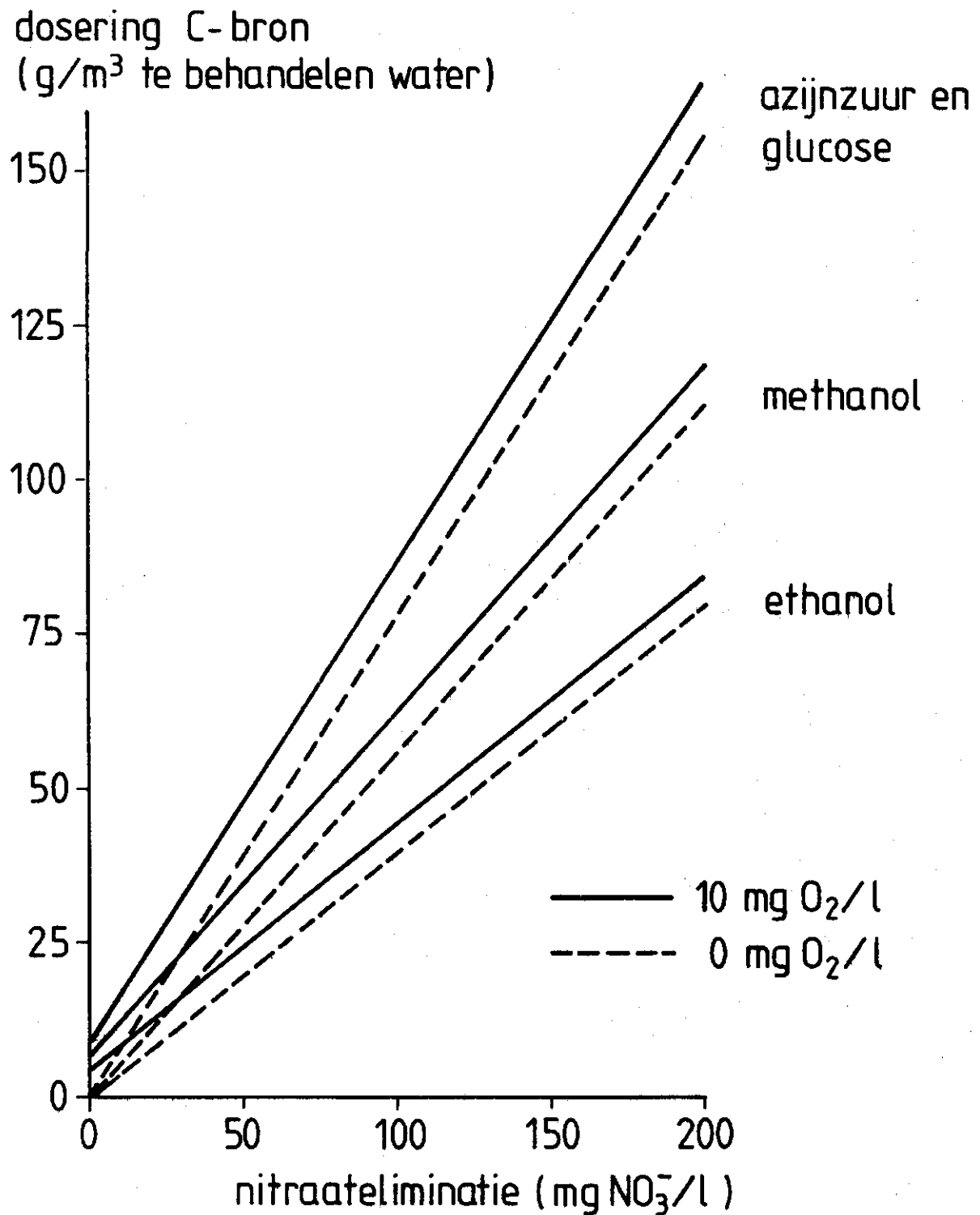
Indien ervan uitgegaan wordt, dat geen nitriet aanwezig is, en dat voor de bacterie-groei een overdosering van 30% vereist is (13) dan is het chemicaliënverbruik in g/m³ te behandelen water:

C-bron	per 10 mg NO ₃ ⁻ /l	per 10 mg O ₂ /l
methanol	5,6	6,7
ethanol	4,0	4,8
azijnzuur	7,8	9,4
glucose	7,8	9,4

Dit is grafisch weergegeven in afb. 10.

Ondanks vele voorzorgsmaatregelen blijkt het risico van de aanwezigheid van een restgehalte van de koolstofbron in het behandelde grondwater bestaan en wordt veel gewezen op het toxiciteitsprobleem van methanol (12, 28, 29, 30). Daarom dient de dosering van een natuurlijke koolstofbron, zoals suiker of melasse, in overweging genomen te worden, ook al zijn hier hogere kosten aan verbonden (5, 12).

Daarnaast is van belang, of de bacteriën in staat zijn de koolstofbron efficiënt te benutten. Timmermans (28) vond voor methanol een C/N verhouding (2,78 g CH₃OH/g NO₃⁻-N = 0,63 g CH₃OH/g NO₃⁻) die redelijk overeen kwam met de "theoretische" C/N verhouding (0,56 g CH₃OH/g NO₃⁻, zie bovenstaande tabel), maar voor ethanol vond hij een C/N verhouding (2,8 g C₂H₅OH/g NO₃⁻-N = 0,63 g C₂H₅OH/g NO₃⁻) die aanzienlijk hoger lag dan de "theoretische" C/N verhouding (0,40 g C₂H₅OH/g NO₃⁻).



Afb. 10 - Dosering C-bron als functie van de nitraateliminatie en het zuurstofgehalte

Omdat voor beide koolstofbronnen de denitrifikatiesnelheid, de geproduceerde hoeveelheid slib en de benodigde hoeveelheid koolstofbron vrijwel gelijk waren, concludeert hij dat de micro-organismen ethanol inefficiënt gebruiken in vergelijking met methanol. Dit geldt echter niet in zijn algemeenheid, maar wordt sterk bepaald door welke denitrificeerders tot ontwikkeling komen. Zo vonden Nilsson en Ohlson (29) dat *Pseudomonas denitrificans* wel ethanol, maar niet methanol als koolstofbron kon gebruiken. In de DENIPOR-reactor (31) bleek de denitrifikatie beter te verlopen met ethanol dan met methanol.

4.2.2. Reactortype

De biologische denitrifikatie is een proces dat relatief langzaam verloopt. Hierdoor is het noodzakelijk dat er een hoge concentratie aan biomassa aanwezig is om de reactietijd zoveel mogelijk te beperken. Een reactor, waarin de biomassa zich op een drager ontwikkelt, blijkt zeer goede resultaten te geven. Door de keuze van het juiste vulmateriaal ontstaat een groot specifiek oppervlak met een grote dichtheid aan biomassa (32).

Zowel een vast-bed reactor, opwaarts of neerwaarts doorstroomd, gevuld met korrelig materiaal zoals zand, actieve kool, calciumcarbonaatkorrels, kunststofmateriaal (styroporkorrels) of met vaste elementen, als ook een gefluidiseerd-bed reactor, gevuld met korrelig materiaal zoals zand, actieve kool of kunststofmateriaal (styroporkorrels), behoren tot de mogelijkheden (5, 10, 31, 32).

Gebruik van zeer kleine korrels kan aanleiding geven tot verstopping. Indien een vast-bed reactor wordt toegepast, kan deze het best opwaarts worden doorstroomd. Het stikstofgas kan dan makkelijker ontwijken en de weerstand loopt minder snel op (13). Recirculeren van grondwater heeft een positieve invloed op de nitraateliminatie (31). Door synthese van nieuw bacteriemateriaal moet de reactor periodiek gespoeld worden om overtollige biomassa te verwijderen (32).

Een andere mogelijkheid is het gebruik van een upflow reactor zonder dragermateriaal, de USB reactor (Upflow Sludge Blanket). Met dit type reactor is dezelfde nitraatverwijderingssnelheid te bereiken als met een gefluïdiseerd bed reactor met dragermateriaal. De geringere opwaartse snelheid kan resulteren in een lagere concentratie gesuspendeerde stof in het effluent (33).

4.2.3. Problemen en nadelen

Heterotrofe denitrifikatie in een reactor heeft een aantal belangrijke nadelen (5, 8, 10, 11, 13):

1. Er wordt een organische stof toegevoegd aan grondwater, dat van nature vrijwel geen organische stof bevat. Indien een restgehalte in het water aanwezig blijft, kan dit een nagroei van bacteriën in het leidingnet veroorzaken en aanleiding zijn tot een bacteriologische verontreiniging van het drinkwater.
2. Er wordt een bacterie-populatie gekweekt in water, dat van nature bacteriologisch zeer betrouwbaar is en geen micro-organismen bevat. Nu ontstaat echter het risico van een bacteriologische verontreiniging van het drinkwater.
3. Om te voorkomen dat een restgehalte van de koolstofbron in het leidingnet terecht komt, is een continue controle van het proces vereist. De dosering van de koolstofbron dient gekoppeld te worden aan het nitraat- en zuurstofgehalte van het grondwater. Een verandering van deze concentraties moet direct worden opgevangen door aanpassing van de koolstofbrondosering.
4. Het grondwater is na de denitrifikatie anaëroob.
5. De biomassa heeft enige tijd nodig zich te ontwikkelen. Het proces is daarom niet snel inzetbaar. Indien de biomassa verloren gaat, heeft dit tot gevolg, dat pas na langere tijd de gewenste nitraateliminatie weer bereikt wordt.
6. De temperatuur heeft een grote invloed op de denitrifikatiesnelheid. Met name de duur van de opstartfase is sterk temperatuurafhankelijk. Om de denitrifikatiesnelheid te bereiken, die bij 12°C al na 24 dagen optrad, moest in een praktijkgeval de opstartfase bij 8°C verlengd worden tot 6 weken (12).

Controle van het proces en regeling van de koolstofbrondosering is zeer goed mogelijk met behulp van de redoxpotentiaal (31). In verband met de problemen, genoemd onder punt 1, 2 en 4, is een nazuivering vereist, die bestaat uit (34):

1. een beluchting waarin het zuurstofgehalte van het anaërobe water, dat de denitrificatiereactor verlaat, wordt verhoogd.
2. een filtratie. In het filter wordt:
 - het aanwezige restgehalte van de koolstofbron geoxideerd
 - eventueel een (zeer geringe) verdere nitraateliminatie bereikt (2-5 mg $\text{NO}_3^-/1$); de denitrificeerders zijn immers niet strikt anaëroob.
3. een desinfectie om de micro-organismen, die de filter hebben kunnen passeren, te elimineren.

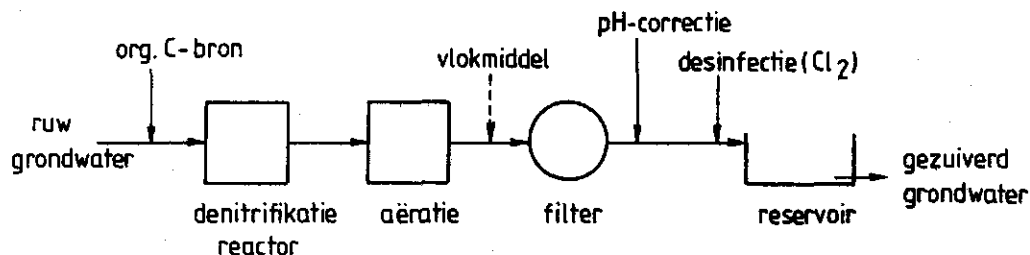
4.2.4. Belangrijke voordelen

Nitraateliminatie uit grondwater d.m.v. heterotrofe denitrificatie heeft de volgende voordelen:

1. Het proces is vrijwel geheel onafhankelijk van de samenstelling van het ruwe grondwater, en daardoor in principe overal inzetbaar (5).
2. Met name wanneer het grondwater een zeer hoog sulfaatgehalte heeft is de biologische denitrificatie een zinvol alternatief t.o.v. de ionenwisseling (10).
3. Als eindprodukt ontstaat, naast het gedenitrificeerde grondwater, stikstofgas. Dit kan zonder enig bezwaar afgegeven worden aan de atmosfeer. Omgekeerde osmose en ionenwisseling hebben als eindprodukt, naast het nitraatarme grondwater, een brijn met een hoog zoutgehalte, waarvan de afvoer grote problemen oplevert (12, 13).

4.3.5. Voorbeeld grondwaterproduktiebedrijf met nitraateliminatie d.m.v. heterotrofe denitrificatie in een reactor

In afb. 11 is een voorbeeld gegeven van een grondwaterproduktiebedrijf, waar nitraat d.m.v. heterotrofe denitrificatie wordt verwijderd. Een pH correctie is noodzakelijk i.v.m. een pH stijging tijdens de denitrificatie. Uitbreiding met een actief-koolfilter is nodig indien het grondwater organische micro-verontreinigingen bevat.



Afb. 11 - Stroomschema nitraateliminatie d.m.v. biologische (heterotrofe) denitrifikatie

Het effect van de verschillende zuiveringstrappen op de belangrijkste kwaliteitsparameters is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Invloed zuiveringstrappen op een aantal kwaliteitsparameters (34)

	denitrifikatie reactor	aëratie	filtratie	desinfectie
NO_3^-	++	o	+	o
TOC	-	o	+	o
opgelost O_2	-	++	o	o
troebelheid	-	o	++	o
bacteriën	-	o	+	++

++ zeer belangrijke betekenis

+ belangrijke betekenis

o geen invloed

- negatieve invloed

Het meest opvallende aspect van de opstelling, zoals weergegeven in afb. 11, is de grootte van de gehele installatie. De uitgebreide nazuivering, die dit grondwaterproductiebedrijf kenmerkt, heeft ongeveer de omvang van een geheel oppervlaktewaterproductiebedrijf (5).

4.3. Alternatieve toepassingen van de biologische denitrifikatie

Met als belangrijkste doel het verminderen van het risico van een (bacteriologische) verontreiniging van het grondwater en het verminderen van de omvang van de gehele installatie, zijn een aantal alternatieven ontwikkeld voor de heterotrofe denitrifikatie in een reactor, waarop in de volgende paragrafen zal worden ingegaan.

4.3.1. Gebruik van geïmmobiliseerde bacteriën

Voor de denitrifikatie van grondwater in een kolom wordt door Nilsson en Ohlson (29) en Nilsson et al. (30) gebruik gemaakt van geïmmobiliseerde bacteriën. Voor de immobilisatie van *Pseudomonas denitrificans* bacteriën in een gel gebruiken zij calciumalginaat als matrix. Dit is een colloïdale, niet in water oplosbare stof met een molekulgewicht van 32.000-250.000. De stof is niet toxisch, de immobilisatie is eenvoudig uit te voeren en geschikt voor automatisering.

Als koolstofbron wordt ethanol toegevoegd aan het grondwater. Maximale denitrifikatie vereist 0,69-0,73 g $C_2H_5OH/g NO_3^-$, wat aanzienlijk hoger is dan de theoretisch minimaal benodigde hoeveelheid voor directe reductie (0,31 g $C_2H_5OH/g NO_3^-$, zie hfdst. 4.2.1.).

Aangezien de nitraatafbraak gepaard gaat met de vorming van toxisch nitriet als intermediair, wordt een overcapaciteit van de kolom aanbevolen om ook nitriet geheel te verwijderen uit het grondwater.

De denitrifikatiesnelheid wordt sterk bepaald door de grootte van de gel, waarin de bacteriën zich bevinden. In tabel 5 is dit weergegeven. Hieruit kan worden geconcludeerd, dat de diffusie door de matrix de snelheidsbepalende stap is. Verkleinen van de gelgrootte heeft een positieve invloed op de denitrifikatiesnelheid. Een te kleine afmeting van de gel kan echter een ernstig drukverval veroorzaken over de kolom (grote weerstand).

Tabel 5. Invloed van de gel-grootte op de denitrifikatiesnelheid (30)

	vrije bacteriën	gel 0,5-1,0 mm	gel 2-2,5 mm	gel 3-5 mm
denitrifikatie- snelheid	100%	70-80%	50%	25%

In de experimenten van Nilsson en Ohlson bleek het mogelijk uit grondwater met een hoog nitraatgehalte ($97 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$) 3 l gedenitrificeerd water/kg gel (natgewicht)/h te produceren. Tevens bleek het mogelijk een daling in activiteit zeer snel te herstellen door toevoeging van nutriënten.

Hoewel bij de geïmobiliseerd-bed reactor en de vast-bed reactor, waarin de biomassa zich op een drager ontwikkelt (hfdst. 4.2.2.), ook gesproken kan worden van ("natuurlijke") immobilisatie, heeft deze "kunstmatige" wijze van immobilisatie als voordeel dat het proces beter bestuurbaar is (35).

Ondanks de immobilisatie van bacteriën in een gel, waardoor het risico van een bacteriologische verontreiniging van het drinkwater sterk wordt verminderd, is het grootste probleem het lekken van bacteriën door de matrix (29). De stabiliteit van de gel neemt echter sterk toe bij aanwezigheid van meerwaardige kationen zoals Al^{3+} en Ca^{2+} (b.v. $0,37 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{l}$, dit komt overeen met 14° dH). Chemische stabilisatie van de gel d.m.v. netvorming (cross-linking) veroorzaakt een tijdelijk sterke daling van de activiteit door toxische effecten van de hiervoor benodigde chemicaliën op de bacteriën. Een andere methode om het probleem van het lekken van bacteriën naar het water op te vangen is het plaatsen van een voorfilter (poriën $10 \mu\text{m}$) en een membraanfilter (poriën $0,8 \mu\text{m}$) achter de denitrifikatiekolom. Het koloniegetal daalt hierdoor tot minder dan $100/\text{ml}$.

In dit systeem blijft het risico van een restgehalte van de organische koolstofbron in het gedenitrificeerde water bestaan.

4.3.2. Autotrofe denitrifikatie in een reactor

Autotrofe waterstof-oxiderende micro-organismen verkrijgen energie door de oxidatie van waterstof m.b.v. nitraat. Nitraat wordt dan gereduceerd tot stikstofgas. Als koolstofbron treden het in grondwater aanwezige koolzuurgas en waterstofcarbonaationen op.

De minimaal vereiste hoeveelheid waterstofgas is te berekenen uit de reactievergelijking $\text{NO}_3^- + \frac{5}{2} \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$.

Voor de eliminatie van $100 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ is nodig $9 \text{ mg H}_2/\text{l}$.

Daarnaast is extra waterstofgas nodig voor de reductie van aanwezige zuurstof: voor $10 \text{ mg O}_2/\text{l}$ (met zuurstof verzadigd water) ongeveer $1,2 \text{ mg H}_2/\text{l}$.

Als drager voor de biomassa kunnen korrels worden gebruikt, b.v. calciumcarbonaatkorrels of aktieve kool (14), of vaste elementen (32).

2. In tegenstelling tot de heterotrofe denitrifikatie, waarbij een veelzijdige bacterie-populatie ontstaat, waarvan de samenstelling zeer moeilijk is te voorspellen en te beïnvloeden, zijn de omstandigheden bij de autotrofe denitrifikatie zodanig, dat ongewenste micro-organismen zich niet zullen ontwikkelen (32). Slechts *Micrococcus denitrificans*, een in de bodem en in grondwater voorkomende bacterie, waarvan de eigenschappen goed bekend zijn, is tot nu toe in staat gebleken waterstof te oxideren m.b.v. nitraat onder vorming van stikstofgas (36).

Omdat een bacteriologische verontreiniging van het drinkwater, ook door autotrofe denitrificeerders, ontoelaatbaar is, blijft een uitgebreide nazuivering noodzakelijk.

4.3.3. Biologische denitrifikatie van het grondwater in de bodem

De hiervoor beschreven methoden waarmee grondwater biologisch kan worden gedenitrificeerd hebben als kenmerk dat:

1. een denitrifikatiereactor geïnstalleerd moet worden.
2. een uitgebreide nazuivering vereist is.

Dit leidt tot een grote oppervlaktebehoefte en aanzienlijke investeringen. Door Ginocchio (37) wordt daarom voorgesteld de denitrifikatie kunstmatig in de bodem te laten verlopen. Hierbij treedt het grondwaterpakket zelf als denitrifikatiereactor op en tevens fungeert de bodem zelf als filter. Het is echter wel noodzakelijk een koolstofbron en/of waterstofgas aan het grondwater toe te voegen.

Om het proces te laten verlopen zijn de volgende voorzieningen nodig:

1. een watervoorziening, die water levert waaraan bovengronds waterstofgas en/of een koolstofbron kan worden toegevoegd. Aangezien dit te verrijken water zo weinig mogelijk nitraat, nitriet en zuurstof moet bevatten, kan hiervoor het best een klein deel van het gedenitrificeerde grondwater worden gebruikt. In de opstartfase is dit nog niet beschikbaar en moet een andere watervoorziening worden gebruikt.
2. apparatuur om aan dit water de koolstofbron en/of waterstofgas toe te voegen. Om de oplosbaarheid van H_2 -gas te vergroten, kan de dosering hiervan onder druk worden uitgevoerd.
3. een aantal putten om het "verrijkte" water te injecteren in het grondwaterpakket rondom een grondwaterwinput. De afstand tussen de injectieputten en de waterwinput is afhankelijk van:
 - de geohydrologische eigenschappen van de grond (b.v. weerstand)
 - de hoeveelheid nitraat die omgezet moet worden.

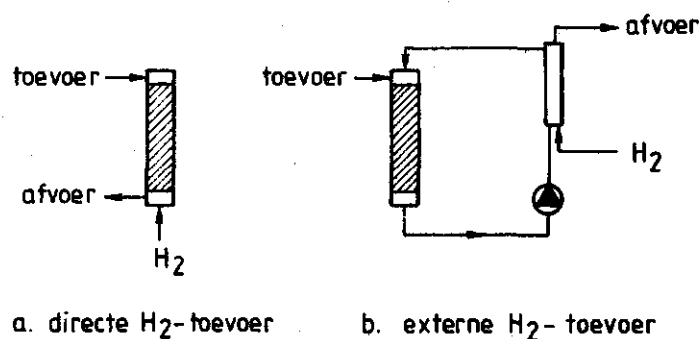
Omdat bij 10°C slechts $1,7 \text{ mg/l}$ waterstofgas oplosbaar is, moet dit continu worden toegevoerd. Hierin kan op verschillende manieren worden voorzien, onder andere door (14):

1. direkte toevoer van waterstofgas.

Het gas wordt m.b.v. een op de bodem van de denitrifikatiekolom aangebrachte verdeler aan het water toegevoegd (afb. 12a).

2. externe toevoer van waterstofgas.

Door middel van circulatie van het grondwater wordt dit buiten de kolom, in een aparte begasser, verzadigd met waterstofgas. Het grondwater bevindt zich afwisselend in de denitrifikatiekolom en de H_2 -begasser (afb. 12b).



Afb. 12 - Direkte en externe H_2 -toevoer (14)

Uit experimenten bleek, dat de beste resultaten worden verkregen indien gebruik wordt gemaakt van externe H_2 -toevoer en calciumcarbonaatkorrels als dragermateriaal i.p.v. actieve kool. Bij een verblijftijd van 30 minuten, een recirculatiefactor tussen 10 en 15 en een nitraatgehalte van $80\text{--}90 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$ trad een nitraatredukatie op van 95%.

Belangrijkste voordelen van de autotrofe denitrifikatie zijn:

1. Het behandelde grondwater bevat geen restgehalte van een organische koolstofbron. Een teveel aan waterstofgas wordt in de beluchtingstrap, na de denitrifikatiekolom, direct verwijderd (13).

Het proces kan zowel autotroof worden uitgevoerd door injectie van waterstofgas alsook heterotroof door injectie van een organische koolstofbron. Bij een zeer hoog nitraatgehalte is een combinatie mogelijk van beide processen. De injectieputten worden dan in twee cirkels om de waterwinput geplaatst: op grotere afstand de injectieputten voor dosering van organische koolstof en op kleinere afstand de injectieputten voor dosering van waterstofgas. In afb. 13 is een schematische voorstelling gegeven van dit uitgebreide proces.

Het autotrofe, het heterotrofe en ook het gecombineerde proces blijken goede resultaten te geven. Tussen het gedenitrificeerde grondwater en het ruwe grondwater zijn, afgezien van het nitraat- en zuurstofgehalte, geen kwaliteitsverschillen aan te wijzen.

Een beluchting van het gedenitrificeerde grondwater en een veiligheidschlorering blijven noodzakelijk.

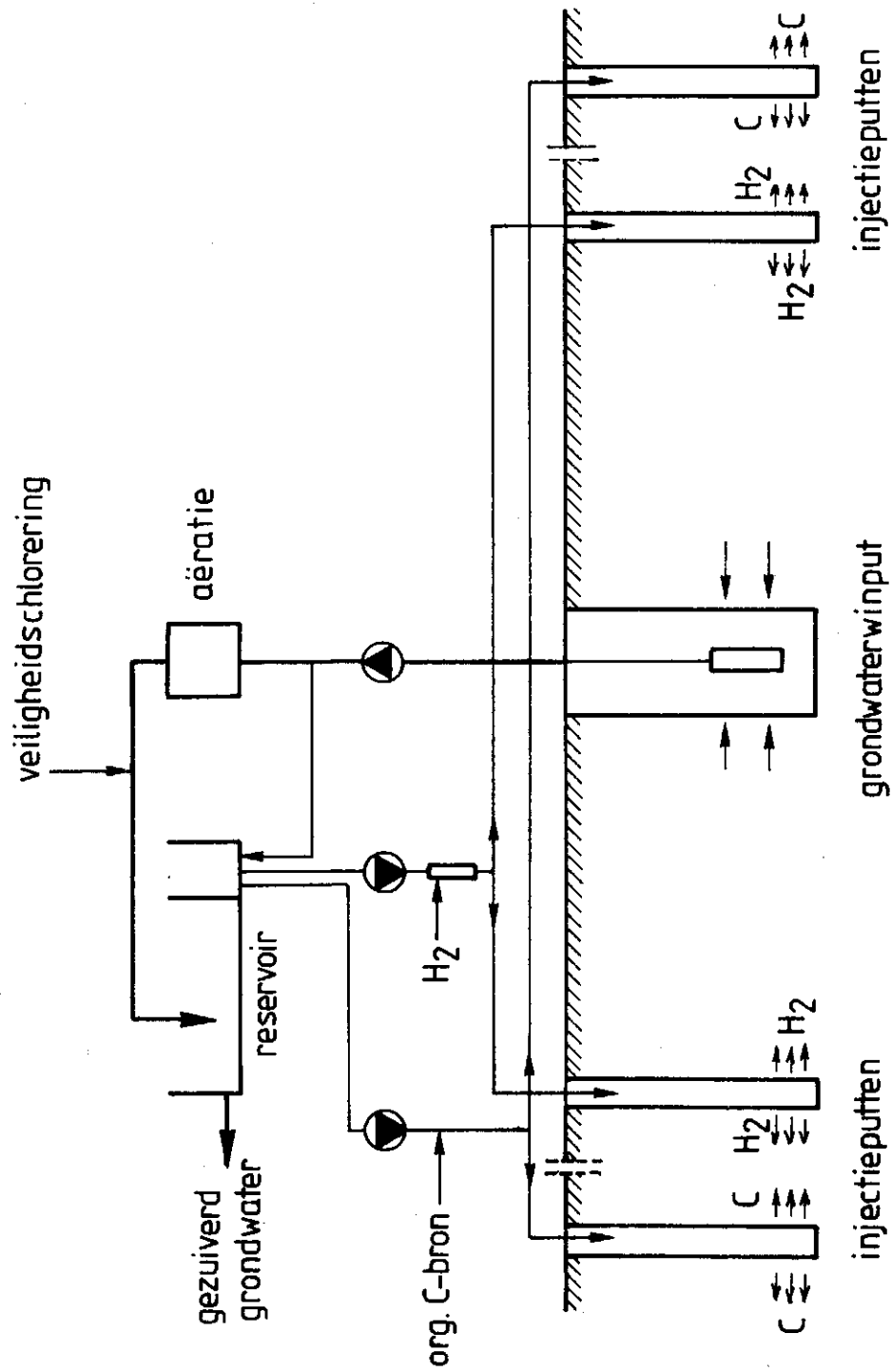
Sontheimer et al. (5) stelt een combinatie voor van heterotrofe denitrifikatie in een reactor met denitrifikatie in de bodem. In de reactor vindt slechts een gedeeltelijke denitrifikatie plaats (50%), waardoor deze kleiner kan worden uitgevoerd en de kosten van de installatie dalen. De verdere denitrifikatie vindt in de bodem plaats door het gedeeltelijk gedenitrificeerde grondwater uit de reactor in de bodem te injecteren. Als voordelen van dit systeem worden genoemd:

- indien de verblijftijd in de bodem lang genoeg is, behoeven minder strenge eisen gesteld te worden aan de nauwkeurigheid waarmee de organische koolstofbron in de reactor wordt gedoseerd.
- de nazuivering vindt nu plaats in de bodem.

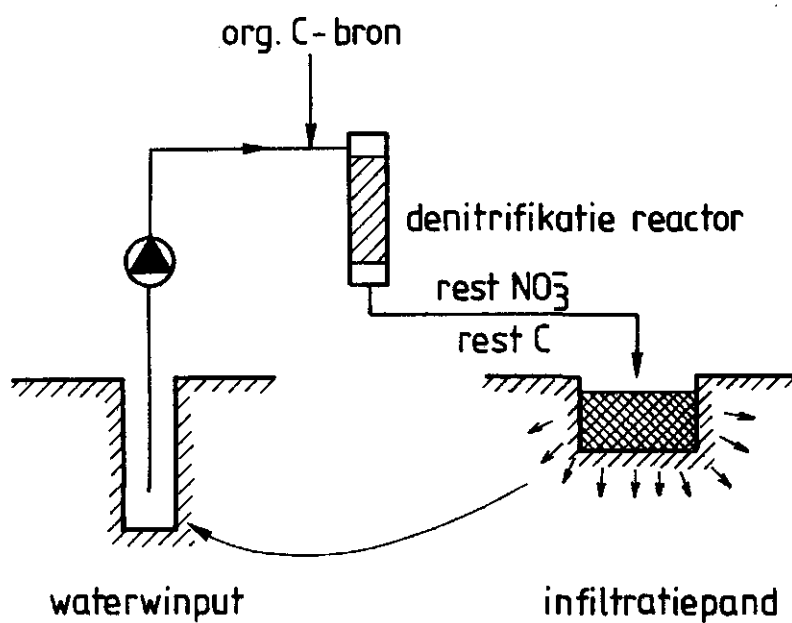
Het zuurstofgehalte kan worden verhoogd door infiltratie van een beluchte deelstroom van het partieel gedenitrificeerde grondwater.

In afb. 14 is dit proces weergegeven. Uit een praktijktoepassing (Kalsruhe) bleek dat grondwater gewonnen kon worden van uitstekende kwaliteit, dat zelfs zonder chlorering direkt gedistribueerd zou kunnen worden.

Het grootste nadeel van de kunstmatige ondergrondse denitrifikatie is dat de greep op het verloop van het proces verloren gaat, waardoor het zeer moeilijk te beheersen is. Vooral bij injectie van methanol als koolstofbron is dit een groot bezwaar.



Afb. 13 - Biologische denitrifikatie van grondwater in de bodem door injectie van een organische koolstofbron en waterstofgas (30)



Afb. 14 - Combinatie van denitrifikatie in een reactor met denitrifikatie in de bodem (5)

5. ONTWIKKELING VAN NIEUWE TECHNIEKEN

In hoofdstuk 2 bleek dat nitraateliminatie d.m.v. ionenwisseling een goede, bruikbare techniek is, maar dat aan deze techniek een groot nadeel is verbonden, namelijk de regeneratie van de ionenwisselaar. Als bijproduct ontstaat een volumineuze afvalbrijn, waarvan de afvoer een probleem is.

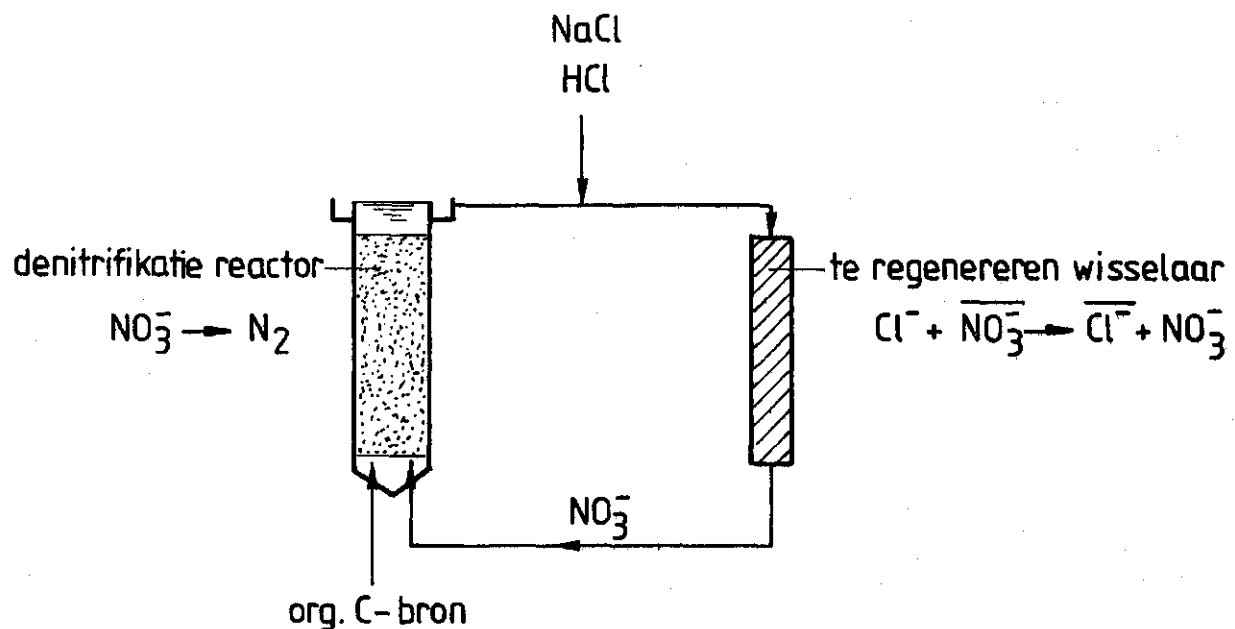
In hoofdstuk 4 werd nitraateliminatie d.m.v. biologische denitrifikatie een veelbelovende techniek genoemd, met echter als belangrijkste nadelen het risico van een restgehalte van een organische koolstofbron in het leidingnet en, deels hiermee verbonden, het risico van een bacteriologische verontreiniging van het drinkwater.

Door de ionenwisseling en de biologische denitrifikatie te combineren tot één proces kunnen deze nadelen voor een deel worden voorkomen. Het principe van dit gecombineerde proces berust op de eliminatie van nitraat uit grondwater d.m.v. een ionenwisselaar, waarna de ionenwisselaar, als deze is uitgeput en dus geladen met nitraationen, op biologische wijze wordt geregenereerd d.m.v. denitrificerende bacteriën. Behandeling van grondwater (ionenwisseling) en regeneratie van de wisselaar (biologische denitrifikatie) worden gescheiden van elkaar uitgevoerd.

Concreet kan deze techniek op b.v. de volgende drie manieren tot stand worden gebracht:

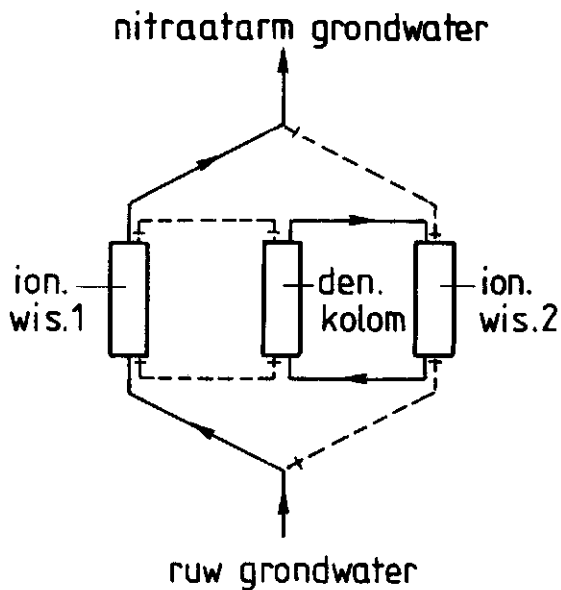
1. Er wordt gebruik gemaakt van (minstens) twee ionenwisselaars, waarvan één in gebruik is voor de produktie van nitraatarm grondwater, terwijl de andere wordt geregenereerd. Voor de regeneratie kan een gefluïdiseerd bed-reactor worden toegepast volgens het schema, weergegeven in afb. 15. De voordelen van dit systeem zijn:
 - a. De regeneratie vindt plaats in een gesloten kring, zodat geen volumineuze afvalbrijn ontstaat. Nadat de chloride-oplossing de ionenwisselaars heeft doorlopen, waar het chloride aan de hars wordt gebonden en het nitraat wordt afgegeven aan de waterfase, komt de nu nitraatrijke oplossing in de denitrifikatiekolom, waar nitraat wordt omgezet in stikstofgas. Na doorlopen van de denitrifikatiekolom wordt chloride toegevoegd, en de oplossing wordt weer naar de wisselaar geleid. Om de pH in de denitrifikatiekolom te beheersen kan chloride worden toegevoegd in de vorm van HCl i.p.v. NaCl.

- b. Het te behandelen grondwater komt niet in contact met de denitrifi- cerende micro-organismen en de koolstofbron. Na regeneratie moet de wisselaar wel worden gespoeld. Een nog betere scheiding tussen micro- organismen en te behandelen grondwater kan verkregen worden door gebruik te maken van geïmmobiliseerde bacteriën.

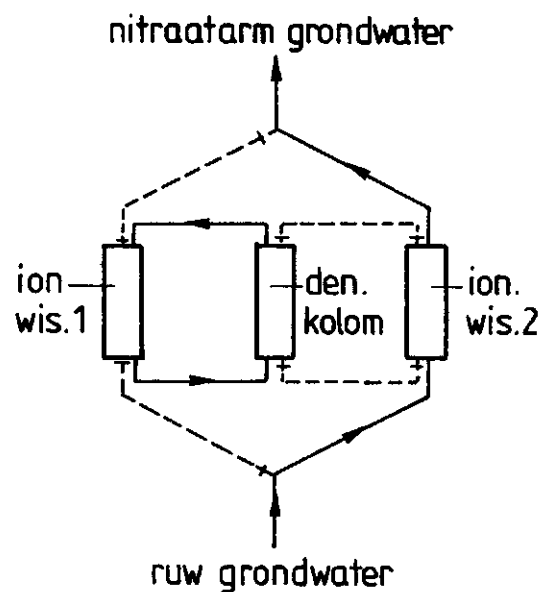


Afb. 15 - Biologische regeneratie van een ionenwisselaar m.b.v.
een denitrifikatiekolom

De afwisseling tussen regeneratie van de wisselaar en gebruik van de wisselaar voor produktie van nitraat-arm grondwater is weergegeven in afb. 16.



ionenwisselaar 1 : nitraateliminatie
ionenwisselaar 2 : regeneratie

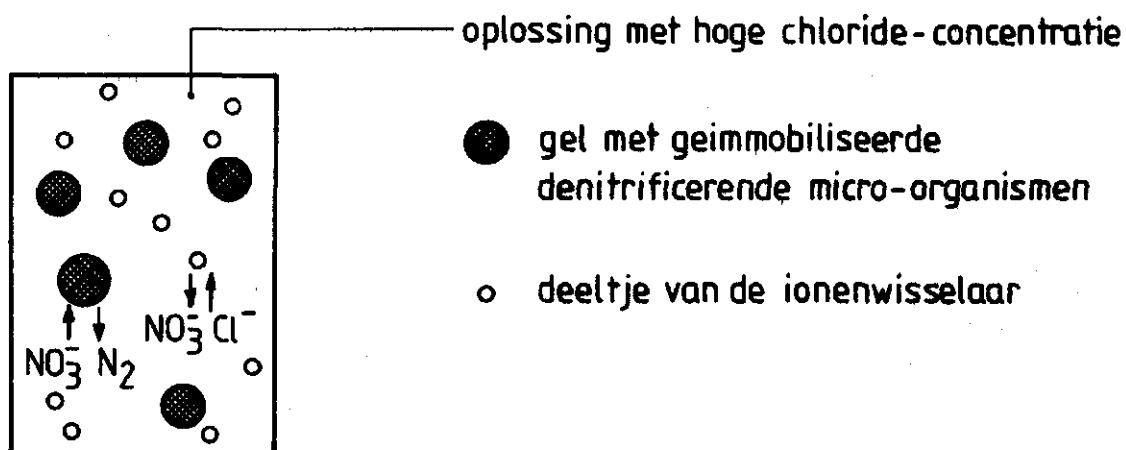


ionenwisselaar 1 : regeneratie
ionenwisselaar 2 : nitraateliminatie

Afb. 16 - Afwisseling tussen regeneratie ionenwisselaar en gebruik ionenwisselaar voor produktie van drinkwater

2. Ook hier wordt gebruik gemaakt van twee ionenwisselaars. Eén wisselaar is in gebruik voor de produktie van nitraatarm grondwater en de andere wordt geregenereerd. De regeneratie wordt uitgevoerd door de wisselaar in een chloride-rijk milieu te mengen met geïmmobiliseerde (in een gel) denitrificerende bacteriën (zie afb. 17). Scheiding van de ionenwisselaar en de geïmmobiliseerde bacteriën kan plaatsvinden op basis van verschil tussen de grootte van de gel en de korrelgrootte van de wisselaar.

Dezelfde voordelen als bij de eerste methode treden op: een betere scheiding tussen het te behandelen grondwater enerzijds en de micro-organismen en koolstofbron anderzijds, en de mogelijkheid om de oplossing waarin de ionenwisselaar en de geïmmobiliseerde bacteriën worden gemengd continu te gebruiken, waarmee het ontstaan van een afvalbrijn wordt voorkomen. De chlorideconcentratie moet wel op peil worden gehouden.

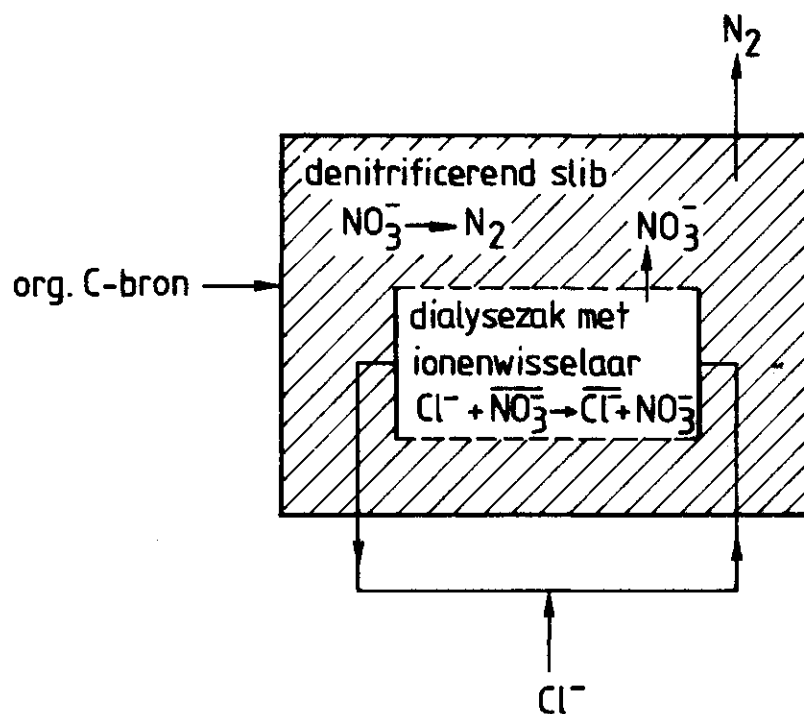


Afb. 17 - Biologische denitrifikatie van een ionenwisselaar door menging van de ionenwisselaar met geïmmobiliseerde bacteriën

3. Eén ionenwisselaar produceert nitraatarm grondwater, terwijl de andere ionenwisselaar wordt geregenereerd door deze in een dialysezak te brengen, en deze dialysezak in denitrificerend slib te plaatsen. Een oplossing met een hoog chloridegehalte wordt door de ionenwisselaar in de dialysezak geleid, zodat nitraat wordt afgestaan en via de dialysezak in het denitrificerende slib terecht komt. Hier wordt het omgezet in stikstofgas.

Het proces is weergegeven in afb. 18.

De voordelen van deze methode zijn dezelfde als genoemd bij methode 1 en 2.



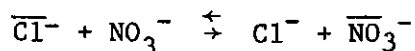
Afb. 18 - Biologische regeneratie van een ionenwisselaar m.b.v. dialyse

Bij alle drie de methoden vindt de denitrifikatie plaats bij een hoog chloridegehalte. Aanpassing van de bacteriën aan een hoog chloride gehalte is daarom vereist.

BIJLAGE I THEORETISCHE BESCHOUWING IONENWISSELAARS

a. Selectiviteit voor nitraat t.o.v. chloride

De uitwisseling van chloride tegen nitraat wordt beschreven met de reactievergelijking



waarin $\overline{\text{Cl}^-}$ en $\overline{\text{NO}_3^-}$ betrekking hebben op de hars-fase en NO_3^- en Cl^- op de waterfase.

Voor de selectiviteitscoëfficiënt geldt:

$$K_{\text{Cl}}^{\text{N}} = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\overline{\text{Cl}^-}] \cdot [\text{NO}_3^-]}$$

De concentraties worden uitgedrukt in meq. per liter oplossing of ionenwisselaar. Indien de concentraties worden uitgedrukt in equivalentfracties d.m.v.

$$\bar{x}_{\text{N}} = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}]}{\bar{c}} ; \bar{x}_{\text{Cl}} = \frac{[\overline{\text{Cl}^-}]}{\bar{c}} ; x_{\text{N}} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{c} ; x_{\text{Cl}} = \frac{[\text{Cl}^-]}{c}$$

waarbij $\bar{c} = [\overline{\text{NO}_3^-}] + [\overline{\text{Cl}^-}]$ = som van de ionen (uitgedrukt in meq/l) gebonden aan de wisselaar = capaciteit van de wisselaar

en $c = [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]$ = som van de ionen (uitgedrukt in meq/l) in oplossing

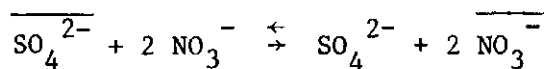
$$\text{dan kan worden afgeleid dat } K_{\text{Cl}}^{\text{N}} = \frac{\frac{x_{\text{Cl}}}{1 - x_{\text{Cl}}}}{\frac{\bar{x}_{\text{Cl}}}{1 - \bar{x}_{\text{Cl}}}}$$

De wisselaar is selectief voor nitraat t.o.v. chloride indien $x_{\text{Cl}} > \bar{x}_{\text{Cl}}$.

Dan zal gelden $K_{\text{Cl}}^{\text{N}} > 1$

b. Selectiviteit voor nitraat t.o.v. sulfaat

De uitwisseling van sulfaat tegen nitraat wordt beschreven met de reactievergelijking



Voor de selectiviteitscoëfficiënt geldt:

$$K_{Cl}^N = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\overline{\text{SO}_4^{2-}}] \cdot [\text{NO}_3^-]^2}$$

De concentraties worden uitgedrukt in meq. per liter oplossing of ionenwisselaar. Indien de concentraties uitgedrukt worden in equivalentfracties

$$\bar{X}_N = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}]}{\bar{C}}; \bar{X}_S = \frac{[\overline{\text{SO}_4^{2-}}]}{\bar{C}}; X_N = \frac{[\text{NO}_3^-]}{C}; X_S = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{C}$$

waarin $\bar{C} = [\overline{\text{NO}_3^-}] + [\overline{\text{SO}_4^{2-}}]$ = som van de ionen (uitgedrukt in meq/l)
gebonden van de wisselaar = capaciteit
van de wisselaar

en $C = [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ = som van de ionen (uitgedrukt in meq/l)
in oplossing

$$\text{dan kan worden afgeleid dat } K_{Cl}^N \cdot \frac{C}{\bar{C}} = \frac{\frac{X_S}{(1-X_S)^2}}{\frac{\bar{X}_S}{(1-\bar{X}_S)^2}}$$

Indien de wisselaar een grotere selectiviteit heeft voor nitraat dan voor sulfaat, dan moet $X_S > \bar{X}_S$ en daardoor $K_S^N \cdot \frac{C}{\bar{C}} > 1$

Voor een grondwater, waarin $C = 10$ meq/l, moet dan gelden $\frac{K_S^N}{\bar{C}} > 0,1$

Als voor een sterk basische anionenwisselaar wordt uitgegaan van een capaciteit $\bar{C} = 1300$ meq/l, dan zal moeten gelden $K_S^N > 130$.

LITERATUUR

1. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen - Wetgeving (1980).
Richtlijn van de Raad van 15 juli 1980 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water. Publikatieblad L 229: 11-29.
2. Taylor, N. (1975).
Medical aspects of nitrate in drinking water. Water treatment and examination 24: 194-205.
3. Althaus, H. (1984).
Beurteilung des Nitrats im Trinkwasser aus der Sicht des Hygienikers. Gewässerschutz - Wasser - Abwasser Band 65, Klärschlamm - Rohstoff oder Schadstoff: 705-716.
4. Comly, H.H. (1945).
Cyanosis in infants caused by nitrates in well water. Journal of the American Medical Association 129:112-116.
5. Sontheimer, H., Cornel, P., Fettig, J., Rohmann, U. (1982).
Grundwasserverunreinigung - Bedrohung für die öffentliche Wasserversorgung? Gas- und Wasserfach: Wasser/Abwasser 123: 521-530.
6. Fraser, P., Chilvers, C., Beral, V., Hill, M.J. (1980).
Nitrate and human cancer: a review of the evidence. International Journal of Epidemiology 9: 3-11.
7. Selenka, F. (1982).
Nitrataufnahme durch Wasser und Lebensmittel. Mitteilungen Kommission für Wasserforschung, Deutsche Forschungsgemeinschaft 3: 115-127.
8. Sorg, T.J. (1979).
Nitrate removal from drinking water. EPA Seminar on nitrates in groundwater, October 3-4, 1979.
9. Miller, D.G. (1982).
Nitrate in drinking water, a summary of the main technical and economic issues and the research requirements. Water Research Centre, April 1982.
10. Barlog, F. (1980).
Nitrat im Trinkwasser: Ursachen und Problemlösungen. Chemische Rundschau 33: 3, 16.
11. Gauntlett, R.B. (1975). Nitrate removal from water by ion exchange. Water treatment and examination 24: 172-193.

12. Goodman, A.H. (1975).
Progress in methods of nitrate removal. Water treatment and examination 24: 157-171.
13. Haberer, K. (1984).
Probleme und Möglichkeiten der Nitrateliminierung bei der Trinkwasseraufbereitung. Gewässerschutz - Wasser - Abwasser Band 65, Klärschlamm - Rohstoff oder Schadstoff: 733-752.
14. Ginocchio, J.C. (1980).
Denitrifikation des Trinkwassers. Wasserwirtschaft 70: 397-401.
15. Guter, G.A. (1982).
Removal of nitrates from contaminated water supplies for public use, final report EPA - 600/2-82-042, January 1982.
16. Korngold, E. (1973).
Removal of nitrates from potable water by ion exchange. Water, Air and Soil Pollution 2: 15-22.
17. Clifford, D.A., Weber, W.J.Jr. (1978).
Nitrate removal from water supplies by ion exchange. EPA - 600/2-78-052, June 1978.
18. Midkiff, W.S., Weber, W.J.Jr. (1970).
Operating characteristics of strong-base anion exchange reactors. Proceedings of the 25th Purdue Industrial Waste Conference, May 1970: 593-604.
19. Höll, W., Eberle, S.H. (1984).
Anwendung von Ionenaustauchern zur Nitrat- und Sulfateliminierung. Gewässerschutz - Wasser - Abwasser Band 65, Klärschlamm - Rohstoff oder Schadstoff: 755-781.
20. Greene, L.A. (1978).
Nitrates in water supply abstractions in the Anglian Region: current trends and remedies under investigation. Water Pollution Control 77: 478-491.
21. Greene, L.A. (1981).
Removal of nitrate from public water supply abstractions. Effluent and Water Treatment Journal 21: 161-165.
22. Holzmacher, R.G. (1976).
Nitrate removal from a groundwater supply. Water and Sewage Works 123: 184, 186, 188, 190.
23. Gregg, P.E., Bowne, S.B. Jr.
Nitrate removal from municipal well water. Chemical Separation Corporation, Oak Ridge, Tennessee.

24. Haberer, K. (1982).
Möglichkeiten der Wasseraufbereitungstechnik zur Nitrateliminierung.
DVGW - Schriftenreihe Wasser Nr. 31, Eschborn 1982.
25. Höll, W., Kiehling, B. (1979).
Nitrat- und Sulfatentfernung aus Rohwässern durch Anionenaustausch.
Vom Wasser 53: 189-202.
26. Hrubec, J., Marsman, P., Dordrecht, P. van, Koster, J., Oers, J.A.M. van
(1983).
Bereiding van drinkwater uit stedelijk afvalwater met behulp van
een zuiveringssysteem met hyperfiltratie. Hergebruik van water -
Deelrapport I, CBH 83-15, RID, Leidschendam.
27. Richard, Y., Leprince, A., Martin, G., Leblanc, C. (1980).
Denitrification of water for human consumption. Progress in Water
Technology 12: 173-191.
28. Timmermans, P. (1984).
Kinetics and guidelines for the design of biological denitrifi-
cation systems of water. Proefschrift K.U. Leuven.
29. Nilsson, I., Ohlson, S. (1982).
Columnar denitrification of water by immobilized *Pseudomonas*
denitrificans cells. European Journal of Applied Microbiology and
Biotechnology 10: 261-274.
30. Nilsson, I., Ohlson S., Häggström, L., Molin, N., Mosbach, K. (1980).
Denitrification of water using immobilized *Pseudomonas denitrifi-*
cans cells. European Journal of Applied Microbiology and Bio-
technology 10: 261-274.
31. Roennefahrt, K.W. (1982).
Biologische Nitratentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung.
Mitteilungen Kommission für Wasserforschung, Deutsche Forschungs-
gemeinschaft 3: 198-215.
32. Gros, H., Ginocchio, J.C. (1982).
Biologische Nitrifikation und Denitrifikation auf Mischelementen
als Tauchkörper. Gas, Wasser, Abwasser 62: 312-321.
33. Klapwijk, A., Hoeven, J.C.M. van der, Lettinga, G. (1979).
Biological denitrification in an upflow sludge blanket reactor.
Water Research 15: 1-6.
34. Leprince, A., Richard, Y. (1982).
La bio-technique au service de l'eau de consommation: fiabilité
et performance du traitement biologique des nitrates. Aqua
Scientific and Technical Review: 455-462.

35. Tramper, J. (1984).

Nitrification and denitrification by immobilized bacteria.

36. Müller, G., Kühn, R. (1982).

Trinkwasserhygienische Aspekte bei der Anwendung von Mikroorganismen zur Nitratentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. Mitteilungen Kommission für Wasserforschung, Deutsche Forschungsgemeinschaft 3: 215-219..

37. Ginocchio, J., Sulzer, Gebr. A.-G. (1982).

Verfahren und Anlage zur biologischen Denitrifikation von Grundwasser. Europäische Patentanmeldung, Pat.No. 86863.