Nitraatverwijdering uit grondwater met het vast-bed ethanol proces

J. P. VAN DER HOEK
KIWA Onderzoek & Advies
Nieuwegein

A. J. H. F. CREUSEN
NV Waterleiding Maatschappij
Limburg

A. J. M. E. BEKKERS
NV Waterleidingmaatschappij
Oost-Brabant

L. A. C. FEIJ
Stichting
Waterleidinglaboratorium Zuid

Inleiding

Door stijging van de nitraatconcentratie in het grondwater [Van Beek *et. al.*, 1990] ten gevolge van overbemesting lijkt de toepassing van nitraatverwijdering voor de produktie van drinkwater uit grondwater op korte termijn onontkoombaar. De maximaal toelaatbare concentratie van nitraat in drinkwater bedraagt 50 mg/l volgens het Waterleidingbesluit van 1 juli 1984, terwijl in de Aanbevelingen van de VEWIN een richtniveau wordt genoemd van 25 mg/l.

Verwacht wordt, dat 25% van de Nederlandse waterleidingbedrijven in de toekomst met nitraatproblemen wordt geconfronteerd [Van Beek, 1984].

Het onderzoek in Nederland naar nitraatverwijderingsprocessen richt zich sterk op biologische processen [Van der Hoek & Schippers, 1991], met daarnaast ook aandacht voor fysisch/chemische processen zoals ionenwisseling volgens het CARIX-principe [Kappelhof *et. al.*, 1992] en electrodialyse [Kappelhof & Van der Hoek, 1991; Kappelhof & Van der Hoek, 1992], en de combinatie van fysisch/chemische processen met biologische processen zoals het door de Landbouwuniversiteit Wageningen ontwikkelde gecombineerde ionenwisseling/biologische denitrificatieproces [Van der Hoek, 1988; Van der Hoek *et. al.*, 1988].

Het meest ontwikkeld in Nederland op het gebied van biologische nitraatverwijdering is het autotrofe zwavel/kalksteen filtratie proces [Kruithof *et. al.*, 1988]. Dit wordt op het moment toegepast op praktijkschaal door de NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland [Van der Hoek *et. al.*, 1991]. Het proces zoals toegepast in het Montferland kent echter een aantal beperkingen en is daarom niet overal toepasbaar:
- in het proces wordt door bacteriën het zwavel omgezet in sulfaat, waardoor de sulfaatconcentratie met 1,7 mg per mg omgezet nitraat stijgt. In het geval van een zeer hoge nitraatconcentratie, of een hoge sulfaatconcentratie in het ruwe water, bestaat de mogelijkheid dat de sulfaatnorm (150 mg/l volgens het Nederlandse Waterleidingbesluit, 100 mg/l volgens de Aanbevelingen van de VEWIN) wordt overschreden;
- in het proces wordt uitgegaan van nazuivering van het biologisch behandelde water door infiltratie en bodempassage. Dit stelt specifieke eisen aan het beschikbare oppervlak voor infiltratievijvers en de bodemgesteldheid.

Als universeel toepasbaar biologisch proces, dat ingezet kan worden onafhankelijk van de ruw-watersamenstelling en geen specifieke eisen stelt aan beschikbaar oppervlak of bodemgesteldheid, is door de Commissie Nitraatverwijdering gekozen voor onderzoek naar en ontwikkeling van heterotrofe denitrificatie in vast-bed reactoren, met meertrapsfiltratie en UV-bestraling als nabehandeling.

Op het moment vindt onderzoek plaats naar dit proces met proefinstallaties te Roosteren (samenwerkingsverband NV Waterleiding Maatschappij Limburg, Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid en KIWA) en te Vierlingsbeek (samenwerkingsverband NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant, Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid en KIWA). In dit artikel wordt aangegeven waarom in Nederland uitgebreid onderzoek vereist is naar het vast-bed denitrificatieproces, ondanks ervaring in Frankrijk met overeenkomstige processen en zullen de eerste resultaten van het onderzoek te Roosteren en Vierlingsbeek worden gepresenteerd. Een gedetailleerde beschrijving van de resultaten met de nitraatverwijdering in de installaties te Roosteren en Vierlingsbeek, en de resultaten met de nazuivering van het biologisch behandelde water, wordt tezijnertijd in aparte publikaties gepresenteerd.

Samenvatting

Ontwikkelen van adequate nitraatverwijderingsprocessen voor de bereiding van drinkwater uit grondwater blijft actueel in verband met stijgende nitraatconcentraties in het grondwater.
Eén van de mogelijkheden is biologische nitraatverwijdering.
Op praktijkschaal wordt op het moment het zwavel/kalksteen filtratie proces toegepast. Dit proces is vanwege sulfaatvorming niet overal inzetbaar.
Uitgebreid onderzoek wordt daarom verricht naar het vast-bed ethanol proces dat wel universeel toepasbaar is. Proefinstallatie-onderzoek (25 m^3/uur) vindt plaats te Vierlingsbeek (downflow vast-bed reactor) en te Roosteren (upflow vast-bed reactor). Vooral in Frankrijk bestaat al meerdere jaren ervaring met een dergelijk proces. De aanpak in Nederland is echter wezenlijk anders dan die in het buitenland, waardoor resultaten niet direct vertaalbaar zijn naar de Nederlandse situatie.
Kenmerkend voor de Nederlandse aanpak zijn:
- het gebruik van vacuümontgassing (voorzuivering);
- een kritische beschouwing van dragermaterialen voor de bacteriën in de vast-bed reactor, waarbij de materialen getoetst zijn onder bedrijfscondities;
- een relatief hoge hydraulische belasting en hoge nitraatbelasting van de vast-bed reactor;
- toepassen van nazuivering voor de produktie van bacteriologisch betrouwbaar en biologisch stabiel drinkwater zonder gebruik te maken van een persistent desinfectiemiddel.

In dit artikel worden het principe van het vast-bed ethanol proces, de opzet van de proefinstallaties en enige aspecten met betrekking tot bovenstaande aandachtspunten besproken.
Vacuümontgassing en gebruik van zand als dragermateriaal in de vast-bed reactor blijken de bedrijfsvoering van vast-bed denitrificatiereactoren sterk te kunnen verbeteren. De nazuivering van gedenitrificeerd water tot drinkwaterkwaliteit lijkt mogelijk met de gekozen opzet, maar zal nog wel verder onderzoek en optimalisatie vereisen.

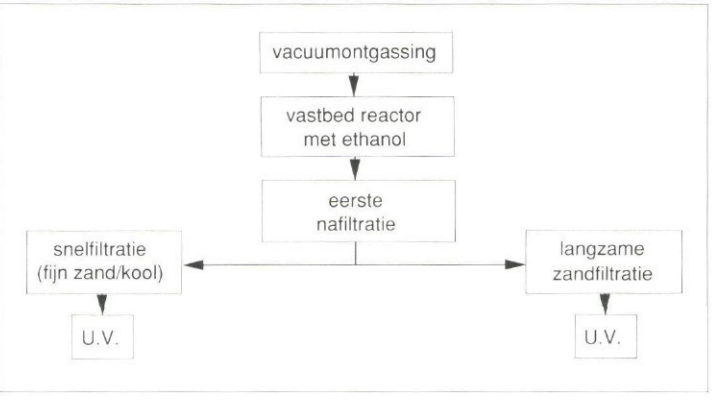
Processchema

Heterotrofe denitrificatie met ethanol berust op de omzetting van nitraat in stikstofgas door bacteriën in een zuurstofloze omgeving, waarbij ethanol wordt gebruikt als energie- en koolstofbron. De overall-reactie, inclusief vorming van nieuw celmateriaal (assimilatie), is:

$$NO_3^- + 0{,}555\ C_2H_5OH \rightarrow 0{,}0714\ C_5H_7O_2N \text{ (biomassa)} + 0{,}749\ HCO_3^- + 0{,}251\ OH^- + 0{,}911\ H_2O + 0{,}464\ N_2$$

Het processchema van heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bed reactoren, inclusief voor- en nabehandeling, is weergegeven in afb. 1. De eerste stap, vacuümontgassing, is optioneel. Door vacuümontgassing wordt opgelost stikstofgas en zuurstof uit het water verwijderd om de hele vast-bed reactor te kunnen benutten voor nitraatverwijdering, aërobe biomassagroei te voorkomen en verstopping door oververzadiging met stikstofgas, een reactieprodukt, in de vast-bed reactor te vermijden. De noodzaak om deze processtap toe te passen is sterk afhankelijk van de ruw-watersamenstelling (concentraties N_2, O_2, en NO_3^-) en de bedrijfsvoering van de vast-bed denitrificatie reactor (upflow of downflow). In de vast-bed reactor zetten denitrificerende bacteriën nitraat om in stikstofgas. Deze bacteriën zijn gehecht op een dragermateriaal, bijv. zand, dat op een gefixeerde plaats in de reactor aanwezig is. De reactor kan upflow of downflow worden bedreven. Periodiek moet de reactor gespoeld worden met water en lucht voor de verwijdering van de overtollige biomassa. In de daarna volgende eerste nafiltratie wordt biomassa, gemakkelijk assimileerbare organische koolstof (AOC) waaronder een restgehalte ethanol, en nitriet, een tussenprodukt van de denitrificatie, uit het biologisch behandelde water verwijderd. Verdere nabehandeling met als doel de produktie van bacteriologisch betrouwbaar en biologisch stabiel drinkwater vindt plaats door snelfiltratie (fijn zand of kool) of door langzame zandfiltratie. Als laatste processtap wordt een (veiligheids) UV-desinfectie toegepast. De noodzaak van een uitgebreide nabehandeling van gedenitrificeerd grondwater, zowel in heterotrofe processen als in autotrofe processen, is al benadrukt door Hijnen *et. al.* [1990].

Afb. 1 - Processchema vast-bed ethanol denitrificatie met voor- en nabehandeling.



Noodzaak van onderzoek in Nederland

Ervaring met biologische nitraatverwijdering uit drinkwater door vast-bed reactoren is vooral aanwezig in Frankrijk. Zowel upflow reactoren (Chateau Landon, 50 m³/h, gestart in 1983 [Richard & Schneider, 1985]) als downflow reactoren (Eragny, 80 m³/h, gestart in 1983 [Philipot *et. al.*, 1985]) zijn vanaf het begin van de jaren tachtig operationeel.
Vanwege (commerciële) bedrijfsbelangen (Degrémont, OTV) is echter geen volledige informatie te krijgen over de opzet en bedrijfsvoering van installaties (bijv. over dragermaterialen, spoelprocedures). Ook over aanloopproblemen en problemen met de bedrijfsvoering is men zeer terughoudend. Uit een recente publikatie [Richard & Thébault, 1991] blijkt echter wel degelijk dat men in Frankrijk te kampen heeft gehad met problemen. Nu spreekt men daar, na het toepassen van een aantal procesmodificaties, over de 'second-generation plants'.
Onderzoek in Nederland naar het vast-bed proces is gewenst om niet uitsluitend afhankelijk te zijn van Franse leveranciers èn om in de bedrijfstak zelf ervaring op te doen met ontwerp, implementatie en bedrijfsvoering van vast-bed denitrificatie reactoren. Daarnaast worden in Nederland specifieke streefwaarden gehanteerd voor de produktie van biologisch stabiel en bacteriologisch betrouwbaar drinkwater. Gestreefd wordt naar een AOC-concentratie in het behandelde water lager dan 10 μg Ac-C eq/l waardoor wordt voorkomen dat een persistent desinfectiemiddel moet worden gebruikt. Dit stelt specifieke eisen aan de nazuivering. In Frankrijk wordt chloring van biologisch gedenitrificeerd en nabehandeld water standaard toegepast.
Een ander verschil betreft de bedrijfsvoering van downflow reactoren. Ter voorkoming van oververzadiging met stikstofgas in de vast-bed denitrificatie reactor past men in Frankrijk reactoren toe die onder druk worden bedreven, waardoor de oplosbaarheid van stikstofgas wordt vergroot. In Nederland daarentegen richt men zich op de toepassing van vacuümontgassing van het te behandelen water voor de verwijdering van stikstofgas uit het ruwe water, waarmee oververzadiging in de vast-bed reactor minder snel zal optreden. Voordeel van deze methode is, dat ook zuurstof uit het ruwe water wordt verwijderd, waardoor de vast-bed denitrificatie reactor efficiënter wordt benut en minder biomassa wordt gevormd (geen aërobe omzetting van ethanol met bijbehorende aërobe biomassaproduktie).

Opzet van het onderzoek

In een samenwerkingsverband van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg, de Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid en KIWA wordt in Roosteren onderzoek verricht naar nitraatverwijdering met upflow vast-bed reactoren. In een samenwerkingsverband van de NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant, de Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid en KIWA wordt in Vierlingsbeek het downflow vast-bed proces onderzocht. Op beide lokaties wordt ook de nazuivering onderzocht. De belangrijkste dimensies van de proefinstallaties zijn weergegeven in tabel I. De nitraatconcentratie in het te behandelen water in Roosteren bedraagt circa 75 mg/l en in Vierlingsbeek circa 50 mg/l. Gestreefd wordt naar een nitraatconcentratie in het behandelde water van gemiddeld 10 mg/l (of lager) en een bedrijfsvoering van de vast-bed reactoren met een effluent ethanolconcentratie van maximaal 2 mg/l, om de nazuivering niet te hoog te belasten. Aan de uiteindelijke waterkwaliteit, ná de nazuivering, worden de volgende bacteriologische en biologische eisen gesteld [Hijnen *et. al.*, 1991]:

- bacteriën van de coligroep < 1 KVE/300 ml
- andere faecale parameters < 1 KVE/100 ml
- koloniegetal GGA22 < 100 KVE/ml
- koloniegetal GGA37 < 10 KVE/ml
- *Aeromonas* < 20 KVE/100 ml
- AOC < 10 μg Ac-C eq/l
- ATP < 10 ng/l
- DOC: geen toename t.o.v. het ruwe onbehandelde water.

De installatie te Vierlingsbeek is uitgerust met een voorfilter voor ijzer-, mangaan-, ammonium- en aluminiumverwijdering. Vóór de denitrificatie reactor is een vacuümontgasser geplaatst. De nazuivering behandelt slechts een deel van het gedenitrificeerde water. De vulling van het tweede nafilter moet nog worden vastgesteld.
In de proeven te Roosteren zijn twee straten naast elkaar bedreven. In geen van beide straten wordt het water voorbehandeld. In straat 1 zijn in de vast-bed reactor verschillende dragermaterialen toegepast: Filtraperl 2,5-4,5 mm (geëxpandeerde leisteen), Aquacite 2,5-4,0 mm (antraciet) en zand 2-3 mm. In straat 2 is in de vast-bed reactor steeds met zand (2-3 mm) gewerkt. Het eerste nafilter in straat 2 betrof een DynaSand filter. Dit type filter werkt volgens het moving-bed principe en wordt gekenmerkt door een continue reiniging van het filtermateriaal [Kramer & Wouters, 1991]. Nog niet vastgesteld is hoe de tweede nafiltratie er in beide straten uit zal zien.
De installatie te Roosteren wordt handmatig bediend, de installatie te Vierlingsbeek is voor een groot deel geautomatiseerd. Automatisering, data-aquisitie en procesvisualisatie vormen hier een belangrijk onderdeel van het onderzoekprogramma.
Belangrijke redenen om zowel het upflow proces als het downflow proces te onderzoeken zijn, dat het upflow proces naar verwachting minder gevoelig is voor verstopping door biomassa-accumulatie en stikstofgasophoping (waardoor vacuümontgassing waarschijnlijk niet vereist is), maar dat door een mogelijk grotere uitspoeling van biomassa in het upflow proces de waterkwaliteit na nitraatverwijdering slechter is, en dus de nazuivering zwaarder belast zal worden.
Beide installaties zijn eind 1989/begin 1990 opgestart. Een aantal belangrijke facetten van het onderzoek en de bedrijfsvoering van de installaties, waarmee de opzet zich duidelijk onderscheidt van die in andere landen, wordt hierna kort behandeld.

TABEL I - *Dimensies proefinstallatie Vierlingsbeek en Roosteren.*

	Vierlingsbeek[1]	Roosteren	
		Straat 1[2]	Straat 2[3]
voorfilter:			
diameter (m)	1,8		
bedhoogte (m)	1,80-1,95		
vulling marmer	1,2-1,8 mm		
vacuümontgasser:			
diameter (m)	0,8		
valhoogte (m)	3		
werkdruk (kPa)	5-10		
vast-bed reactor:			
diameter (m)	1,8	1,9	1,08
bedhoogte (m)	1,85	1,1-1,3	1,1
vulling	filtraperl 2,5-4,5 mm	variabel	zand 2-3,15 mm
1e nafilter:			
diameter (m)	1	2,1	0,96
bedhoogte (m)	2 x 1	2 x 0,75	1,8
vulling	antraciet 1,2-2,4 mm zand 0,8-1,25 mm	antraciet 1,4-2,5 mm zand 0,8-1,25 mm	zand 0,8-1,25 mm
2e nafilter:			
diameter (m)	1		
bedhoogte (m)	2		
vulling	nader te bepalen		

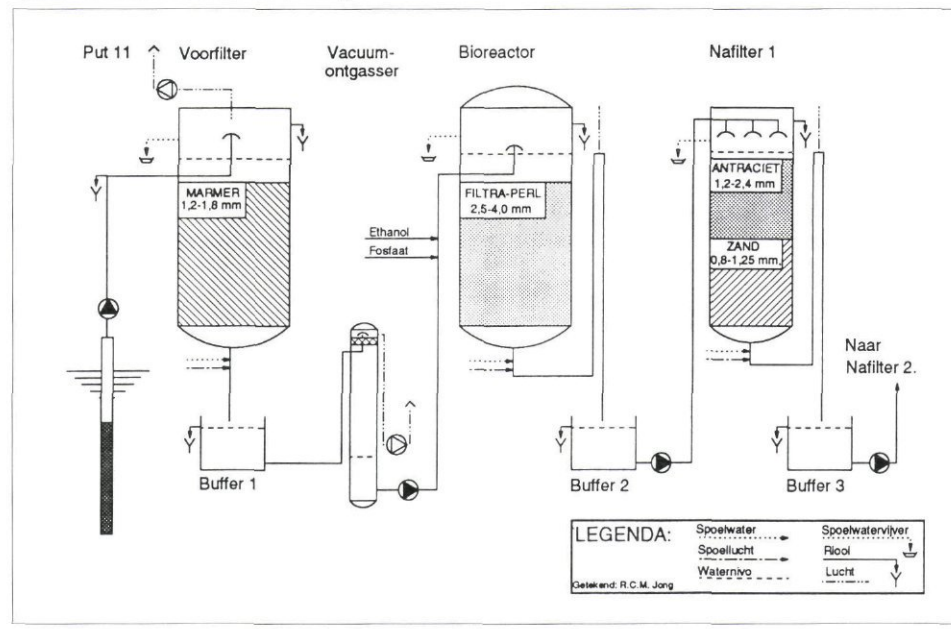
[1] maximale volumestroom 25 m^3/h; nafilters 6,3 m^3/h
[2] maximale volumestroom 23 m^3/h
[3] maximale volumestroom 5,8 m^3/h

Proefinstallatie Vierlingsbeek: toepassing van vacuümontgassing

In afb. 2 is het processchema weergegeven van de installatie te Vierlingsbeek. Centraal element in de installatie is de downflow vast-bed bioreactor, die zonder overdruk wordt bedreven.
De bioreactor is opgestart in maart 1990, waarbij in het totale proces geen vacuümontgassing was opgenomen. Hoewel in een zeer korte tijd van circa 35 dagen een volledige nitraatverwijdering werd bereikt bij een belasting van 6,5 m/uur en een nitraat influentconcentratie van circa 50 mg/l, traden al snel problemen op in de bedrijfsvoering. De maximale weerstand van 90 cm waterkolom werd zeer snel bereikt na elke spoelprocedure door een sterke biomassagroei in de toplaag van de reactor en het optreden van oververzadiging met stikstofgas in de reactor. De bedrijfsvoering werd hierdoor gelimiteerd tot een belasting van 2 m/uur. Verschillende aanpassingen in de reactor zelf, zoals het aanbrengen van spoelgoten en een grote spoelwaterafvoer voor een snelle afvoer van spoelwater en slib, en aanpassingen in de bedrijfsvoering, zoals aanpassingen in het spoelprogramma (water-en luchtdebieten, spoelduur, spoelfrequentie) sorteerden onvoldoende effect.

Op 17 juni 1991 is een vacuümontgasser opgenomen in het proces. Door vacuümontgassing wordt door het verlagen van

Afb. 2 - Processchema installatie Vierlingsbeek.

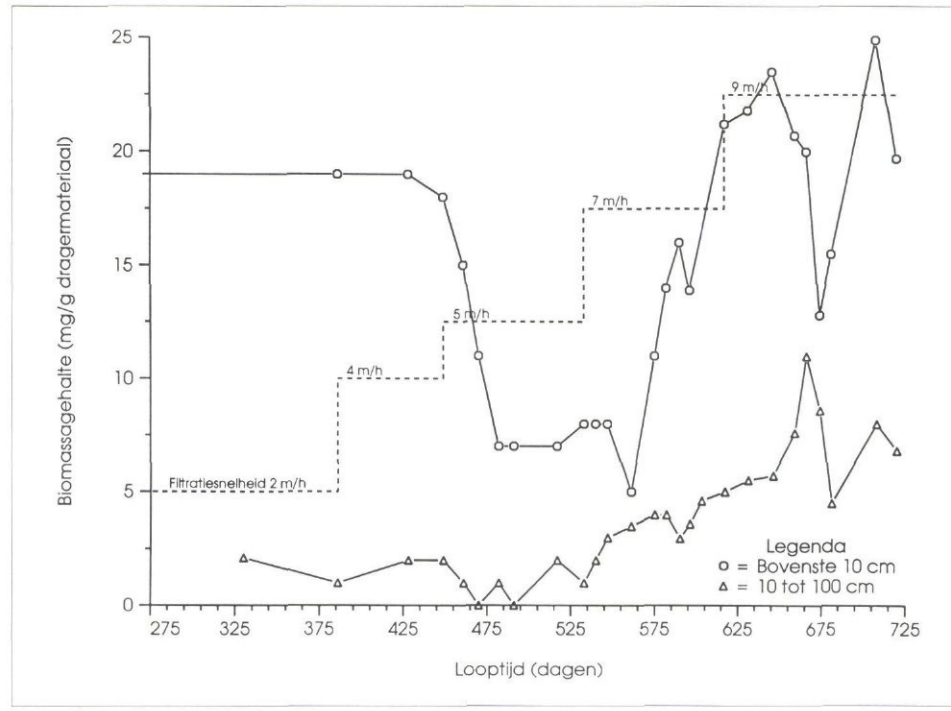


de druk de oplosbaarheid van gassen in een vloeistof verlaagd. Met deze techniek wordt stikstofgas en zuurstofgas voor een gedeelte uit het influent van de bioreactor verwijderd. In de praktijk resulteert dit voor de installatie te Vierlingsbeek in een verlaging van het stikstofgehalte met circa 63% (van 17,5 naar 4,8 mg N_2/l) en een verlaging van het zuurstofgehalte met circa 61% (van 6,9 naar 2,7 mg O_2/l). De vacuümontgasser wordt bedreven bij een druk van 5 à 10 kPa (90-95% vacuüm). Hogere verwijderingsrendementen moeten daarbij in principe mogelijk zijn [Kappelhof *et. al.*, 1989].

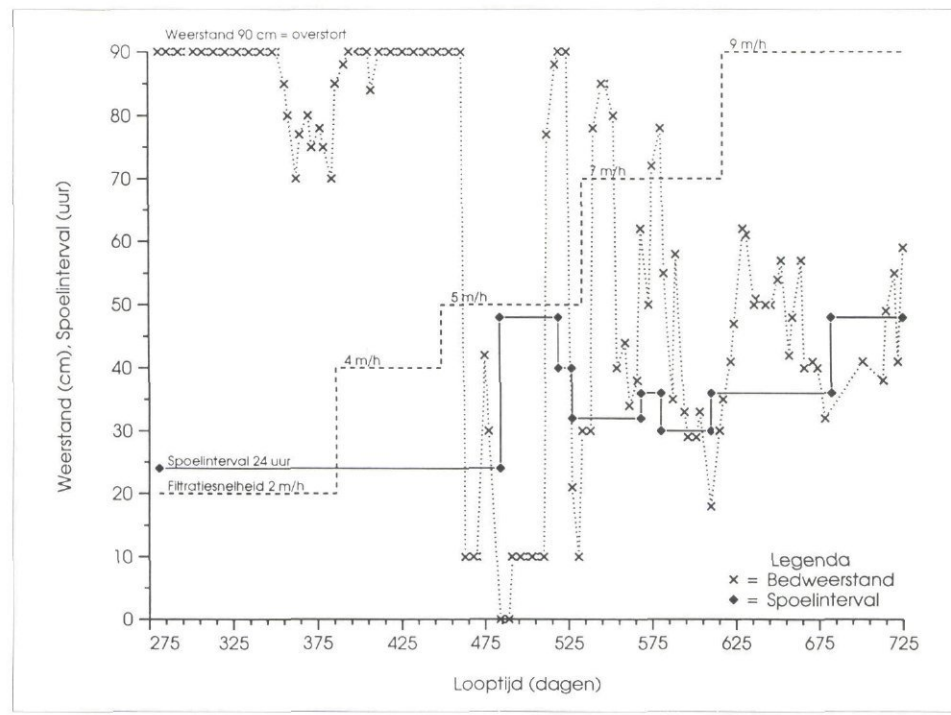
Door toepassing van vacuümontgassing is het mogelijk gebleken de ontwerpbelasting van 9-10 m/uur te bereiken (influentconcentratie 50 mg NO_3^-/l). Vacuümontgassing heeft direct positief effect gehad op zowel de biomassaconcentratie en biomassastructuur van het slib, en ook op het niet optreden van stikstofgas oververzadiging. Door beide aspecten wordt verstopping voorkomen.

Het effect op het slib in de bioreactor is weergegeven in afb. 3. Hierin is weergegeven het biomassagehalte in de bovenste laag van het reactorbed (0-10 cm) en in de laag van 10-100 cm, gemeten vanaf de bovenkant. Het slibgehalte is uitgedrukt in mg drogestof per g dragermateriaal. Vóór de installatie van de vacuümontgasser (dag 447) was er sprake van een relatief hoge biomassaconcentratie in de toplaag. Deze biomassa was slijmerig van structuur en wit gekleurd (aërobe biomassa). Na inbedrijfname van de vacuümontgasser en een éénmalige 'ruige' spoeling (gecombineerde lucht/water spoeling met lucht 110 m/uur, water 88 m/uur gedurende 4 minuten, daarna 2,5 minuten naspoelen met 88 m/uur water) om deze aërobe biomassa te verwijderen (dag 461), is deze slijmerige, sterk weerstandvormende biomassa blijvend afwezig en kon de belasting van de reactor worden opgevoerd. Hierdoor liep de biomassaconcentratie wel weer op, zowel in de toplaag als in de laag daaronder, maar dit betrof denitrificerende, compacte biomassa, lichtbruin van kleur, die een veel geringere weerstand tot gevolg had. De biomassaconcentratie stabiliseert zich nu op circa 20-25 mg/g in de toplaag en circa 10 mg/g in de laag daaronder.

De stikstofgasconcentratie in het effluent van de bioreactor bedraagt circa 13,5 mg/l. Oververzadiging treedt, bij afwezigheid van zuurstof, pas op bij 20-22 mg N_2/l [Kappelhof *et. al.*, 1989]. Verstopping door stikstofgasophoping is hiermee ook voorkomen.



Afb. 3 - Biomassaconcentratie in de downflow vast-bed denitrificatiereactor te Vierlingsbeek. Dag 447: inbedrijfname vacuümontgasser; dag 461: éénmalige 'ruige' spoeling.



Afb. 4 - Weerstand, filtratiesnelheid en spoelinterval van de vast-bed denitrificatiereactor te Vierlingsbeek. Dag 447: inbedrijfname vacuümontgasser; dag 461: éénmalige 'ruige' spoeling.

Het effect op de bedrijfsvoering van de bioreactor met betrekking tot de aspecten weerstand, filtratiesnelheid en spoelinterval is weergegeven in afb. 4. Vóór de installatie van de vacuümontgasser (dag 447) en de éénmalige 'ruige' spoeling (dag 461) werd de maximale weerstand (90 cm) al bereikt bij een filtratiesnelheid van 2 m/uur en een spoelinterval van 24 uur. Na installatie van de vacuümontgasser en de éénmalige 'ruige' spoeling blijkt dat de maximale weerstand niet meer bereikt wordt, zelfs niet bij hoge filtratiesnelheden, mits het spoelinterval, in combinatie met de spoelprocedure, juist wordt gekozen.

Op het moment stabiliseert het proces zich bij een weerstand van circa 60 cm, een spoelinterval van 48 uur, en een gecombineerde lucht/waterspoeling (lucht 66 m/uur, water 3 m/uur; vijf maal 5 minuten met tussentijdse afvoer van slib/spoelwater), gevolgd door een naspoeling met 88 m/uur water gedurende 5 minuten. Het spoelwaterverbruik van de bioreactor bedraagt daarmee 2%.

Proefinstallatie Roosteren: effect dragermateriaal op de bedrijfsvoering van de bioreactor

In het onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van het upflow vast-bed proces is in Roosteren, in navolging van de ervaringen in Frankrijk, in eerste instantie gekozen voor een poreus dragermateriaal voor de biomassa, met een lage soortelijke massa: Filtraperl (geëxpandeerde leisteen). In een later stadium is, ook omdat op deze lokatie twee bioreactoren ter beschikking waren, een vergelijking gemaakt met twee andere materialen: Aquacite (antraciet) en zand. De materialen zijn met elkaar vergeleken onder bedrijfscondities, waarbij de korreldiameter van de materialen ongeveer gelijk was (Filtraperl 2,5-4,5 mm; Aquacite 2,5-4,0 mm; zand 2-3 mm). Kenmerkende verschillen in de eigenschappen tussen de materialen zijn:

Filtraperl:
- lage soortelijke massa
- poreus (inwendig)
- ruw oppervlak.

Aquacite:
- lage soortelijke massa
- niet poreus
- ruw oppervlak.

zand:
- hoge soortelijke massa
- niet poreus
- glad oppervlak.

In tabel II is een overzicht gegeven, hoe deze materiaaleigenschappen mogelijk een effect kunnen hebben op de bedrijfsvoering van vast-bed reactoren.

Een aantal kenmerken van de bedrijfsvoering, aan de hand waarvan in principe een keuze kan worden gemaakt voor een dragermateriaal, is samengevat in tabel III. Hoewel de maximale biomassaconcentratie uiteenloopt bij gebruik van de verschillende dragermaterialen, ook veroorzaakt door de wijze van spoelen van de reactoren, blijkt de maximale volumecapaciteit (nitraatverwijdering per m^3 reactorinhoud per uur) in dezelfde orde van grootte te liggen. Onafhankelijk van het dragermateriaal is de verwijdering van biomassa van de korrels moeilijk. In alle gevallen is een gecombineerde lucht/water spoeling nodig met luchtsnelheden van 50-75 m/uur en watersnelheden van 5-20 m/uur, gedurende 10-20 minuten, gevolgd door een waterspoeling gedurende circa 10 minuten. In het geval van Filtraperl en Aquacite bedraagt de watersnelheid tijdens naspoelen ongeveer 80 m/uur, bij zand ongeveer 100 m/uur om een expansie van 30% te bereiken. Spoeling blijkt tenminste éénmaal per 48 uur vereist te zijn.

TABEL II – *Mogelijk effect eigenschap van dragermateriaal op bedrijfsvoering van vast-bed denitrificatiereactoren.*

eigenschap	effect
poreuze structuur	goede biomassa hechting
glad oppervlak	biomassa goed te verwijderen
lage soortelijke massa	in expansie te brengen met lage spoelsnelheid
hoge soortelijke massa	zeer intensieve spoeling is mogelijk zonder uitspoelen van dragermateriaal

TABEL III – *Effect dragermateriaal op bedrijfsvoering vast-bed denitrificatiereactoren.*

	Filtraperl	Aquacite	Zand
max. biomassa concentratie (mg/g)	50	45	90
max. volumecapaciteit ($g/m^3 \cdot uur$)	550	430	600
verwijdering biomassa	moeilijk	moeilijk	moeilijk
spoelprocedure	complex	complex	eenvoudig
kwaliteit dragermateriaal	niet constant	goed	goed
slijtvastheid	redelijk	slecht	goed
spoelwaterverbruik (%)	3	3	5

De spoelprocedure van zand is echter aanmerkelijk eenvoudiger door de hogere soortelijke massa van zand ten opzichte van Filtraperl en Aquacite. Door de geringe soortelijke massa van Filtraperl en Aquacite zal tijdens de gecombineerde lucht/water spoeling dragermateriaal kunnen uitspoelen. Daarom moet eerst de bovenwaterstand worden verlaagd alvorens de gecombineerde lucht/water spoeling te starten. Zodra de overstortrand is bereikt tijdens de gecombineerde spoeling wordt deze onderbroken om het bovenwater opnieuw af te laten, waarna de spoelprocedure kan worden vervolgd. In het geval van zand is de gecombineerde lucht/water spoeling mogelijk, mèt beperkte expansie van het dragermateriaal, zonder het risico van uitspoelen van dragermateriaal. Met zand kan zo een zeer intensieve gecombineerde spoeling worden toegepast (tot 300 m/uur lucht, 5 m/uur water). De hogere watersnelheid in de naspoelfase, nodig om 30% bedexpansie te bereiken, resulteert bij zand echter wel in een hoger spoelwaterverbruik, maar blijft nog altijd beperkt tot 5%.

Een gedetailleerde beschrijving van de spoelprocedure en optimalisatie hiervan zal tezijnertijd worden gepubliceerd in een artikel, specifiek gewijd aan de bedrijfsvoering van de installatie te Roosteren.

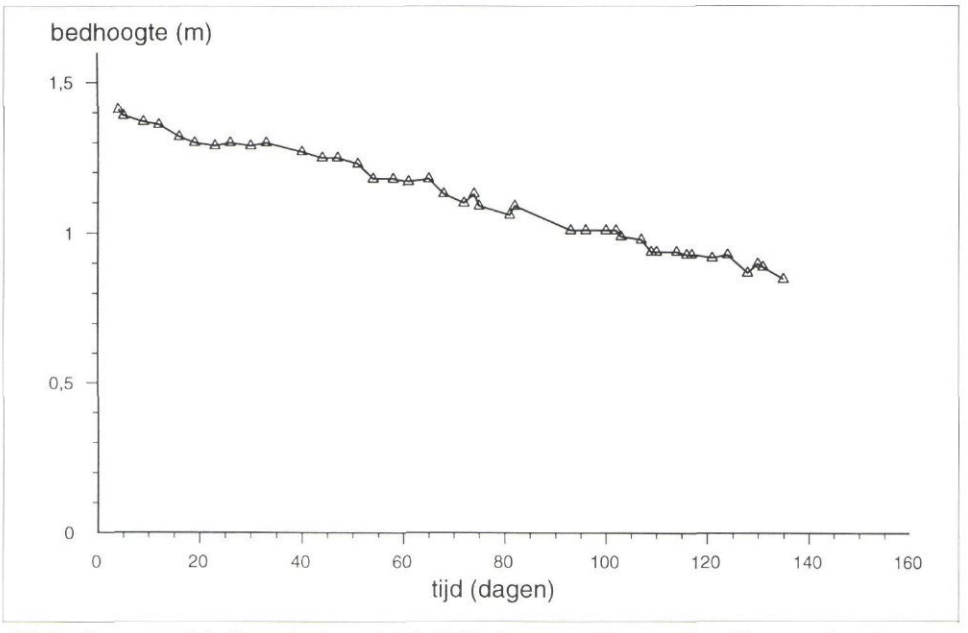
Een groot probleem bij Filtraperl blijkt de kwaliteit van het materiaal bij opeenvolgende leveringen te zijn. Terwijl zand en Aquacite een constante kwaliteit hebben, bleek dat bij drie verschillende leveringen van Filtraperl grote verschillen in materiaaleigenschappen optraden met betrekking tot soortelijke massa (o.a. door variatie van de inwendige porositeit), sterkte, structuur en slijtvastheid. Tijdens het spoelen ontstonden hierdoor problemen en trad verlies van dragermateriaal op.

Uiteindelijk blijkt Aquacite niet goed bestand te zijn tegen de hoge luchtsnelheden tijdens de gecombineerde lucht/water spoeling, nodig om de overtollige biomassa van de korrels te verwijderen. Het materiaal toonde duidelijk slijtage, wat goed zichtbaar is in afb. 5 uit de dalende bedhoogte tijdens bedrijfsvoering van een bioreactor, gevuld met Aquacite.

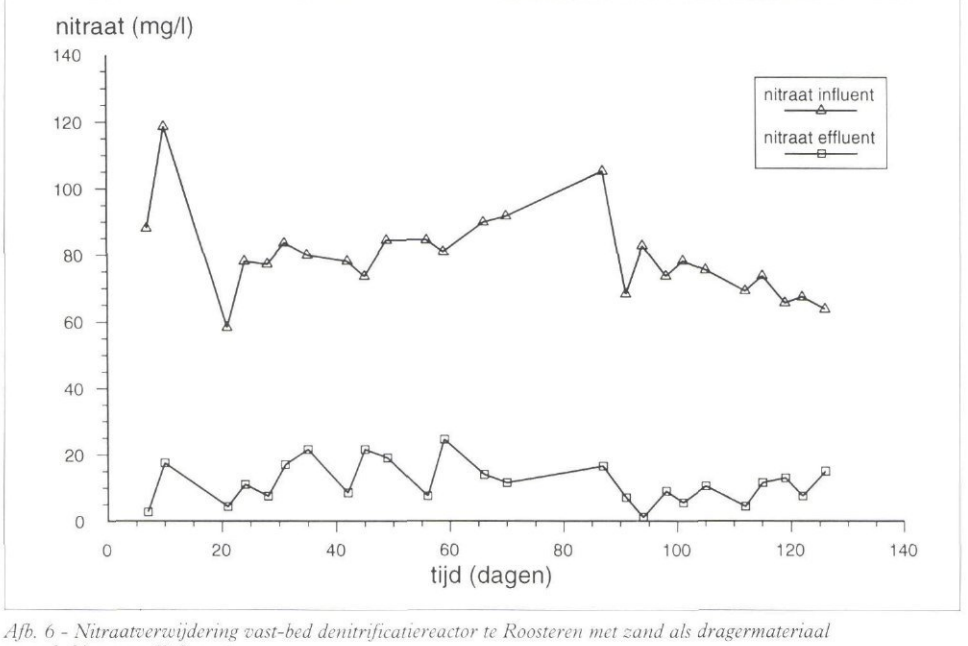
Op basis van bovenstaande resultaten is voor de upflow reactor te Roosteren gekozen voor zand als dragermateriaal. De nitraatverwijdering gedurende een langere periode, bij een ontwerpbelasting van 8 m/uur, is weergegeven in afb. 6. De biomassaconcentratie is gedurende deze bedrijfsperiode beperkt tot circa 20-30 mg/g. De drukval na spoelen is als stuurparameter voor de biomassaconcentratie gebruikt en is in deze periode beperkt tot 15-35 cm waterkolom. Opgemerkt moet worden dat tijdens de bedrijfsvoering de spoelprocedure regelmatig bijgesteld moest worden om het proces in de hand te houden. Vooral dit aspect moet nog verder onderzocht en geoptimaliseerd worden.

Waterkwaliteit na upflow en downflow vast-bed denitrificatie: nazuivering

Zowel op de lokatie Roosteren als op de lokatie Vierlingsbeek is het effluent van de bioreactoren geanalyseerd op de bacteriologische en hygiënische kwaliteit. De kwaliteit met betrekking tot de



Afb. 5 - Afname van de bedhoogte in de vast-bed denitrificatiereactor te Roosteren door slijtage van Aquacite (2,5-4,0 mm).



Afb. 6 - Nitraatverwijdering vast-bed denitrificatiereactor te Roosteren met zand als dragermateriaal voor de biomassa (2-3 mm).

aanwezigheid van biomassa (bacteriën) is vastgesteld met behulp van koloniegetallen bepaald op glucose-gist extract agar bij 22 °C en bij 37 °C (GGA22 en GGA37), het koloniegetal bepaald op een arm medium (R_2A), *Aeromonas*, ATP (Adenosine Trifosfaat, een verbinding die in alle levende cellen aanwezig is in een concentratie van ca. 10^{-16} g/cel) en troebelheid. Het gehalte gemakkelijk afbreekbare organische verbindingen, een maat voor de biologische stabiliteit van het water, is gemeten met de AOC-bepaling [Van der Kooij *et. al.*, 1982], terwijl daarnaast ook het ethanolgehalte is bepaald. De resultaten staan vermeld in tabel IV.

Hoewel de bioreactor te Roosteren (upflow) met een hogere nitraatverwijderingscapaciteit heeft gewerkt dan de reactor te Vierlingsbeek (downflow) en de bedrijfscondities in beide gevallen niet stabiel waren, kunnen voorlopig de volgende conclusies worden getrokken:

1. de waarden van de diverse parameters komen in orde van grootte overeen met eerder gepubliceerde waarden gemeten na een vast-bed ethanol proces [Hijnen *et. al.*, 1990];
2. na het upflow denitrificatieproces (met in dit geval een hogere nitraatverwijderingscapaciteit) werd meer biomassa in het effluent waargenomen (tot ca. een factor 10) en was het AOC-gehalte gemiddeld hoger dan na het downflow denitrificatieproces;
3. de effluentkwaliteit was, mogelijk door een niet-stabiel werkende bioreactor, aan sterke schommelingen onderhevig (standaardafwijking is groter dan het geometrisch gemiddelde).

Om een bacteriologisch betrouwbaar en biologisch stabiel drinkwater te bereiden is, zoals uit de cijfers uit tabel IV blijkt, een uitgebreide nazuivering vereist. Deze zal bestaan uit een dubbele nafiltratie en een UV-desinfectie, zoals weergegeven in afb. 1. Op de lokatie Roosteren is in de tweede helft van 1991 al onderzoek verricht naar de eerste nafiltratie. Daarbij zijn een dubbellaagsfilter en een DynaSand filter met elkaar vergeleken. Om te voorkomen, dat de tweede nafiltratie te zwaar wordt belast, is voor een aantal parameters streefwaarden opgesteld waaraan het water na de eerste nafiltratie moet voldoen [Hijnen *et. al.*, 1991]:

- AOC < 25 μg Ac-C eq/l
- troebelheid <1 NTU
- ATP <50 ng/l.

De samenstelling van het grondwater, en het gedenitrificeerde water na dubbellaagsfiltratie en DynaSand filtratie, is vermeld in tabel V. Aanwezigheid van organische stof is, naast AOC en ethanol, ook bepaald aan de hand van DOC (dissolved organic carbon). Ook hier geldt, dat de analyses betrekking hebben op sterk wisselende, niet-stabiele bedrijfscondities van de bioreactor, een niet-optimale spoelprocedure van het dubbellaagsfilter en een in bepaalde periodes sterk wisselende ethanolbelasting van de nafilters. Met betrekking tot de eerste nafiltratie kunnen desalniettemin de volgende voorlopige conclusies worden getrokken:

1. ook na de eerste nafiltratie is de waterkwaliteit aan sterke schommelingen onderhevig;
2. verwijdering organische stof:
   - de verwijdering van gemakkelijk afbreekbare organische verbindingen (AOC en ethanol; biologische stabiliteit) is in beide nafilters goed, maar wordt sterk beïnvloed door de ethanolbelasting van het nafilter. Doorslag van ethanol vond regelmatig plaats door zuurstoflimitatie in het filterbed. De streefwaarde voor AOC (< 25 μg Ac-C eq/l) werd hierdoor in een aantal gevallen niet bereikt;
   - er is sprake van een DOC-toename ten

TABEL IV – *Waterkwaliteit na biologische nitraatverwijdering in het vast-bed ethanol proces in een upflow reactor (Roosteren) en een downflow reactor (Vierlingsbeek) (geometrisch gemiddelde en standaard afwijking).*

	upflow	downflow
gemiddelde volumecapaciteit (g $NO_3^-/(m^3 \cdot h)$)	500	200
koloniegetal GGA22 (KVE/ml)	$3{,}4 \times 10^4$ ($\pm 2 \times 10^5$)	NB
koloniegetal GGA37 (KVE/ml)	$2{,}6 \times 10^3$ ($\pm 1{,}4 \times 10^5$)	NB
koloniegetal R_2A (KVE/ml)	$8{,}3 \times 10^5$ ($\pm 4{,}2 \times 10^6$)	$1{,}3 \times 10^5$ ($\pm 2{,}4 \times 10^5$)
Aeromonas (KVE/100 ml)	54 (±715)	5 (±724)
ATP (ng/l)	1.331 (±2.904)	207 ($\pm 4{,}5 \times 10^4$)
troebelheid (NTU)	1,5 (±0,65)	0,4 (±0,23)
ethanol (mg/l)	0,8 (±8,2)	1,5 (±6,44)
AOC (μg Ac-C eq/l)	782 (±2.900)	404 (±3.180)

NB = niet bepaald

TABEL V – *Watersamenstelling van het grondwater en van het gedenitrificeerde water na dubbellaagsfiltratie en na DynaSand filtratie als eerste nazuiveringsstap (installatie Roosteren).*

	Grondwater niveau	Na DynaSand filtratie geom. gemid. (min.-max.)	Na dubbellaagsfiltratie geom. gemid. (min.-max)
koloniegetal GGA22 (KVE/ml)	< 100	$2{,}3 \times 10^4$ ($150 - 1 \times 10^6$)	$9{,}4 \times 10^3$ ($1{,}3 \times 10^3 - 5{,}8 \times 10^4$)
koloniegetal GGA37 (KVE/ml)	< 10	$1{,}2 \times 10^4$ ($20 - 1 \times 10^5$)	466 ($13 - 8{,}9 \times 10^3$)
koloniegetal R_2A (KVE/ml)	330	4×10^5 ($8{,}4 \times 10^4 - 2{,}7 \times 10^6$)	$9{,}4 \times 10^4$ ($1{,}8 \times 10^4 - 7{,}1 \times 10^5$)
Aeromonas (KVE/100 ml)	< 10	42 (< 1 – 1.400)	10 (1 – 1.100)
ATP (ng/l)	< 10	569 (91- 4400)	257 (69- 3300)
troebelheid (NTU)	< 0,2	1,1 (0,8 – 1,8)	1,1 (0,5 – 4)
DOC (mg/l)	0,8	2,1 (0,6 – 15)	1,1 (0,7 – 3,9)
ethanol (mg/l)	0,0	0,35 (< 0,1 – 32)	0,2 (< 0,1 – 4,9)
AOC (μg Ac-C eq/l)	< 10	63 (13,7 – 1.040)	55 (11 – 1.711)

opzichte van het gehalte in grondwater (dubbellaagsfilter 0,3 mg/l; DynaSand filter 1,3 mg/l) dat vermoedelijk bestaat uit moeilijk afbreekbare verbindingen van microbiologische herkomst;

3. verwijdering biomassa:
- de afname van troebelheid is matig en daalt in beide nafilters niet tot onder 1 NTU;
- de reductie die bereikt wordt ten aanzien van bacteriologische parameters (koloniegetallen, *Aeromonas*) is in beide filters beperkt, maar in het dubbellaagsfilter wèl beter dan in het DynaSand filter;
- ATP daalt in beide nafilters niet tot onder 50 ng/l, de streefwaarde die is gesteld aan het eerste nafiltraat;

4. het spoelwaterverbruik van het dubbellaagsfilter is aanmerkelijk lager dan van het DynaSand filter (respectievelijk ca. 4% en ca. 10-13%).

Als algemene conclusie voor de eerste nafiltratie kan worden gesteld, dat de verwijdering van organische stof (AOC, ethanol) in beide filters vergelijkbaar is, maar dat het dubbellaagsfilter beter voldoet dan het DynaSand filter op het punt van verwijdering van biomassa en spoelwaterverbruik. Op basis van deze waarnemingen is als eerste nafiltratie gekozen voor dubbellaagsfiltratie. Optimalisatie van het dubbellaagsfilter is echter nog wèl vereist om aan de gestelde criteria voor AOC, troebelheid en ATP te voldoen. Eén van de mogelijkheden is het toepassen van vlokkingsfiltratie.
Náást het optimaliseren van de eerste nafiltratie zal ook veel aandacht gegeven moeten worden aan het formuleren van de procescondities van de tweede nafiltratie om aan de uiteindelijke eisen voor bacteriologische kwaliteit en biologische stabiliteit te voldoen. Bij een gelijke AOC-verwijdering door de tweede nafiltratie als door de eerste nafiltratie (ca. 90%) lijkt de verwijdering van organische stof goed mogelijk (AOC < 10 μg Ac-C eq/l haalbaar). Problemen kunnen vooral optreden bij de verwijdering van biomassa. In het eerste kwartaal van 1992 is de verwijdering van biomassa in het dubbellaagsfilter echter al op 90% gebracht. Om een goede bacteriologische kwaliteit te bereiken moet met zowel het eerste als met het tweede nafilter een verwijdering van 95% bereikt worden.

Conclusies

Specifieke eisen, gesteld aan de wijze van drinkwaterbereiding (technologische aspecten èn kwaliteitsaspecten, waaronder AOC en desinfectie) hebben tot gevolg, dat bij de toepassing van nitraatverwijdering uit grondwater met het vast-bed ethanol proces in Nederland een deels andere aanpak wordt gevolgd dan in het buitenland. Vooral het gebruik van vacuümontgassing, een kritische beschouwing van het dragermateriaal in de denitrificatie reactor en de nazuivering hebben tot een specifiek andere opzet van de installaties geleid:
- vacuümontgassing blijkt een goed alternatief voor reactoren onder druk. Naast het voorkómen van oververzadiging met stikstofgas in de bioreactor wordt ook aërobe biomassagroei beperkt door zuurstofgasverwijdering. Verstoppings- en weerstandsproblemen treden niet op, terwijl ook de totale slibproduktie geringer is;
- in upflow reactoren is een licht materiaal zoals bijvoorbeeld Filtraperl niet per definitie het meest geschikt als drager voor de biomassa. Met een eenvoudig materiaal als zand is een evengrote nitraatverwijderingscapaciteit mogelijk, met daarbij een eenvoudige èn flexibele spoelprocedure;
- produktie van bacteriologisch en hygiënisch betrouwbaar èn biologisch stabiel drinkwater zonder gebruik van een persistent desinfectiemiddel vereist een dubbele nafiltratie als nazuivering. Als eerste nafilter blijkt een dubbellaagsfilter toepasbaar. Om aan de gestelde drinkwaterkwaliteitseisen te voldoen voor AOC, ATP, DOC en koloniegetallen (waaronder *Aeromonas*) moet nog wel veel aandacht worden gegeven aan optimalisatie van de eerste nafiltratie èn aan het formuleren van de procescondities van de tweede nafiltratie.

Als universeel toepasbaar biologisch proces voor nitraatverwijdering uit grondwater blijkt het vast-bed ethanol proces goede perspectieven te bieden.

Verantwoording

Het in dit artikel beschreven onderzoek wordt uitgevoerd in het kader van het VEWIN-Onderzoekprogramma met een extra financiële ondersteuning van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg, de NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant en NOVEM. Begeleiding van het onderzoek vindt plaats in een tweetal projectgroepen, waarin met name de heren ir. M. G. M. den Blanken en ir. H. J. A. Römgens van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg en de heer ir. W. C. van Paassen van de NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant bedankt worden voor de stimulerende samenwerking. Vanuit KIWA wordt het onderzoek begeleid en ondersteund door de heren ir. J. W. N. M. Kappelhof, ing. R. C. M. Jong, ing. F. Schoonenberg en ing. W. A. M. Hijnen. Analytische en technologische ondersteuning wordt geleverd door de Stichting Waterleidinglaboratorium Zuid en de laboratoria van KIWA. Bediening van de installaties en monstername wordt met veel enthousiasme uitgevoerd door machinisten van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg en medewerkers van de afdeling Zuiveringsonderzoek van de NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant.

Literatuur

Beek, C. G. E. M. van (1984). *Nitraat in het onttrokken grondwater. In: Nitraat en drinkwater-*