

Stand van zaken nitraatverwijdering in de drinkwaterbereiding*

1. Inleiding

Toepassen van nitraatverwijdering zal op korte termijn naar verwachting onvermijdelijk zijn voor meerdere grondwaterwinningen van de Nederlandse waterleidingbedrijven. 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.



J. P. VAN DER HOEK
KIWA NV
Nieuwegein



J. C. SCHIPPERS
KIWA NV
Nieuwegein

Het nitraatgehalte in het grondwater stijgt op verschillende locaties door overbemesting [Van Beek *et al.*, 1990] en zal over 5-10 jaar op een aantal locaties de grenswaarde van 50 mg/l overschrijden. Op dit moment zou al op twee locaties de grenswaarde van 50 mg/l overschreden worden als er geen maatregelen zouden zijn genomen in de vorm van behandeling en het buiten bedrijf stellen van putten. Verwacht wordt, dat 25% van de winningen van de Nederlandse waterleidingbedrijven in de toekomst met nitraatproblemen wordt geconfronteerd [Van Beek, 1984].

Geconfronteerd met het gegeven, dat het toepassen van nitraatverwijdering voor de productie van drinkwater uit grondwater op korte termijn vereist zal zijn, dienen zich de volgende vragen aan:

- welke processen zijn in theorie mogelijk;
- wat wordt nu op (semi-)praktijkschaal toegepast in het buitenland;
- welke eisen stellen we in Nederland aan de toe te passen processen en de te bereiken waterkwaliteit;
- voor welke processen kiezen we in Nederland, en hoever is de ontwikkeling en implementatie van deze processen in Nederland gevorderd?

* Publikatie naar aanleiding van de voordracht 'Stand van zaken nitraatverwijdering' tijdens het KIWA/VWN colloquium 'Nitraatverwijdering uit grondwater', Ede, 24 oktober 1990, door dr. ir. J. C. Schippers en van de voordracht 'Toepassing nitraatverwijderingstechnieken' tijdens de 43-ste vakantie cursus in drinkwatervoorziening, Delft, 11 januari 1991, door dr. ir. J. P. van der Hoek.

Samenvatting

Door stijgende nitraatconcentraties in het grondwater is toepassing van nitraatverwijdering op korte termijn noodzakelijk om drinkwater te kunnen leveren met nitraatgehaltes beneden de maximaal toelaatbare concentratie van 50 mg/l, of bij voorkeur beneden de VEWIN-aanbeveling van 25 mg/l.

De theoretisch mogelijke processen kunnen ingedeeld worden in drie hoofdgroepen: de fysisch/chemische processen, de biologische processen en de combinatieprocessen. In de eerste groep behoren ionenwisseling, hyperfiltratie, elektrolyse, vloeibare membranen en chemische reductie. De tweede hoofdgroep betreft heterotrofe en autotrofe denitrificatie. De derde groep combineert een fysisch/chemisch nitraatverwijderingsproces met een biologische behandeling van de afvalstroom die in het desbetreffende proces ontstaat. In het buitenland speelt het nitraatprobleem ook, en verschillende praktijkinstallaties zijn al gedurende meerdere jaren operationeel. Door een andere aanpak, en specifieke Nederlandse eisen die aan het proces en de kwaliteit van het water na nitraatverwijdering worden gesteld (kernpunten: AOC/desinfectie, brijn en toxicologische aspecten), zijn de resultaten niet direct toepasbaar op de Nederlandse situatie. De ontwikkelingen in Nederland concentreren zich op het moment op (1) autotrofe zwavel/kalksteen-denitrificatie met infiltratie en bodempassage als nabehandeling, (2) heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren, met meertrapsfiltratie en UV als nabehandeling, en (3) nitraat-selectieve ionenwisseling en elektrolyse in combinatie met biologische brijnbehandeling.

In dit artikel wordt nader ingegaan op deze vragen.

2. Processen voor de verwijdering van nitraat

2.1. Indeling

Processen voor de verwijdering van nitraat zijn in grote lijnen in te delen in drie groepen: fysisch/chemische processen, biologische processen en combinatieprocessen. Aan de hand van deze indeling worden mogelijke processen kort besproken met de voor- en nadelen die aan deze processen zijn verbonden.

2.2. Fysisch/chemische processen

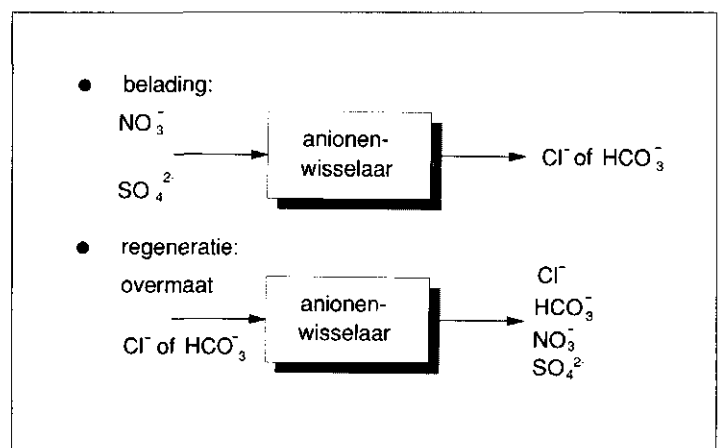
a. Ionenwisseling

Bij nitraatverwijdering door ionenwisseling wordt gebruik gemaakt van een kunststofmateriaal, de hars, in de vorm van korreltjes van circa 0,5-1 mm. Op een polystyreen of acrylaat matrix zijn positief

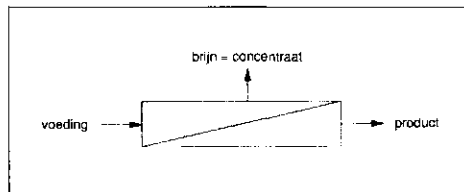
geladen quarternaire ammoniumgroepen gehecht, die anionen kunnen wisselen, bijvoorbeeld nitraat en sulfaat tegen chloride of bicarbonaat. Na verloop van tijd is de ionenwisselaar verzadigd met nitraat en sulfaat en moet geregenereerd worden met een geconcentreerde natriumchloride- of natriumbicarbonaatoplossing om de hars weer in de chloride- of bicarbonaatvorm te brengen. Het principe van het proces is weer-gegeven in afb. 1.

Het proces kent de volgende voordelen:

- het is direct beschikbaar, ionenwisseling is een operationele techniek [Deguin *et al.*, 1978];
- het proces is nitraatselectief door gebruik te maken van nitraatselectieve ionenwisselaars [Guter, 1982; Van der Hoek *et al.*, 1988];
- het proces levert een nagenoeg



Afb. 1 - Principe van ionenwisseling.



Afb. 2 - Principe van hyperfiltratie.

bacteriologisch stabiel en betrouwbaar produkt.

De belangrijkste nadelen van ionenwisseling zijn:

- voor regeneratie van de ionenwisselaar is een grote overmaat zout vereist (circa factor 1,5-2) en er ontstaat een afvalstroom, de gebruikte regenerant, met een hoge zoutconcentratie en een volume van circa 3-5% van de behandelde hoeveelheid water [Van der Hoek, 1988].
- Het proces resulteert daardoor in een zoutbelasting van het milieu;
- de chloride- en/of waterstofcarbonaatconcentratie van het water wordt verhoogd;
- anionenwisselaars kunnen aanleiding geven tot afgifte van ongewenste stoffen aan het behandelde water. Dit zijn resten van stoffen, gebruikt bij de fabricage van de hars, of brokstukken van de ionenwisselaar die vrijkomen door veroudering.

b. Hyperfiltratie

Hyperfiltratie (omgekeerde osmose) is een membraanproces, waarbij water onder invloed van een druk door een membraan wordt geperst, en waarbij zouten worden tegengehouden. De voeding (het te behandelen grondwater) wordt op deze manier gesplitst in een laag geconcentreerd produkt en een geconcentreerde brijn, het concentraat. Het principe is schematisch weergegeven in afb. 2.

Bij hyperfiltratie wordt een beperkte hoeveelheid zuur, bijvoorbeeld zwavelzuur, gedoseerd met het doel precipitatie van calciumcarbonaat op de membranen

te voorkomen. Deze dosering resulteert uiteindelijk in een belasting van het milieu, zij het een zeer beperkte.

De voordelen van het proces zijn:

- het is direct beschikbaar, het wordt veelvuldig toegepast voor de ontzouting van brak en zout water [Schipper, 1984];
- het water wordt ook onthard, omdat de membranen zowel anionen als kationen tegenhouden;
- het levert een nagenoeg bacteriologisch stabiel en betrouwbaar produkt.

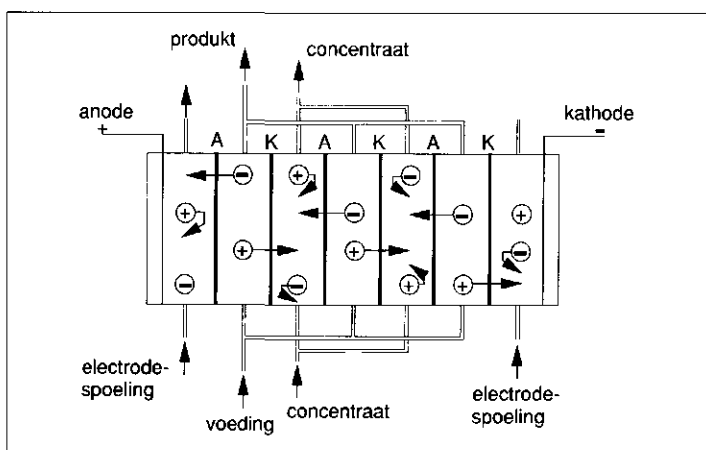
Als nadelen kunnen genoemd worden dat

- er een brijn geloosd moet worden, qua volume circa 10-20% van de te behandelen stroom [Hellekes *et al*, 1989];
- het proces niet nitraatselectief is.

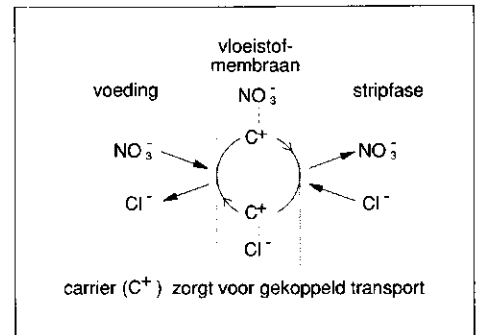
c. Elektrodialyse

Elektrodialyse is een membraanproces waarbij niet het water, maar de kationen en anionen zich verplaatsen door de membranen. De drijvende kracht bij dit proces is een potentiaalverschil. Door afwisselend anionmembranen en kationmembranen te plaatsen tussen de elektroden, ontstaan, afwisselend compartimenten waaruit ionen worden verwijderd en compartimenten waarin zout wordt opgehoopt. De anionmembranen laten alleen anionen door en de kationmembranen alleen kationen. Het voedingwater, dit is het te behandelen grondwater, wordt gesplitst in een produktwater en een concentraat.

Het concentraat kan worden gerecirculeerd. Afb. 3 geeft het proces-schema weer. Bij elektrodialyse worden geen zouten of zuren toegevoegd en is er geen zoutbelasting van het milieu. In vergelijking met hyperfiltratie is bij dit proces een hogere recovery bereikbaar (produktwater/voedingwater x 100%), omdat door periodieke ompoling van de elektroden het optreden van scaling (neerslaan van zouten op de membranen door overschrijding van de oplosbaarheid)



Afb. 3 - Principe van elektrodialyse; A = anionmembraan, K = kationmembraan.



Afb. 4 - Principe van vloeistofmembranen.

kan worden voorkomen. Dit heet 'electrodialysis reversal' (EDR).

De voordelen van elektrodialyse zijn:

- het proces is direct beschikbaar;
- het proces is voor wat betreft de anionverwijdering min of meer selectief uit te voeren door het toepassen van nitraatselectieve anionmembranen [OTTO Oeko-Tech, 1990];
- er is een combinatie mogelijk met ontharden;
- het proces levert een nagenoeg bacteriologisch stabiel en betrouwbaar produkt.

De nadelen zijn:

- het proces levert een afvalstroom, het concentraat, die circa 5-10% bedraagt van de behandelde stroom [Hellekes *et al*, 1989];
- net als bij anionenwisseling wordt bij elektrodialyse gebruik gemaakt van quarternaire ammoniumgroepen, in dit geval in de anionmembranen. Dit kan aanleiding geven tot afgifte van ongewenste stoffen aan het behandelde water.

d. Geïmmobiliseerde vloeistofmembranen

Vloeibare membranen of vloeistofmembranen worden wel de derde generatie membranen genoemd, 'de membranen van het jaar tweeduizend' [Mulder, 1990]. Het membraan is geen vaste stof, maar een vloeistof die geïmmobiliseerd is in de poriën van een poreus dragermateriaal. In deze vloeistof bevindt zich een carrier, die zeer specifiek is voor een bepaalde component in de voeding (het te behandelen water), bijvoorbeeld nitraat. In het geval van nitraatverwijdering kan gekozen worden voor quarternaire ammoniumzouten als carrier, ortho-nitrophenyloctylether of decanol als vloeistof (oplosmiddel voor de carrier) en microporeuze polypropyleen membranen als poreus dragermateriaal [Neplenbroek, 1989].

Het principe van het proces is weergegeven in afb. 4. Door een gekoppeld transport worden nitraationen tegen hun concentratiegradiënt getransporteerd van

de laaggeconcentreerde voeding naar de hooggeconcentreerde stripfase, terwijl chloride wordt getransporteerd van de stripfase naar de voeding. Voordelen van het proces zijn dat

- door gebruik te maken van een juiste carrier in het membraan het proces nitraatselectief is;
- het een nagenoeg bacteriologisch stabiel en betrouwbaar produkt levert.

Nadelen zijn:

- het proces is nu nog niet operationeel, het bevindt zich nog in een ontwikkelingsfase;
 - er zijn nog problemen met de stabiliteit van de membranen [Neplenbroek *et al.*, 1989];
 - als carrier wordt gebruik gemaakt van quarternaire ammoniumzouten. Dit kan aanleiding geven tot afgifte van ongewenste stoffen aan het behandelde water;
 - de stripfase zal na verloop van tijd moeten worden vervangen.
- Er ontstaat dus een afvalstroom.

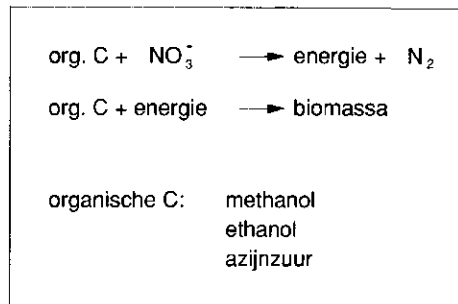
e. Chemische reductie

In aanwezigheid van ferro-ijzer (Fe^{2+}) in overmaat, en koper als katalysator, kan nitraat worden gereduceerd tot stikstofgas. Ferro-ijzer wordt daarbij geoxydeerd tot ferri-ijzer (Fe^{3+}). Het proces verloopt alleen bij een hoge pH [Sorg, 1979]. Vergeleken met de eerder genoemde fysisch/chemische processen kent dit proces geen voordelen, echter wel een aantal belangrijke nadelen [Van Hecke *et al.*, 1990]:

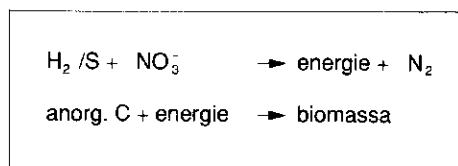
- er worden nevenprodukten gevormd, zoals nitriet, hydroxylamine en ammonium;
- er is een hoge pH vereist ($> 8,1$) om de reactie te laten verlopen;
- het chemicaliënverbruik is hoog: loog om de pH op 8,1 te brengen en overmaat ijzer (8 mol ijzer per mol nitraat [Sorg, 1979]);
- er wordt slechts een beperkte omzetting bereikt, 50-70%;
- het proces is niet operationeel.

2.3. Biologische processen

De tweede hoofdgroep van nitraat-verwijderingsprocessen betreft de biologische nitraatverwijdering, ofwel denitrificatie. Door bacteriën wordt nitraat in dit proces omgezet in stikstofgas, als zuurstof afwezig is. In de afvalwater-zuivering wordt denitrificatie al zeer lang toegepast, in de drinkwaterzuivering is het een nieuw proces. In het geval van denitrificatie van drinkwater is voor wat betreft de uitvoeringsvorm van het proces vooral een onderscheid te maken op de volgende aspecten:



Afb. 5 - Principe van heterotrofe denitrificatie.



Afb. 6 - Principe van autotrofe denitrificatie.

- het denitrificatie-principe: heterotroof of autotroof;
- het reactorsysteem: voor denitrificatie van drinkwater wordt vrijwel uitsluitend gebruik gemaakt van reactorsystemen die gebaseerd zijn op het biofilm-concept. Dit betekent dat de bacteriën, ofwel de biomassa, gehecht zijn op een dragermateriaal.

a. Het denitrificatie-principe
Heterotrofe denitrificerende bacteriën maken gebruik van een organische stof als energiebron en als koolstofbron voor de aanmaak van nieuwe biomassa (afb. 5). Als organische stof kan gebruik gemaakt worden van bijvoorbeeld ethanol, methanol of azijnzuur. Dit moet gedoseerd worden aan het te behandelen water. Autotrofe denitrificerende bacteriën verkrijgen energie uit de oxydatie van gereduceerde zwavelverbindingen, zoals sulfide, thiosulfaat of elementaire zwavel, of uit de oxydatie van waterstofgas. De gereduceerde zwavelverbindingen of het waterstofgas moeten gedoseerd worden aan het te behandelen water. Nieuw celmateriaal wordt gevormd uit anorganische koolstof (afb. 6).

b. Het denitrificatie reactorsysteem
Als gekozen wordt voor het biofilm-concept zijn verschillende uitvoeringsvormen mogelijk, met verschillende type dragermaterialen:

- in een vast-bedreactor is het dragermateriaal op een gefixeerde plaats in de reactor aanwezig. De reactor kan upflow of downflow worden bedreven. Als dragermateriaal kan onder andere geëxpandeerde leisteenkorrels [Rogalla *et al.*, 1990; Kappelhof & Van der Hoek, 1990], actieve kool [Böckle *et al.*, 1986] of

geprofileerde kunststof lamellen [Gros *et al.*, 1988];

- in een gefluidiseerd-bedreactor of wervelbed is de drager, meestal zand [Richard *et al.*, 1980; Hall *et al.*, 1985], in gefluidiseerde toestand aanwezig in de reactor, wat wordt bereikt door een voldoende hoge opwaartse watersnelheid door de reactor;
- in een zwevend-bedreactor wordt een dragermateriaal toegepast dat lichter is dan water, bijvoorbeeld polystyreenkorrels [Roennefahrt, 1986]. Het dragermateriaal drijft in de reactor. Het proces kan zowel upflow als downflow worden bedreven;
- in een moving-bedreactor, zoals bijvoorbeeld een Dynasand-filter, wordt het dragermateriaal continu gerecirculeerd voor een continue reiniging en afvoer van overtollige biomassa [Koopman *et al.*, 1990].

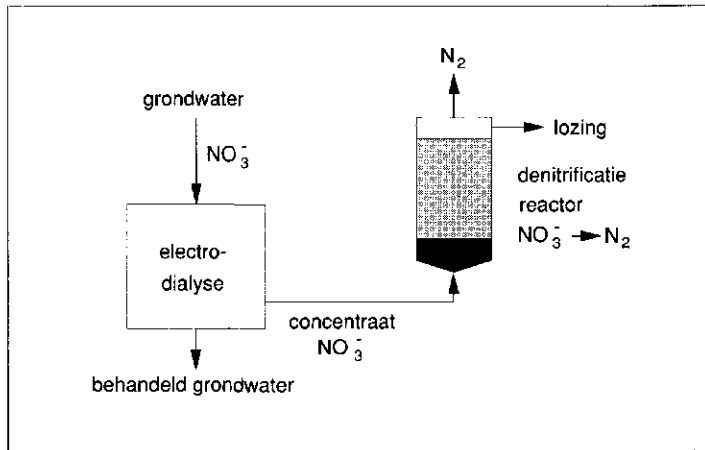
c. Voor- en nadelen van biologische nitraatverwijdering

Denitrificatie van drinkwater kent de volgende voordelen:

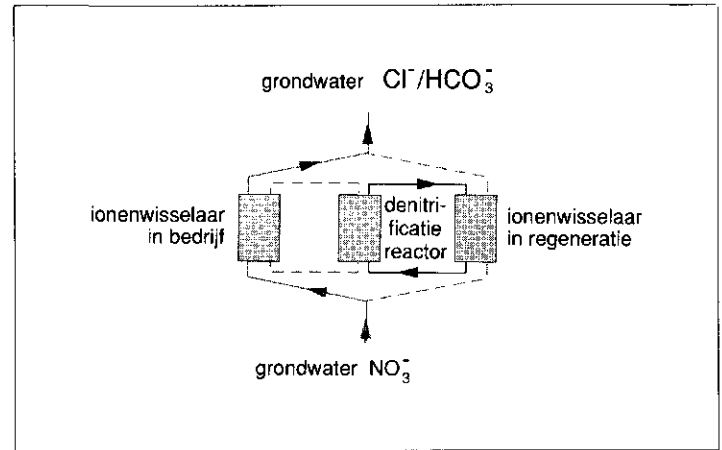
- het proces is nitraatspecifiek;
- nitraat wordt omgezet in stikstofgas, het is niet slechts een concentreringsproces;
- het proces sluit redelijk goed aan bij de al toegepaste technieken door waterleidingbedrijven, vooral het vast-bedprincipe;
- de afvalstroom die in het proces ontstaat (slib en spoelwater) is goed gedefinieerd en behandelbaar. Denitrificatie kent echter ook nadelen:
- tijdens bedrijfsvoering van de denitrificatiereactor kan uitspoeling optreden van biomassa, AOC (waaronder een restgehalte van de organische koolstofbron) en nitriet (een tussenprodukt bij de omzetting van nitraat in stikstofgas);
- het effluent van de denitrificatiereactor is daardoor zeer zwaar belast;
- om van het zwaarbelaste effluent drinkwater te maken is een uitgebreide nazuivering nodig;
- het proces vraagt om een uitgebreide bewaking en controle, zo mogelijk met behulp van on-line monitoren. Er worden immers stoffen gedoseerd aan het te behandelen water.

2.4. Combinatieprocessen

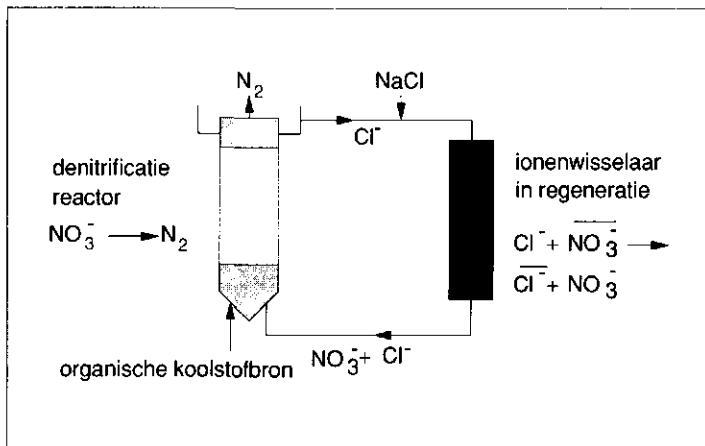
De derde hoofdgroep van nitraat-verwijderingsprocessen betreft de combinatieprocessen. Bij deze processen wordt een fysisch/chemische nitraatverwijdering gekoppeld aan een denitrificatieproces, met als doel het beperken van de nadelen van de fysisch/chemische techniek. Als voorbeeld zal kort worden ingegaan op de combinatie



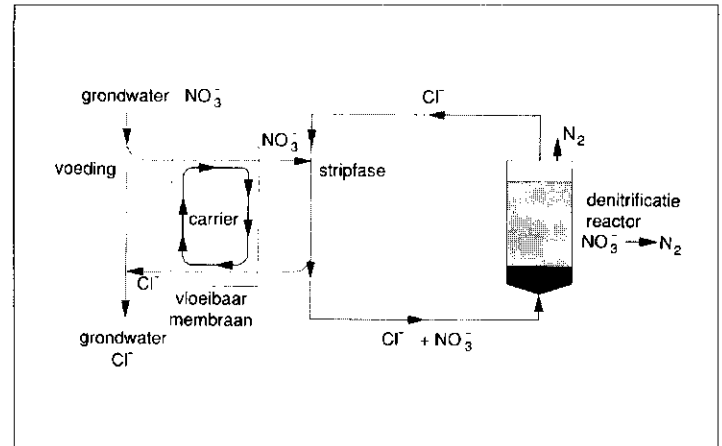
Afb. 7 - Combinatie van elektrodialyse met biologische brijnbehandeling.



Afb. 8 - Combinatie van ionenwisseling met biologische denitrificatie.



Afb. 9 - Regeneratieprincipe in het gecombineerde ionenwisseling-biologische denitrificatieproces.



Afb. 10 - Combinatie van vloeibare membranen met biologische denitrificatie.

elektrodialyse/biologische denitrificatie, ionenwisseling/biologische denitrificatie, en vloeibare membranen/biologische denitrificatie.

a. Combinatie elektrodialyse/biologische denitrificatie
Door het toepassen van elektrodialyse met nitraatselectieve anionmembranen ontstaat een concentraat, waarin het belangrijkste bestanddeel nitraat is. Het concentraat laat zich daardoor zeer goed behandelen met biologische denitrificatie [OTTO Oeko-Tech, 1990], waardoor de belasting van het milieu door nitraat wordt geëlimineerd. Het principe is schematisch weergegeven in afb. 7.

b. Combinatie ionenwisseling/biologische denitrificatie
Deze combinatie is ontwikkeld aan de Landbouwniversiteit Wageningen [Van der Hoek, 1988]. Het grondwater wordt behandeld met ionenwisseling. De regeneratie van de ionenwisselaar wordt echter uitgevoerd in een gesloten systeem met behulp van een denitrificatiereactor. Het proces is schematisch weer-

gegeven in afb. 8. Eén ionenwisselaar wordt gebruikt voor grondwaterbehandeling, terwijl de ander geregenereerd wordt met de denitrificatiereactor. Dit regeneratieprincipe is weer-gegeven in afb. 9. De gebruikte regenerant, met overmaat chloride en uitgewisseld nitraat, wordt niet geloosd, maar door een denitrificatiereactor geleid, waarin het nitraat wordt omgezet in stikstofgas. De gedennitricificeerde regenerant bevat daarna geen nitraat meer, maar nog wel de overmaat chloride, en kan dus worden hergebruikt. De overmaat regeneratiezout blijft in het systeem aanwezig en er vindt geen volumineuze brijnlozing plaats.

c. Combinatie vloeibare membranen/biologische denitrificatie
Net zoals bij de hiervoor genoemde combinatie ionenwisseling/biologische denitrificatie, kan ook bij vloeibare membranen de stripfase biologisch worden behandeld voor de verwijdering van nitraat uit de stripfase. Lozing van de stripfase is hierdoor minder snel nodig, er ontstaat een min of meer gesloten systeem (afb. 10).

d. Voor- en nadelen van de combinatieprocessen
De voordelen van de combinatieprocessen ten opzichte van de fysisch/chemische processen zijn, dat de afvalproblematiek en het chemicaliënverbruik sterk worden beperkt. Als nadeel geldt echter, dat de processen vrij gecompliceerd zijn, deels nog niet operationeel zijn, en dat een aantal nadelen van de fysisch/chemische processen, zoals afgifte van ongewenste stoffen aan het behandelde grondwater, blijft bestaan. In het geval van de combinatie ionenwisseling/biologische denitrificatie en de combinatie vloeibare membranen/biologische denitrificatie vraagt het risico van een bacteriologische verontreiniging van de ionenwisselaars of vloeistofmembranen extra aandacht.

3. Ervaringen met nitraatverwijdering in het buitenland

Verontreiniging van drinkwater met nitraat is geen specifiek Nederlands probleem, ook in het buitenland speelt deze problematiek [Miller, 1982; Sontheimer & Rohmann, 1984; Ballay et al., 1985; Schröder et al., 1985; Verhoeve,

TABEL I – Overzicht van (semi-)praktijkinstallaties in het buitenland voor nitraatverwijdering uit drinkwater.

| Systeem | Capaciteit (m ³ /h) | Ref. |
|--|--------------------------------|------|
| IONENWISSELING | | |
| Conventionele ionenwisseling, NaCl regeneratie: | | |
| Frankrijk: | | |
| - Binic | 160 | 1 |
| - Plouenan | 600 | 2 |
| - Reignac | 150 | 2 |
| - Sainte Adresse | 100 | 3 |
| Verenigde Staten van Amerika: | | |
| - McFarland | 160 | 4 |
| Nitraatselectieve ionenwisseling, NaCl/NaHCO ₃ regeneratie: | | |
| Engeland: | | |
| - Little Hay | 137,5 | 5 |
| - Isleham | 187,5 | 6 |
| CARIX-proces (gecombineerde kationen-anionwisseling): | | |
| Duitsland: | | |
| - Bad Rappenau | 170 | 7 |
| - Kilchberg | 260 | 8 |
| ELEKTRODIALYSE | | |
| Conventioneel: | | |
| Engeland: | | |
| - Mobiele installatie | 50 | 9 |
| - Pipe Hill Lichfield | 625 | 10 |
| Nitraatselectief met biologische brijnbehandeling: | | |
| Zwitserland (in voorbereiding) | 60 | 11 |
| BIOLOGISCH | | |
| Heterotroof, ethanol, vast-bed, upflow: | | |
| Frankrijk: | | |
| - Chateau Landon | 50 | 12 |
| - Champfleur | 70 | 13 |
| - Issoudun | 200 | 14 |
| Heterotroof, ethanol, vast-bed, downflow: | | |
| Frankrijk: | | |
| - Eragny | 80 | 15 |
| - Dennemont | 400 | 16 |
| Heterotroof, methanol, gefluïdiseerd bed: | | |
| Engeland: | | |
| - Bucklesham | 100 | 17 |
| België: | | |
| - De Blankaart (in voorbereiding) | 750 | 18 |
| Heterotroof, ethanol, zwevend bed: | | |
| Duitsland: | | |
| - Langenfeld Monheim | 300 | 19 |
| Autotroof, waterstof, lamellen: | | |
| Duitsland: | | |
| - Mönchen Gladbach | 50 | 20 |

Referenties: 1. Philipot & De Larminat, 1988; 2. Richard, 1989; 3. De Larminat *et al.*, 1990; 4. Lauch & Guter, 1986; 5. Rendie, 1990; 6. Reynolds, 1990; 7. Höll, 1988; 8. Hagen & Mayer, 1990; 10. Ionics Water Treatment Systems, 1989; 11. Miquel, 1990; 12. Richard & Schneider, 1985; 13. Richard & Partos, 1986; 14. Brummel *et al.*, 1989; 15. Philipot *et al.*, 1985; 16. Rogalla *et al.*, 1990; 17. Gauntlett & Zabel, 1982; 18. Germonpré, 1990; 19. Roennefahrt, 1989; 20. Schnoor, 1986.

1985]. Het is daarom nuttig om na te gaan, welke processen in het buitenland worden toegepast. In tabel I is een (niet volledig) overzicht gegeven van (semi-)praktijkinstallaties in het buitenland, met een capaciteit groter dan 50 m³/h.

In Frankrijk richt men zich vooral op (conventionele) ionenwisseling en heterotrofe denitrificatie. De afvalstromen die bij deze processen ontstaan worden of geloosd op het riool, of op het oppervlaktewater. Chlooring van het biologisch behandelde water wordt zonder uitzondering toegepast. In Engeland is het onderzoek naar heterotrofe denitrificatie met methanol in een gefluïdiseerd-bedreactor afgerond. In België wordt nu een installatie gebouwd met een capaciteit van 750 m³/h. Momenteel richt men zich in Engeland vooral op nitraatselectieve ionenwisseling en ook op elektrolyse. Ook hier worden de afvalstromen geloosd op het riool of oppervlaktewater. In Duitsland richt men zich op biologische processen en vooral ook op een gecombineerde hardheid-, sulfaat- en nitraatverwijdering door middel van het CARIX-proces. In dit proces wordt op een milieuvriendelijke manier geregenereerd door terugwinning van de overmaat van het regeneratiemiddel CO₂ (zie 5.2).

4. Eisen die in Nederland worden gesteld aan nitraatverwijdering

In Nederland worden specifieke eisen gesteld aan het nitraatverwijderingsproces zelf en aan de kwaliteit van het behandelde water door het integrale zuiveringsproces, dus inclusief nabehandeling of verdere behandeling. Deze specifieke eisen hebben direct invloed op de proceskeuze en selectie. Specifieke eisen zijn:

- bij behandeling moet het nitraatgehalte gereduceerd kunnen worden tot tenminste 25 mg/l, de VEWIN-aanbeveling;
- met het proces moet de produktie van biologisch stabiel water mogelijk zijn, dat wil zeggen:
 - het AOC-gehalte na nitraatverwijdering en nabehandeling moet lager zijn dan 10 µg Ac-C/l om problemen tijdens opslag en distributie te voorkomen;
 - het gehalte biomassa in het effluent van de reactor en in de reactor zelf in het geval van biologische nitraatverwijdering moet beperkt zijn en goed onder controle te houden zijn, in verband met onder andere groei van *Aeromonas*;
- dosering van chloor of chloordioxyde als desinfectiemiddel is ongewenst in verband met neveneffecten;
- de afvalstromen die bij de processen ontstaan moeten hanteerbaar zijn qua volume en samenstelling;
- introductie van schadelijke stoffen in het water moet worden vermeden;
- het geproduceerde water door het integrale zuiveringsproces moet voldoen aan de grenswaarden van het Waterleidingbesluit, en bij voorkeur aan de

VEWIN-aanbevelingen en de aanbevelingen van de Commissie Conditionering. Dit houdt in, dat vooral de hardheid en het waterstofcarbonaatgehalte een extra punt van aandacht vormen.

Dit betekent, dat de kernpunten voor toepassing van nitraatverwijdering uit grondwater als volgt zijn samen te vatten:

- AOC/desinfectie-problematiek: de toepassing van een niet-persistent desinfectiemiddel (UV) vereist een zeer lage AOC-concentratie (< 10 µg Ac-C/l);
- brijnproblematiek: de milieubelasting moet minimaal zijn;
- toxicologische aspecten: introductie van schadelijke stoffen in het behandelde water is niet acceptabel.

De bovengenoemde eisen kunnen alleen gerealiseerd worden als het proces van nitraatverwijdering niet op zich wordt beschouwd, maar als integraal onderdeel van de zuivering. Dit betekent dat de neveneffecten van de nitraatverwijdering positief of negatief van doorslaggevend betekenis zijn bij de keuze van het toe te passen proces.

5. Onderzoek naar en ontwikkeling en implementatie van nitraatverwijdering in Nederland

5.1. Proceskeuze

Op basis van de hiervoor geformuleerde eisen en kernpunten, en de ervaring in het buitenland, ligt het zwaartepunt van het onderzoek naar en implementatie van nitraatverwijdering in Nederland op de volgende processen:

- biologische nitraatverwijdering door autotrofe denitrificatie door zwavel/kalksteenfiltratie, gevolgd door infiltratie en bodempassage als nabehandeling. Dit proces is gekozen als snel te ontwikkelen en in te zetten proces;
- biologische nitraatverwijdering door heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren, gevolgd door meertraps nafiltratie en UV als nabehandeling. Dit proces is gekozen als universeel toepasbaar proces op langere termijn;
- nitraatselectieve ionenwisseling, gecombineerd met biologische denitrificatie en recirculatie van de regenerant;
- ionenwisseling in een mengbed van een kationen-anionenwisselaar, gecombineerd met regeneratie met CO₂, het CARIX-proces;
- elektrolyse, al of niet nitraatselectief, gecombineerd met (biologische) brijnbehandeling. Dit proces kan gezien worden als een oplossing die naar verwachting eerder inzetbaar is dan heterotrofe denitrificatie met ethanol in

vast-bedreactoren met bijbehorende nabehandeling.

De toepassing van ionenwisselaars en elektrolyse membranen bij de bereiding van drinkwater is alleen verantwoord wanneer hierop een KIWA ATA (Attest Toxicologische Aspecten) is verleend. Dit betekent dat hiervoor de medewerking van potentiële leveranciers nodig is. Een duidelijke opstelling van de bedrijfsmatige is op dit punt dan ook voorwaarde om dit te realiseren.

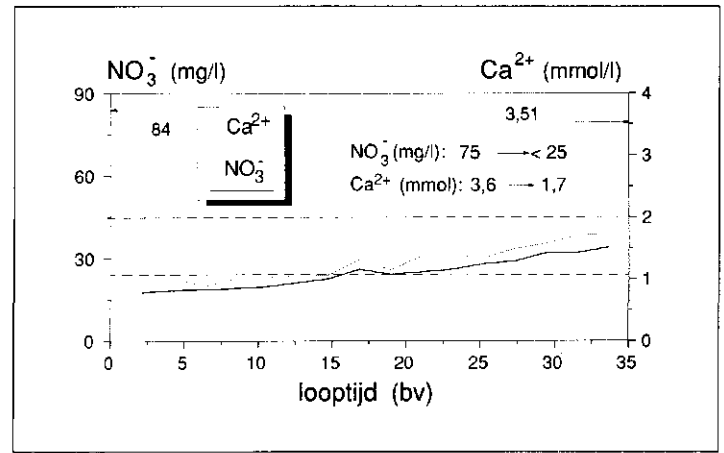
Hieronder wordt kort ingegaan op de bovengenoemde processen. De nadruk daarbij ligt op de stand van zaken van de onderzoeken en toepassing van de processen en in welke mate voldaan kan worden aan de al eerder geformuleerde Nederlandse eisen. Allereerst wordt het CARIX-proces besproken, dat op proefinstallatieschaal is onderzocht en op basis van de resultaten niet direct zal worden toegepast. Geëindigd wordt met het zwavel/kalksteenproces, dat na uitvoerig proefinstallatie- en demonstratie-installatie-onderzoek binnenkort wordt toegepast op praktijkschaal bij de NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland in het Montferland.

5.2. Ionenwisseling volgens het CARIX-proces

Het CARIX-proces (CARbon dioxide REgenerated Ion EXchange) is een in Duitsland ontwikkeld proces voor gecombineerde sulfaat-, nitraat- en hardheidverwijdering uit drinkwater [Höll & Kiehling, 1981]. Het principe berust op een mengbed van kat- en anionenwisselaars, die met behulp van CO₂ worden geregenereerd. Calcium en magnesium worden door de kationenwisselaar uitgewisseld tegen H⁺-ionen, en nitraat en sulfaat door de anionenwisselaar tegen HCO₃⁻-ionen. Regeneratie van de ionenwisselaars vindt plaats met behulp van een CO₂-oplossing onder druk (5-6 atmosfeer) om de oplosbaarheid te vergroten. De overmaat CO₂ wordt na regeneratie teruggewonnen door vacuüm-ontgassing en kan worden hergebruikt. De te lozen regenerant bevat daardoor in principe alleen de stoichiometrisch uitgewisselde ionen.

In Nederland heeft onderzoek naar dit proces plaatsgevonden met een mobiele proefinstallatie te Heerlen, Boxmeer en Schimmert [Kappelhof *et al.*, 1990; Kappelhof & Van der Hoek, 1990]. Uit de resultaten is gebleken, dat nitraatverwijdering tot 25 mg/l slechts met moeite is te realiseren (afb. 11). Als nitraatverwijdering het hoofddoel is van dit proces, moet de regeneratie uitgebreid worden met behulp van een akdoliet-

Afb. 11 - Verwijdering van nitraat en calcium uit grondwater met het Carix-proces. Influent 84 mg/l NO₃⁻, 3,51 mmol/l Ca²⁺; bv = bedvolumes (m³ behandeld water per m³ ionenwisselaarsvolume).



hydraat-suspensie om de pH en HCO₃⁻-concentratie in de regenerant te verhogen, waarmee de anionenwisselaar beter geregenereerd kan worden. Het milieu-voordeel van dit proces (geen lozing regeneratie-chemicaliën) verdwijnt daarmee. Op de gebruikte ionenwisselaars is nog geen KIWA ATA verleend. Binnenkort zal in dit blad uitvoerig worden gerapporteerd over het principe en de behaalde resultaten met het CARIX-proces.

5.3. Combinatie elektrolyse-biologische brijnbehandeling

Op het moment wordt, in opdracht van de NV Waterleiding Maatschappij Limburg, door KIWA onderzoek verricht naar de toepassingsmogelijkheden van elektrolyse voor nitraatverwijdering uit grondwater. Vooral de toepassing van nitraatselectieve elektrolyse lijkt daarbij interessant, omdat dan een concentraat (brijn) ontstaat, met als hoofdbestanddeel nitraat. Biologische behandeling van deze brijn lijkt een goede mogelijkheid om de belasting van het milieu met nitraat volledig te elimineren. In tabel II en III is dit geïllustreerd aan de hand van een grondwater met een fictieve samenstelling. Het effect van elektrolyse op de te bereiken waterkwaliteit is weergegeven in tabel II voor een nitraatselectief en niet-nitraatselectief elektrolyseproces. Beide processen resulteren in een concentraat met een volume van circa 8% van de behandelde ruwwater stroom. De samenstelling is echter sterk verschillend, zoals blijkt uit tabel III, evenals het totaal opgeloste stofgehalte (TDS). Ook op de elektrolyse membranen is nog geen KIWA ATA verleend.

5.4. Combinatie ionenwisseling-biologische denitrificatie

Op basis van de processchema's, zoals weergegeven in afb. 8 en 9, is proef-

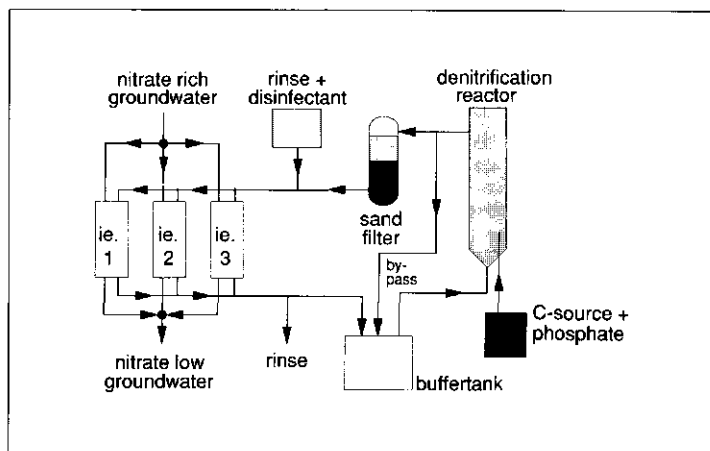
installatie-onderzoek (14 m³/h) uitgevoerd met het gecombineerde ionenwisseling/biologische denitrificatieproces [Van der Hoek *et al.*, 1990]. Afb. 12 toont het schema van de proefinstallatie, die bestaat uit drie ionenwisselaars, één denitrificatiereactor en een zandfilter. Twee ionenwisselaars zijn in bedrijf voor de behandeling van grondwater. De looptijd van deze ionenwisselaars is veertien uur, ze werken echter zeven uur uit fase. De derde ionenwisselaar is verbonden met de denitrificatiereactor en wordt gedurende zeven uur geregenereerd, gespoeld en gedesinfecteerd. Het zandfilter in het regeneratiecircuit verwijdert slibvlokken uit de regenerant, die uitspoelen uit de denitrificatiereactor en de ionenwisselaar kunnen verontreinigen. Uit de resultaten blijkt, dat een goede nitraatverwijdering mogelijk is (afb. 13) en dat ten opzichte van conventionele ionen-

TABEL II - Effect van nitraatselectieve en niet-nitraatselectieve elektrolyse op de watersamenstelling.

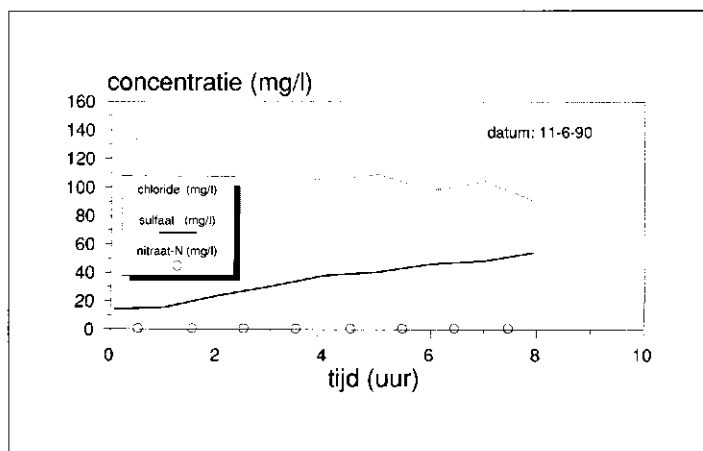
| | Grondwater (mg/l) | | |
|-------------------------------|-------------------|----------------|-----------|
| | Influent | Effluent | |
| | | Niet-selectief | Selectief |
| Na ⁺ | 28 | 18 | 12 |
| Ca ²⁺ | 150 | 47 | 120 |
| Mg ²⁺ | 15 | 5 | 12 |
| K ⁺ | 3 | 1 | 3 |
| HCO ₃ ⁻ | 339 | 150 | 320 |
| Cl ⁻ | 52 | 15 | 35 |
| SO ₄ ²⁻ | 48 | 10 | 46 |
| NO ₃ ⁻ | 100 | 30 | 25 |

TABEL III - Effect van nitraatselectieve en niet-nitraatselectieve elektrolyse op de brijnsamenstelling.

| | Brijn (mg/l) | |
|-------------------------------|----------------|-----------|
| | Niet-selectief | Selectief |
| Na ⁺ | 143 | 212 |
| Ca ²⁺ | 1.335 | 495 |
| Mg ²⁺ | 130 | 50 |
| K ⁺ | 26 | 3 |
| Cl ⁻ | 478 | 248 |
| SO ₄ ²⁻ | 485 | 71 |
| NO ₃ ⁻ | 905 | 963 |
| TDS | 6.015 | 2.075 |

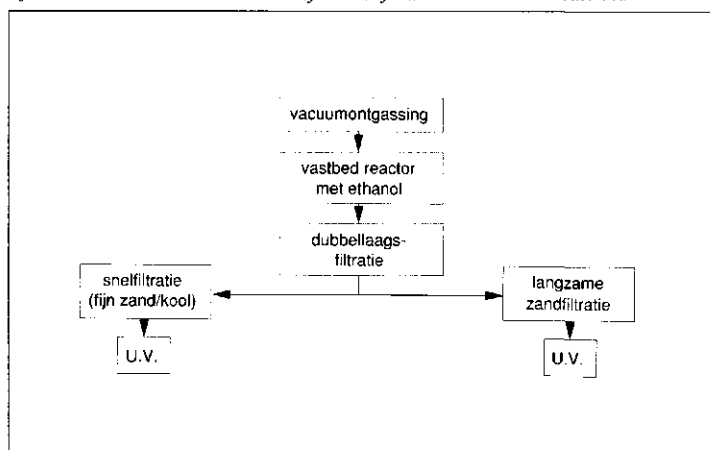


Afb. 12 - Processchema van de 14 m³/h proefinstallatie te Montferland volgens het gecombineerde ionenwisseling-biologische denitrificatieproces.



Afb. 13 - Verloop van nitraat, sulfaat en chloride in het behandelde grondwater over de procestijd van 7 uur met de proefinstallatie volgens het gecombineerde ionenwisseling-biologische denitrificatieproces. Influent 70-85 mg NO₃⁻/l, 25-40 mg SO₄²⁻/l, 30-35 mg Cl⁻/l.

Afb. 14 - Processchema van heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren.



wisseling de brijnproductie met 80% wordt gereduceerd en het regeneratie-zoutgebruik met 85%. De bacteriologische en hygiënische kwaliteit van het behandelde water vragen echter nog aandacht [Klapwijk, 1990; Hijnen, 1990].

Op de gebruikte ionenwisselaar is nog geen KIWA ATA verleend.

5.5. Milieu-aspecten ionenwisseling, elektrolyse en hyperfiltratie

In tabel IV is een overzicht gegeven van de concentraties aan zouten in de te lozen brijn/regenerant die ontstaat bij fysisch/chemische processen, al of niet in combinatie met biologische behandeling van de brijn/regenerant. Ook is aangegeven de hoeveelheid zout die per liter drinkwater direct of indirect aan het milieu wordt toegevoegd. Bij de combinatie elektrolyse/biologische brijnverwerking treedt zelfs een negatieve milieubelasting op, daar immers hierbij het nitraat wordt omgezet in stikstofgas.

TABEL IV - Zoutbelasting door fysisch/chemische nitraatverwijderingsprocessen, al of niet gecombineerd met biologische brijnbehandeling (zoutlast milieu: gedoseerde hoeveelheid zout gerelateerd aan de totale hoeveelheid behandeld water, ofwel de hoeveelheid zout die per liter drinkwater direct of indirect aan het milieu wordt toegevoegd).

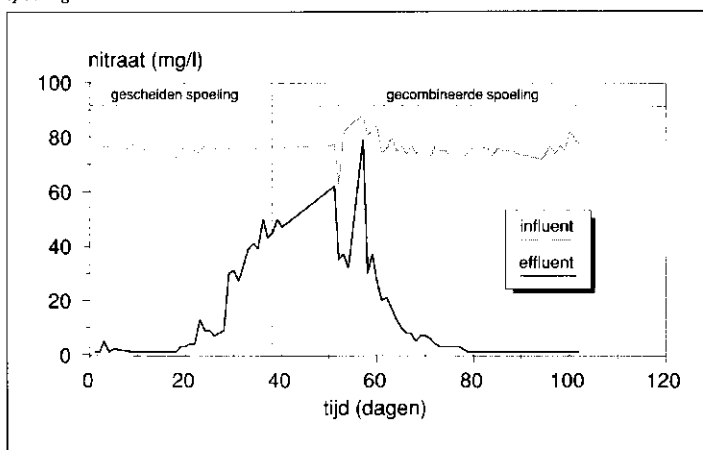
| Proces | Zoutlast | |
|---------------------------------------|------------------|----------|
| | Brijn/regenerant | Milieu |
| Ionenwisseling | | |
| - Conventioneel | 100 g/l | 500 mg/l |
| - CARIX | 2 g/l | 250 mg/l |
| - Nitraatselectief met denitrificatie | 14 g/l | 30 mg/l |
| Hyperfiltratie | 10 g/l | 100 mg/l |
| Elektrolyse | | |
| - Conventioneel | 10 g/l | 0 |
| - Nitraatselectief | 2 g/l | 0 |

5.6. Heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren met nabehandeling

Het processchema van heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren is weergegeven in afb. 14. Door vacuümontgassing wordt opgelost stikstofgas en zuurstof uit het ruwe water

verwijderd om de hele vast-bedreactor te kunnen benutten voor nitraatverwijdering, aërobie biomassa-groei te voorkomen en verstopping door oververzadiging met stikstofgas in de vast-bedreactor te vermijden. Denitrificerende bacteriën zetten daarna nitraat om in stikstofgas in de vast-bedreactor. In een aëroob dubbellaags filter wordt biomassa, AOC (waaronder een restgehalte ethanol) en nitriet, een tussenproduct van de denitrificatie, uit het gedenitrificeerde water verwijderd. Verdere nabehandeling (met name AOC-verwijdering) vindt plaats door snelfiltratie of langzame zandfiltratie. Als laatste processtap wordt een UV-desinfectie toegepast.

Op het moment vindt onderzoek plaats met proefinstallaties te Roosteren (23 m³/h, upflow vast-bedreactor) en te Vierlingsbeek (25 m³/h, downflow vast-bedreactor). Uit de eerste resultaten van het onderzoek te Roosteren [Kappelhof & Van der Hoek, 1990] is gebleken, dat een goede nitraatverwijdering mogelijk is, mits



TABEL V – Bacteriologische en hygiënische kwaliteit van het effluent van de upflow vast-bed denitrificatiereactor te Roosteren.

| | |
|---|--------|
| Afwezig: | |
| - Faecale streptococci | |
| - sulfietreducerende clostridia | |
| Aanwezig: | |
| - Bacteriën van de coligroep (KVE/300 ml) | 4 |
| - Aeromonas (KVE/100 ml) | 1.000 |
| - Koloniegetal GGA 22 (KVE/ml) | 42.000 |
| - Koloniegetal GGA 37 (KVE/ml) | 4.000 |
| - AOC ($\mu\text{g Ac-C eq/l}$) | 1.000 |

de bioreactor op de juiste wijze wordt gespoeld om de biomassaconcentratie in de vast-bedreactor in de hand te houden, en daarmee de stabiliteit van het proces te garanderen (afb. 15). Een gecombineerde lucht/waterspoeling blijkt hiervoor noodzakelijk te zijn. Uit onderzoek naar de bacteriologische en hygiënische kwaliteit van het gedenitrificeerde water is gebleken, dat heterotrofe denitrificatie met ethanol in een vast-bedreactor leidt tot een sterke toename van het gehalte bacteriemateriaal en gemakkelijk assimileerbare koolstof (AOC) in het water (tabel V). Daarom zal KIWA tenminste de komende twee jaar veel aandacht besteden aan het operationeel maken van de nabehandeling.

5.7. Autotrofe denitrificatie volgens zwavel/kalksteenfiltratie

Het processchema van autotrofe denitrificatie volgens zwavel/kalksteenfiltratie is weergegeven in afb. 16. In een vacuümontgasser worden stikstofgas en zuurstof uit het ruwe water verwijderd, in een zwavel/kalksteenbed (beide in korrelvorm aanwezig) vindt de biologische nitraatverwijdering plaats door bacteriën van de soort *Thiobacillus denitrificans*, die groeien op de zwavel- en kalksteenkorrels. Het zwavel wordt daarbij omgezet in sulfaat. In de cascade wordt het gedenitrificeerde water belucht, waarna

het door infiltratie en bodempassage wordt nabehandeld.

Onderzoek naar dit proces is uitgevoerd met een proefinstallatie (0,035 m³/h; [Kruithof *et al.*, 1988]) en een demonstratie-installatie (35 m³/h; [Van der Hoek *et al.*, 1990; Hijnen *et al.*, 1990]). In mei 1991 zal door de NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland een praktijkinstallatie (100 m³/h) in bedrijf worden genomen. Uit de resultaten van de demonstratie-installatie blijkt, dat een goede nitraatverwijdering mogelijk is (afb. 17) en dat infiltratie en bodempassage resulteert in een bacteriologisch stabiel en betrouwbaar water (tabel VI).

6. Conclusies

Voor de verwijdering van nitraat uit grondwater zijn vele processen beschikbaar. Een aantal wordt al toegepast op praktijkschaal, terwijl andere technieken, die veelbelovend lijken, zich nog in de onderzoeks- of demonstratiefase bevinden.

Op basis van de specifieke eisen die in Nederland gesteld worden aan het proces en de waterkwaliteit na nitraatverwijdering, samen te vatten met de kernwoorden:

- assimileerbare organische koolstof (AOC), biomassa en desinfectie;
 - brijnproblematiek;
 - toxicologische aspecten ionenwisselaars en membranen
- blijft een beperkt aantal processen over, namelijk:
- autotrofe zwavel/kalksteendenitrificatie met infiltratie en bodempassage als nabehandeling. Dit proces is gekozen als relatief snel te ontwikkelen en in te zetten proces;
 - heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren, met meertrapsfiltratie en UV-bestraling als nabehandeling. Dit proces is gekozen als universeel

TABEL VI – Bacteriologische kwaliteit van het onttrokken grondwater na bodempassage in het zwavel/kalksteen-filtratieproces te Montferland, demonstratie-installatie.

| | Ruw water | Behandeld water na bodempassage | Norm |
|---------------------------------|-----------|---------------------------------|------|
| GGA 22 (KVE/ml) | 17 | 3 | 100 |
| GGA 37 (KVE/ml) | 2 | < 1 | 10 |
| AOC ($\mu\text{g Ac-C eq/l}$) | 3 | 3 | 10 |

toepasbaar proces dat op langere termijn als het meest geschikte proces wordt gezien;

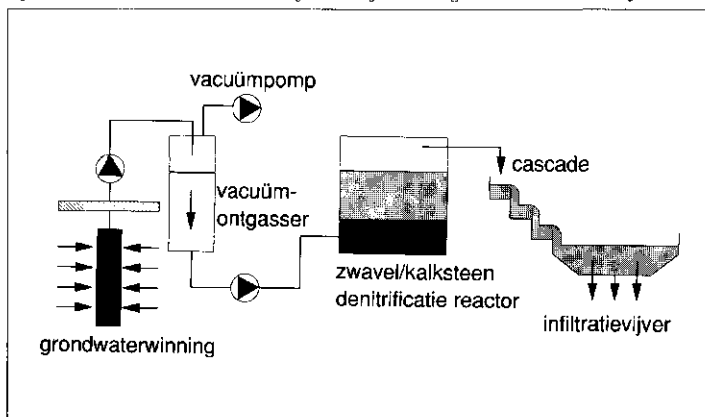
- nitraatselectieve ionenwisseling of elektrolyse met biologische brijn- c.q. concentraatbehandeling. Ionenwisseling in combinatie met biologische brijnbehandeling geeft slechts een zeer beperkte belasting van het milieu door lozing van regenerant. Elektrolyse met nitraatselectieve membranen geeft in combinatie met biologische brijnbehandeling geen en in strikte zin zelfs een negatieve belasting van het milieu door lozing van brijn. Vooral elektrolyse kan worden gezien als een oplossing die naar verwachting eerder inzetbaar is dan heterotrofe denitrificatie met ethanol in vast-bedreactoren met bijbehorende nabehandeling.

Het CARIX-proces blijkt niet direct geschikt te zijn voor specifiek nitraatverwijdering; als combinatieproces (nitraat-, sulfaat- en hardheidverwijdering) blijft het wel interessant. Het verst gevorderd in Nederland is het autotrofe zwavel/kalksteen-denitrificatieproces. In mei 1991 zal een praktijkinstallatie in bedrijf genomen worden door de NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland met een capaciteit van 100 m³/h.

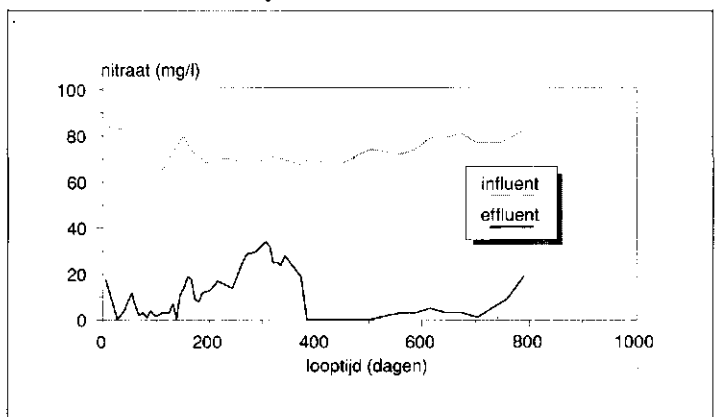
Voor alle beschreven processen geldt dat deze:

- duur zijn (tenminste f 0,50/m³ behandeld water);

Afb. 16 - Processchema van autotrofe denitrificatie volgens zwavel/kalksteenfiltratie.



Afb. 17 - Verwijdering van nitraat uit grondwater met de 35 m³/h demonstratie-installatie te Montferland.



– uit oogpunt van proces-voering veel gecompliceerder en gevoeliger zijn voor (ver)storingen dan de conventionele grondwaterzuivering. Preventieve maatregelen voor een bron-gerichte aanpak van de nitraat-problematiek blijven ook om deze redenen een vereiste.

Literatuur

- Ballay, Martin, Sebilotte & Tricard (1985). *Rapport Français 'Les Nitrates dans L'Eau'. Proceedings of the congress 'Nitrates in water'*. SITE 85, Paris, October 22-24, 1985.
- Beek, C. G. E. M. van (1984). *Nitraat in het ontrokken grondwater*. In: *Nitraat en drinkwater-voorziening*. KIWA Mededeling nr. 84, Nieuwegein, november 1984.
- Beek, C. G. E. M. van, Hettinga, F. A. M. en Baggelaar, P. K. (1990). *Onderzoek naar trendmatige veranderingen in de kwaliteit van het grondwater ontrokken door de Nederlandse waterleidingbedrijven*. KIWA-rapport SWE 90.013, Nieuwegein, mei 1990.
- Böckle, R., Rohmann, U. and Wertz, A. (1986). *A process for restoring nitrate contaminated ground waters by means of heterotrophic denitrification in an activated carbon filter and aerobic posttreatment underground*. Aqua No. 5, 286-287.
- Brummel, F., Dickgreber, M., Hiebenthal, D., Hoffmann, P., Kretzschmar, W., Kurzmann, G. E., Nagel, F., Roennefahrt, K. and Schnoor, G. (1989). *Denitrifikationsverfahren in der Trinkwasser-aufbereitung*. bbr Wasser und Rohrbau, 40, 144-167.
- Deguain, A., Rouas, P., Neveu, A. & Gaspard, M. (1978). *Les nitrates dans l'eau potable – Différentes possibilités de traitement – Résultats obtenus par échanges d'ions*. Journal Français d'Hydrologie 9, 77-90.
- Gauntlett, R. and Zabel, T. F. (1982). *Biological denitrification for potable water treatment*. Water Services January 1982, 18-18.
- Germonpré, R. (1990). *Persoonlijke mededeling*.
- Gros, H., Schnoor, G. and Ruttan, P. (1988). *Biological denitrification process with hydrogen-oxidizing bacteria for drinking water treatment*. Water Supply 6, 193-198.
- Guter, G. A. (1982). *Removal of nitrate from contaminated water supplies for public use*. Report EPA-600/2-82-042, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1982.
- Hagen, K. and Mayer, V. (1990). *CO₂ statt Chemikalien; Trinkwasseraufbereitung – Sulfatgehalt und Gesamthärte gesenkt*. Umwelt Magazin August 1990, 96-97.
- Hall, T., Walker, R. A. and Zabel, T. F. (1985). *Nitrate removal from drinking water – Process selection and design*. Proceedings of the congress 'Nitrates in Water'. SITE 85, Paris, October 22-24, 1985.
- Hecke, K. van, Chleemput, O. van and Baert, L. (1990). *Chemodenitrification of nitrate polluted water*. Environmental Pollution 63, 261-274.
- Hellekes, R., Opbergen, G. van, Kopp, W. und Rautenbach, R. (1989). *Nitratelimination durch Umkehrosmose und/oder Elektrodialyse – Verfahrensentwicklung und Verfahrensoptimierung*. GWF-Wasser/Abwasser 130, 638-644.
- Hijnen, W. A. M. (1990). *Involed van het gecombineerde ionenwisseling/biologische denitrificatie-proces op de bacteriologische waterkwaliteit*. KIWA-rapport SWI 90.001, Nieuwegein, februari 1990.
- Hijnen, W. A. M., Kruithof, J. C. en Kooij, D. van der (1990). *De bacteriologische kwaliteit en het AOC-gehalte van grondwater na biologische nitraatverwijdering*. H₂O 23, 720-726.
- Hoek, J. P. van der (1988). *Combined ion exchange/biological denitrification for nitrate removal from ground water*. Proefschrift Landbouwniversiteit Wageningen, Wageningen, mei 1988.
- Hoek, J. P. van der, Hoek, W. F., van der and Klapwijk, A. (1988). *Nitrate removal from ground water – Use of a nitrate selective resin and a low concentrated regenerant*. Water, Air, and Soil Pollution 37, 41-53.
- Hoek, J. P. van der, Kruithof, J. C., Hijnen, W. A. M., Mulder, F. G., Bennekom, C. A. van en Schippers, J. C. (1990). *Nitraatverwijdering met langzame zwavel/kalksteen filtratie op demonstratieschaal*. H₂O 23, 710-715.
- Hoek, J. P. van der, Kruithof, J. C., Schippers, J. C., Kappelhof, J. W. N. M., Hijnen, W. A. M., Vis, P. I. M. and Klapwijk, A. (1990). *Nitrate removal from ground water: the sulphur/limestone denitrification process and the combined ion exchange/biological denitrification process*. Proceedings of the 14th International Conference on Modern Methods of Drinking Water Treatment 'PRIBRAM 90'. Pribram, Czechoslovakia, May 22-24, 1990, pp 231-245.
- Höll, W. and Kiehling, B. (1981). *Regeneration of anion exchange resins by calcium carbonate and carbon dioxide*. Water Research 15, 1027-1034.
- Höll, W. H. and Kretzschmar, W. (1988). *Combined nitrate and hardness elimination by the Carix ion exchange process*. Water Supply 6, 51-55.
- Ionics (UK) Limited. *Mobile demineralizers*. Produkt informatie Ionics UK Ltd., London.
- Ionics Water Treatment Systems (1989). *Denitrification by EDR at Ripe Hill Lichfield*. Report M3 14352b, May 1989.
- Kappelhof, J. W. N. M. en Hoek, J. P. van der (1990). *Nitraatverwijdering met het Carix-proces te Schimmert*. KIWA-rapport SWE 90.010, Nieuwegein, maart 1990.
- Kappelhof, J. W. N. M., Hoek, J. P. van der (1990). *Bedrijfsvoering van een up-flow vast bed denitrificatie-reactor te Roosteren bij 8 m/h*. KIWA-rapport SWE 90.026, Nieuwegein, september 1990.
- Kappelhof, J. W. N. M., Hoek, J. P. van der en Hijnen, W. A. M. (1990). *Nitraat-, sulfaat- en hardheidsverwijdering met het Carix-proces*. KIWA-rapport SWE 89.031, Nieuwegein, november 1990.
- Klapwijk, A. (1990). *Het gecombineerde ionenwisseling/biologische denitrificatie proces: ervaringen met een pilot plant*. Voordracht op KIWA/VWN colloquium 'Nitraatverwijdering uit grondwater', 24 oktober 1990, Ede.
- Koopman, B. Stevens, C. M. and Wonderlick, C. A. (1990). *Denitrification in a moving bed upflow sand filter*. Research Journal of the Water Pollution Control Federation 62, 239-245.
- Kruithof, J. C., Bennekom, C. A. van, Dierx, H. A. L., Hijnen, W. A. M., Paassen, J. A. M. van and Schippers, J. C. (1988). *Nitrate removal from ground water by sulphur/limestone filtration*. Water Supply 6, 207-217.
- Larminat, G. de, Deboves, J.-J. & Cleret, D. (1990). *Une unité de dénitration pour la ville de Sainte-Adresse*. L'eau, l'Industrie, les Nuisances 135, 53-56.
- Lauch, P. and Guter, G. A. (1986). *Ion exchange for the removal of nitrate from well water*. Journal of the American Water Works Association 78, 83-88.
- Miller, D. G. (1982). *Nitrate in drinking water – A summary of the main technical and economic issues and the research requirements*. Report 9-M/2 Water Research Center, WRC Environmental Protection, Medmenham Laboratory, April 1982.
- Miquel, A. F. (1990). *Persoonlijke mededeling*.
- Mulder, M. H. V. (1990). *Overzicht van de huidige stand van zaken van de membraantechnologie*. Voordracht op NPT/KIVI studiedag 'Membranen: praktische toepassingen', 7 november 1990, Utrecht.
- Neplenbroek, A. M. (1989). *Stability of supported liquid membranes*. Proefschrift Universiteit Twente, Enschede, november 1989.
- Neplenbroek, A. M., Bargeman, D. en Smolders, C. A. (1989). *Geïmmobiliseerde vloeistof-membranen halen nitraat uit grondwater*. Chemisch Magazine oktober 1989, 570-572.
- OTTO Oeko-Tech GmbH & Co. KG (1990). *The NitRem-Process, nitrate removal from drinking water*. Brochure OTTO Oeko-Tech Köln.
- Philipot, J. M., Chaffange, F. & Pascal, O. (1985). *Dénitrification biologique: le point sur un an de fonctionnement de la station d'Eragny*. Water Supply 3, 93-98.
- Philipot, J. M. and Larminat, G. de (1988). *Nitrate removal by ion exchange: the Écodenit process, an industrial scale facility at Binic (France)*. Water Supply 6, 45-50.
- Rendle, S. (1990). *Little Hay goes big on nitrate removal*. Water Bulletin 419, 10-11.
- Reynolds, P. (1990). *Ioning out the problem*. New Civil Engineer 8 March 1990, 36-37.
- Richard, Y. (1989). *Operating experiences of full-scale biological and ion-exchange denitrification plants in France*. Journal of the Institution of Water and Environmental Management 3, 154-167.
- Richard, Y. & Partos, J. (1986). *Élimination biologique des nitrates en vue de la production d'eau potable*. Bilan de fonctionnement de deux installations industrielles. TSM-L'Eau Mars 1986, 141-147.
- Richard, Y. & Schneider, P. (1985). *La dénitrification biologique d'eau potable provenant du forage de Chateau Landon (Département de Seine et Marne)*. Gas-Wasser-Abwasser 65, 414-416.
- Richard, Y., Leprince, A., Martin, G. and Leblanc, C. (1980). *Denitrification of water for human consumption*. Progress in Water Technology 12, 173-191.
- Roennefahrt, K. W. (1986). *Nitrate elimination with heterotrophic aquatic microorganisms in fixed bed reactors with buoyant carriers*. Aqua No. 5, 283-285.
- Roennefahrt, K. W. (1989). *Entwicklung, Planung und Inbetriebnahme der Denipor-Anlage in Langenfeld-Monheim*. bbr Wasser und Rohrbau 40, 124-136.
- Rogalla, F., Ravarini, P., Larminat, G. de and Coutelle, J. (1990). *Large-scale biological nitrate and ammonia removal*. Journal of the Institution of Water and Environmental Management 4, 319-329.
- Schippers, J. C. (1984). *Behandeling*. In: *Nitraat en drinkwatervoorziening*. KIWA Mededeling nr. 84, Nieuwegein, november 1984.
- Schnoor, G. (1986). *Nitrat im Trinkwasser*. Umwelt 4, 302-304.
- Schröder, H., Harremoës, P., Simonsen, J. F. (1985). *Water pollution caused by nitrogen from urban wastewater and from agriculture*. Proceedings of the congress 'Nitrates in Water'. SITE 85, Paris, October 22-24, 1985.
- Sontheimer, H. and Rohmann, U. (1984). *Grundwasserbelastung mit Nitrat – Ursachen, Bedeutung, Lösungswege*. GWF-Wasser/Abwasser 125, 599-608.
- Sorg, T. J. (1979). *Nitrate removal from drinking water*. Paper presented at EPA Seminar on Nitrates in Groundwater, October 3-4, 1979, Kansas City, Missouri.
- Verhoeve, D. (1985). *Nitraatgehalten in het drinkwater in Vlaanderen*. Water Nr. 22 mei/juni 1985, 87-89.