



# Opstart mangaanverwijdering in snelfilters

pilotonderzoek te Vlierbeek en Haaren

**BTO 2008.014**  
**December 2008**

# Opstart mangaanverwijdering in snelfilters

pilotonderzoek te Vlierbeek en Haaren

**BTO 2008.014**  
**December 2008**

© 2008 KWR

Alle rechten voorbehouden.

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



# Colofon

**Titel**

Opstart mangaanverwijdering in snelfilters – pilotonderzoek te Vlierbeek en Haaren

**Projectnummer**

B111598-093

**Projectmanager**

Anneke Abrahamse

**Opdrachtgever**

CvO

**Kwaliteitsborger(s)**

Joost Kappelhof, Anneke Abrahamse, Gert Reijnen, Stephan van de Wetering (Brabant Water), Karin Stemgee (VMW), Branislav Petrusovski (UNESCO-IHE Institute for Water Education)

**Auteur(s)**

David de Ridder

**Verzonden aan**

standaard verzendlijst

PBC Waterbehandeling

Expertgroep Klassieke Zuivering

projectteam pilots Vlierbeek/Haaren

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten en is openbaar



# Voorwoord

In dit rapport zijn de resultaten beschreven van het onderzoek naar de opstart van ontmanging in snelfilters. Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het BTO-project “klassieke zuivering – pilots en modellen”. Modelleren was nog niet aan de orde, omdat eerst meer inzicht in de optredende processen nodig is. Pilots zijn wel uitgevoerd en wel op twee locaties: pompstation Haaren van Brabant Water en pompstation Vlierbeek van VMW. Om meer duidelijkheid te krijgen over de optredende mechanismen zijn niet alleen “standaard analyses” uitgevoerd, maar heeft UNESCO-IHE Institute for Water Education de door haar ontwikkelde methode toegepast waarmee adsorptie en autokatalytische verwijdering worden onderscheiden. Bij de opstart van het onderzoek in 2006 is een projectteam gevormd, bestaande uit Karin Stengée (VMW), Stephan van de Wetering (Brabant Water), Branislav Petrusovski (UNESCO-IHE), Richard Buama (UNESCO-IHE), Joost Kappelhof (KWR) en David de Ridder (KWR). Dit projectteam is verschillende keren bij elkaar geweest om de doelen en resultaten te bespreken. Ook hebben alle leden dit rapport van commentaar voorzien. We willen de projectleden bedanken voor hun inbreng in het projectteam, maar vooral voor hun bijdrage aan de uitvoering van het onderzoek. Verschillende medewerkers van de waterbedrijven hebben ervoor gezorgd dat metingen op de praktijkfilters konden worden uitgevoerd; dat er een proefinstallatie op het pompstation werd/ kon worden geplaatst; dat deze proefinstallaties continu konden draaien en dat analyses zijn uitgevoerd. Richard Buama heeft tijdens het project verschillende testen uitgevoerd om de methode voor mangaanadsorptie onder aërobe en anaërobe condities goed te laten werken en heeft vooral veel inspanning geleverd nadat de pilots waren beëindigd, door het zand uit de pilotfilters op verschillende manieren te analyseren. Met de kennis die hij eerder in zijn promotieonderzoek heeft opgedaan, was een kritische evaluatie van de resultaten mogelijk. Zijn bijdrage is met name in hoofdstuk 5 dan ook zichtbaar. De resultaten heeft hij gebruikt voor een publicatie\*. Hoewel het onderzoek lang niet alle vragen over ontmanging of zelfs maar over de opstart van ontmanging beantwoordt en weer nieuwe vragen heeft opgeworpen, heeft het toch nieuw licht geworpen op een proces dat ergens in het duister van het snelfilter optreedt. De waterbedrijven Brabant Water en VMW; en UNESCO-IHE Institute for Water Education willen we hartelijk bedanken voor hun onmisbare bijdrage!

Anneke Abrahamse  
december 2008

\* R. Buamah, B. Petrusovski, D. de Ridder, T.S.C.M. van de Wetering and J.C. Shippers (2008). Manganese removal in groundwater treatment: practice, problems and probable solutions. In: Proceedings of the IWA – 5<sup>th</sup> Leading Edge Technological Conference, Zurich, 1-4 June 2008.



## Samenvatting

Een veelgebruikte zuiveringstechniek voor productie van drinkwater uit grondwater is snelfiltratie. In het snelfilter worden de gevormde ijzervlokken afgevangen of wordt ijzer adsorptief verwijderd, wordt mangaan verwijderd en vindt biologische omzetting van ammonium plaats. Onderlinge interactie tussen deze processen is mogelijk en typisch wordt een stratificatie van de processen waargenomen met ijzer- en methaanverwijdering in de bovenste lagen van het filterbed en nitrificatie en mangaanverwijdering dieper in het bed. Verhoging van de IJzer/methaan/ammonium concentraties kan leiden tot neerslag van mangaan op de spoeldoppen of doorslag in het filtereffluent. Ook komt bij het inwerken van een nieuw filter de mangaanverwijdering over het algemeen als laatste op gang.

Mangaan is ongewenst in het drinkwater, omdat het kan leiden tot neerslag in het leidingnet, bruinkleuring van wasgoed en het vermindert de kwaliteit van voedsel bereid met mangaanhoudend water. De norm voor mangaan in drinkwater, gegeven in het waterleidingbesluit, is < 0,05 mg/l, en een streefwaarde van < 0,01 mg/l wordt gehanteerd.

Het doel van het onderzoek is om meer inzicht te krijgen in de mechanismen die de opstart van de ontmanging in snelfilters beïnvloeden, en deze inzichten te gebruiken om de opstart van mangaanverwijdering in de praktijk te verbeteren. Hiervoor is onderzoek uitgevoerd op PS Haaren en PS Vlierbeek. Bij beide is in de praktijk gebleken dat de ontmanging traag op gang komt.

Een viertal hypothesen is opgesteld. Hypothesen 1 en 2 zijn getoetst met pilotonderzoek op PS Haaren; hypothesen 3 en 4 zijn getoetst op PS Vlierbeek.

Hypothese 1: Bij hogere mangaanconcentratie vindt sneller vorming van voldoende autokatalytisch actieve coating plaats, en zal de opstart van mangaanverwijdering eerder gereed zijn.

Deze hypothese wordt verworpen. Het verhogen van de mangaanconcentratie resulteerde niet in een significant snellere opstart dan die in het referentiefilter. Uit de experimenten te Vlierbeek kwam naar voren dat ook met lage mangaanconcentratie een snelle opstart mogelijk is, bij een filter dat als voedingswater filtraat uit een ontmanganend filter ontving.

Hypothese 2: Bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. Dit kan worden veroorzaakt doordat bij een grotere contacttijd meer  $Mn^{2+}$  kan adsorberen en vervolgens oxideren of biologisch kan worden omgezet. Daarnaast zijn afschuifspanningen lager bij lagere filtratiesnelheid, waardoor uitspoeling van mangaanoxiden of mangaanverwijderende bacteriën kleiner is.

Deze hypothese is gedeeltelijk bevestigd; vastgesteld is dat mangaanverwijdering sneller opstart bij lage filtratiesnelheid, maar onbekend is of dit komt door een grotere contacttijd, lagere afschuifspanning of een gereduceerd aantal spoelingen.

Hypothese 3: Volledige nitrificatie bevordert de opstart van mangaanverwijdering.  $NO_3$  kan de biologische mangaanverwijdering stimuleren, en ook nitrificeerders dragen mogelijk bij aan mangaanverwijdering.  $NO_2$  kan reductie van mangaanoxiden veroorzaken en daarmee de mangaanverwijdering tegengaan, maar bij volledige nitrificatie is de  $NO_2$  concentratie gering. Onder de bij dit proefonderzoek gebruikte condities, wordt hypothese 3 verworpen: Bij Vlierbeek was mangaanverwijdering al volledig toen nitrificatie begon op te starten. Mogelijk heeft de nitrificatie bij andere procescondities wél invloed op de mangaanverwijdering. Bij het experiment te Vlierbeek was de  $NH_4$  concentratie relatief laag (0,5 mg/l), waardoor de geproduceerde hoeveelheid nitriet klein is en reductie van mangaanoxiden zodoende beperkt blijft. De nitraatconcentratie was hoog (2,5 mg/l) omdat gewerkt is met effluent van een praktijkfilter, waar reeds nitrificatie heeft opgetreden. Op basis van de resultaten kan niet met zekerheid worden gesteld dat deze hoge nitraatconcentratie biologische mangaanverwijdering heeft gestimuleerd.

Hypothese 4: Bij de inzet van aquamandix wordt de opstart van mangaanverwijdering versneld.

Aquamandix verwijdert mangaan voornamelijk door adsorptie, zodat na verloop van tijd doorslag van mangaan zal optreden.

Het eerste deel van hypothese 4 is bevestigd. Bij inzet van Aquamandix wordt direct volledige mangaanverwijdering waargenomen. Het tweede deel wordt gedeeltelijk bevestigd. Adsorptie van



mangaan is inderdaad het dominante verwijderingsmechanisme, maar er zijn ook aanwijzingen voor autokatalytische activiteit. Experimenten duurden niet lang genoeg om vast te stellen of door deze autokatalytische activiteit aquamandix mangaan blijvend goed verwijderd zodat mangaan niet door zal slaan.

Het scheiden van biologische en fysische mangaanverwijderingsmechanismen door filtermateriaal te analyseren met en zonder toevoeging van een biocide was niet succesvol. De gebruikte biocide, azide, lijkt ook adsorptie en autokatalytische verwijdering van mangaan te beïnvloeden, waardoor fysische en biologische verwijderingsmechanismen niet gescheiden kunnen worden.

Verdere aanbevelingen voor vervolgonderzoek zijn om gericht onderzoek te doen naar de invloed van ijzer op mangaanverwijdering. Ook wordt aanbevolen om biologische en autokatalytische activiteit te scheiden, door bijvoorbeeld het influent voor te behandelen met membraanfiltratie.

Op basis van de conclusies uit dit onderzoek wordt geadviseerd:

- Bij het inwerken van een snelfilter een lage filtratiesnelheid te gebruiken, zodat de ontmanging (mogelijk) sneller op gang komt. Tevens worden hiermee de waterverliezen beperkt omdat, naast een kortere inlooptijd, ook het waterverbruik tijdens inlopen minder is, en omdat minder filterspoelingen noodzakelijk zijn.
- Aquamandix heeft een grote adsorptiecapaciteit. Door een snelfilter gedeeltelijk te vullen met dit materiaal, kan de periode totdat autokatalytische (of biologische) mangaanverwijdering op het zand, en eventueel op de aquamandix, is opgestart, worden overbrugd.
- De volgende analysemethoden bleken niet geschikt om vast te stellen welke specifieke mangaanoxiden aanwezig zijn in de coating: bepaling oxidatiegraad, TPR, SEM/EDX, IR spectroscopie, Raman spectroscopie, XRD, XPS, XRF en destructie/chemische analyse. Dit wordt onder meer veroorzaakt door de lage concentratie Mn in de coating en de aanwezigheid van ijzeroxiden.
- Een filter inwerken met filtraat van een ingewerkt filter heeft mogelijk een versnelde opstart van de mangaanverwijdering tot gevolg, maar vooralsnog is dit alleen op een enkele locatie, op pilotschaal vastgesteld. Oorzaak hiervoor kan zijn dat continu mangaanverwijderende bacteriën worden aangevoerd en/of dat in een ijzervrije omgeving geen afdekking van de autokatalytische laag/ijzerverwijderende bacteriën plaatsvindt.

# Inhoud

<b>Voorwoord</b>	<b>1</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>3</b>
<b>Inhoud</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>7</b>
1.1 Aanleiding	7
1.2 Doel	7
1.3 Aanpak	8
1.4 Indeling van dit rapport	8
<b>2 Literatuuronderzoek mangaan-verwijdering</b>	<b>9</b>
2.1 Inleiding	9
2.2 Biologische mangaanverwijdering	9
2.2.1 Biologische ontmanging volgens Vandenabeele	9
2.2.2 Biologische ontmanging volgens Douka	11
2.2.3 Biologische ontmanging volgens Berbenni	11
2.2.4 Samenvatting biologische mangaanverwijdering	11
2.3 Autokatalytische mangaanverwijdering	12
2.3.1 Fysisch-chemische mangaanverwijdering	12
2.3.2 Stabiliteit en autokatalytische activiteit mangaanoxiden	12
2.3.3 Invloed waterkwaliteit en procescondities	13
2.4 Karakteriseringsmethoden mangaanoxiden	15
2.4.1 Beschikbare karakteriseringsmethoden mangaanoxiden	15
2.4.2 Keuze filtermateriaal en effecten monster conservering	17
2.4.3 Bruikbaarheid karakteriseringsmethoden	20
<b>3 Vooronderzoek Vlierbeek en Haaren</b>	<b>23</b>
3.1 Huidige situatie Vlierbeek	23
3.2 Reeds uitgevoerd onderzoek Vlierbeek	24
3.2.1 Opzet praktijkfilteronderzoek	24
3.2.2 Resultaten praktijkfilteronderzoek	24
3.2.3 Opzet pilotonderzoek	25
3.2.4 Resultaten pilotonderzoek	26
3.3 Huidige situatie Haaren	28
3.4 Reeds uitgevoerd onderzoek Haaren	29
3.4.1 Aanpak pilotonderzoek	29
3.4.2 Resultaten pilotonderzoek	30
<b>4 Pilotexperimenten</b>	<b>35</b>
4.1 Hypothesen en meetprogramma	35
4.2 Pilotexperimenten Haaren	35

4.2.1	Introductie	35
4.2.2	Proefopzet	36
4.2.3	Metingen	37
4.2.4	Resultaten	37
4.2.5	Discussie	41
4.2.6	Conclusie	42
4.3	Pilotexperimenten Vlierbeek	42
4.3.1	Introductie	42
4.3.2	Proefopzet	43
4.3.3	Metingen	44
4.3.4	Resultaten	44
4.3.5	Discussie	49
4.3.6	Conclusie	51
4.4	Vergelijking Vlierbeek en Haaren	51
4.4.1	Waterkwaliteit	51
4.4.2	Procesparameters	52
4.4.3	Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering	52
<b>5</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>55</b>
5.1	Hypothesen	55
5.2	Conclusies	56
5.3	Aanbevelingen	56
<b>6</b>	<b>Implementatie</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Referenties</b>	<b>59</b>
<b>I</b>	<b>Meetresultaten proefinstallatie Haaren</b>	<b>61</b>
<b>II</b>	<b>Meetresultaten proefinstallatie Vlierbeek</b>	<b>63</b>
<b>III</b>	<b>Adsorptie aquamandix</b>	<b>65</b>
<b>IV</b>	<b>Effect pH, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en temperatuur op autokatalytische mangaanverwijdering</b>	<b>67</b>
<b>V</b>	<b>Overzicht meetmethoden karakterisering mangaanoxiden</b>	<b>69</b>
<b>VI</b>	<b>Resultaten XPS</b>	<b>71</b>
<b>VII</b>	<b>Resultaten IR/Raman spectroscopie</b>	<b>75</b>
<b>VIII</b>	<b>Protocol loszuren en chemische analyse (UNESCO-IHE)</b>	<b>77</b>
<b>IX</b>	<b>Fact sheet aquamandix</b>	<b>79</b>

# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

Een veelgebruikte zuiveringstechniek bij drinkwaterproductie is snelfiltratie. Bij grondwaterzuivering is voorafgaand een beluchtingsstap noodzakelijk voor ontgassing, uitvlokking van opgelost ijzer en voor inbreng van voldoende zuurstof voor biologische processen. In het snelfilter worden de gevormde ijzervlokken afgevangen, wordt mangaan verwijderd en vindt biologische omzetting van methaan en ammonium plaats. Een zekere stratificatie van processen kan in het bed worden verwacht als gevolg van verschillen in omzettingssnelheid, met ijzer- en methaanverwijdering in de toplaag en nitrificatie en mangaanverwijdering dieper in het filter (Verdel *et al.*, 1998). Ook is er interactie mogelijk tussen de verschillende processen in het filter. Zo kunnen nitrificatie en mangaanverwijdering verminderen door:

- Afdekking door ijzerafzettingen/biomassa methaanverwijderende bacteriën;
- pH verlagend door ijzeroxidatie;
- hoog zuurstofverbruik door methaanverwijderende bacteriën.

Ijzerafzettingen kunnen daarentegen ook een positieve bijdrage leveren aan verwijdering van mangaan door hun adsorptieve en licht katalytische werking.

In de praktijk wordt waargenomen dat mangaanverwijdering voornamelijk in diepere lagen van het filterbed plaatsvindt (De Moel *et al.*, 2006), hetgeen overeenstemt met de theorie. Als de bedhoogte onvoldoende is, of de filterbelasting te hoog, is het mogelijk dat mangaan zich op de filterdoppen afzet, met verhoogde hydraulische weerstand tot gevolg.

Daarnaast is geconstateerd dat bij het "inwerken" van een snelfilter eerst aanzienlijke nitrificatie op moet treden, voordat mangaanverwijdering opstart.

Mangaan levert bij de concentraties die gebruikelijk zijn bij grondwater (0 - 1 mg/l) geen gevaar voor de volksgezondheid (Graveland, 1971). Wel kunnen mangaanoxiden worden gevormd als mangaanhoudend water in contact komt met een zuurstofrijke atmosfeer. Als mangaan niet in de zuivering wordt verwijderd, kan dit leiden tot neerslag van mangaanoxiden in het leidingnet, ongewenste bruinkleuringen bij het wassen van kleding en verminderde kwaliteit van voedingsmiddelen die bereid zijn met mangaanhoudend water. In het waterleidingbesluit wordt mangaan beschouwd als esthetische parameter, en is een maximum waarde van 0,05 mg/l in tapwater vastgesteld. Waterleidingbedrijven houden een streefwaarde van < 0,01 mg/l aan.

## 1.2 Doel

Het doel van het onderzoek beschreven in dit rapport is om inzicht te krijgen in de mechanismen die een rol spelen bij het opstarten van de ontmanganing én om tegelijkertijd oplossingen te onderzoeken. Hiervoor zijn de volgende hypothesen opgesteld.

- 1) Bij hogere mangaanconcentratie vindt sneller vorming van voldoende autokatalytisch actieve coating plaats, en zal de opstart van mangaanverwijdering eerder gereed zijn.
- 2) Bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. Dit kan worden veroorzaakt doordat bij een langere contacttijd meer  $Mn^{2+}$  kan adsorberen en vervolgens oxideren. Ook is bij lagere filtratiesnelheid de afschuifspanning lager, waardoor uitspoeling van mangaanoxiden of mangaanverwijderende bacteriën minder is.
- 3) Volledige nitrificatie bevordert de opstart van mangaanverwijdering.  $NO_3$  kan de biologische mangaanverwijdering stimuleren, en ook nitrificeerders dragen mogelijk bij aan mangaanverwijdering (Vandenabeele, 1993).  $NO_2$  kan reductie van mangaanoxiden veroorzaken en daarmee de mangaanverwijdering tegengaan, maar bij volledige nitrificatie is de  $NO_2$  concentratie gering.
- 4) Bij de inzet van aquamandix of reeds ingelopen filterzand wordt de opstart van mangaanverwijdering versneld. Aquamandix verwijdert mangaan voornamelijk door adsorptie, zodat na verloop van tijd doorslag van mangaan zal optreden.

### **1.3 Aanpak**

Op twee locaties waar in de praktijk is gebleken dat de ontmanging traag op gang komt, is proefonderzoek uitgevoerd. Dit zijn ps. Vlierbeek (VMW) waar hypothesen 3 en 4 zijn getest en ps. Haaren (Brabant Water), waar hypothesen 1 en 2 zijn onderzocht.

Op pompstation Vlierbeek wordt drinkwater geproduceerd uit grondwater. De zuivering bestaat uit een beluchtingsstap gevolgd door snelfiltratie. Het opgepompte grondwater wordt gekenmerkt door relatief lage concentraties mangaan en ijzer. Ammonium is nagenoeg afwezig. Ondanks dat er maar weinig mangaan hoeft te worden verwijderd, verloopt de opstart van ontmanging op het pompstation zeer traag (meer dan 5 maanden).

Op pompstation Haaren doet zich een vergelijkbare situatie voor. Hier wordt eveneens grondwater gezuiverd met lage concentraties ijzer, ammonium en mangaan. De zuivering bestaat uit een beluchtingsstap en snelfiltratie. Naast een relatief lange inlooptijd van nieuw filtermateriaal (> 6 weken), hebben de snelfilters ook een relatief korte standtijd; na enkele jaren bedrijfsvoering is doorslag van mangaan waargenomen.

### **1.4 Indeling van dit rapport**

In hoofdstuk 2 zijn de achtergronden van de mechanismen voor mangaanverwijdering opgenomen. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen biologische en autokatalytische mangaanverwijdering. Ook zijn karakteriseringsmethoden onderzocht waarmee de structuur van mangaanoxiden in de coating kan worden bepaald.

Hoofdstuk 3 beschrijft het onderzoek dat VMW en Brabant Water op de genoemde locaties hebben uitgevoerd. Met de kennis uit hoofdstuk 2 en 3, worden in hoofdstuk 4 de hypothesen geformuleerd en het meetprogramma toegelicht. Tevens worden de aanpak en de resultaten van de beide pilotonderzoeken beschreven. Hoofdstuk 5 geeft de conclusies van het onderzoek en aanbevelingen voor verder onderzoek. In hoofdstuk 6 wordt toegelicht hoe de kennis uit dit onderzoek in de praktijk kan worden toegepast.

## 2 Literatuuronderzoek mangaanverwijdering

### 2.1 Inleiding

Mangaan wordt bij drinkwaterbereiding voornamelijk tijdens snelfiltratie verwijderd. De mechanismen hiervoor kunnen zowel biologisch als autokatalytisch zijn (Berbenni *et al.*, 2000). Beide processen kunnen belangrijk zijn voor mangaanverwijdering. Autokatalytische omzetting vindt plaats als een laagje mangaanoxiden zich heeft afgezet op het filtermateriaal. Voor biologische omzetting is de aanwezigheid van mangaanverwijderende bacteriën cruciaal, welke via het influent of via kunstmatige enting in het filter worden gebracht.

In paragraaf 2.2 wordt ingegaan op biologische mangaanverwijdering en paragraaf 2.3 behandelt autokatalytische mangaanverwijdering.

### 2.2 Biologische mangaanverwijdering

In een aantal publicaties zijn resultaten vermeld van onderzoek naar biologische mangaanverwijdering. De uitgevoerde experimenten en conclusies daaruit worden hierna samengevat.

#### 2.2.1 Biologische ontmanging volgens Vandenabeele

In zijn proefschrift geeft Vandenabeele (1993) aan dat tientallen bacteriesoorten in staat zijn om mangaan te oxideren. Specifiek voor zandfilters worden soorten *Hyphomicrobium*, *Leptothrix*, *Siderocapsa* en *Siderocystis* vermeld. Van diverse mangaanverwijderende bacteria is vastgesteld dat ze actief kunnen zijn bij een pH-waarde hoger dan 5. Hierbij is 50-90% zuurstofverzadiging (~5-9 mg/l O<sub>2</sub>) optimaal. Mangaan zelf kan biologische mangaanoxidatie verhinderen. Biologische mangaanverwijdering trad niet meer op bij mangaanconcentraties variërend van 18 µM – 40 mM Mn<sup>2+</sup> (0,99 – 2200 mg/l Mn<sup>2+</sup>), afhankelijk van de bacteriesoort die verantwoordelijk is voor mangaanverwijdering.

#### *Aandeel biologische processen bij mangaanverwijdering*

Vandenabeele heeft mangaanverwijdering bij de snelfilters van Snellegem en Eeklo (VMW) onderzocht met batchexperimenten. Deze experimenten zijn uitgevoerd met materiaal uit deze filters in synthetisch water dat bacterie-groei bevordert. Daarnaast zijn experimenten uitgevoerd waarbij de biologische activiteit juist wordt geremd. Van het toegevoegde remmende middel, azide, is vastgesteld dat het geen mangaan complexeert, adsorbeert of desorptie/oplossen van mangaan veroorzaakt.

De mangaanconcentratie is gedurende 14 dagen gemeten. Aanvankelijk is een afname van de Mn<sup>2+</sup> concentratie waargenomen, zowel bij experimenten met als zonder azidetoevoeging en bij luchtgedroogd filtermateriaal. Deze afname wordt toegeschreven aan adsorptie. Bij de experimenten zonder toevoeging van azide is een verdere mangaanafname waargenomen, welke niet optrad wanneer azide was gedoseerd. Ongeveer 70% van de mangaanoxidatie-capaciteit werd bij deze experimenten toegeschreven aan biologische processen.

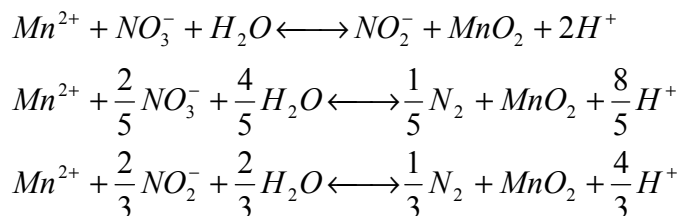
#### *Involed nitrificatie*

In een pilotfilter te Merksplas (Pidpa) is de opstart van een snelfilter gesimuleerd. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> omzetting trad vanaf het begin van het experiment op en was na 2,5 week volledig. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> werd enkele dagen na de opstart van het experiment waargenomen en was na 4 weken volledig omgezet tot NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. De mangaanconcentratie nam pas af nadat nitrietomzetting volledig was. De invloeden van nitriet en nitraat zijn verder onderzocht, waarvan de resultaten hierna worden samengevat.

Vandenabeele *et al.* stelden vast dat wanneer mangaanverwijdering in nitrietarme condities was geconstateerd, er zich vlokken biomassa hadden gevormd. Toevoeging van nitriet verhinderde deze vlokvorming en verminderde mangaanverwijdering. Toevoeging van nitriet nadat de vlokken zich hadden gevormd had geen effect op de mangaanverwijdering.

Nitriet lijkt zodoende geen effect te hebben op de bacteriën zelf. Wel is waargenomen dat reeds geoxideerd  $MnO_2$  door nitriet wordt gereduceerd, waardoor per saldo dus minder  $Mn^{2+}$  wordt geoxideerd in nitrietrijke omgeving. De reductie van  $MnO_2$  is waargenomen bij een pH van 6,8. Bij een pH van 7,7 vond geen reductie plaats (Vandenabeele *et al.*, 1993).

Nitraat kan de biologische mangaanoxidatie juist versnellen. Vandenabeele geeft aan dat dit wordt veroorzaakt door denitrificatie onder aerobe condities, volgens de volgende reactievergelijkingen:



Volgens de eerste vergelijking wordt nitriet gevormd bij denitrificatie. Dit zou mogelijk de netto  $Mn^{2+}$  oxidatie kunnen verminderen door reductie van  $MnO_2$ . Productie van  $N_2$  gas en nitriet kan volledig worden toegeschreven aan biologische processen, aangezien deze niet plaatsvond bij experimenten waar biologische activiteit is verhinderd.

Ten slotte wordt door Vandenabeele geopperd dat mangaanverwijdering mogelijk bevorderd kan worden door nitrificeerders doordat deze mangaan zouden oxideren. Dit is echter niet experimenteel vastgesteld.

#### *Praktijkervaringen*

Uit praktijkproeven bij zuiveringsinstallaties van VMW en Pidpa heeft Vandenabeele de volgende conclusies getrokken:

- Frequent spoelen (looptijd < 24 h) bemoeilijkt de ontwikkeling van de bacteriën (zowel mangaanverwijderende bacteriën als nitrificeerders). Aanbevolen wordt om bij sterk ijzerhoudend water over te gaan op grover filtermateriaal of twee filtratiestappen te gebruiken om zowel ijzer als mangaan volledig te verwijderen.
- Voor mangaanverwijdering is voldoende beluchting zeer belangrijk en wordt 50-90% verzadiging aangeraden.
- Chloor heeft een negatief effect op de bacteriële activiteit. Aangeraden wordt om terug te spoelen met chloorvrij water.
- Indien spontane kolonisatie niet lukt, kan overgegaan worden op opmenging met gerijpt filtermateriaal. Ook kan een mengsel bacteriën en nutriënten aan een opstartend filter worden gedoseerd. Dit kan echter leiden tot hoge organische koolstofgehalten in het filtraat.

#### *Discussie*

Het is lastig om onderscheid te maken tussen biologische en chemisch-fysische mangaanverwijdering. Daarnaast zijn de effecten van onvolledige nitrificatie deels chemisch (nitriet reduceert  $MnO_2$ ) en deels biologisch (verbeterde omzetting met nitraat) te verklaren. Hierdoor kan een waarneming dat nitrificatie volledig moet zijn voordat mangaanverwijdering opstart niet gebruikt worden om óf chemisch-fysisch óf biologische omzetting meer aannemelijk te maken. Ook de aangegeven praktijkervaringen kunnen afhankelijk zijn van zowel biologische als chemisch-fysische processen.

Om onderscheid te kunnen maken tussen biologische en chemisch-fysische processen kan gebruik gemaakt worden van middelen die biologische activiteit remmen, zoals azide. Deze middelen mogen echter geen chemisch-fysische reactie met mangaan te veroorzaken. Ook zou moeten worden uitgesloten dat de nitrificatie door een dergelijk middel wordt beïnvloed. Andersom kan biologische activiteit worden vastgesteld met bijvoorbeeld ATP metingen. Dit is echter een globale meting, waarmee niet specifiek mangaanverwijderende biomassa kan worden aangetoond.

### **2.2.2 Biologische ontmangling volgens Douka**

Douka (1980) onderzocht de kinetiek van biologische  $Mn^{2+}$  oxidatie. Extracten van bacteriesoorten *Pseudomonas III* en *Citrobacter freundii*, beide aeroob en heterotroof, bereikten na 2 uur  $Mn^{2+}$  omzettingen van respectievelijk 92% en 60%. De initiële mangaanconcentratie hierbij was 165 mg/l en gedurende het gehele experiment was de pH 6,6. Bij een initiële concentratie lager dan 55 mg/l  $Mn^{2+}$  is geen mangaanomzetting waargenomen. Op basis hiervan is bij grondwaterzuivering geen mangaanomzetting te verwachten door bacteriesoorten *Pseudomonas III* en *Citrobacter freundii*, omdat de mangaanconcentraties veel lager liggen < 2 mg/l).

In eerder onderzoek (Douka, 1977) is aangetoond dat mangaanverwijdering stopt bij verhitting en bij doseren van  $HgCl_2$  wat zou kunnen bevestigen dat de mangaanverwijdering vooral biologisch van aard is.

### **2.2.3 Biologische ontmangling volgens Berbenni**

Berbenni *et al.* (2000) (en verwijzingen daarin) geven aan dat mangaanverwijdering kan plaatsvinden door:

- adsorptie aan geoxideerde ijzerdeeltjes en autokatalytische reactie;
- complexvorming met natuurlijke organische zuren;
- biologische oxidatie.

Berbenni *et al.* hebben op praktijkschaal de mangaanverwijdering in een oxidatietank onderzocht. Het influent bevatte 5-10 mg/l mangaan en 10-20 mg/l ijzer. Een slib retentietijd van 40 - 150 dagen is aangehouden. Tevens is  $CH_4^+$  (20 mg/l),  $NH_4^+$  (3,7 mg/l) en  $PO_4^{3-}$  (1,2 mg/l) gedoseerd. Bij een (incidentele) hoge ammoniumdosering (6 maal de standaarddosering) is een verbeterde mangaanverwijdering waargenomen. Dit wordt verklaard door toegenomen ontwikkeling van nitrificerende culturen, welke indirect mangaanverwijdering kunnen bevorderen door productie van nitraat.

Verder bleek uit de experimenten een sterke relatie tussen de mangaanconcentratie in het slib en de redoxpotentiaal en de temperatuur.

Op laboratoriumschaal zijn experimenten uitgevoerd waarbij  $MnO_2$  of mangaanverwijderende biomassa zijn toegevoegd aan grondwater. Daarnaast is een meetserie met toevoeging van  $HgCl_2$  uitgevoerd, om biologische activiteit te verhinderen. Na 3 uur beluchten is de mangaanconcentratie gemeten.

De experimenten met ofwel toevoeging van  $MnO_2$  ofwel toevoeging van mangaanverwijderende biomassa gaven beide hoge omzetting van mangaan (80-100%). Bij het verhinderen van biologische activiteit werden omzettingen van 20-60% behaald.  $HgCl_2$  toevoeging had geen effect op mangaanomzetting met  $MnO_2$ .

#### *Discussie*

Uit de experimenten op laboratoriumschaal blijkt dat mangaanomzetting zowel biologisch als fysisch-chemisch plaats kan vinden. De in de experimenten gebruikte biomassa was slibmonster uit de oxidatietank, waarin tevens  $MnO_2$  is gemeten. Zodoende is bij geen van de experimenten alleen biologische mangaanomzetting gemeten.

Bij verhindering van biologische activiteit neemt de mangaanomzetting af, maar deze kan nog steeds aanzienlijk zijn (20-60%). Biologische activiteit lijkt zodoende een belangrijke bijdrage te kunnen leveren aan mangaanomzetting, maar is niet het enige verwijderingsmechanisme.

### **2.2.4 Samenvatting biologische mangaanverwijdering**

Voor biologische mangaanverwijdering is een zuurstofconcentratie van 5-9 mg/l optimaal, en dient de pH > 5 te zijn. Mangaan zelf kan giftig zijn vanaf een concentratie van 0,99 mg/l, afhankelijk van de bacteriesoort. Van de volgende bacteriesoorten is aangetoond dat ze mangaan kunnen verwijderen: *Hyphomicrobium*, *Leptothrix*, *Siderocapsa*, *Siderocystis*, *Pseudomonas III* en *Citrobacter freundii*. Deze opsomming is niet uitputtend.

Nitrificatie kan mangaanverwijdering beïnvloeden. Enerzijds kan geproduceerd  $NO_3$  biologische mangaanverwijdering stimuleren, en anderzijds kan  $NO_2$  geoxideerd mangaan weer reduceren. Frequente filterspoelingen en chlorering van het water hebben een negatieve invloed op biologische mangaanverwijdering.



De experimenten van Berbenni *et al.* toonden aan dat biologische mangaanverwijdering een belangrijk verwijderingsmechanisme kan zijn (40-80% Mn verwijdering). Ook constateerde Berbenni *et al.* dat een stijging van de  $\text{NH}_4$  concentratie gepaard ging met een verbetering van de mangaanverwijdering.

### 2.3 Autokatalytische mangaanverwijdering

De in deze paragraaf opgenomen tekst is gebaseerd op het proefschrift van Graveland.

#### 2.3.1 Fysisch-chemische mangaanverwijdering

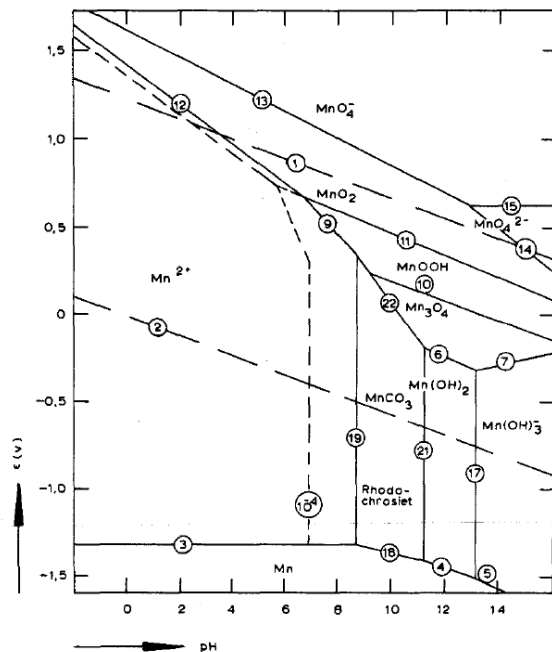
Mangaan kan fysisch-chemisch uit grondwater verwijderd worden met diverse technieken. Deze zijn over het algemeen gericht op verhogen van de redoxpotential en/of de pH om vorming van mangaanoxiden op filtergrind te bewerkstelligen. De redoxpotential kan verhoogd worden door toevoeging van sterke oxidanten als kaliumpermanganaat, ozon of chloordioxide. Bij verhoging van de pH tot 10 à 10,5 kan oxidatie van mangaan door zuurstof snel verlopen. Hierbij kan bij hoge carbonaatgehalten ook neerslag van  $\text{MnCO}_3$  optreden. Tenslotte kan ook ionenwisseling toegepast worden voor mangaanverwijdering. Hiervoor kan mangaanpermutiet toegepast worden dat natrium uitwisselt tegen mangaan.

Mangaanoxiden bezitten de unieke eigenschap dat ze katalytisch actief zijn: ze versnellen de reactie van mangaan tot mangaanoxiden. Omdat het proces zichzelf op deze wijze kan versnellen, wordt ook gesproken van autokatalyse. De aanwezigheid van voldoende katalytisch actief oppervlakte kan ervoor zorgen dat mangaan bij neutrale/licht basische pH met zuurstof als oxidant verwijderd kan worden. Hierdoor is mangaanverwijdering bij grondwaterbehandeling mogelijk zonder chemicaliënverbruik.

#### 2.3.2 Stabiliteit en autokatalytische activiteit mangaanoxiden

Belangrijke invloedsfactoren bij de vorming van mangaanoxiden zijn redoxpotential en pH. Figuur 2.1 geeft de thermodynamische evenwichten van enkele mangaanoxiden bij 25 °C. Bij water verzadigd met zuurstof (8 mg/l) en pH waarden die gebruikelijk zijn voor praktijkwaters kan vorming van  $\text{MnO}_2$  (bruinsteen) worden verwacht.

Tegen de stabiliteitsdiagrammen zijn enkele bedenkingen aan te voeren. Zo zou bij  $\text{pH} < 9,2$  geen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  mogen ontstaan, terwijl dit wel experimenteel is vastgesteld. Ook zijn per oxide verschillende kristalstructuren mogelijk (aangegeven met bv.  $\alpha\text{-MnO}_2$ ), waarvan de stabiliteitseigenschappen onderling kunnen verschillen.



Figuur 2.1: Stabiliteitsdiagram mangaanoxiden in  $\text{Mn-O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  systeem bij 1 mg/l  $\text{Mn}^{2+}$  en 25 °C (Graveland, 1971)

Tabel 2.1: Eigenschappen diverse mangaanoxiden.

Formule	Mineralogische naam	x	Kleur
Mn(OH) <sub>2</sub>	pyrochroïet	1,00-1,15	lichtbruin
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	hausmanniet	1,33-1,42	van kaneel- tot donkerbruin
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O	hydrohausmanniet	1,15-1,45	bruin
β-MnOOH		1,25-1,50	
δ-MnOOH	manganiet	1,50	
-	mangano-manganiet	1,7 -1,9	
δ-MnO <sub>2</sub>	birnessiet	1,90	

Graveland geeft aan dat bij zuurstof verzadigd water eerst het metastabiele Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wordt gevormd, ook wel bekend als hausmanniet. Dit zal vervolgens zo ver mogelijk willen dooroxideren. De mate waarin mangaanoxiden zijn doorgeoxideerd kan worden aangegeven met een "oxidatiegraad". Deze oxidatiegraad "x" wordt berekend door:

$x = \text{hoeveelheid O} / \text{hoeveelheid Mn}$ .

Voor hausmanniet wordt een oxidatiegraad van 1,33-1,42 aangehouden (zie Tabel 2.1).

Mangaanoxiden met een lagere oxidatiegraad bezitten een grotere katalytische activiteit. Katalytische activiteit wordt vooral verwacht van de bovenste mangaanoxidelaag. Deze laag wordt continu vernieuwd door oxidatie van Mn<sup>2+</sup>. In de praktijk moet daarom niet te rigoreus met lucht worden teruggespoeld, omdat daarmee het buitenste laagje mangaanoxide verwijderd kan worden en onderliggende mangaanoxides met hogere oxidatiegraden aan de oppervlakte komen.

### 2.3.3 Invloed waterkwaliteit en procescondities

Graveland heeft experimenteel de invloed van diverse waterkwaliteits-parameters en procescondities op de ontmanganingsnelheid onderzocht. De experimenten zijn uitgevoerd in neerwaarts doorstroomde perspexkolommen met inwendige diameter van 2,4 cm. De kolommen zijn gevuld met kwartszand met een zeeffractie van 0,85-1,0 mm. Het gebruikte water is dubbel gedestilleerd. De volgende parameters zijn toegepast waarbij soms één of meer parameters zijn gevarieerd: pH = 8.3; [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 400 mg/l; [O<sub>2</sub>] ≈ 8 mg/l; [Mn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 2 mg/l; v = 0.5-0.9 cm/sec; L = 8 cm.

Voor de snelheid van mangaanverwijdering is de volgende formule opgesteld:

$$\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = k[Mn^{2+}]^a$$

Geïntegreerd naar de tijd, met de aanname dat a = 1 (1<sup>e</sup> orde effect) geeft dit  $[Mn^{2+}]_t = [Mn^{2+}]_0 \cdot e^{-kt}$

#### Waterkwaliteit

##### Mangaanconcentratie

Bij variatie van de Mn<sup>2+</sup> concentratie tussen 0,05 en 10 mg/l is gebleken dat er een lineair verband bestaat tussen Δ[Mn<sup>2+</sup>] en [Mn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>. De ontmanganings-snelheidsconstante k was hierbij constant en de aanname a = 1 lijkt gerechtvaardigd. Uit dit experiment bleek tevens dat de ontmanganings-snelheid als functie van de Mn<sup>2+</sup> concentratie de eerder bepaalde adsorptie-isotherm van Mn<sup>2+</sup> op Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> niet volgt. Hieruit wordt geconcludeerd dat Mn<sup>2+</sup> niet eerst adsorbeert aan het oppervlak voordat het reageert.

##### Zuurstofconcentratie

De ontmanganingssnelheid bij lage (< 1 mg/l) en hoge (> 10 mg/l) zuurstofconcentraties is laag. Bij lage concentraties wordt zuurstof, zoals te verwachten, een beperkende factor. Afname van de ontmanganingssnelheid bij hoge concentraties wordt waarschijnlijk veroorzaakt door snellere dooroxidatie van het mangaanoxide, met verminderde katalytische activiteit tot gevolg. Tussen 1 en 10 mg/l O<sub>2</sub> is de ontmanganingssnelheid onafhankelijk van de zuurstofconcentratie. Bij lagere mangaanconcentraties is het mogelijk dat vorming van een nieuwe mangaanoxidelaag zo langzaam gaat dat dooroxidatie wellicht al bij lagere zuurstofconcentratie op kan treden dan 10 mg/l.

#### *pH en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*

Bij pH = 7,0 bleek mangaanverwijdering in het geheel niet te verlopen. Daarboven was de ontmanganingssnelheid lineair met de OH<sup>-</sup> concentratie in de oplossing. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> kan door de bufferende werking voorkomen dat de pH sterk daalt, en verbetert tevens het stoftransport waardoor de ontmanganingssnelheid toeneemt; deze neemt lineair toe met de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentratie in de oplossing.

In praktijksituaties kan het wel voorkomen dat mangaan wordt verwijderd bij een pH lager dan 7. De mangaanverwijdering kan dan worden veroorzaakt door adsorptie en/of biologische omzetting.

#### *Concurrerende ionen voor adsorptie*

Bij doseren van NaCl of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is waargenomen dat geadsorbeerd Mn<sup>2+</sup> werd verdreven door Na<sup>+</sup>. De ontmanganingssnelheid keerde echter weer terug naar de oorspronkelijke waarde. Dit toont aan dat mangaan niet per definitie in geadsorbeerde toestand oxideert. Pas bij NaCl concentraties van 5 g/l neemt de ontmanganingssnelheid af. Ook andere kationen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) en anionen (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) hadden weinig effect op de ontmanganingssnelheid.

### **Procescondities**

#### *Beddiepte*

Bij variatie van de beddiepte tussen 0,9 en 11,5 cm bleek dat zowel de ontmanganingssnelheid als de factoren die deze beïnvloeden constant waren over de beddiepte. Dit kan overigens anders zijn in de praktijkinstallatie, waar tevens nitrificatie optreedt en ijzeroxiden worden gevormd.

#### *Temperatuur*

De temperatuur is gevarieerd tussen 5 en 40 °C. Hierbij is bij toenemende temperatuur een logaritmische toename van de ontmanganingssnelheid waargenomen.

Graveland heeft zijn bevindingen samengevat in onderstaande formule:

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = k[Mn^{2+}][O_2]^0 \{[OH^-] - 10^{-7}\} \{4,32 * 10^{-3} + [HCO_3^-]_t\} e^{\frac{-7000}{T}}$$

### **Opstart en terminatie autokatalytische mangaanverwijdering**

#### *Opstart*

De opstart van autokatalytische mangaanverwijdering levert in de praktijk vaak grote moeilijkheden op. De katalytisch actieve oxidelaag is immers nog afwezig. Mangaanverwijdering kan geïnitieerd worden door toevoeging van filtermateriaal dat al katalytische eigenschappen heeft, zoals ingewerkt filterzand, magno, akdolie, "greensand".

Ook is vorming van een mangaanoxidelaag mogelijk op in beginsel inactief filtermateriaal. Graveland heeft aangetoond dat een ijzeroxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) een initiërende werking heeft. Om een goede hechting tussen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deeltjes en het filterzand te verkrijgen is een pH van ca. 5,5 aangehouden. Nadat zich een laagje Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had gevormd is de pH verhoogd tot 8,5 en is een hoge Mn<sup>2+</sup> concentratie (7-10 mg/l) gedoseerd. Hierbij was binnen een etmaal de mangaanverwijdering geïnitieerd. De gevormde ijzeroxidelaag had adsorptieve en zwak katalytische eigenschappen. Naarmate meer mangaanoxiden worden gevormd neemt de ontmanganingssnelheid toe.

Aangeraden wordt om een pH lager dan 8,6 te hanteren. Hiermee wordt voorkomen dat in de vloeistoffase reeds mangaanoxides gevormd worden, welke een zwakke binding vertonen met het filtermateriaal.

#### *Terminatie*

Er zijn verschillende mechanismen mogelijk die opstart van mangaan-verwijdering beperken, of voor afname van mangaanverwijdering kunnen zorgen in filterbedden waar deze al was opgestart. Een manier om een mangaanoxidecoating te creëren is door een sterke oxidant (permanganaat) te doseren. Nadeel hierbij is dat het mangaan snel dooroxideert tot  $MnO_2$ . Deze stof heeft goede adsorptie-eigenschappen, maar is katalytisch niet actief. Tevens heeft  $MnO_2$  een minder sterke hechting aan het filtermateriaal. Om mangaanverwijdering te realiseren zal dan continu oxidant gedoseerd moeten worden.

$MnCO_3$  is ook niet katalytisch actief. Bij uitvoering van de experimenten is pas bij het stilzetten van de pilotinstallatie neerslag van  $MnCO_3$  op het filtermateriaal waargenomen. Deze neerslag dekt de katalytisch actieve laag af en beperkt zo de mangaanverwijdering. Indien tijdens stilstand geen gelijktijdige dooroxidatie van het onderliggende mangaanoxide is opgetreden, is de oorspronkelijke ontmanganingssnelheid weer bereikt na het loszuren van de  $MnCO_3$ -laag bij een pH van 5 à 5,5.

In praktijkbedden kan de mangaanverwijdering verminderen door neerslag van ijzerhydroxiden ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ) op de mangaanoxidecoating.  $Fe_2O_3$  is weliswaar autokatalytisch actief, maar heeft een lagere activiteit dan mangaanoxiden met lage oxidatiegraad, zoals  $Mn_3O_4$ .

## **2.4 Karakteriseringsmethoden mangaanoxiden**

Voor katalytische mangaanoxidatie, zoals beschreven door Graveland, hangt de oxidatiesnelheid in grote mate af van het soort mangaanoxide dat aanwezig is. Zo wordt verwacht dat hausmanniet ( $Mn_3O_4$ ) katalytisch actief is, terwijl bruinsteen ( $MnO_2$ ) geen katalytische activiteit vertoont. In de literatuur zijn een aantal methoden toegepast om mangaanoxiden te karakteriseren, welke beschreven zijn in paragraaf 2.4.1. Met deze methoden is filtermateriaal van praktijkfilters met hoge en lage mangaanbelasting geanalyseerd. De resultaten hiervan worden in paragraaf 2.4.3 zijn gegeven.

In paragraaf 2.4.2 worden de effecten van nat of droog conserveren van monsters filtermateriaal geëvalueerd.

### **2.4.1 Beschikbare karakteriseringsmethoden mangaanoxiden**

#### *Oxidatiegraad*

Bij de experimenten van Graveland werd de oxidatiegraad bepaald door Jodometrisch de hoeveelheid "actief zuurstof" in het mangaanoxide te bepalen; dit is de hoeveelheid zuurstof die in het mangaanoxide meer aanwezig is dan  $MnO$ . De overeenkomstige hoeveelheid mangaan werd bepaald met een atoomabsorptiespectrofotometer.

Deze methode is echter niet toepasbaar voor praktijkfilters, omdat niet alleen het zuurstof gebonden aan mangaanoxiden gemeten wordt, maar ook dat van ijzeroxiden en organisch materiaal.

#### *Temperature programmed reduction (TPR)*

Met TPR wordt een materiaal verhit terwijl het wordt omstroomd door een  $Ar/H_2$  gasmengsel. Bij een karakteristieke temperatuur reduceert het materiaal, waarbij  $H_2$  wordt geconsumeerd. De temperatuur wordt langzaam opgevoerd. Bij een karakteristieke temperatuur wordt een specifiek mangaanoxide gereduceerd en wordt een piek waargenomen in  $H_2$  consumptie.

Over het algemeen is dit een bepaling waarmee de bulkeigenschappen van het materiaal worden vastgelegd. Een nadeel is dat de meetwaarden kunnen verschillen per TPR apparaat. Sommige karakteristieke reductiepieken zullen bij het ene apparaat zichtbaar zijn, terwijl dit niet het geval is bij het andere apparaat. TPR is door Arena *et al.* (2001) en Kapteijn *et al.* (1994) gebruikt om mangaanoxide katalisatoren te karakteriseren.

#### *Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX)*

SEM is een microscopie-techniek, gebaseerd op het uitzenden van elektronen. Wanneer de elektronen het materiaaloppervlak bereiken, worden ze direct teruggeslaan (primaire elektronen) of verstoten ze een elektron uit de schil van een atoom (secundaire elektronen). Hierbij komen röntgenstralen vrij.

Aan de hand van teruggekaatste primaire en secundaire elektronen kan een beeld van het monsteroppervlak worden gevormd (SEM). Ook kunnen de vrijgekomen röntgenstralen gemeten worden (EDX). Hiermee is het mogelijk om (kwalitatief) elementen te karakteriseren. Het is met deze techniek niet mogelijk om ook de structuurformule van mangaanoxiden vast te stellen.

#### *Infrarood spectroscopie*

Met infrarood (IR) spectroscopie kunnen karakteristieke bindingsenergieën tussen atomen in een molecuul vastgesteld worden. Bij bepaalde, voor de binding karakteristieke golflengten, wordt IR licht geabsorbeerd. Dit levert voor verschillende mangaanoxiden unieke meetresultaten. Buciuman *et al.* (1998) stelden echter vast dat zand ( $\text{SiO}_2$ ) als dragermateriaal de metingen verstoort. Graveland (1971) heeft bij het analyseren van praktijkzand eveneens geen karakteristieke absorptie voor mangaanoxides kunnen vaststellen. Deze techniek is waarschijnlijk ongeschikt voor karakterisering van mangaanoxiden in praktijkfilters.

#### *Raman spectroscopie*

Met Raman spectroscopie wordt, evenals bij IR spectroscopie, de bindingsenergie tussen atomen in een molecuul vastgesteld. Bij Raman spectroscopie wordt gebruik gemaakt van een monochromatische laser. Ludvigsson *et al.* (2001) beveelt een 780 nm diode laser aan. Kapteijn *et al.* (1994) geeft aan dat  $\text{MnO}_2$  niet Raman actief is, terwijl volgens Buciuman *et al.* (1998)  $\text{MnO}_2$  juist wel gekarakteriseerd kon worden.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  is Raman actief.

Met Raman spectroscopie is een duidelijker onderscheid van verschillende mangaanoxides waar te nemen (Visser, 2006) en worden de metingen niet verstoord door het dragermateriaal (Buciuman *et al.*, 1998). Buciuman *et al.* waarschuwt dat tijdens de analyse het monster als gevolg van de bestraling kan veranderen.

#### *X-ray (röntgen) diffraction (XRD)*

Met röntgendiffractiemetingen wordt een röntgenstraal van een specifieke golflengte op een materiaal gericht. Deze straal wordt onder verschillende hoeken teruggekaatst. De sterkte waarmee de stralen terug worden gekeerd en de hoek waaronder dit plaatsvindt zijn karakteristiek voor het materiaal. Met deze techniek kunnen alleen kristallijne materialen worden geanalyseerd. Enkele onderzoekers (Nam en Kim, 2006; Ludvigsson *et al.*, 2001) geven aan dat kristallijn  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  een duidelijk meetresultaat geeft, terwijl amorf  $\text{MnO}_2$  slechts zwakke meetsignalen geeft. Metingen in praktijkbedden leverde eveneens zwakke signalen op, waarschijnlijk als gevolg van verstoringen in de kristalstructuur door andere afgevangen stoffen (Graveland, 1971).

#### *X-ray photoemissie spectroscopie (XPS)*

Met XPS wordt een monster blootgesteld aan röntgenstraling, waarbij elektronen vrijkomen. De hoeveelheid vrijgekomen elektronen en de energie die deze bevatten worden bepaald. Dit geeft karakteristieke diagrammen voor de verschillende mangaanoxiden. Deze kunnen echter overlap vertonen (Antes, 2006). De analysemethode geeft gemiddelde waarden over het korreloppervlak.

#### *X-ray fluorisatie (XRF)*

XRF is een kwantitatieve analyse. Hoeveelheden  $\text{Mn}^{2+}$  kunnen bepaald worden, maar het is niet mogelijk specifieke mangaanoxides aan te tonen. XRF metingen zijn identiek aan EDX metingen, maar dan van toepassing op een groter oppervlak en met een grotere indringdiepte.

#### *Destructie en chemische analyse*

De coating van de korrels filtermateriaal kan losgezuurd worden en geanalyseerd worden op  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Op deze wijze is te bepalen hoe groot het aandeel mangaan in de coating is in vergelijking met ijzer en biomassa. De component zuurstof wordt niet geanalyseerd. Er kan geen onderscheid worden gemaakt tussen de verschillende mangaanoxiden.

## 2.4.2 Keuze filtermateriaal en effecten monsterconservering

Tabel 2.2: Ruw- en reinwaterkwaliteit Boxmeer en Haaren.

Parameter	eenheid	Haaren Ruw (gem)	Haaren Rein (gem)	Boxmeer Ruw (gem)	Boxmeer Rein (gem)
Temperatuur	°C	12	12	11	11
Zuurgraad	-	7,81	7,79	6,92	7,54
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	0,55	<0,05	0,34	<0,05
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,5	1,8	<1,2	2,7
CH <sub>4</sub>	mg/l	0,63			
Fe	µg /l	455	24	5875	<10
Mn	µg/l	35	13	1175	<10
Ca	mg/l	39	40	105	103
Mg	mg/l	3,8	3,8	10,9	11
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	175	173	253	238

### Locatie monstername

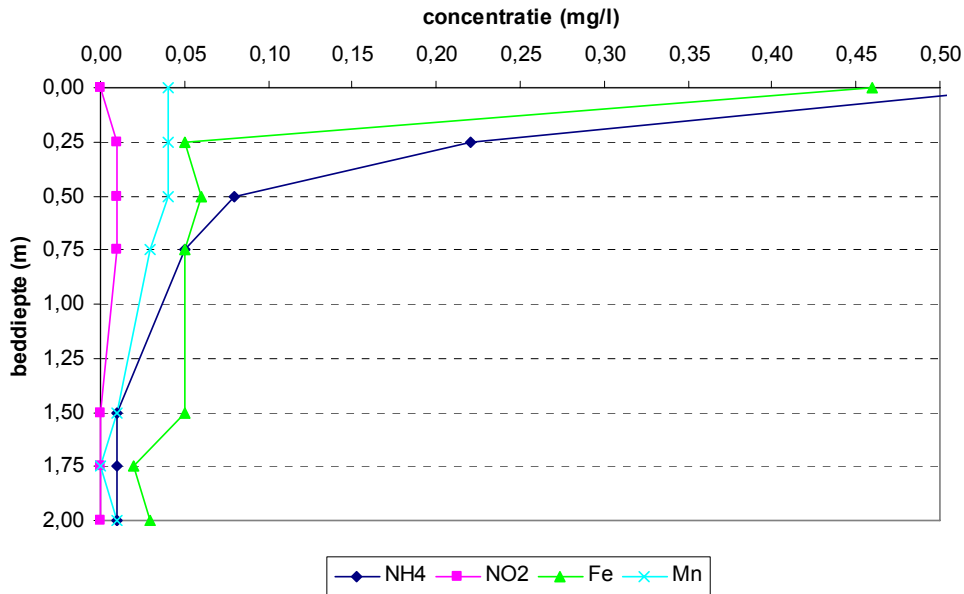
Om de bruikbaarheid van de beschreven methoden te toetsen, is filtermateriaal uit de snelfilters van Boxmeer en Haaren geanalyseerd. Het zuiveringsschema van PS Haaren is gegeven in Figuur 3.6. De zuivering te Boxmeer bestaat uit enkellaags zandfiltratie en actief koolfiltratie, waarbij voor elke filtratiestap sproeibeluchting wordt toegepast. De ruw- en reinwaterkwaliteit van beide pompstations is gegeven in Tabel 2.2.

Voor deze pompstations is gekozen omdat hiermee twee extreme situaties worden vergeleken. Haaren heeft een lage ijzer- en mangaanbelasting, en mangaanverwijdering op dit pompstation is niet volledig. Boxmeer is daarentegen hoogbelast, maar mangaan wordt hier volledig verwijderd.

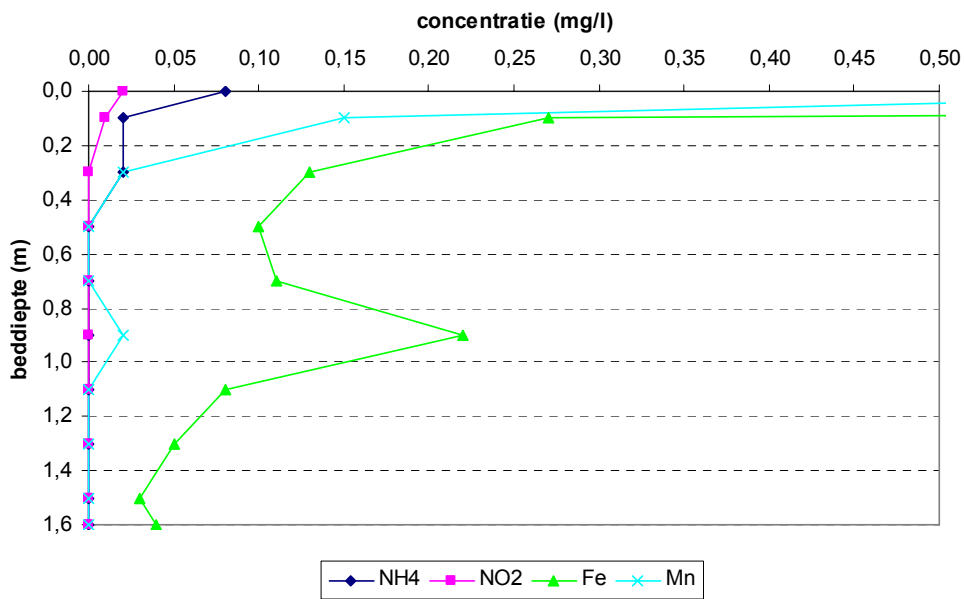
### Beddiepte monstername

Om te bepalen op welke beddiepte de monsters dienen te worden genomen zijn de concentraties Fe, Mn, NH<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub> over de bedhoogte gemeten (zie Figuur 2.2 en Figuur 2.3). Deze metingen geven aan dat bij Haaren mangaan verwijderd wordt tussen 50 en 150 cm beddiepte. In Boxmeer is mangaanverwijdering geconstateerd tussen 10 en 30 cm.

Tijdens monstername is geconstateerd dat het filterbed in Haaren tot 150 cm diep volledig zwartgekleurd was. In Boxmeer was het filtermateriaal tot 50 cm oranjebruin gekleurd en vanaf 50 cm zwartgekleurd. Zwartkleuring is een aanduiding voor de aanwezigheid van mangaanafzettingen. Bij Boxmeer kwam de beddiepte waar mangaanverwijdering is waargenomen niet overeen met de beddiepte waar zwartkleuring is waargenomen. Dit komt mogelijk doordat de watermonsters op een andere locatie in het filterbed zijn genomen. Gekozen is om de monsters filtermateriaal van zowel Haaren als Boxmeer te nemen vanaf 50 cm beddiepte.



Figuur 2.2: Profielmeting Haaren, filter 6, looptijd 29 uur



Figuur 2.3: Profielmeting Boxmeer, filter 4, looptijd 26 uur

*Effecten monsterconservering*

Als monsters droog geconserveerd worden bestaat de kans dat mangaanoxiden verder dooroxideren, waardoor de autokatalytische activiteit kan afnemen. Bij het bewaren van de monsters in filtraat wordt verdere dooroxidatie voorkomen. Deze conserveringsmethode kan het nadeel hebben dat het filtraat anaëroob wordt en dat hierbij mangaan wordt gereduceerd.

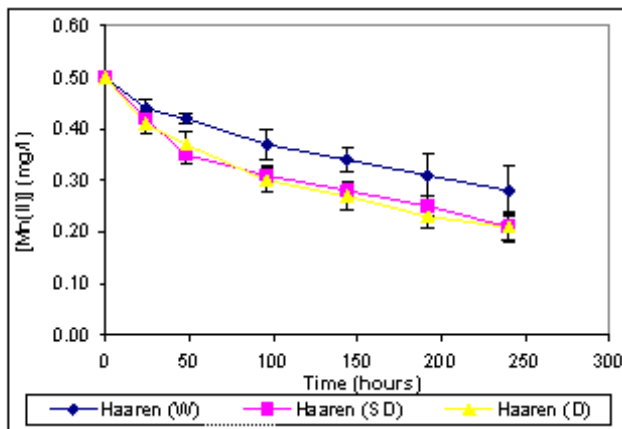
Het bemonsterde filtermateriaal is geconserveerd bij drie verschillende omstandigheden:

- Nat: Het filtermateriaal is geconserveerd in filtraat;
- Semi-droog: Het filtermateriaal is geconserveerd zoals het is bemonsterd. De monsters zijn uitgelekt, maar kunnen nog hangwater bevatten;
- Droog: Het filtermateriaal is vier dagen luchtgedroogd bij 25 °C.

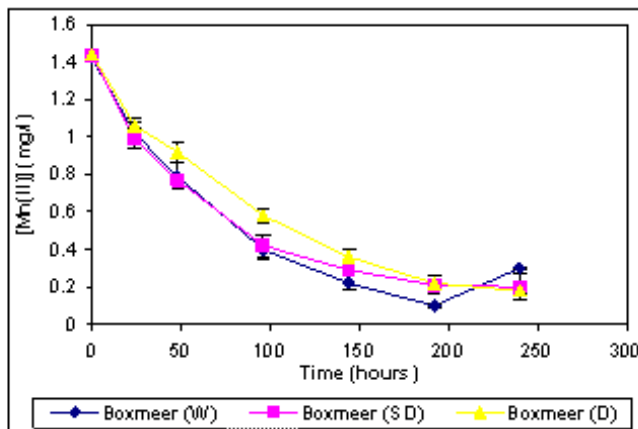
Vervolgens is met batchexperimenten vastgesteld hoe effectief mangaan-verwijdering is. Hierbij is filtraat met verhoogde mangaanconcentratie toegevoegd en is de afname van de mangaanconcentratie in de tijd gevolgd. De monsters zijn continu gemengd en belucht. De resultaten van dit experiment zijn weergegeven in Figuur 2.4 en Figuur 2.5.

Uit deze experimenten volgt dat de toegepaste conserveringsmethode weinig effect heeft op de meetresultaten. Uit de resultaten van PS Haaren blijkt dat mangaanverwijdering minder effectief is op filtermateriaal dat nat geconserveerd is. Mangaanverwijdering was even effectief bij alle drie de conserveringsmethoden van filtermateriaal van PS Boxmeer.

De mangaanverwijdering was sneller op filtermateriaal van PS Boxmeer dan PS Haaren. Omdat het ruwwater van PS Boxmeer hogere concentraties ijzer en mangaan bevat, is het mogelijk dat het filtermateriaal beschikt over een groter oppervlak voor adsorptie – of dat het oppervlak autokatalytisch actiever is. Gekozen is om monsters gedroogd te conserveren.



Figuur 2.4: Mangaanverwijdering filtermateriaal Haaren (D, SD en W: conserveringscondities droog, semi-droog en nat) (Bron: Buamah, 2008).



Figuur 2.5: Mangaanverwijdering filtermateriaal Boxmeer (D, SD en W: conserveringscondities droog, semi-droog en nat) (Bron: Buamah, 2008).



### 2.4.3 Bruikbaarheid karakteriseringsmethoden

De monsters filtermateriaal zijn gedroogd voordat ze zijn geanalyseerd. Alleen de IR en Raman spectroscopie experimenten zijn uitgevoerd met zowel droog als nat filtermateriaal.

#### *Temperature programmed reduction (TPR) (Universiteit Utrecht)*

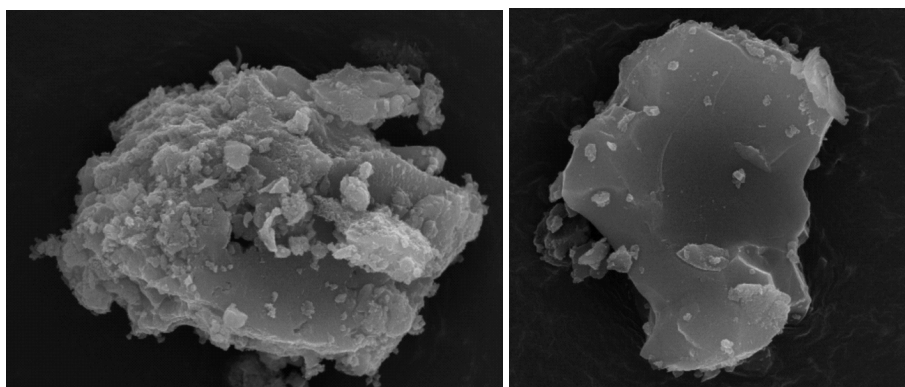
Het monster is verhit, waarbij de temperatuur toenam van 30 °C tot 1000 °C, in stappen van 5 °C/uur. Bij deze meting is geen signaal waargenomen dat boven de basisruis uitkomt. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat de concentratie mangaanoxiden te laag is.

#### *Scanning Electron Microscopy/ Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) (Universiteit Utrecht)*

SEM afbeeldingen zijn genomen met TLD (Through lens detector, voor de morfologie) en BSE (Back scatter detector, voor onderscheid zware/lichte elementen).

Met de BSE zijn geen grote clusters zware elementen waargenomen. Hieruit blijkt dat ijzer en mangaanoxiden amorf en/of fijn verdeeld zijn.

Het filtermateriaal van Haaren had een glad korreloppervlak, in tegenstelling tot het filtermateriaal van Boxmeer (zie Figuur 2.1 ). Dit zou erop kunnen duiden dat de vorming van een ijzer-/mangaanoxidecoating op filtermateriaal van Haaren beperkt is.



Figuur 2.6: SEM weergave van filtermateriaal van Boxmeer (l) en Haaren (r) (vergroting 20.000 (l) en 35.000 (r) maal).

Met SEM/EDX zijn geen specifieke mangaanoxiden aan te tonen. Morfologische informatie is te verkrijgen, maar het is lastig hieruit conclusies te trekken. Ook moet opgemerkt worden dat bij een SEM analyse slechts één of enkele korrels worden geanalyseerd. De resultaten zijn daarom wellicht niet representatief voor het totale monster.

#### *Infrarood spectroscopie (Vibspec)*

Met IR metingen wordt voornamelijk water en  $\text{SiO}_x$  aangetoond. Daarnaast is ook een organische verbinding aangetoond op filtermateriaal van pompstation Boxmeer, maar deze kon niet worden geïdentificeerd. Met deze methode is het niet mogelijk gebleken om de aanwezigheid van mangaanoxiden vast te stellen.

#### *Raman spectroscopie (Vibspec)*

Raman spectroscopie leverde bij nat filtermateriaal geen resultaten op. Bij luchtgedroogd filtermateriaal van Haaren is een Raman spectrum met duidelijke pieken gemeten. Deze zijn mogelijk veroorzaakt door  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , (pers. comm. P. Peinder). Bij het Boxmeer monster zijn geen mangaanoxiden te onderscheiden.

De resultaten van zowel IR - als Raman spectroscopie zijn te vinden in bijlage VII.

#### *X-ray (röntgen) diffraction (XRD) (Universiteit Utrecht)*

Met röntgendiffractie wordt voornamelijk  $\text{SiO}_2$  vastgesteld. Ijzer- of mangaanoxiden zijn niet aangetoond met deze methode. Uitgaande van de analysegrenzen van de XRD techniek, betekent dit dat de ijzer- en mangaandeeltjes amorf zijn en/of kleiner zijn dan 5 nm.

*X-ray photoemissie spectroscopie (XPS) (Universiteit Utrecht)*

De XPS analyse van Boxmeer filtermateriaal geeft de aanwezigheid van MnO en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> op het korreloppervlak aan. Slechts weinig SiO<sub>2</sub> is gedetecteerd op het korreloppervlak. Op filtermateriaal van Haaren is Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waargenomen, maar geen MnO. Op het korreloppervlak is voornamelijk Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gedetecteerd, en een klein deel SiO<sub>2</sub>. Ook is meer koolstof waargenomen aan het filteroppervlak vergeleken met Boxmeer filtermateriaal. Dit kan duiden op een grotere hoeveelheid biomassa aan het korreloppervlak.

XPS lijkt geschikt om bij filtermateriaal van Boxmeer specifieke mangaanoxiden te kunnen karakteriseren. Bij filtermateriaal van Haaren is de concentratie mangaan hiervoor te laag. De XPS analyses worden onder vacuüm uitgevoerd. Dit verstoort de zuurstofbalans aan het korreloppervlak en kan reductie van mangaanoxiden veroorzaken. Dit mechanisme is eerder vastgesteld bij ijzeroxiden (Heijboer *et al.*, 2003). Er kan zodoende geen uitspraak worden gedaan over het specifieke mangaanoxide die op het korreloppervlak aanwezig is.

De XPS resultaten zijn te vinden in bijlage VI.

*X-ray fluorisatie (XRF) (Universiteit Utrecht)*

Met XRF is vastgesteld welke hoeveelheden van bepaalde elementen aanwezig zijn op het filtermateriaal (zie Tabel 2.3 en Tabel 2.4).

*Tabel 2.3: XRF resultaten Boxmeer.*

<b>Element</b>	<b>Hoeveelheid (mg/g)</b>	<b>Hoeveelheid (%)</b>
Al	26,6	2,7
Si	51,2	5,1
Ca	36,2	3,6
Mn	123,6	12,3
Fe	423,0	42,3

*Tabel 2.4: XRF resultaten Haaren.*

<b>Element</b>	<b>Hoeveelheid (mg/g)</b>	<b>Hoeveelheid (%)</b>
Al	40,9	4,1
Si	55,7	5,6
Ca	72,3	7,2
Mn	15,2	1,5
Fe	389,5	38,9

Deze methode heeft een meetnauwkeurigheid van 5-10% bij een hoeveelheid van 10 (gewicht)% . Bij kleinere hoeveelheden wordt de meetmethode onnauwkeuriger, waarbij de meetfout op kan lopen tot 50%.

*Loszuren en chemische analyse (UNESCO-IHE Institute for Water Education)*

Loszuren en chemische analyse leverde de volgende resultaten op (zie Tabel 2.5 en Tabel 2.6).

Vergeleken met de uitkomsten van de XRF bepaling lijken de gerapporteerde waarden aan de lage kant.

*Tabel 2.5: Resultaten loszuren en chemische analyse Boxmeer (Bron: Buamah, 2008).*

<b>Element</b>	<b>Hoeveelheid (mg/g)</b>	<b>Hoeveelheid (%)</b>
Fe	133,8	13,4
Mn	47,3	4,7

*Tabel 2.6: Resultaten loszuren en chemische analyse Haaren (Bron: Buamah, 2008).*

<b>Element</b>	<b>Hoeveelheid (mg/g)</b>	<b>Hoeveelheid (%)</b>
Fe	46	4,6
Mn	3,6	0,4

### *Conclusies*

Concluderend kan worden gesteld dat van de analysemethoden die zijn toegepast, alleen XPS gebruikt kan worden om te achterhalen welke mangaanoxides aanwezig zijn op het oppervlak van het filtermateriaal. Bij de XPS analyse die hier is uitgevoerd is een vacuüm gehanteerd, waardoor mogelijk reductie heeft plaatsgevonden. Het is mogelijk om XPS onder atmosferische condities uit te voeren, maar er zijn slechts weinig locaties waar dit mogelijk is (in Europa alleen in Berlijn en Toulouse). Elementenanalyse kan worden uitgevoerd met XRF en met loszuren en chemische analyse. De laatste methode is nauwkeuriger bij lage concentraties mangaan in de coating (zie bijlage V).

# 3 Vooronderzoek Vlierbeek en Haaren

## 3.1 Huidige situatie Vlierbeek

### Winning

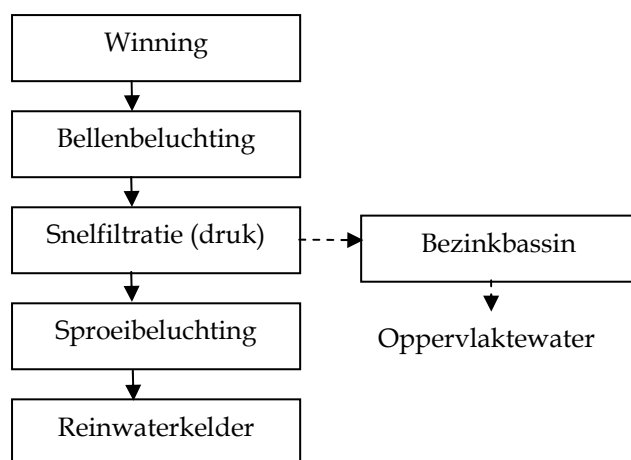
WPC Vlierbeek (VMW) onttrekt grondwater uit een batterij winputten met een capaciteit van 80 m<sup>3</sup>/h. Daarnaast kan water gewonnen worden uit een diepe winput die een capaciteit van 17 m<sup>3</sup>/h heeft. De ruwwaterkwaliteit van beide is opgenomen in Tabel 3.1.

Tabel 3.1: Waterkwaliteit ruw water WPC Vlierbeek.

Parameter	eenheid	batterij	put
Zuurgraad	-	7,12	7,9
O <sub>2</sub>	mg/l	0,4	0,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	0,08	0,4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,03	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	2	0,003
Fe	mg/l	2,7	0,06
Mn	µg/l	107,7	1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	166 (batterij + put)	

### Zuivering

Het huidige zuiveringsschema van WPC Vlierbeek wordt weergegeven in onderstaande figuur:



Figuur 3.1: Zuiveringsschema WPC Vlierbeek

Mangaanverwijdering vindt plaats in de snelfilters. Er zijn 2 drukfilters geplaatst, waarvan de procesopzet is weergegeven in Tabel 3.2.

Tabel 3.2: Opzet snelfilters Vlierbeek.

Parameter	Eenheid	Waarde
Bedoppervlak (per filter)	m <sup>2</sup>	7
Filterbedhoogte	m	1,2
Filtermateriaal	(-)	Zand
fractie	mm	0,71-1,25
Filtratiesnelheid	m/h	7,1
Gemiddeld debiet	m <sup>3</sup> /h	40
Maximaal debiet	m <sup>3</sup> /h	50

Als spoelcriterium wordt een drukverlies van 0,9 bar aangehouden. De looptijd van de filters is gemiddeld 72 uur. De filters worden 10 minuten met water gespeld met een snelheid van 20 m/h.

### **Probleemsignalering**

De opstart van de ijzer- en mangaanverwijdering verloopt zeer traag (opstarttijd meer dan 5 maanden). Eenmaal opgestart blijft de mangaanverwijdering goed verlopen.

## **3.2 Reeds uitgevoerd onderzoek Vlierbeek**

Op WPC Vlierbeek is in 2006 praktijk- en proefonderzoek uitgevoerd naar de oorzaken van de vertraagde opstart van de mangaanverwijdering. De opzet en de resultaten worden in deze paragraaf besproken.

### **3.2.1 Opzet praktijkfilteronderzoek**

Bij de praktijkexperimenten is de kwaliteit van het influent gevarieerd door water van de diepe put (weinig mangaan, wel ammonium) te mengen met dat van de batterij (hoog mangaangehalte, nauwelijks ammonium).

De hypothese was dat aanwezigheid van ammonium en/of nitrificeerders de opstart van mangaanverwijdering zou versnellen. Daarom is gestart met het toevoegen van ammoniumbevattend water uit de diepe winput bij laag debiet (16 m<sup>3</sup>/h). Zodra ammoniumverwijdering compleet was, is het debiet in kleine stappen verhoogd tot 100 m<sup>3</sup>/h (v = 7,1 m/h) met water uit de batterij putten. Voorafgaand zijn de praktijkfilters geënt met spoelwater van een praktijkfilter waar mangaanverwijdering volledig is.

### **3.2.2 Resultaten praktijkfilteronderzoek**

In de opstartperiode van de filters is de beluchting uitgevallen bij de eerste filterspoeling na het enten van de filters. De beluchting is 12 tot 24 uur buiten bedrijf geweest, waarbij ijzer-, mangaanverwijdering en nitrificatie onvolledig waren.

#### *Ijzerverwijdering*

De ijzerverwijdering is volledig na 2 dagen. Bij het toevoeren van meer water uit de batterij stijgt de ijzerbelasting. Dit leidt echter niet tot ijzerdoorslag.

Verhoging van de zuurstofconcentratie na verhoging van de luchtdosering gaf geen aanleiding tot ijzerdoorslag.

Bij een debiet van 80 m<sup>3</sup>/h (40 m<sup>3</sup>/h per filter) en hoog zuurstofgehalte is een looptijd van 53 uur en een ijzerberging van 1,1 kg Fe/m<sup>3</sup> bereikt.

#### *Nitrificatie*

Na 2 dagen is de ammoniumomzetting nagenoeg volledig. Concentraties nitriet en nitraat zijn niet gemeten, waardoor niet bekend is of nitrificatie volledig is.

#### *Zuurstof*

Bij verhoging van de zuurstofconcentratie van ~3 mg/l naar ~7 mg/l in het ruwwater neemt het zuurstofverbruik in het filter toe van 1 naar 2 mg/l. Het filtraat bevatte al zuurstof vóór de verhoging (1,5 mg/l), na de verhoging van de zuurstofconcentratie in het influent is de zuurstofconcentratie in het filtraat 5 mg/l. Mogelijke verklaringen voor het hogere zuurstofverbruik zijn:

- Door voorkeursstroming zijn bij lagere zuurstofconcentratie anaërobe zones in het bed. Deze zijn afwezig bij hogere zuurstofconcentraties.
- De ijzerconcentratie in het ruwwater was bij de experimenten met hogere zuurstofconcentraties hoger. Dit resulteert in een hoger zuurstofverbruik voor de oxidatie van ijzer.
- Nitrificatie was niet volledig bij de experimenten met lagere zuurstofconcentratie. Zuurstoflimitatie is hierbij onwaarschijnlijk omdat het filtraat zuurstof bevat.
- Slib en biomassa accumuleren in het filterbed. Zuurstof wordt verbruikt voor mineralisatie van het slib en respiratie van de biomassa.

### Mangaanverwijdering

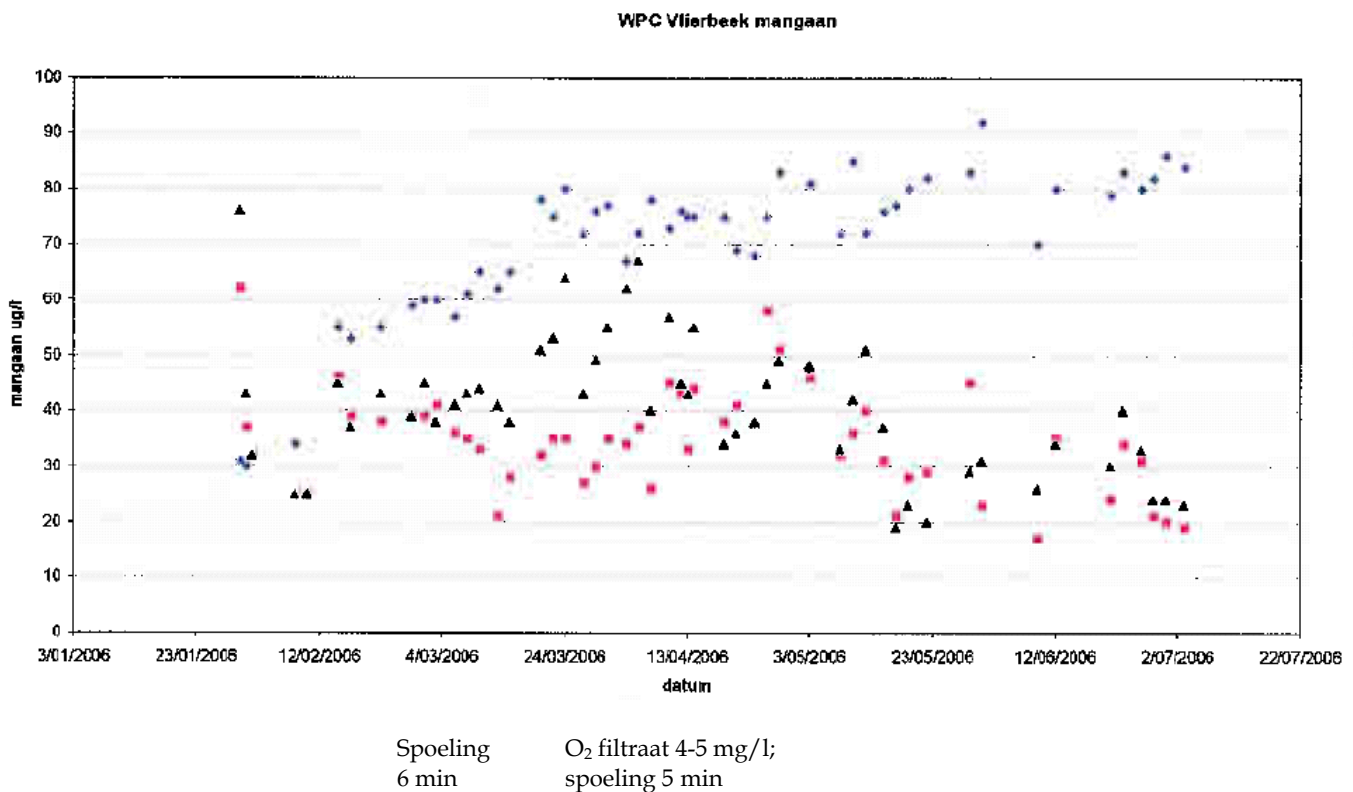
Doordat tijdens het experiment het aandeel water dat aan de batterij winputten wordt onttrokken steeds toeneemt, nemen de mangaanconcentratie in het ruwwater en het behandelde debiet in de loop van het experiment toe.

Een daling van de mangaanconcentratie in het filtraat is waargenomen bij:

- Een vermindering van de spoeltijd (spoeltijd verlagen tot 6 minuten)
- Een hogere zuurstofdosering (4-5 mg O<sub>2</sub> in filtraat)

Figuur 3.2 geeft het de mangaanconcentraties in het filterinfluent en -effluent weer. Tijdstippen waarop de spoeltijd en zuurstofdosering zijn gewijzigd, zijn hierbij aangegeven met een lange streep. Tijdstippen waarbij het debiet is verhoogd zijn aangegeven met een korte streep. De debieten waren hierbij van begin tot eind van het experiment 24, 33, 45, 54, 67, 82 en 97 m<sup>3</sup>/h.

Aan het eind van het experiment wordt 97 m<sup>3</sup>/h ruw water gezuiverd met een mangaanconcentratie van 80 µg/l. De mangaanconcentratie in het filtraat bedraagt 20 µg/l.



Figuur 3.2: Mangaanconcentraties influent/effluent bedrijfsfilter

### 3.2.3 Opzet pilotonderzoek

In de proefinstallatie is fysisch-chemische (katalytische) oxidatie onderzocht door mangaanbevattend filtermateriaal toe te voegen (aquamandix). Hierbij is de plaats van de aquamandixlaag in het filterbed gevarieerd; de volgende configuraties zijn toegepast:

- 1) 0,6 m aquamandix met erboven 0,6 m zand
- 2) 1,2 m zand, met erboven 0,05 m aquamandix
- 3) 0,6 m zand, met erboven 0,1 m aquamandix. Daarboven 0,5 m zand.

Deze filters zijn niet geënt.

Het effect van een goede biologische drager (zeolieten) is onderzocht. Bij snelle opstart van de mangaanverwijdering zou biologische oxidatie een rol kunnen spelen. Bij deze experimenten is gebruik

gemaakt van de zeoliet Aquamultolite, met een korrelfractie van 1-3 mm. De filterbedhoogte was hierbij 1,2 m. De biologische filters zijn geënt met spoelwater van een praktijkfilter toe te voeren waarin mangaanverwijdering volledig was.

Om de ijzerbelasting te verlagen voor het filter waar mangaanverwijdering plaatsvindt, zijn experimenten uitgevoerd met twee filters in serie (gesloten en open), met diameters van 250 respectievelijk 300 mm. De filters zijn gevoed met praktijkwater uit de beluchtingstank met een debiet van 340 l/h ( $v = 4,8$  m/h).

### 3.2.4 Resultaten pilotonderzoek

#### Fysisch-chemische oxidatie

##### Ijzerverwijdering

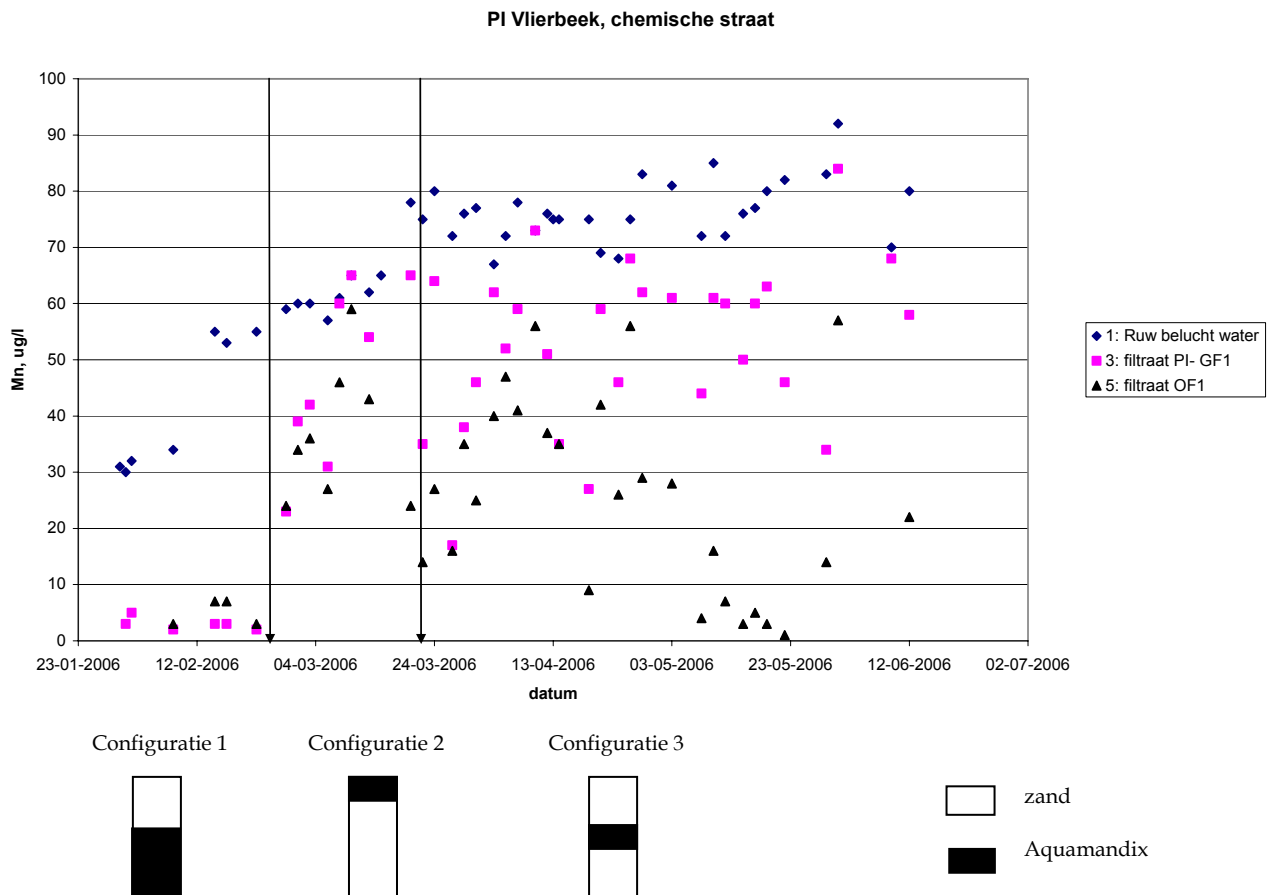
Na herstel van de zuurstoftoevoer was de ijzerverwijdering onmiddellijk en volledig. Bij verhogingen van het debiet trad geen ijzerdoorslag op.

##### Nitrificatie

22 dagen na enting met spoelwater was de nitrificatie vrijwel volledig (effluentconcentratie van 0,27 naar 0,05 mg/l). Zonder enting duurde de opstart van nitrificatie ongeveer 1,5 maand.

##### Mangaanverwijdering

In Figuur 3.3 zijn de gemeten mangaanconcentraties in filterinfluent en -effluent weergegeven. De conclusies hieruit zijn:



Figuur 3.3: mangaanconcentraties influent/effluent pilotfilter met aquamandix

- Bij het experiment met 0,6 m aquamandix onder in het filter (configuratie 1) trad onmiddellijke en volledige verwijdering van mangaan op.
- Nadat is overgegaan op plaatsing van 5 cm aquamandix bovenop het zandbed (configuratie 2) is binnen 14 dagen de mangaanverwijdering volledig weggevallen. Waarschijnlijk wordt de laag aquamandix boven in het filter bedekt met ijzerhydroxydevlokken, zodat geen actief oppervlak meer beschikbaar is voor mangaanverwijdering.
- Plaatsing van de laag aquamandix midden in het filterbed (configuratie 3) geeft wisselend resultaat, met effluentconcentraties mangaan tussen 25 en 70 µg/l.

Vandenabeele *et al.* (1994) heeft eveneens mangaanverwijdering met aquamandix onderzocht. Aangegeven wordt dat mangaanverwijdering vooral wordt veroorzaakt door adsorptie. Na enige tijd is de aquamandix verzadigd en treedt volledige doorslag van mangaan op.

De variabele mangaanverwijdering in het laatste experiment kan mogelijk veroorzaakt worden door de onvolledige nitrificatie (meetresultaten niet opgenomen in dit rapport). Vandenabeele *et al.* (1995) toont aan dat een goede nitrificatie de mangaanverwijdering verbetert. NO<sub>2</sub>, dat bij onvolledige nitrificatie aanwezig is, kan reeds afgevangen en geoxideerd mangaan reduceren. Verder kan NO<sub>3</sub> biologische mangaanverwijdering stimuleren en kunnen nitrificeerders mogelijk zelf mangaan verwijderen.

## Biologische omzetting

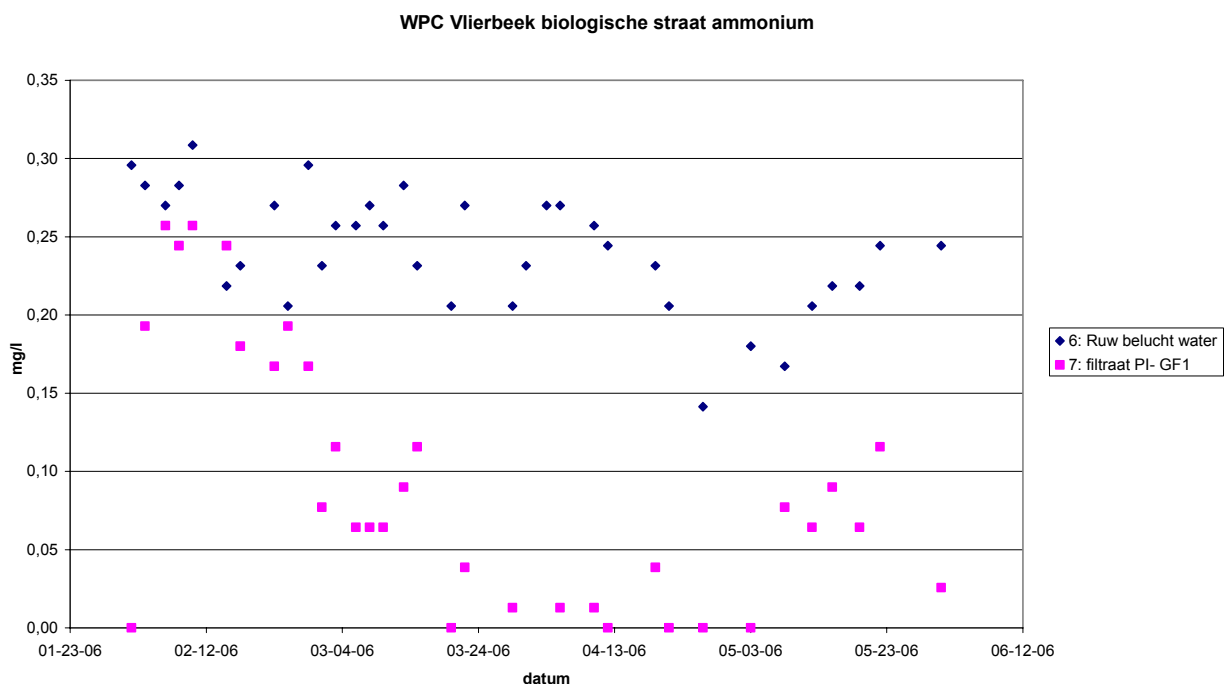
### Ijzerverwijdering

Ijzerverwijdering start onmiddellijk, maar is zelfs na 5 weken nog onvolledig.

Bij de experimenten waarbij filterzand en aquamandix is gebruikt was ijzerverwijdering wel volledig. Het blijkt dat het filtermateriaal invloed heeft op de mate waarin ijzer kan worden verwijderd. Dat kan komen door een verschil in korrelgrootte, lading, spoeleffectiviteit etc. Deze relaties zijn bij dit experiment niet verder onderzocht.

### Nitrificatie

Gedurende 2 dagen werd een volledige verwijdering van ammonium vastgesteld, waarschijnlijk als gevolg van ionenwisseling met de zeolieten. Daarna trad ammoniumdoorbraak op (Figuur 3.4). De nitrificatie was vervolgens na 5 weken weer hersteld. Dit is vergelijkbaar met de inwerktijd die is waargenomen bij de fysisch-chemische experimenten.

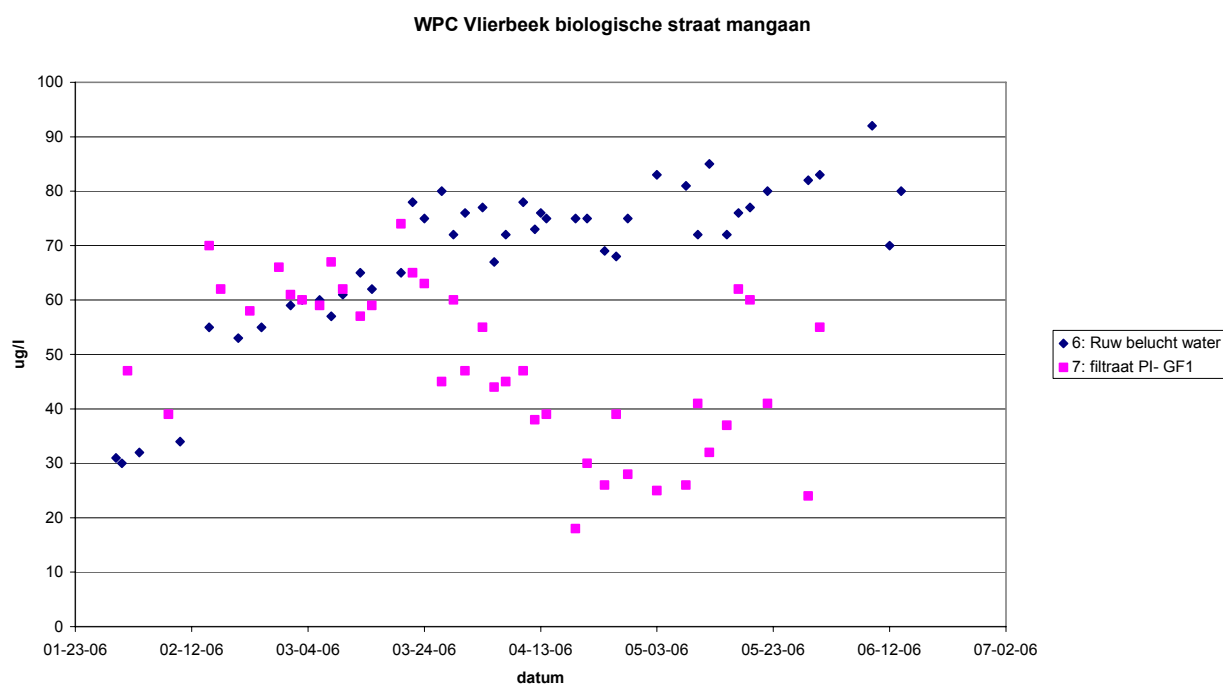


Figuur 3.4: Ammoniumconcentratie influent/effluent pilotfilter met zeoliet



### Mangaanverwijdering

Mangaanverwijdering kwam pas na opstart van de nitrificatie op gang. Bij afname van de nitrificatie (na datum 05/23/06) verminderde ook de mangaanverwijdering (Figuur 3.5).



Figuur 3.5: Mangaanconcentratie influent/effluent pilotfilter met zeoliet

## 3.3 Huidige situatie Haaren

### Winning

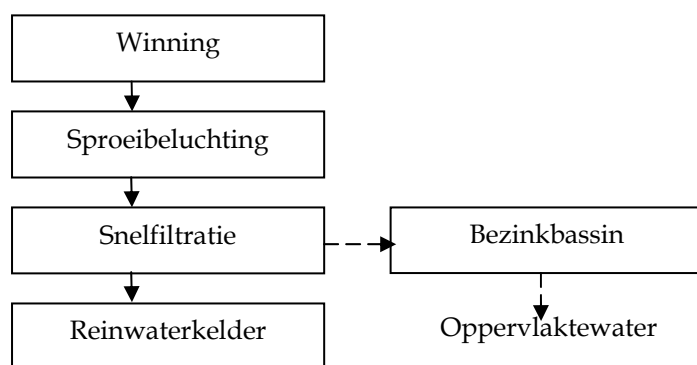
Waterproductiebedrijf (WPB) Haaren (Brabant Water) heeft een maximale zuiveringscapaciteit van 2000 m<sup>3</sup>/h. Het grondwater wordt diep gewonnen (124 - 215 m). De waterkwaliteit is weergegeven in Tabel 3.3.

Tabel 3.3: Waterkwaliteit ruw water WPB Haaren (2005).

Parameter	eenheid	min	gem	max
Temperatuur	°C	12	12	12
Zuurgraad	-	7,78	7,81	7,84
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	0,55	0,55	0,55
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0,5	<0,5	<0,5
CH <sub>4</sub>	mg/l	0,54	0,63	0,72
Fe	µg/l	420	455	490
Mn	µg/l	30	35	40
Ca	mg/l	36	39	42
Mg	mg/l	3,6	3,8	4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	173	175	177

### Zuivering

Het zuiveringsschema van WPB Haaren wordt weergegeven in Figuur 3.6. Eind 2007 is dit pompstation gerenoveerd, waarbij sproeibeluchting is vervangen door torenbeluchting. De mangaanverwijdering vindt plaats in de snelfilters, evenals de ontijzering en nitrificatie. De inrichting van de snelfilters is weergegeven in Tabel 3.4 .



Figuur 3.6: Zuiveringsschema WPB Haaren

Tabel 3.4: Inrichting snelfilters Haaren.

Parameter	Eenheid	
Bedoppervlak	m <sup>2</sup>	20
Filterbedhoogte	m	2
Filtermateriaal	(-)	Zand
Korrelgrootte	mm	0,71-1,25
Filtratiesnelheid	m/h	7,5
Ontwerpdebiet	m <sup>3</sup> /h	150
Maximaal debiet	m <sup>3</sup> /h	200

De snelfilters worden onafhankelijk van de looptijd twee keer per week op vaste tijden gespoeld. Dit komt overeen met een looptijd van gemiddeld 60 productieuren. Het spoelprogramma is als volgt opgebouwd:

Water	5 min, 22 m/h
Water en lucht	Water: 30 min, 7 m/h Lucht: 30 min, 55 m/h
Water	5 min, 22 m/h

### Probleemsignalering

Evenals bij WPC Vlierbeek is op WPB Haaren de inlooptijd van nieuw filtermateriaal voor mangaanverwijdering relatief lang. Bovendien neemt de mangaanverwijdering na 4 - 6 jaar af en treedt doorslag op.

In het verleden is in verband met verwijdering van *Aeromonas* filtermateriaal uit een filter gepompt en vervolgens terug gestort. Dit is slechts een tijdelijke oplossing voor *Aeromonas* verwijdering, en bovendien wordt een verslechtering van de mangaanverwijdering waargenomen. De nieuwe aanpak van *Aeromonas* verwijdering is het geheel vervangen van filtermateriaal.

## 3.4 Reeds uitgevoerd onderzoek Haaren

### 3.4.1 Aanpak pilotonderzoek

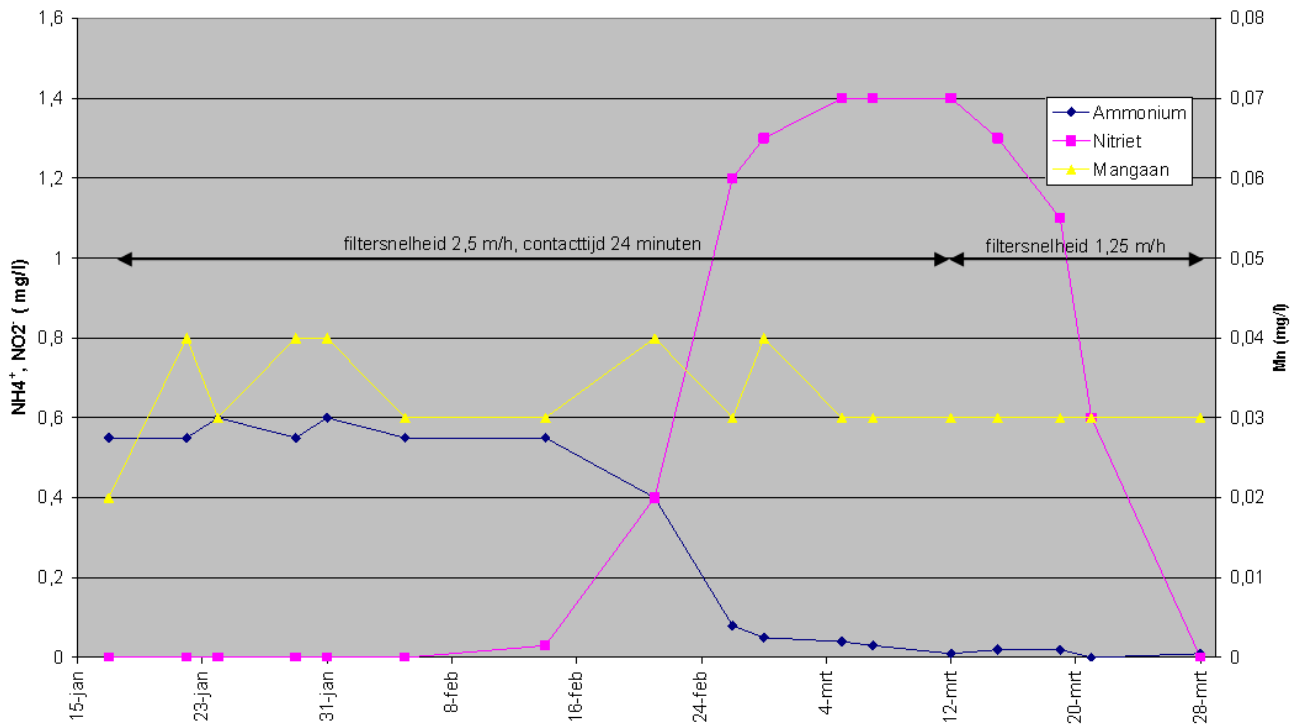
Te Haaren is met experimenten op pilotschaal onderzocht of de opstart van mangaanverwijdering versneld kan worden door de filters te enten met spoelwater van goed nitrificerende praktijkfilters. De pilotinstallatie bestond uit twee filterkolommen gevuld met nieuw zand met een fractie van 0,71 - 1,25 mm. Ruwwater van de praktijkinstallatie is belucht en vervolgens over de pilotfilters geleid. De filtratiesnelheid is hierbij 2,5 m/h, waarbij de contacttijd 24 minuten is. Later is de filtratiesnelheid verlaagd naar 1,25 m/h. De contacttijd hierbij was 48 minuten.

Aan één van de pilotfilters is éénmaal per week spoelwater aan het influent gedoseerd gedurende 24 uur. Het andere pilotfilter diende als referentie.

### 3.4.2 Resultaten pilotonderzoek

#### Referentiefilter

De concentraties ammonium, nitriet en mangaan in het effluent van het referentiefilter zijn weergegeven in Figuur 3.7.



Figuur 3.7: Effluentconcentraties  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  en Mn in referentiefilter

Uit Figuur 3.7 blijkt:

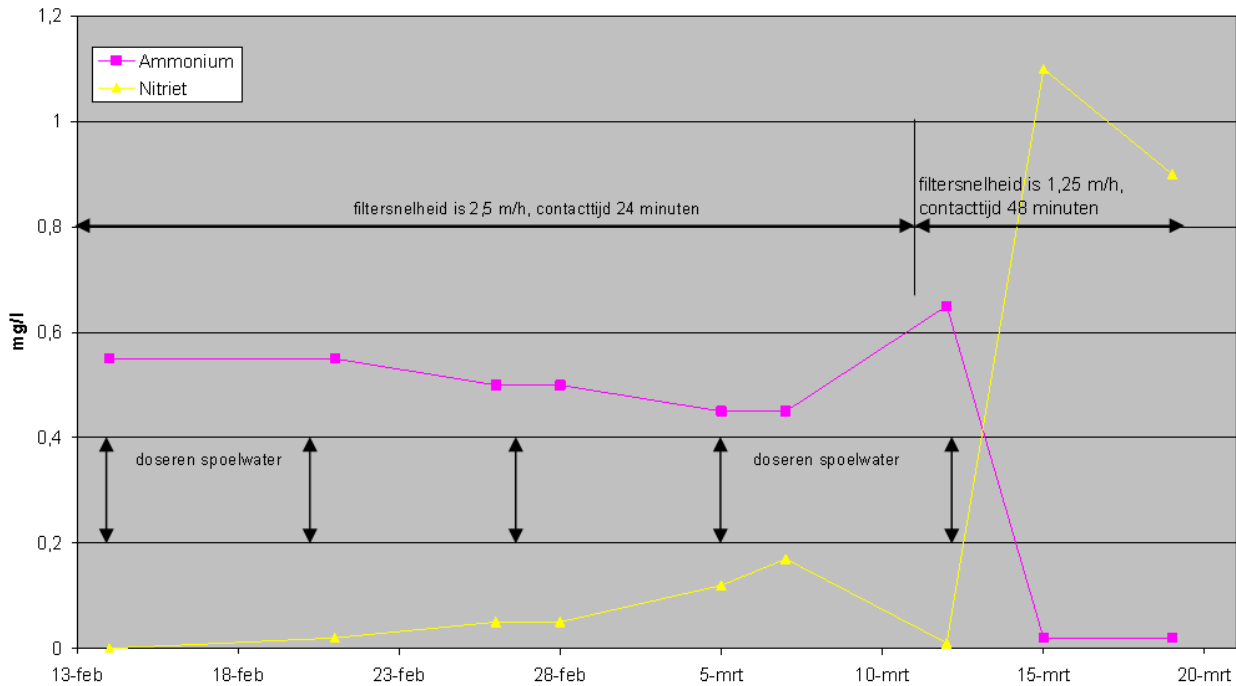
- De biologische ammoniumomzetting is na 6,5 week inwerken nagenoeg volledig;
- De biologische nitrietomzetting is na 10 weken inwerken volledig;
- De ontmanganing is na 10 weken nog niet opgestart.

De opstart van biologische nitrietverwijdering valt samen met verhoging van de contacttijd tot 48 minuten. Mogelijk is hierdoor de opstart van nitrietverwijdering sneller verlopen dan het geval zou zijn geweest bij de oorspronkelijke contacttijd van 24 minuten.

#### Filter met spoelwaterenting

Er zijn twee typen spoelwater gebruikt voor enting van het pilotfilter. Eerst heeft enting plaatsgevonden met spoelwater van filter 1 van wpb Haaren. Na 3 weken inwerken is echter nog geen afname van de ammoniumconcentratie gemeten. De doseringen met dit type spoelwater zijn gestaakt en het filterzand is vervangen.

Een tweede type spoelwater was afkomstig van de voorfilters bij de industriewaterzuivering van DMV International. De concentraties ammonium en nitriet in het effluent van het filter dat is geënt met dit spoelwater zijn weergegeven in Figuur 3.8.



Figuur 3.8: Effluentconcentraties  $\text{NH}_4$  en  $\text{NO}_2$  in filter met spoelwaterenting

Geconcludeerd kan worden dat:

- Bij een contacttijd van 24 minuten is biologische ammoniumomzetting na 3 weken nog onvolledig;
- Na het verhogen van de contacttijd tot 48 minuten werd de ammoniumverwijdering snel volledig;
- Biologische nitrietomzetting is na 6 weken volledig (niet zichtbaar in deze grafiek);
- Mangaanverwijdering is niet waargenomen.

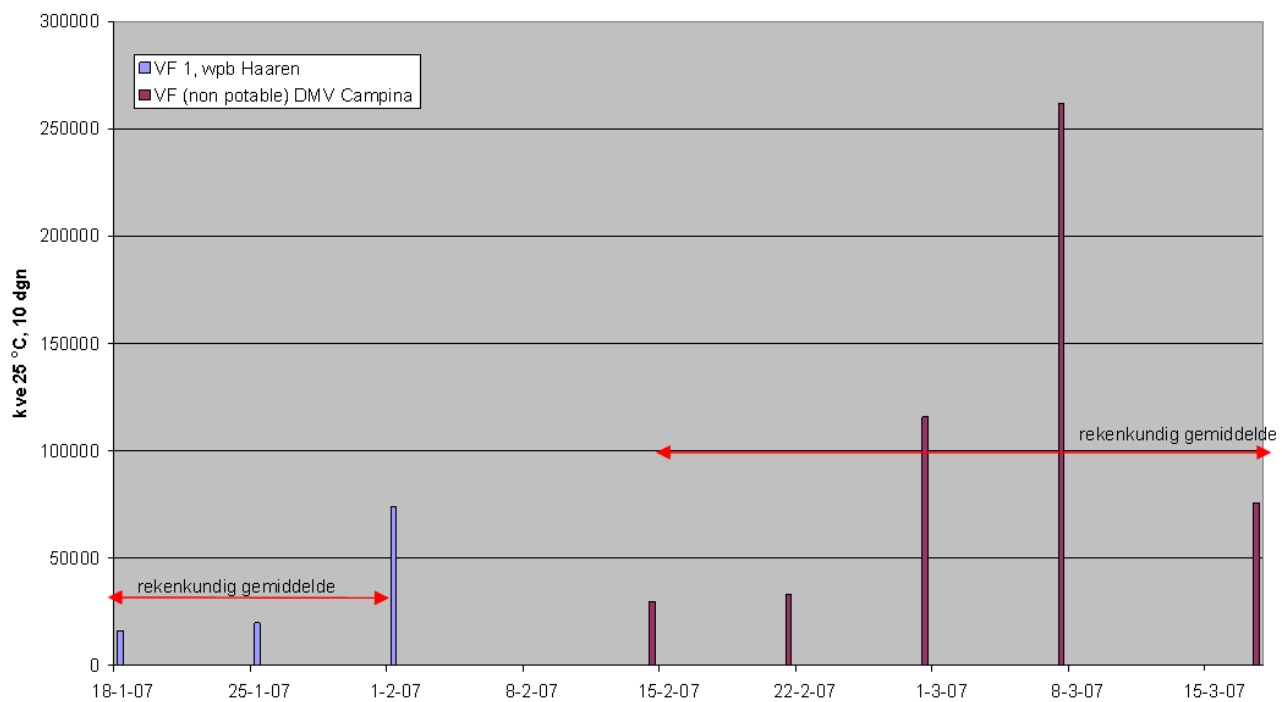
Gestreefd werd naar een opstarttermijn van 2 weken voor ammonium- en nitrietomzetting. Deze termijn is gebaseerd op het artikel van Stembal *et al.* (2004), en wordt met beide typen spoelwater niet gerealiseerd. Het verlengen van de contacttijd naar 48 minuten lijkt de opstart van ammonium- en nitrietomzetting aanzienlijk te versnellen. Het is echter niet duidelijk een verlenging van de contacttijd of een verlaging van de filtratiesnelheid hiervan de oorzaak is geweest.

#### *Biologische kwaliteit spoelwater*

De biologische kwaliteit van beide typen spoelwater is in Figuur 3.9 weergegeven. Het kiemgetal is als maat voor de biologische kwaliteit genomen en is uitgedrukt in kolonievormende eenheden (kve) na 10 dagen incubatie bij 25 °C.

Uit Figuur 3.9 blijkt dat de kiemgetallen in beide spoelwaters aanzienlijk variëren. De gemiddelde waarde in spoelwater van DMV Campina ligt een factor 3 hoger dan bij spoelwater van wpb Haaren.

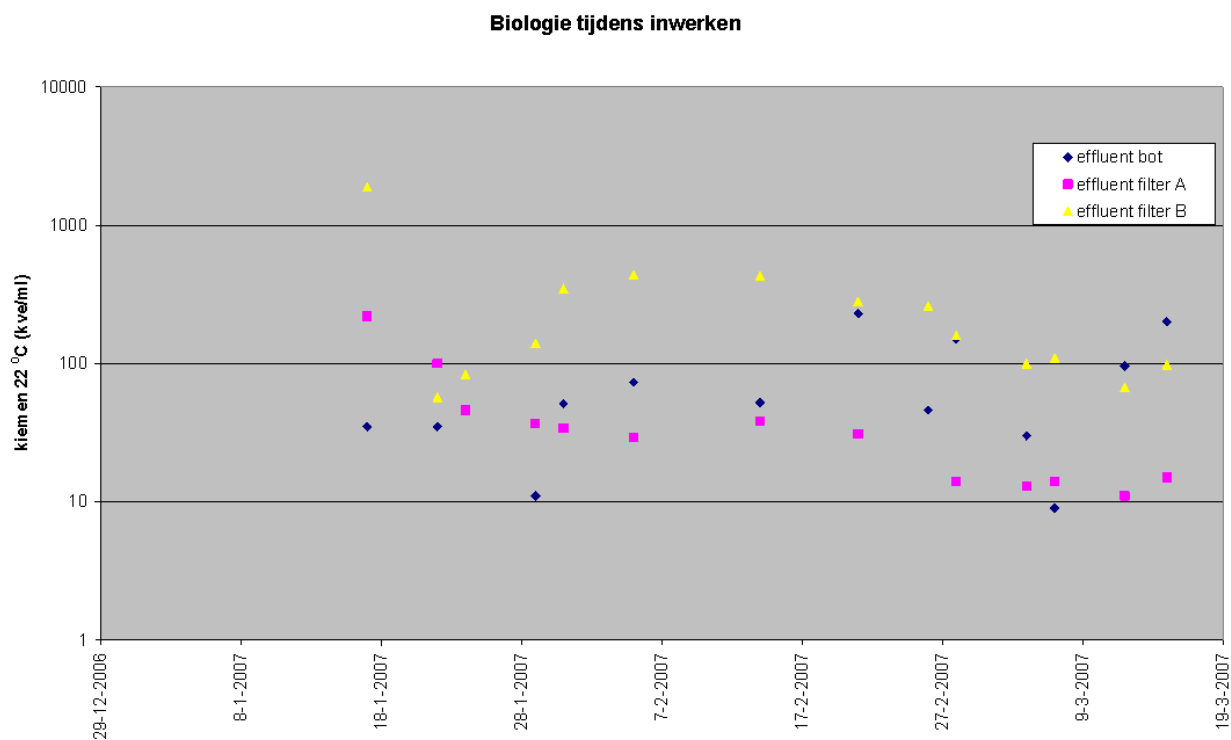
### Spoelwaterkwaliteit



Figuur 3.9: Biologische kwaliteit spoelwater wpb Haaren en DMV Campina

### Biologische kwaliteit filterinfluent en -effluent

In Figuur 3.10 zijn kiemgetallen weergegeven die gemeten zijn in het influent van de filters (afkomstig van de beluchtings- en ontgassingstoren (BOT)) en het influent van het referentiefilter (A) en het influent van het geënte filter (B).



Figuur 3.10: Biologische kwaliteit influent en effluent pilotfilters

Uit deze metingen blijkt dat:

- Het kiemgetal van het filterinfluent is gedurende de meetperiode niet stabiel;
- Het kiemgetal in het filtraat van het referentiefilter (A) is na 2 weken inwerken stabiel;
- Het kiemgetal in het filtraat van het geënte filter (B) ligt hoger dan dat van het referentiefilter en is minder stabiel.



# 4 Pilotexperimenten

## 4.1 Hypothesen en meetprogramma

Uit literatuur en uit dit onderzoek zijn hypothesen gedestilleerd die de invloed van diverse factoren op het opstarten van de mangaanverwijdering beschrijven. Vervolgens is een meetprogramma opgesteld om deze hypothesen te toetsen.

Hypothesen

1. Bij hogere mangaanconcentratie vindt sneller vorming van voldoende autokatalytisch actieve coating plaats, en zal de opstart van mangaanverwijdering eerder gereed zijn.
2. Bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. Dit kan worden veroorzaakt doordat bij een langere contacttijd meer  $Mn^{2+}$  kan adsorberen en vervolgens oxideren. Ook is bij lagere filtratiesnelheid de afschuifspanning lager, waardoor uitspoeling van mangaanoxiden of mangaanverwijderende bacteriën minder is.
3. Volledige nitrificatie bevordert de opstart van mangaanverwijdering.  $NO_3$  kan de biologische mangaanverwijdering stimuleren, en ook nitrificeerders dragen mogelijk bij aan mangaanverwijdering.  $NO_2$  kan reductie van mangaanoxiden veroorzaken en daarmee de mangaanverwijdering tegengaan, maar bij volledige nitrificatie is de  $NO_2$  concentratie gering.
4. Bij de inzet van aquamandix of reeds ingelopen filterzand wordt de opstart van mangaanverwijdering versneld. Aquamandix verwijdert mangaan voornamelijk door adsorptie, zodat na verloop van tijd doorslag van mangaan zal optreden.

### Meetprogramma om hypothesen te toetsen

Om een relatie te kunnen leggen tussen mangaanverwijdering en de coating van het filtermateriaal wordt van het filtermateriaal in de laag waarin mangaanverwijdering plaatsvindt de coating gekarakteriseerd. Hiervoor worden chemische analyse en metingen van adsorptiecapaciteit en oxidatie-/omzettingssnelheid uitgevoerd.

Om de invloed van overige processen op mangaanverwijdering te bepalen worden in het filterinluent en -effluent de volgende concentraties bepaald:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ . Tevens worden  $HCO_3^-$  en temperatuur gemeten in het influent en  $O_2$  en pH in het influent en effluent.

De invloed van contacttijd en mangaanconcentratie op de opstart van mangaanverwijdering wordt onderzocht met pilotexperimenten (Haaren).

De invloed van het filtermateriaal en nitrificatie op de opstart van de mangaanverwijdering wordt met pilotexperimenten onderzocht (Vlierbeek). Hierbij wordt gebruik gemaakt van de materialen zand en aquamandix.

## 4.2 Pilotexperimenten Haaren

### 4.2.1 Introductie

In aansluiting op eerder proefonderzoek op PS Haaren (zie paragraaf 3.4), is een meetprogramma opgezet om na te gaan hoe mangaanverwijdering sneller opgestart kan worden. Gekozen is om de volgende hypothesen te onderzoeken:

- 1) Bij hogere mangaanconcentratie vindt sneller vorming van voldoende autokatalytisch actieve coating plaats, en zal de opstart van mangaanverwijdering eerder gereed zijn.
- 2) Bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. Dit kan worden veroorzaakt doordat bij een grotere contacttijd meer  $Mn^{2+}$  kan adsorberen en vervolgens oxideren en/of een verminderde uitspoel van mangaanverwijderende bacteriën door lagere afschuifspanning. In dit proefonderzoek is geen onderscheid gemaakt tussen biologische of autokatalytische mangaanverwijdering.



#### 4.2.2 Proefopzet

Om de effecten van mangaanconcentratie en filtratiesnelheid op de opstart van mangaanverwijdering te evalueren, is gebruik gemaakt van drie filterkolommen. Deze kolommen zijn gevuld met nieuw filterzand en zijn gevoed met ruw water dat is belucht d.m.v. een BOT. Het beluchte water was vrij van methaan. De procescondities waren hierbij als volgt:

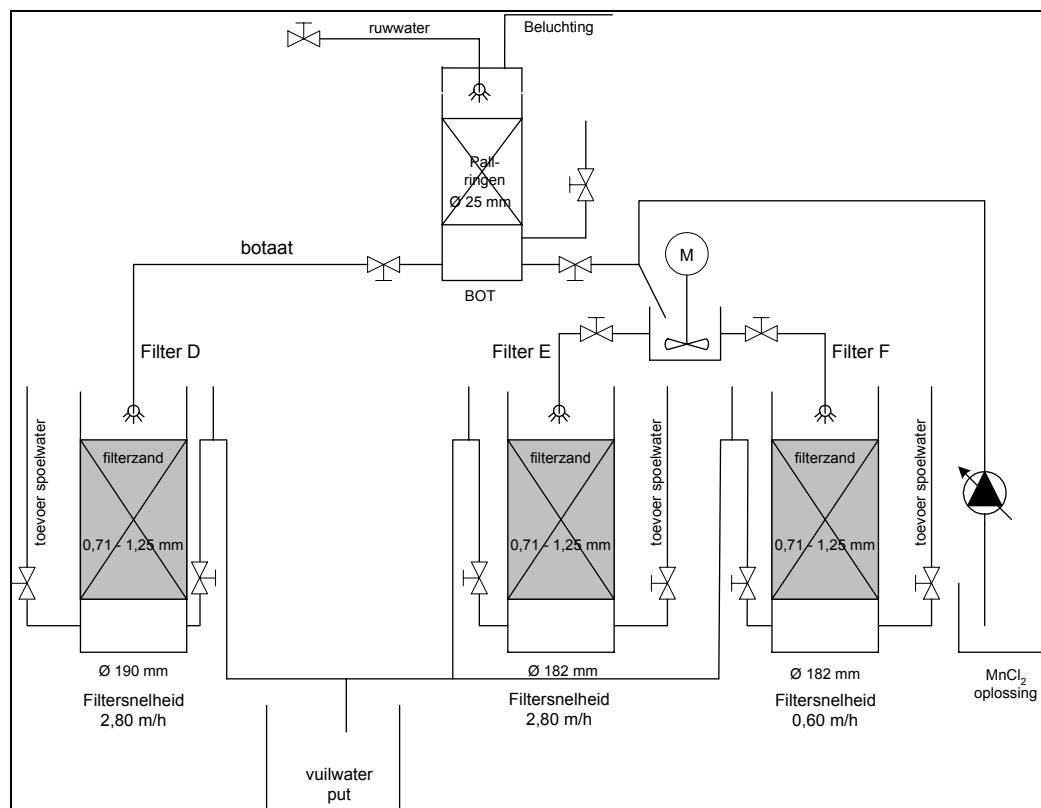
- Kolom D: Filtratiesnelheid 2,8 m/h
- Kolom E: Filtratiesnelheid 2,8 m/h en dosering 0,5 mg/l  $Mn^{2+}$
- Kolom F: Filtratiesnelheid 0,6 m/h en dosering 0,5 mg/l  $Mn^{2+}$

De toegepaste filtratiesnelheden zijn gebaseerd op de contacttijden die in de praktijkinstallatie bij normale bedrijfsvoering (16 minuten) of bij het inlopen van de praktijkfilters (75 min) worden gebruikt. Vanwege de beperkte bedhoogte van de proefkolommen, is bij gelijke contacttijd de filtratiesnelheid lager dan in de praktijksituatie. De proefkolommen die zijn ingezet hebben een inwendige diameter van 180 mm en zijn gevuld met 75 cm filterzand.

Het ruwwater van PS Haaren bevat slechts 0,04 mg/l  $Mn^{2+}$ , en met een dosering van 0,5 mg/l  $Mn^{2+}$  wordt een aanzienlijk hogere - voor de drinkwaterpraktijk typische - concentratie mangaan in het influent verkregen.

De opzet van de pilotinstallatie is weergegeven in Figuur 4.1. Onbelucht ruwwater wordt aan de praktijkinstallatie onttrokken. In de pilotopstelling wordt dit water eerst belucht met behulp van een beluchtingstoren waarbij het water volledig wordt verzadigd met zuurstof en waarin methaan geheel wordt verwijderd. Vanuit de beluchtingstoren wordt een deelstroom naar filter D geleid. Aan het overige beluchte ruwwater wordt in een mengvat  $MnCl_2$  toegevoegd, waarbij menging wordt gerealiseerd met een mechanische roerder.

De filters opereren met oplopende bovenwaterstand. Als de drukverliezen in het filter zo hoog zijn dat bovenwater wordt afgelaten via een overstort, dan wordt een filterspoeling uitgevoerd. Deze bestaat uit een expansiespoeling met kraanwater, waarbij de spoeling wordt gestaakt zodra visueel is waargenomen dat de troebelheid van het spoelwater laag is.



Figuur 4.1: Opzet pilotinstallatie PS Haaren

### 4.2.3 Metingen

De waterkwaliteit van het influent en effluent van alle proefkolommen is wekelijks bepaald. Om de mangaanverwijdering te volgen en de invloed van ijzerverwijdering en nitrificatie te bepalen, zijn de concentraties  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  gemeten. Daarnaast zijn temperatuur, pH, en concentraties  $O_2$  en  $HCO_3^-$  bepaald.

Zodra de mangaanverwijdering in een kolom volledig is, is het filtermateriaal door UNESCO-IHE geanalyseerd. Met een chemische analyse zijn de hoeveelheden Fe en Mn op het filtermateriaal bepaald (protocol, zie bijlage VIII). Verder is met batchexperimenten de snelheid van mangaanverwijdering vastgesteld. Deze meting is onder aërobe en anaërobe condities uitgevoerd, om adsorptie te kunnen scheiden van autokatalytische en biologische mangaanomzetting. Aërobe en anaërobe mangaanverwijdering is bepaald in een reactor. Deze reactor wordt continu geroerd en belucht of doorstroomd met stikstofgas. In de reactor wordt 1,5 g filtermateriaal geplaatst, en hieraan wordt 1500 ml filtraat van de praktijkfilters gebracht. De mangaanconcentratie wordt op 0,3 mg/l gebracht en de afname over de tijd wordt bijgehouden. Het filtermateriaal uit de toplaag van het filter (0 - 25 cm) is bij elk filter geanalyseerd.

### 4.2.4 Resultaten

De meetwaarden van de waterkwaliteit zijn opgenomen in bijlage I.

#### Waterkwaliteit influent

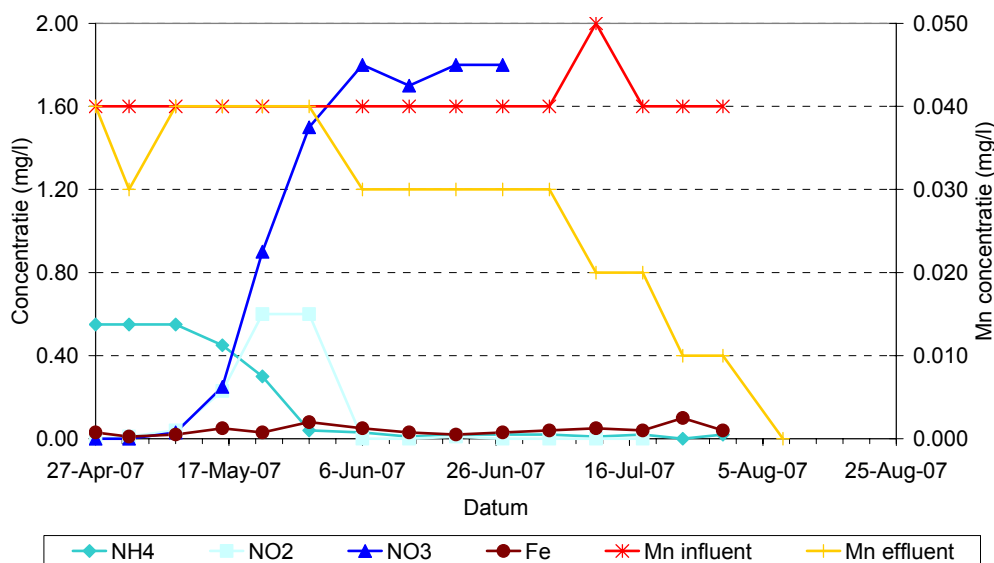
Het influent bevat 0,04 mg/l Mn. Na dosering van  $MnCl_2$  is de mangaanconcentratie verhoogd tot waarden tussen 0,5-0,6 mg/l Mn.

De ijzerconcentratie in het influent is gemiddeld 0,45 mg/l, met een piekwaarde van 0,86 mg/l. Er is 0,55 mg/l  $NH_4$  aanwezig in het influent.

#### Waterkwaliteit effluent filter D (2,8 m/h, 0,04 mg/l Mn)

In het filter wordt ijzer volledig omgezet. De concentratie  $NH_4$  neemt af vanaf week 2 en de omzetting is volledig in week 6. In week 6 is tevens geen  $NO_2$  meer aanwezig in het effluent en bereikt de  $NO_3$  concentratie een maximale concentratie van 1,8 mg/l, welke vergelijkbaar is met de theoretisch te verwachten concentratie bij volledige nitrificatie (1,89 mg/l).

Vanaf week 6 wordt mangaan in het filter verwijderd, en na 15 weken is de mangaanverwijdering volledig.

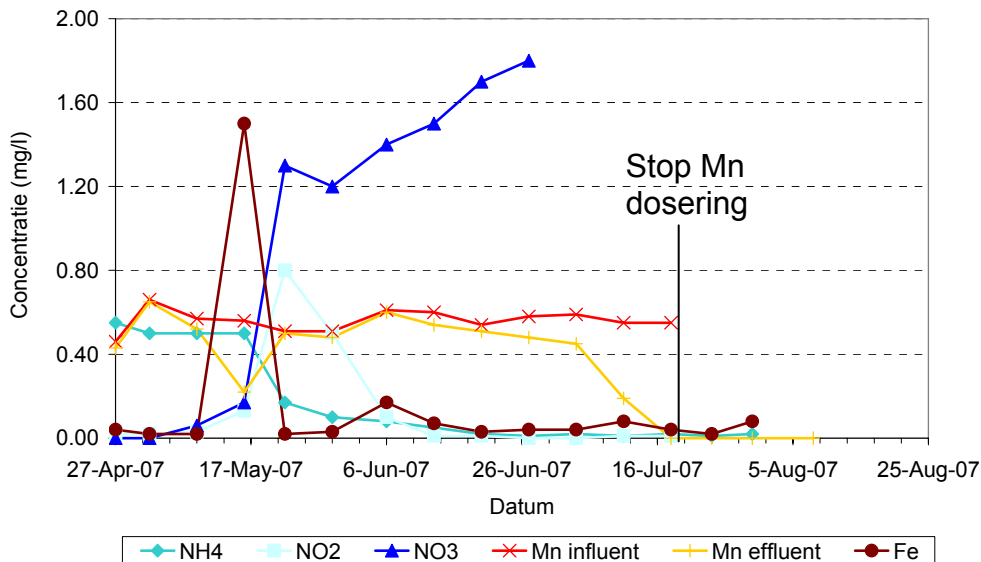


Figuur 4.2: Waterkwaliteit in- en effluent filter D (2,8 m/h, 0,04 mg/l Mn)

*Waterkwaliteit effluent filter E (2,8 m/h en 0,5 mg/l Mn)*

In dit filter vindt direct volledige ijzerverwijdering plaats. De nitrificatie verloopt in dit filter minder goed dan in de overige filters. Pas in week 3 wordt  $\text{NH}_4$  verwijdering waargenomen, en een  $\text{NO}_3$  concentratie van 1,8 mg/l wordt pas bereikt na 9 weken.

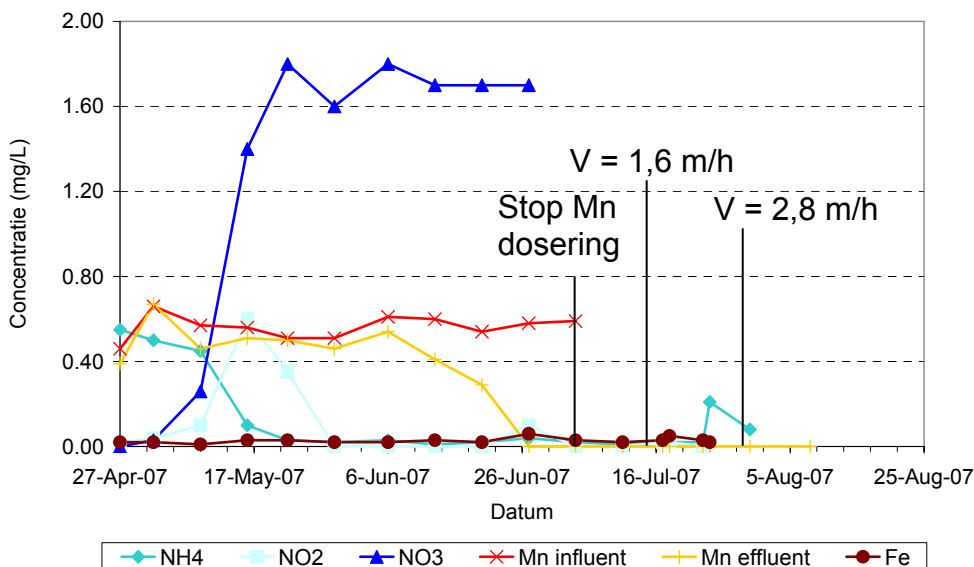
Vanaf week 8 begint mangaanverwijdering plaats te vinden in het filter en deze is volledig na 12 weken. In week 12 is de mangaandosering gestopt en bleek dat bij de lage mangaanconcentratie in het ruwwater (0,04 mg/l) de mangaanverwijdering volledig is.



Figuur 4.3: Waterkwaliteit effluent filter E (2,8 m/h en 0,5 mg/l Mn)

*Waterkwaliteit effluent filter F (0,6 m/h en 0,5 mg/l Mn)*

Ijzerverwijdering is, net als bij de andere filters, direct volledig. Nitrificatie is bij dit filter het snelst volledig;  $\text{NH}_4$  wordt in week 1 al verwijderd, en na 4 weken wordt een  $\text{NO}_3$  concentratie van 1,8 mg/l bereikt. De mangaanverwijdering start in week 6, en is volledig in week 9. Bij stopzetten van de mangaandosering en stapsgewijs opvoeren van de filtratiesnelheid van 0,6 naar 2,8 m/h wordt nog steeds volledige mangaanverwijdering gerealiseerd.



Figuur 4.4: Waterkwaliteit effluent filter F (0,6 m/h en 0,5 mg/l Mn)

### Chemische analyse filtermateriaal

Met chemische analyses van het filtermateriaal is vastgesteld dat de concentraties ijzer en mangaan aan het filtermateriaal bij alle filterkolommen het hoogst waren in de bovenste 25 cm. Daarom is aerobe en anaerobe mangaanverwijdering bepaald met filtermateriaal uit deze toplaag.

Filter E heeft de hoogste mangaanbelasting ontvangen, en heeft dan ook de grootste hoeveelheid Mn op het filtermateriaal. De hoeveelheid ijzer op het filtermateriaal is het hoogst in filter D. Opvallend is dat de hoeveelheid ijzer in filter E lager is, terwijl de ijzerbelasting gelijk was (gelijke influentkwaliteit en filtratiesnelheid).

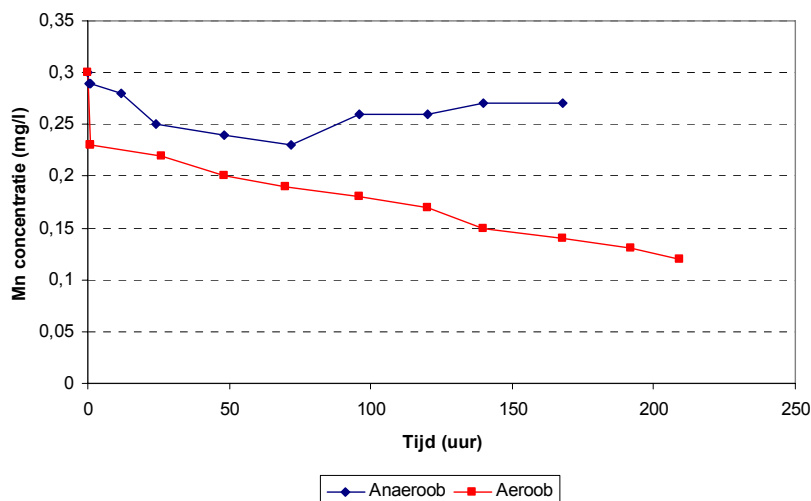
Tabel 4.1: Resultaten chemische analyse filtermateriaal (Bron: Buamah, 2008)..

filterkolom	Verwijderde massa Mn (g)	monsterhoogte	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)	Fe/Mn (-)
D	3,0	0 - 25 cm (top)	2,50	0,13	20,0
		25 - 50 cm (midden)	0,57	0,05	11,4
		50 - 75 cm (bodem)	0,61	0,05	12,3
E	21,6	0 - 25 cm (top)	1,11	0,50	2,2
		25 - 50 cm (midden)	0,53	0,18	2,9
		50 - 75 cm (bodem)	0,45	0,20	2,2
F	6,6	0 - 25 cm (top)	1,02	0,15	6,8
		25 - 50 cm (midden)	0,44	0,05	8,8
		50 - 75 cm (bodem)	0,56	0,03	18,6

### Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering filter D (2,8 m/h, 0,04 mg/l Mn)

In anaerobe condities stelt zich tijdens het batchexperiment na 100 uur een evenwicht in, waarbij de concentratie mangaan in de oplossing 0,27 mg/l is terwijl de initiële concentratie 0,3 mg/l was. Dit betekent dat 0,03 mg mangaan/g filtermateriaal is geadsorbeerd.

Onder aerobe condities wordt een constante mangaanverwijderingssnelheid gemeten. Bij aanvang van de experimenten vindt eerst een snelle afname van de mangaanconcentratie plaats, waarna de continue mangaanverwijdering 0,53 µg Mn/h per gram filtermateriaal is.

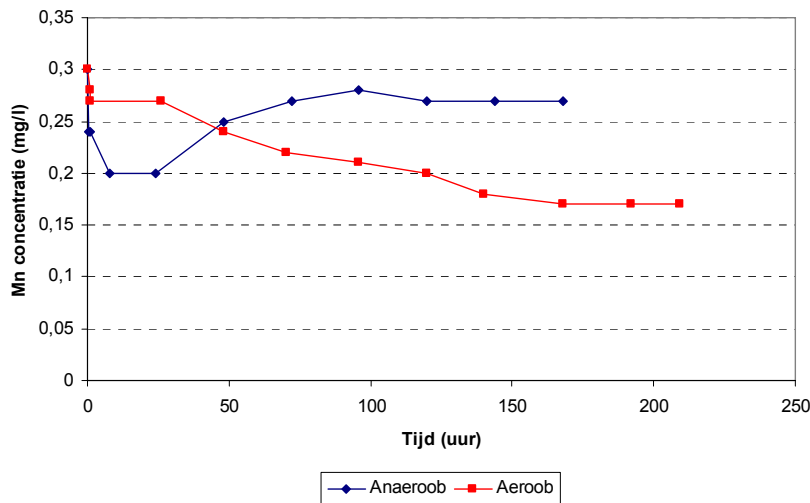


Figuur 4.5: Aerobe en anaerobe mangaanverwijdering filter D (2,8 m/h, 0,04 mg/l Mn) (Bron: Buamah, 2008).

### Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering filter E (2,8 m/h en 0,5 mg/l Mn)

Met materiaal uit filter E wordt onder anaerobe condities eveneens na 100 uur evenwicht bereikt. Hierbij is in de eerste 30 uur een sterke adsorptie van mangaan waargenomen, waarna de eropvolgende 70 uur weer mangaan vrijkomt van het filtermateriaal. De evenwichtsconcentratie mangaan is – evenals bij filter D – 0,27 mg/l, wat overeenkomt met 0,03 mg/g geadsorbeerd mangaan.

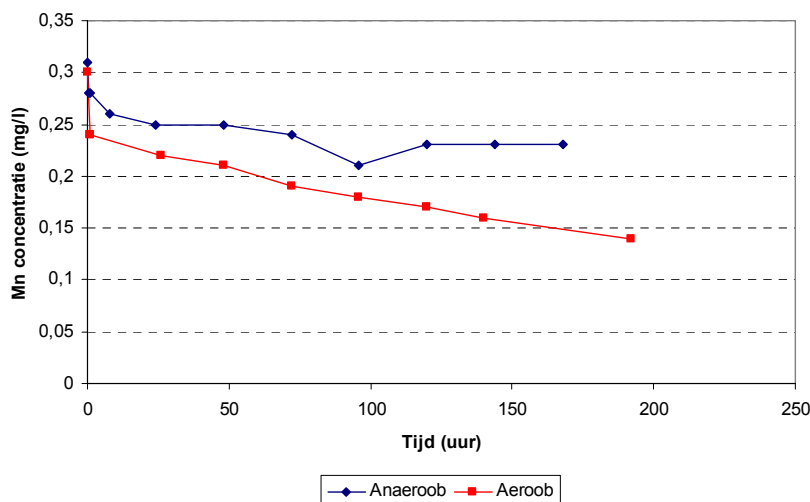
Onder aerobe condities is de initiële afname van de mangaanconcentratie relatief gering. Vervolgens wordt een mangaanverwijdering van 0,6 µg/h per gram filtermateriaal geconstateerd, wat vergelijkbaar is met de mangaanverwijderingssnelheid van het filtermateriaal uit filter D.



Figuur 4.6: Aerobe en anaerobe mangaanverwijdering filter E (2,8 m/h en 0,5 mg/l Mn) (Bron: Buamah, 2008).

*Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering filter F (0,6 m/h en 0,5 mg/l Mn)*

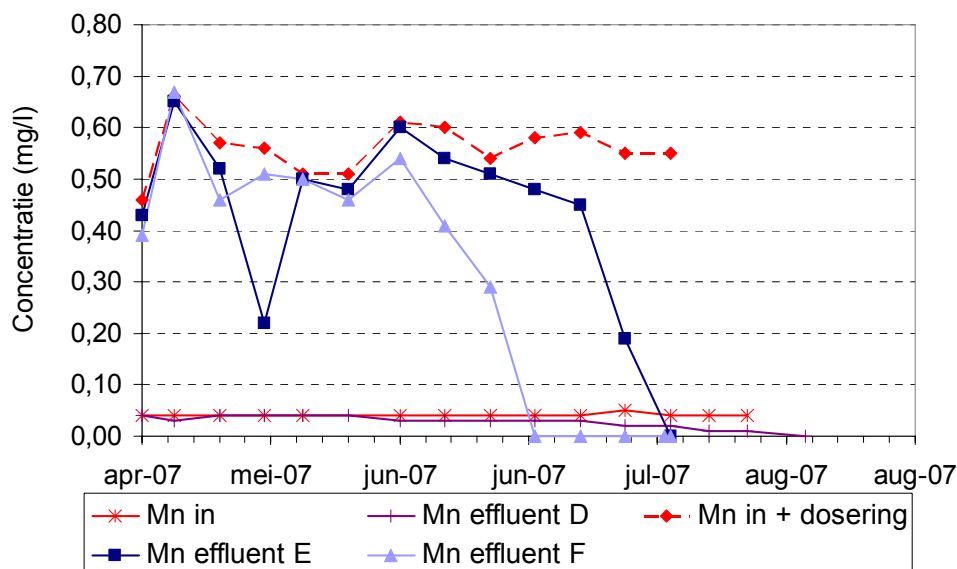
De concentratie mangaan is bij het adsorptieevenwicht 0,23 mg/l. Dit komt overeen met een geadsorbeerde hoeveelheid mangaan van 0,07 mg/g, wat ongeveer een factor 2 hoger is dan de geadsorbeerde hoeveelheid aan filtermateriaal uit de filters D en E. De initiële afname van de mangaanconcentratie is bij dit filter vergelijkbaar met die van filter D. Ook is de mangaanverwijderingssnelheid vergelijkbaar met die van filtermateriaal uit de filters D en E (0,53 µg/h per gram filtermateriaal).



Figuur 4.7: Aerobe en anaerobe mangaanverwijdering filter F (0,6 m/h en 0,5 mg/l Mn) (Bron: Buamah, 2008).

#### 4.2.5 Discussie

In Figuur 4.8 zijn de mangaanconcentraties in het influent en effluent van de drie kolommen in één figuur weergegeven. Tabel 4.2 vat de resultaten van de verschillende proefkolommen samen. Hieruit blijkt duidelijk dat zowel mangaanverwijdering als nitrificatie sneller opstarten in filter F (mangaandosering en lage filtratiesnelheid). Het filtermateriaal is bemonsterd toen de mangaanomzetting volledig was, en met bekersglasproeven zijn bij alle drie de filters vergelijkbare waarden voor aerobe mangaanverwijdering gevonden.



Figuur 4.8: Mangaanconcentraties in in- en effluent van de drie proefkolommen.

Tabel 4.2: Overzicht resultaten kolomexperimenten Haaren.

	Filter D	Filter E	Filter F
Filtratiesnelheid (m/h)	2,8	2,8	0,6
Contacttijd (min)	16	16	75
Concentratie Mn influent (mg/l)	0,04	0,55	0,55
Mangaanbelasting (g totaal afgevangen)	7,52	79,92	15,72
Mangaanverwijdering (g totaal afgevangen)	3,01	21,62	6,58
Aantal filterspoelingen	~14	~12	~5
Anaerobe Mn verwijdering (mg/g)	0,03	0,03	0,07
Aerobe Mn verwijdering ( $\mu\text{g}/\text{h}^*\text{g}$ )	0,50	0,50	0,50
Opstarttijd nitrificatie (weken)	6	9	4
Opstarttijd mangaanverwijdering (weken)	15	12	9

Bij filter F blijkt het filtermateriaal een grotere adsorptiecapaciteit voor mangaan te hebben. De adsorptiecapaciteit van filter D en E is gelijk. Filter F bevat 0,15 mg/g Mn, hetgeen vergelijkbaar is met filter D. Filter E bevatte 0,50 mg/g Mn maar heeft lagere adsorptiecapaciteit dan filter F. Mogelijk hebben de mangaanoxiden zich in lagen afgezet op het filtermateriaal, zodat het contactoppervlak aan mangaanoxiden niet hoeft toe te nemen bij hogere mangaanconcentratie. Ook worden mogelijk mangaanoxiden gevormd met lagere adsorptiecapaciteit.

De totale mangaanomzetting, waarbij zowel adsorptie als autokatalytische/biologische omzetting gelijktijdig optreden, is gelijk voor alle filters. Een verklaring hiervoor zou kunnen zijn dat adsorptie slechts een voorwaarde is voor autokatalytische omzetting: Mangaan moet eerst geadsorbeerd worden voordat het geoxideerd kan worden. Kennelijk is de lagere adsorptie op filter D en E voldoende voor de eropvolgende oxidatiestap. Een hogere adsorptiecapaciteit heeft relatief weinig invloed op dit proces.

De in de tabel aangegeven waarden voor aerobe Mn verwijdering zijn gebaseerd op lineaire afname van de mangaanconcentratie onder aerobe condities. De afname is duidelijk lineair bij filter D en F, maar lijkt bij filter E na verloop van tijd te verminderen.

#### *Involed nitrificatie op ontmanging*

Bij alle filters is waargenomen dat nitrificatie eerst volledig is voordat mangaanverwijdering opstart.

Vandenabeele (1993) geeft hiervoor de volgende verklaringen (zie ook paragraaf 2.2.1):

Volledige nitrificatie houdt in dat nitriet volledig wordt omgezet. Voordat dit het geval is, is nitriet aanwezig dat mangaan kan reduceren, waarmee de mangaanverwijdering wordt gehinderd. Bij de hoge pH waarden in de experimenten te Haaren (pH=8,0) is het echter onwaarschijnlijk dat mangaan werd gereduceerd door nitriet (zie paragraaf 2.2.1):

- Nitrificeerders zetten zelf mangaan om, waarbij eerst voldoende biomassa moet worden gevormd voordat ook mangaan wordt verwijderd. Dat nitrificerende microorganismen mangaan omzetten is echter nog niet experimenteel vastgesteld.
- NO<sub>3</sub> bevordert biologische mangaanverwijdering. Naarmate de nitrificatie meer op gang komt, wordt meer nitraat gevormd, waarmee de mangaanverwijdering door biomassa in toenemende mate wordt gestimuleerd. Dit is een mogelijke verklaring voor de waarneming bij de Haaren experimenten dat nitrificatie eerst volledig is voordat mangaanverwijdering opstart. Echter, het kan niet met zekerheid worden vastgesteld omdat er geen onderscheid was te maken tussen biologische en autokatalytische mangaanverwijdering.

#### *Involed filtratiesnelheid*

Bij de lage filtratiesnelheid van filter F is de contacttijd 4,5 maal zo lang als die bij filter D en E. In filter F is de mangaanverwijdering respectievelijk 3 en 6 weken eerder volledig dan bij filters E en F.

Het is niet duidelijk of de snellere opstart door de lagere filtratiesnelheid komt (lagere afschuifkrachten tijdens filtratie), door de langere contacttijd of door het effect dat bij een lage filtratiesnelheid het aantal benodigde spoelingen minder dan de helft is. Hierdoor zal verstoring van het filterbed en schuring van de coating minder plaatsvinden.

#### *Involed mangaanconcentratie*

De hoeveelheid afgevangen mangaan lijkt niet maatgevend voor het bereiken van volledige mangaanverwijdering: op filter D is 3 g mangaan afgevangen, en volledige mangaanverwijdering is behaald. Bij filter F is mangaanverwijdering volledig bij 7 g afgevangen mangaan. In filter E is het gedoseerde mangaan minder effectief verwijderd, en is het eenmaal afgezette mangaan (22 g) minder effectief benut voor adsorptieve/autokatalytische mangaanverwijdering. Mogelijk zijn autokatalytisch actieve mangaanoxiden hierbij afgedekt door ijzervlokken of nieuwe mangaanoxiden.

### **4.2.6 Conclusie**

Hypothese 1 wordt verworpen. Het verhogen van de mangaanconcentratie resulteert niet in een significant snellere opstart. Uit de experimenten van VMW te Vlierbeek (paragraaf 4.3) kwam naar voren dat ook met lage mangaanconcentratie een snelle opstart mogelijk is.

Hypothese 2 is bevestigd: bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. De precieze oorzaak hiervan is echter onduidelijk: ofwel een langere contacttijd, een gereduceerd aantal spoelingen of een verminderde uitschuring van mangaanoxiden en/of mangaanverwijderende bacteriën door een lagere afschuifspanning.

## **4.3 Pilotexperimenten Vlierbeek**

### **4.3.1 Introductie**

Op PS Vlierbeek is met BTO pilotonderzoek de invloed van filtermateriaal en de invloed van nitrificatie op de opstart van mangaanverwijdering onderzocht. Hierbij zijn de volgende hypothesen opgesteld (zie paragraaf 4.1):

- 1) Volledige nitrificatie bevordert de opstart van mangaanverwijdering. NO<sub>3</sub> kan de biologische mangaanverwijdering stimuleren, en ook nitrificeerders dragen mogelijk bij aan

mangaanverwijdering.  $\text{NO}_2$  kan reductie van mangaanoxiden veroorzaken en daarmee de mangaanverwijdering tegengaan, maar bij volledige nitrificatie is de  $\text{NO}_2$  concentratie gering.

- 2) Bij de inzet van aquamandix wordt de opstart van mangaanverwijdering versneld. Aquamandix verwijdert mangaan voornamelijk door adsorptie, zodat na verloop van tijd doorslag van mangaan zal optreden.

#### 4.3.2 Proefopzet

Voor de experimenten op PS Vlierbeek is een installatie met relatief kleine kolommen gebruikt. Deze installatie bevat 4 kolommen met een diameter van 100 mm en een lengte van 400 mm. De kolommen worden gevoed met filtraat uit de praktijkinstallatie, waaraan mangaan wordt gedoseerd en om de invloed van nitrificatie te onderzoeken in sommige gevallen ook ammonium wordt gedoseerd. Filtraat is gebruikt omdat het ruwwater teveel ijzer bevat, waardoor de proeffilters snel verstopten.

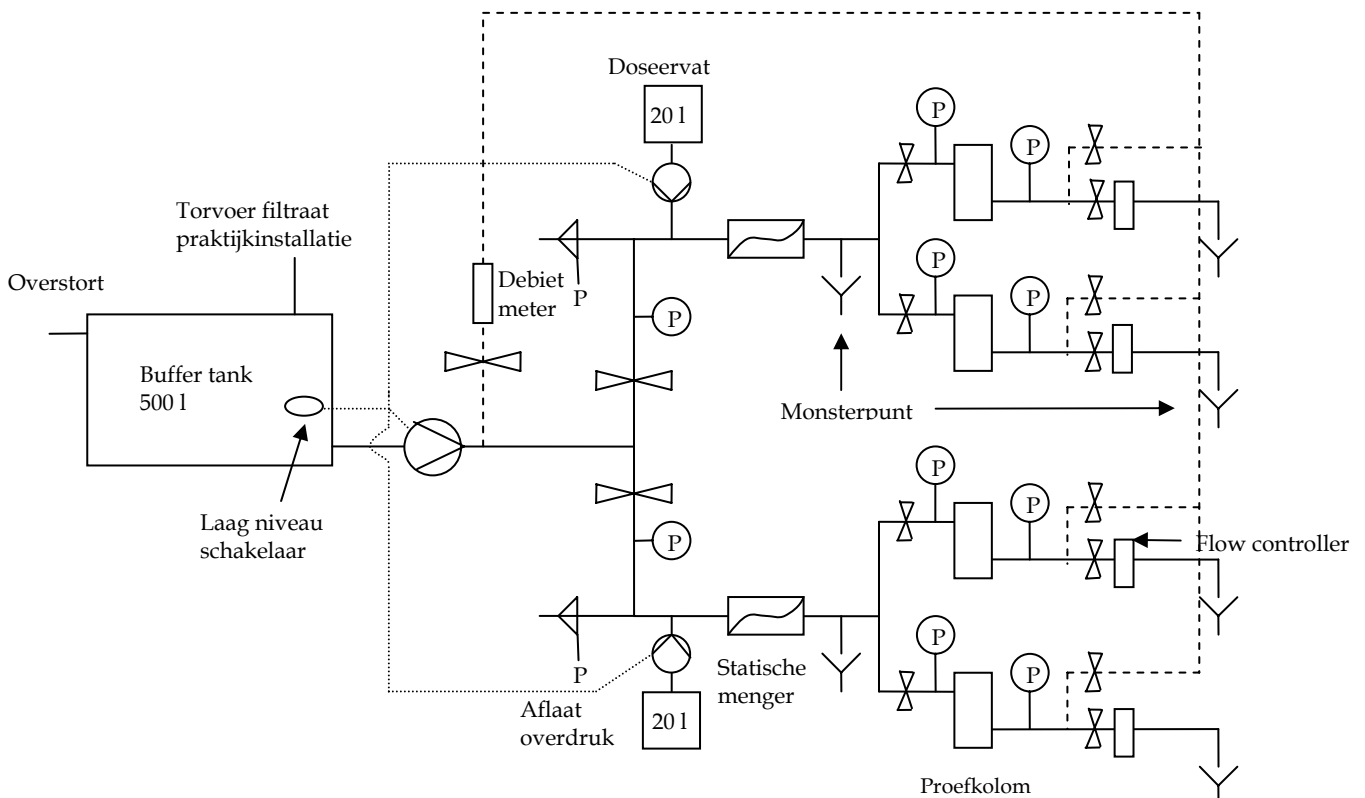
De procescondities van deze kolommen waren als volgt:

- Kolom 1: gevuld met zand, 0.1 mg/l Mn gedoseerd
- Kolom 2: gevuld met aquamandix, 0.1 mg/l Mn gedoseerd
- Kolom 3: gevuld met zand, 0.1 mg/l Mn en 0.4 mg/l  $\text{NH}_4$  gedoseerd
- Kolom 4: gevuld met aquamandix, 0.1 mg/l Mn en 0.4 mg/l  $\text{NH}_4$  gedoseerd

De kolommen zijn tot 300 mm gevuld met filtermateriaal en bij elke kolom is een filtratiesnelheid van 1,8 m/h aangehouden. Bij deze snelheid is de contacttijd, evenals in de praktijkinstallatie, 10,3 minuten. De filtratiesnelheid is echter wel lager dan in de praktijkfilters, waardoor de afschuifspanningen lager zullen zijn. De korrelfractie van zand is 0,7 – 1,25 mm en van aquamandix 0,5 – 1,0 mm.

De doseeroplossingen die ofwel Mn, ofwel Mn en  $\text{NH}_4$  bevatten, zijn aangemaakt in demiwater. Hiervan is 140 ml/h gedoseerd op 28 l/h filtraat (doseerverhouding 1:200).

De filterkolommen kunnen gespoeld worden, maar de installatie is hier in principe niet op gedimensioneerd.



Figuur 4.9: Opzet proefopstelling PS Vlierbeek



### 4.3.3 Metingen

Bij alle kolommen zijn van zowel het filterinfluent als het -effluent de concentraties  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  gemeten evenals de totale hardheid, totale alkaliniteit (TAC; som concentraties  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ), temperatuur en pH vastgesteld.

Zodra de mangaanverwijdering in een kolom volledig was, is het filtermateriaal geanalyseerd. Hierbij is materiaal uit de toplaag (bovenste 7 cm) genomen, omdat hier een duidelijke zwartkleuring zichtbaar was, wat een aanduiding is voor de aanwezigheid van mangaan.

Met een chemische analyse zijn de hoeveelheden Fe en Mn op het filtermateriaal bepaald (protocol, zie bijlage VIII). Verder is met batchexperimenten de snelheid van mangaanverwijdering vastgesteld. Deze meting is onder aerobe en anaerobe condities uitgevoerd, om adsorptie te kunnen scheiden van autokatalytische en biologische mangaanomzetting. Ook is de meting onder aerobe condities met additie van de biocide Natriumazide (15 mmol/l) uitgevoerd, om onderscheid te kunnen maken tussen autokatalytische en biologische mangaanomzetting. Rosson *et al.* (1984) stelden vast dat azide geen effect had op adsorptie, desorptie, complexering en oplossen van mangaan. Tijdens de meting is een constante pH van 7 aangehouden. Bij de meting is 5 g zand respectievelijk 0,1 g aquamandix en 1500 ml filtraat van de praktijkfilters gebruikt. Van aquamandix is een kleinere hoeveelheid filtermateriaal genomen, omdat dit een zeer hoge adsorptiecapaciteit heeft.

### 4.3.4 Resultaten

In bijlage II zijn de meetresultaten opgenomen van de pilotexperimenten in Vlierbeek.

#### Waterkwaliteit influent

De gemiddelde waterkwaliteit van het ruwwater van Vlierbeek en van het influent van de pilot met dosering Mn respectievelijk Mn en  $\text{NH}_4$  is weergegeven in Tabel 4.3. Hierin valt op dat de concentratie  $\text{NO}_3$  in het influent van de pilot lager is dan in het ruwwater. De gemiddelde concentratie in ruwwater is echter gebaseerd op twee metingen, terwijl de gemiddelden van de pilotinstallatie zijn gebaseerd op 11 metingen, met waarden voor  $\text{NO}_3$  tussen 0,98 en 2,38 mg/l. De gewenste concentraties Mn en  $\text{NH}_4$  (0,1 respectievelijk 0,4 mg/l) in het influent van de pilot zijn niet bereikt en de gemeten concentraties vertonen grote spreiding. Mogelijk is op het punt van monstername de gedoseerde oplossing nog niet homogeen gemengd.

De concentratie Fe in het influent van de pilotinstallatie is  $<0,1$  mg/l. Invloed van ijzer op de opstart van mangaanverwijdering, hetzij als initiator, hetzij als remmer, zal daarmee beperkt zijn, maar kan niet geheel worden uitgesloten.

Tabel 4.3: Gemiddelde waterkwaliteit ruwwater Vlierbeek en influent pilotinstallatie.

Parameter	Ruwwater Vlierbeek	Influent pilot (Mn)	Influent pilot (Mn + $\text{NH}_4$ )
Temperatuur ( $^{\circ}\text{C}$ )	14,4	14,3	14,3
pH	7,18	6,97	7,04
$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	177	183	183
Fe ( $\mu\text{g/l}$ )	3133	106	31
Mn ( $\mu\text{g/l}$ )	90	45	48
$\text{NH}_4$ (mg/l)	0,06	0,01	0,15
$\text{NO}_2$ (mg/l)	0,04	$< 0,01$	$< 0,01$
$\text{NO}_3$ (mg/l)	2,00	1,59	1,53
Ca (mg/l)	90,5	89,4	88,8

### Waterkwaliteit effluent

De meetresultaten zijn weergegeven vanaf 10 juli. De experimenten zijn twee weken eerder opgestart, maar hierbij traden storingen op bij de doseerpompen. Hierdoor waren de gemeten concentraties bij doseren laag (Mn gemiddeld 17 µg/l, NH<sub>4</sub> gemiddeld 0,02 mg/l) en bovendien is stilstand van de doseerpompen waargenomen. Verwacht wordt dat de invloed hiervan op de opstart van nitrificatie en mangaanverwijdering beperkt is.

### Waterkwaliteit effluent kolom 1 (zand met dosering Mn)

De waterkwaliteit van het effluent van het zandfilter waarbij alleen Mn is gedoseerd, is weergegeven in Figuur 4.10. Hieruit blijkt dat mangaanverwijdering snel opstart; binnen 3 weken is deze al volledig. De concentratie NH<sub>4</sub> is laag en NO<sub>2</sub> en NO<sub>3</sub> worden niet geproduceerd, waaruit opgemaakt kan worden dat nitrificatie niet optreedt.

### Waterkwaliteit effluent kolom 2 (aquamandix met dosering Mn)

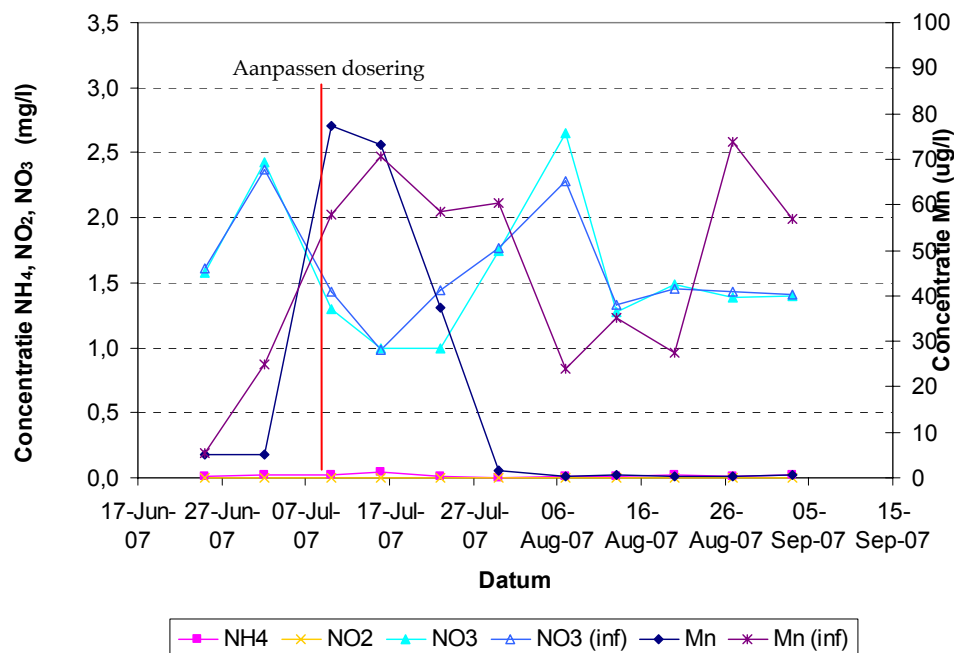
Mangaanverwijdering is direct volledig in het filter gevuld met aquamandix. Doorslag van mangaan treedt niet op in 8 weken (zie Figuur 4.11). Er vindt geen productie van NO<sub>2</sub> en NO<sub>3</sub> plaats, waaruit volgt dat nitrificatie niet optreedt. Het uitblijven van doorslag duidt erop dat ofwel de verzadigingscapaciteit van aquamandix nog niet is bereikt, ofwel dat een laagje mangaanoxiden is afgezet op het filtermateriaal, dat mangaan autokatalytisch verwijderd.

### Waterkwaliteit effluent kolom 3 (zand met dosering Mn en NH<sub>4</sub>)

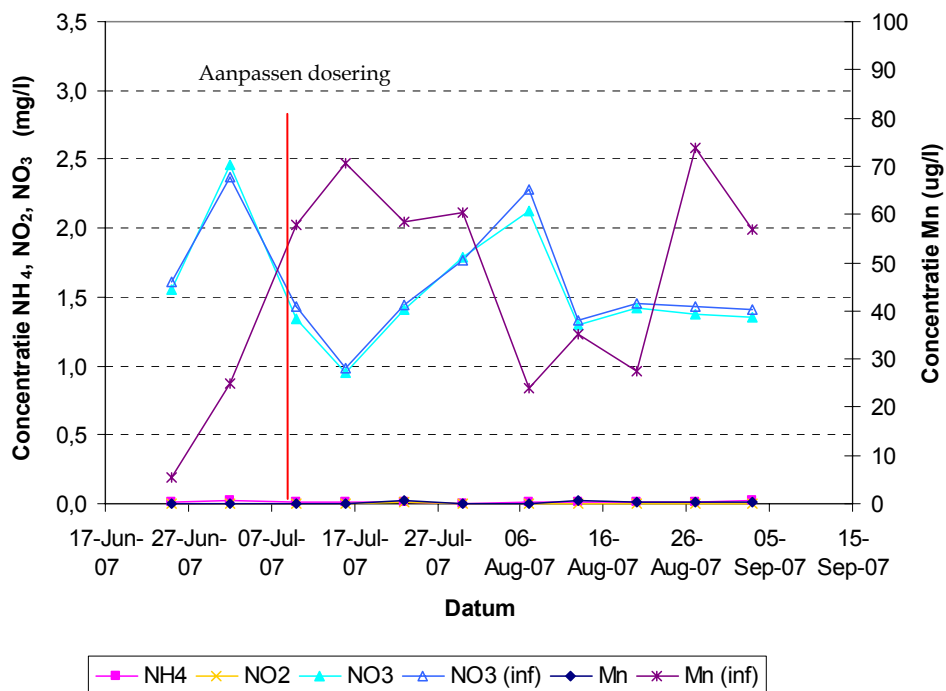
Mangaanverwijdering is in het zandfilter waarbij naast mangaan ook ammonium is gedoseerd opgestart in 2 weken. Dit is 1 week sneller dan zonder NH<sub>4</sub> additie (zie Figuur 4.12). Nitrificatie start pas na 2 weken op en is na 6 weken volledig. Hieruit kan worden opgemaakt dat de nitrificatie niet volledig opgestart hoeft te zijn om toch volledige mangaanverwijdering te krijgen.

### Waterkwaliteit effluent kolom 4 (aquamandix met dosering Mn en NH<sub>4</sub>)

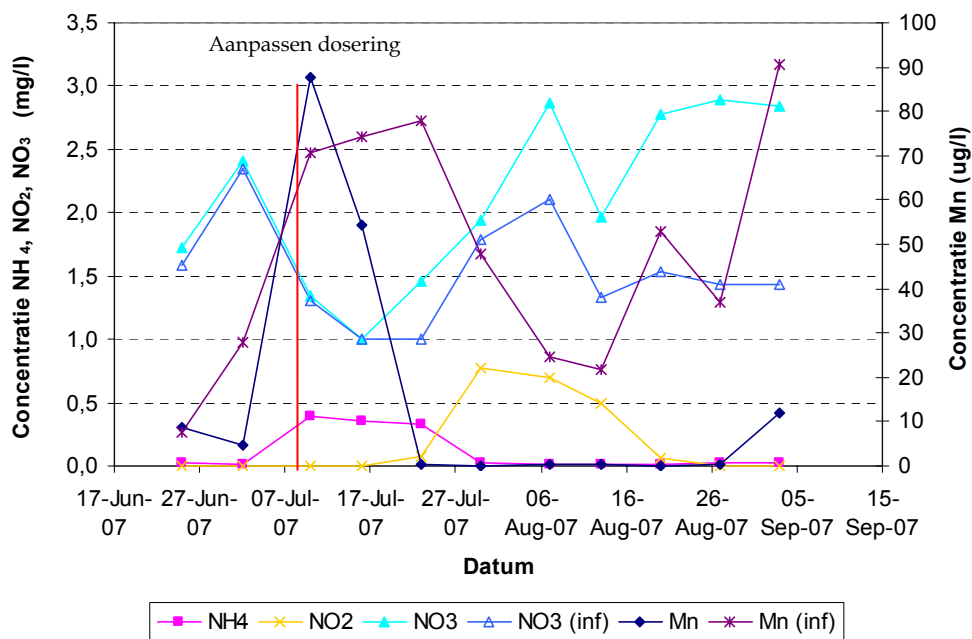
Uit Figuur 4.13 volgt dat mangaanverwijdering direct volledig is, zoals ook is geconstateerd bij kolom 2. Nitrificatie start al na 1 week op en is volledig na 4 weken. De snellere opstart van nitrificatie op aquamandix kan verklaard worden door het grotere specifiek oppervlak van aquamandix.



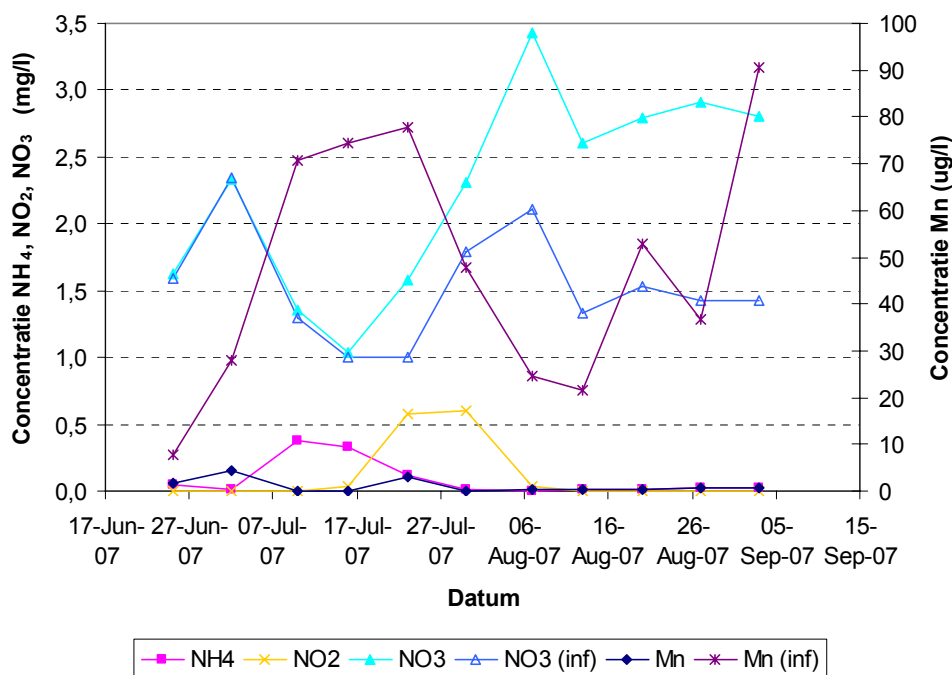
Figuur 4.10: Waterkwaliteit effluent filter gevuld met zand met dosering Mn aan het influent



Figuur 4.11: Waterkwaliteit effluent filter gevuld met aquamandix met dosering Mn aan influent



Figuur 4.12: Waterkwaliteit effluent filter gevuld met zand met dosering Mn en NH<sub>4</sub> aan influent



Figuur 4.13: Waterkwaliteit effluent filter gevuld met aquamandix met dosering Mn en NH<sub>4</sub> aan influent

Omdat de analyses van het filtermateriaal veel tijd vergen, is alleen het filtermateriaal uit kolom 1 en 2 bemonsterd. Deze kolommen bevatten zand respectievelijk aquamandix, waarbij alleen mangaan is gedoseerd.

#### *Destructie en chemische analyse filtermateriaal*

In Tabel 4.4 zijn de concentraties Mn en Fe weergegeven zoals gemeten na destructie. Aquamandix bevat hogere concentraties Mn en Fe dan zand. Dit kan deels worden verklaard door de hoge adsorptiecapaciteit van aquamandix. Anderzijds is aquamandix een erts, wat MnO<sub>2</sub> (78 %) en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,2 %) bevat. Dit kan eveneens vrijkomen bij destructie, waardoor de gemeten waarden niet specifiek voor de coating zijn.

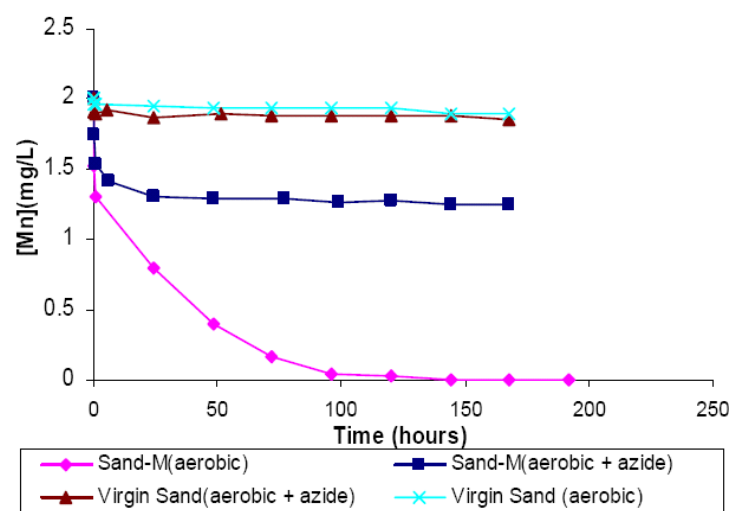
Tabel 4.4: Resultaten destructie en chemische analyse coating (Bron: Buamah, 2008).

filterkolom	Verwijderde massa Mn (mg)	monsterhoogte	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)	Fe/Mn (-)
Zand	671	0 - 10 cm	2,24	1,41	1,6
Aquamandix	1119	0 - 10 cm	77,23	46,04	1,7

#### *Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering kolom 1 (zand + Mn)*

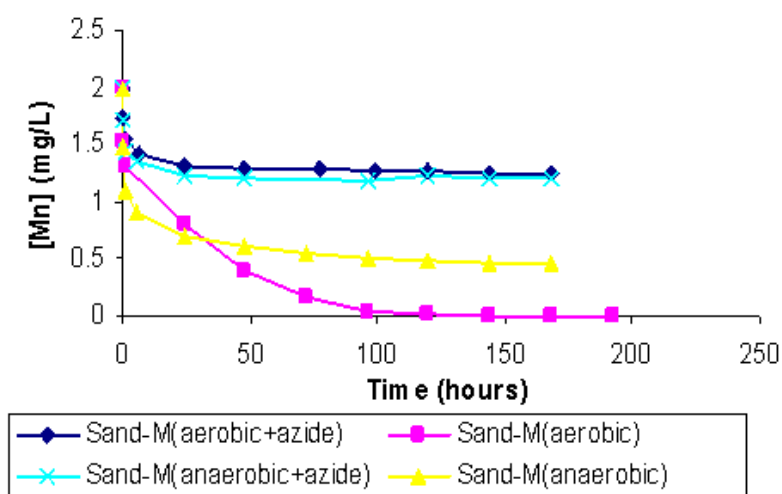
Naast het zand uit kolom 1 is ook nieuw zand in deze test meegenomen. Onder aerobe condities is bij het nieuwe zand met azideadditie geen verwijdering van mangaan waargenomen, zoals ook verwacht werd omdat op nieuw zand geen kataliserende mangaanoxides noch mangaanverwijderende bacteriën aanwezig zullen zijn (zie Figuur 4.14). Dit bevestigt tevens dat azide geen reactie aangaat met het opgeloste mangaan.

Bij ingelopen zand wordt een sterke initiële daling van de Mn concentratie waargenomen, wat duidt op adsorptie. Bij het monster waar geen azide is toegevoegd, is onder aerobe condities verdere afname waargenomen totdat na 100 uur alle aanwezige mangaan is omgezet. Bij toevoeging van azide, blijft deze verdere afname achterwege.



Figuur 4.14: Aerobe mangaanverwijdering bij maagdelijk en ingelopen zand (batchexperiment met 5 g filtermateriaal) (Bron: Buamah, 2008).

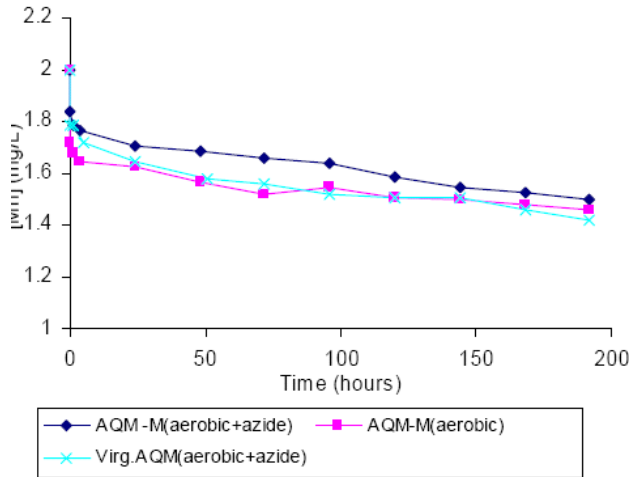
Bij azidedosering wordt onder anaerobe condities dezelfde mangaanverwijdering waargenomen op ingelopen zand als onder aerobe condities (zie Figuur 4.15). Zonder dosering van azide wordt onder anaerobe condities een grotere initiële afname waargenomen, en ook een geleidelijke verdere afname. Dit kan betekenen dat azide een proces voor mangaanverwijdering remt dat naast adsorptie optreedt onder anaerobe condities. azidedosering lijkt de initiële mangaanverwijdering negatief te beïnvloeden.



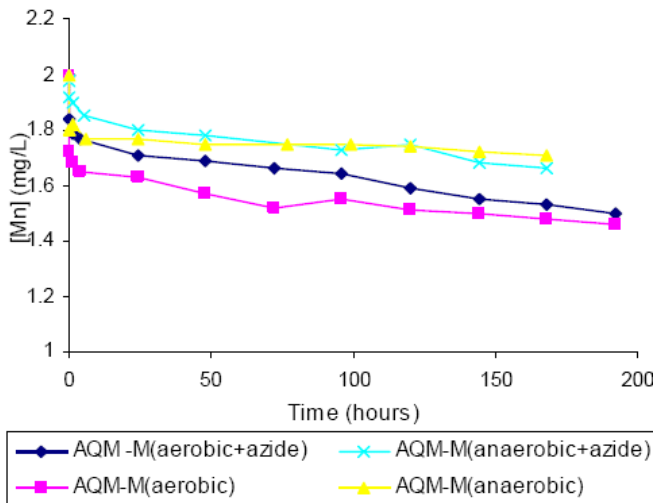
Figuur 4.15: Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering met/zonder azide bij zand (batchexperiment met 5 g filtermateriaal) (Bron: Buamah, 2008).

*Aerobe/anaerobe adsorptie kolom 2 (aquamandix + Mn)*

De aerobe mangaanverwijdering bij ingelopen en bij nieuw aquamandix is vergelijkbaar (zie Figuur 4.16). Bij toevoeging van azide neemt de initiële mangaanverwijdering af in beperkte mate. (Zie Figuur 4.16 en Figuur 4.17). Onder anaerobe condities wordt alleen een initiële mangaanverwijdering waargenomen en geen verdere mangaanverwijdering, wat betekent dat bij die conditie alleen adsorptie optreedt.



Figuur 4.16: Aerobe mangaanverwijdering bij maagdelijk/ingelopen aquamandix (batchexperiment met 0,1 g filtermateriaal) (Bron: Buamah, 2008).



Figuur 4.17: Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering met/zonder azide bij aquamandix (batchexperiment met 0,1 g filtermateriaal) (Bron: Buamah, 2008).

#### 4.3.5 Discussie

In Tabel 4.5 zijn de resultaten van de verschillende proefkolommen samengevat. Op aquamandix is gedurende het experiment vrijwel alle mangaan die gedoseerd is afgevangen. Dit kan worden verklaard door de hoge adsorptiecapaciteit van aquamandix (zie bijlage III).

Op zand duurt het 2 à 3 weken voordat mangaanverwijdering volledig is. Dit is zeer snel; inwerken van een praktijkfilter met ruw, belucht water duurde op deze locatie enkele maanden (zie paragraaf 3.2). Mogelijke oorzaken van deze versnelde opstart kunnen zijn:

- 1) Door de lage concentratie ijzer in het te behandelen water, is competitie voor het beschikbare korropervlak beperkt.
- 2) Het effluent van de praktijkfilters is gebruikt als influent voor de kolomproef. Mogelijk bevatte dit water mangaanverwijderende bacteriën of mangaanoxidedeeltjes waarmee de kolomfilters zijn geënt.
- 3) De filtratiesnelheid was veel lager dan in de praktijkfilters. Hierdoor zijn afschuifspanningen lager, waardoor uitspoeling van mangaanoxiden of mangaanverwijderende bacteriën kleiner is.

Tabel 4.5: Overzicht resultaten kolomexperimenten Vlierbeek.

	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4
Filtermateriaal	Zand	Aquamandix	Zand	Aquamandix
Doseeroplossing	Mn	Mn	Mn + NH <sub>4</sub>	Mn + NH <sub>4</sub>
Filtratiesnelheid (m/h)	1,8	1,8	1,8	1,8
Contacttijd (min)	10,3	10,3	10,3	10,3
Mangaanbelasting (g totaal afgevangen)	2,27	2,27	2,46	2,46
Mangaanverwijdering (g totaal afgevangen)	1,33	2,26	1,66	2,41
Anaerobe Mn verwijdering (mg/g)	0,45	3,0	n.g.	n.g.
Anaerobe Mn verwijdering + azide (mg/g)	0,23	3,0	n.g.	n.g.
Aerobe Mn verwijdering (µg/h*g)	6,0	10,0	n.g.	n.g.
Aerobe Mn verwijdering + azide (µg/h*g)	0	22,5	n.g.	n.g.
Opstarttijd nitrificatie (weken)	n.v.t.	n.v.t.	6	4
Opstarttijd mangaanverwijdering (weken)	3	0	2	0

#### *Effecten azide*

Bij ingelopen filterzand lijkt azidedosering de adsorptie zelf (initiële afname) te beïnvloeden. Dit is in tegenspraak is met de bevindingen van Rosson (1984) en is ook niet is waargenomen door Vandenabeele (1993). Bovendien is de initiële afname op ingelopen filterzand bij aerobe condities zonder azidedosering gelijk aan de initiële mangaanverwijdering met azidedosering. Ten slotte blijkt uit de experimenten te Haaren dat de initiële mangaanverwijdering bij aerobe hoger of lager kan zijn dan bij anaerobe procescondities terwijl geen azide is gedoseerd. Zodoende kan niet hardgemaakt worden dat azide de adsorptie negatief beïnvloedt.

#### *Anaerobe mangaanverwijdering*

Zowel bij ingelopen filterzand als bij aquamandix wordt een initiële afname van de mangaanconcentratie waargenomen als gevolg van adsorptie. Deze is per gewichtseenheid filtermateriaal groter bij aquamandix, vanwege de grotere adsorptiecapaciteit.

Onder anaerobe condities vindt op zand na de initiële adsorptie een lichte verdere afname van de mangaanconcentratie plaats. Deze afname treedt niet op als azide is gedoseerd, wat kan duiden dat naast adsorptie een proces op kan treden voor (continue) mangaanverwijdering dat geremd wordt door azide. Bij anaerobe condities is bij aquamandix juist het tegenovergestelde waargenomen: bij dosering van azide wordt een lichte verdere afname waargenomen, welke niet optreedt als geen azide is gedoseerd. Hierdoor kan geen harde conclusie getrokken worden. Mogelijk is de lichte afname een artefact van de analysemethode.

#### *Aerobe mangaanverwijdering*

Onder aerobe condities vindt op aquamandix na initiële adsorptie een verdere afname van de mangaanconcentratie plaats. Deze afname is vergelijkbaar voor zowel ingelopen als nieuw materiaal, wat erop duidt dat de coating die zich heeft gevormd gedurende de proefperiode, of de geaccumuleerde mangaanverwijderende biomassa geen wezenlijke extra bijdrage levert aan de mangaanverwijdering op aquamandix.

De aerobe afname wordt niet beïnvloedt door azidedosering, en kan duiden op autokatalytische activiteit van het nieuwe aquamandix. Naast MnO<sub>2</sub> (78 massa-%) bevat aquamandix ook Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,2 massa-%), dat zwak katalytische eigenschappen heeft (zie paragraaf 2.3.3).

Onder aerobe condities wordt in het batch-experiment met ingelopen filterzand het toegevoegde mangaan volledig verwijderd. Bij toevoeging van azide vindt alleen nog maar de initiële adsorptie plaats. Uit de experimenten met Aquamandix bleek dat bij aerobe condities een voortdurende, lineaire

afname van de mangaanconcentratie is waargenomen welke onafhankelijk is van azidedosering en welke wordt toegeschreven aan autokatalytische activiteit. Omdat bij ingelopen filterzand de verdere mangaanverwijdering volledig wordt stilgelegd door dosering van azide, kan dit een sterke aanwijzing zijn dat mangaan voornamelijk biologisch wordt omgezet.

#### *Involed nitrificatie*

Bij de uitgevoerde kolomexperimenten was de invloed van nitrificatie verwaarloosbaar: de mangaanverwijdering kwam net zo snel op gang wanneer geen ammonium werd gedoseerd, als wanneer wel ammonium werd gedoseerd. Bij dosering van ammonium was de mangaanverwijdering al nagenoeg volledig voordat de nitrificatie begon op te starten.

#### **4.3.6 Conclusie**

Hypothese 3 gaat niet op bij de procescondities bij dit proefonderzoek. Bij Vlierbeek was mangaanverwijdering al volledig toen nitrificatie begon op te starten. Dit hoeft invloed van nitrificatie bij andere procescondities niet uit te sluiten. De  $\text{NH}_4$  concentratie was relatief laag (0,5 mg/l), waardoor de geproduceerde hoeveelheid nitriet klein is en reductie van mangaanoxiden zodoende beperkt blijft. De nitraatconcentratie was hoog (2,5 mg/l) omdat gewerkt is met effluent van een praktijkfilter, waar reeds nitrificatie heeft opgetreden. Nitraat kan biologische mangaanverwijdering hebben gestimuleerd en er zijn aanwijzingen dat biologische mangaanverwijdering een significante rol heeft gespeeld bij de ingelopen zandfilters.

Het eerste deel van hypothese 4 is bevestigd. Bij inzet van Aquamandix wordt direct volledige mangaanverwijdering waargenomen. Het tweede deel wordt gedeeltelijk bevestigd. Adsorptie van mangaan is inderdaad het dominante verwijderingsmechanisme, maar naast adsorptie is bij maagdelijk aquamandix onder labcondities een verdere mangaanverwijdering waargenomen onder aerobe condities welke niet optreedt onder anaerobe condities. Dit duidt op autokatalytische activiteit.

### **4.4 Vergelijking Vlierbeek en Haaren**

#### **4.4.1 Waterkwaliteit**

De grootste verschillen in waterkwaliteit van het water gebruikt als influent bij de experimenten in Vlierbeek en in Haaren zijn de ijzer- en mangaanconcentratie, pH/ $\text{HCO}_3^-$  concentratie en temperatuur (zie influentkwaliteit bijlage I en II).

#### **pH, $\text{HCO}_3^-$ , temperatuur**

Uit bijlage IV blijkt dat de pH de grootste invloed heeft op mangaanverwijdering. Volgens Graveland (1971) is bij pH=7 geen autokatalytische activiteit te verwachten. Dat toch mangaanverwijdering is opgetreden bij Vlierbeek kan verklaard worden door adsorptie en biologische activiteit. Aquamandix vertoonde bij pH 7 wél autokatalytische activiteit, maar deze treedt ook al op bij maagdelijk materiaal. Mogelijk is de pH vooral cruciaal bij de opbouw van een autokatalytisch actieve coating, en heeft minder invloed als zich al een goede coating heeft gevormd.

$\text{HCO}_3^-$  gaf voor beide locaties voldoende buffering; de pH in het effluent was gelijk aan de pH in het influent. Omdat de temperatuur van het water dat in Vlierbeek als influent is gebruikt hoger is, kan bij deze experimenten een (iets) hogere mangaanverwijdering worden verwacht.

*Tabel 4.6: Waterkwaliteitsgegevens influentproeffilters Vlierbeek en Haaren – zonder dosering Mn/ $\text{NH}_4$ .*

	Haaren	Vlierbeek
pH	8,08	6,98
$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	178	183
Temperatuur (°C)	12,9	14,3
Fe (mg/l)	0,41	0,11
Mn (mg/l)	0,04	0,04
$\text{NH}_4$ (mg/l)	0,53	0,01



## Fe, Mn

De belasting Fe en Mn in Tabel 4.7 zijn uitgedrukt in gram per liter filtermateriaal over de gehele standtijd van de proeffilters. Bij het moment van monstername was de mangaanverwijdering bij de filters te Vlierbeek al voor 5 weken volledig, terwijl dit bij de filters te Haaren 1 week is.

Op beide locaties blijkt uit de experimenten dat een hogere ijzerbelasting een negatief effect heeft op de opstarttijd van mangaanverwijdering. De verhouding Fe/Mn die in het filter is afgevangen is voor alle filters vergelijkbaar (3,5 – 9,5), behalve voor filter D waarin relatief meer ijzer is afgevangen. Hetgeen vanwege de lage mangaanconcentratie in het influent logisch lijkt (Fe/Mn=26). Opvallend is dat uit destructie en chemische analyse volgt dat de hoeveelheid mangaan in de coating van het filterzand van Vlierbeek meer dan 7 maal zo hoog is als bij Haaren, terwijl een vergelijkbare hoeveelheid mangaan per liter filtermateriaal is verwijderd.

Een oorzaak hiervoor kan de lagere filtratiesnelheid zijn op Vlierbeek, waardoor het mangaan zich vooral in de toplaag heeft afgezet.

Tabel 4.7: Mn en Fe belasting Vlierbeek en Haaren.

	Haaren			Vlierbeek			
	D	E	F	Z+M	Z+M +N	A+M	A+M+N
Contacttijd (min)	16	16	75	10	10	10	10
Mn belasting (g/l)	0,36	3,81	0,75	0,76	0,82	0,76	0,82
Mn verwijdering (g/l)	0,14	1,03	0,31	0,44	0,55	0,75	0,80
Mn verwijdering (%)	40,0	27,1	41,8	58,6	67,5	99,5	97,9
Fe belasting (g/l)	4,03	4,03	1,42	4,33	2,39	4,33	2,39
Fe verwijdering (g/l)	3,67	3,58	1,33	4,20	2,34	4,28	2,36
Fe verwijdering (%)	91,1	88,9	93,3	96,9	97,8	98,7	98,6
Fe/Mn verwijdering	25,6	3,5	4,2	9,5	4,2	5,7	2,9
Opstarttijd (weken)	15	12	9	3	2	0	0

Filter D: referentie

Filter E: referentie + Mn dosering

Filter F: lage filtratiesnelheid + Mn dosering

Z+M: Zand + Mn dosering

A+M: Aquamandix + Mn dosering

Z+M+N: Zand + Mn en NH<sub>4</sub> dosering

A+M+N: Aquamandix + Mn en NH<sub>4</sub> dosering

### 4.4.2 Procesparameters

De contacttijd van de filters in Vlierbeek was met 10 minuten relatief kort, maar de filtratiesnelheid was relatief laag met 1,8 m/h. Dit bleek voldoende om volledige mangaanverwijdering te realiseren binnen 3 weken. De filters op Vlierbeek zijn elk slechts éénmaal gespoeld, ten opzichte van 5 tot 14 filterspoelingen bij de filters in Haaren. Wellicht is hierdoor in de experimenten te Vlierbeek minder mangaanoxidecoating afgeschuurd en/of minder biomassa uitgespoeld.

De gebruikte korrelfractie voor filterzand was op beide locaties 0,71-1,25 mm.

### 4.4.3 Aerobe/anaerobe mangaanverwijdering

Bij de batchexperimenten met filtermateriaal van Haaren is gewerkt bij pH 8 ten opzichte van pH 7 bij filtermateriaal gebruikt in Vlierbeek. Om spontane oxidatie en precipitatie van mangaan in de oplossing te voorkomen, is in de batchexperimenten met filtermateriaal uit het experiment te Haaren gewerkt met een lagere beginconcentratie mangaan (0,3 mg/l). Hierdoor is de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal kleiner (zie Tabel 4.8).

De aerobe mangaanverwijderingssnelheid bij het ingelopen filterzand van Vlierbeek is hoger dan bij Haaren. Hiervoor zijn verschillende verklaringen mogelijk:

- Tijdens de analyse op batchschaal is een hogere mangaanconcentratie gebruikt (Vlierbeek 2 mg/l t.o.v. Haaren 0,3 mg/l), waardoor hogere autokatalytische activiteit kan worden verwacht (zie paragraaf 2.3.3).
- Bij het moment van monstername was de mangaanverwijdering te Haaren 1 week volledig, terwijl bij Vlierbeek de mangaanverwijdering al voor 5 weken volledig was. Hierdoor is het mogelijk dat een

grotere hoeveelheid autokatalytisch actieve coating of mangaanverwijderende biomassa aanwezig was in de filters van Vlierbeek.

Concluderend zijn aerobe en anaerobe mangaanverwijdering van de filters van Vlierbeek en Haaren onderling lastig te vergelijken. Oorzakelijke verbanden zijn niet zonder meer te geven door meerdere factoren die invloed kunnen hebben en per locatie verschillen.

Tabel 4.8: aerobe en anaerobe mangaanverwijdering Vlierbeek en Haaren.

	Haaren			Vlierbeek
	D	E	F	Zand + Mn
anaerobe Mn verwijdering (mg/g)	0,03	0,03	0,07	0,45
aerobe Mn verwijdering ( $\mu\text{g}/\text{h}^*\text{g}$ )	0,5	0,5	0,5	6



## 5 Conclusies en aanbevelingen

Het doel van het onderzoek beschreven in dit rapport, is om inzicht te krijgen in de mechanismen die een rol spelen bij het opstarten van de ontmanganing én om hiermee methoden te ontwikkelen om de inlooptijd van mangaanverwijdering bij snelfilters te verkorten.

Naar aanleiding van eerder uitgevoerd onderzoek zijn hypothesen opgesteld die met het onderzoek beschreven in dit rapport zijn getoetst. In hoeverre de hypothesen worden bevestigd of verworpen, wordt in de hiernavolgende paragraaf beschreven. Daarna zullen nog een aantal conclusies uit het onderzoek worden opgesomd en worden aanbevelingen gedaan voor verder onderzoek naar de opstart van de mangaanverwijdering tijdens snelfiltratie.

### 5.1 Hypothesen

De volgende hypothesen zijn getoetst:

- 1) Bij hogere mangaanconcentratie vindt sneller vorming van voldoende autokatalytisch actieve coating plaats, en zal de opstart van mangaanverwijdering eerder gereed zijn.
- 2) Bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. Dit kan worden veroorzaakt doordat bij een langere contacttijd meer  $Mn^{2+}$  kan adsorberen en vervolgens oxideren of biologisch kan worden omgezet. Daarnaast zijn afschuifspanningen lager bij lagere filtratiesnelheid, waardoor uitspoeling van mangaanoxiden of mangaanverwijderende bacteriën kleiner is.
- 3) Volledige nitrificatie bevordert de opstart van mangaanverwijdering.  $NO_3$  kan de biologische mangaanverwijdering stimuleren, en ook nitrificeerders dragen mogelijk bij aan mangaanverwijdering.  $NO_2$  kan reductie van mangaanoxiden veroorzaken en daarmee de mangaanverwijdering tegengaan, maar bij volledige nitrificatie is de  $NO_2$  concentratie gering.
- 4) Bij de inzet van aquamandix wordt de opstart van mangaanverwijdering versneld. Aquamandix verwijdert mangaan voornamelijk door adsorptie, zodat na verloop van tijd doorslag van mangaan zal optreden.

Hypothese 1 wordt verworpen. Het verhogen van de mangaanconcentratie resulteert niet in een significant snellere opstart. Uit de experimenten te Vlierbeek kwam naar voren dat ook met lage mangaanconcentratie een snelle opstart mogelijk is.

Hypothese 2 is bevestigd: bij lage filtratiesnelheid start mangaanverwijdering sneller op. De precieze oorzaak hiervan is echter onduidelijk: ofwel een langere contacttijd, een gereduceerd aantal spoelingen of verminderde uitspoeling van mangaanoxiden of mangaanverwijderende biomassa door een kleinere afschuifspanning.

Hypothese 3 gaat niet op bij de procescondities bij dit proefonderzoek. Bij Vlierbeek was mangaanverwijdering al volledig toen nitrificatie begon op te starten. Dit heeft invloed van nitrificatie bij andere procescondities niet uit te sluiten. De  $NH_4$  concentratie was relatief laag (0,5 mg/l), waardoor de geproduceerde hoeveelheid nitriet klein is en reductie van mangaanoxiden zodoende beperkt blijft. De nitraatconcentratie was hoog (2,5 mg/l) omdat gewerkt is met effluent van een praktijkfilter, waar reeds nitrificatie heeft opgetreden. Nitraat kan biologische mangaanverwijdering hebben gestimuleerd en er zijn aanwijzingen dat biologische mangaanverwijdering een significante rol heeft gespeeld bij de ingelopen zandfilters.

Het eerste deel van hypothese 4 is bevestigd. Bij inzet van Aquamandix wordt direct volledige mangaanverwijdering waargenomen. Het tweede deel wordt gedeeltelijk bevestigd. Adsorptie van mangaan is inderdaad het dominante verwijderingsmechanisme, maar naast adsorptie is bij maagdelijk aquamandix onder labcondities (batchexperimenten) een verdere mangaanverwijdering waargenomen onder aerobe condities welke niet optreedt onder anaerobe condities. Dit duidt op autokatalytische activiteit. De experimenten hebben echter niet lang genoeg geduurd om te concluderen dat aquamandix mangaan blijvend goed verwijdert zodat doorslag van mangaan volledig kan worden voorkomen.

## 5.2 Conclusies

Uit het onderzoek beschreven in dit rapport kan het volgende worden geconcludeerd:

- Dosering van mangaan resulteert niet in een significant versnelde opstart van mangaanverwijdering.
- Verlaging van de filtratiesnelheid versnelt zowel de opstart van nitrificatie als van mangaanverwijdering.
- Mangaanverwijdering vindt bij de opstart ook in de toplaag plaats, evenals ijzerverwijdering.
- Nitrificatie heeft beperkte tot geen invloed op de opstart van mangaanverwijdering in Vlierbeek. Te Haaren is mangaanverwijdering echter wel opgestart nadat nitrificatie volledig was.
- Aquamandix heeft een hoge adsorptiecapaciteit en lijkt ook autokatalytisch actief te zijn.
- Opstart van mangaanverwijdering blijkt binnen 3 weken mogelijk, wanneer de opstartende filters worden gevoed met filtraat uit een reeds opgestart filter en aanvullend mangaan wordt gedoseerd. Mogelijke wordt hierdoor het filter geënt met mangaanverwijderende bacteriën of autokatalytisch/adsorptief actieve mangaanoxiden.

## 5.3 Aanbevelingen

Aanbevelingen voor vervolgonderzoek zijn:

- Stel vast wat de invloed van de ijzerconcentratie op mangaanverwijdering is. Hierbij kan bijvoorbeeld gekeken worden naar de snelheid van opstarten bij verschillende ijzerconcentraties, en naar de effecten van een hogere ijzerconcentratie bij een reeds opgestart filter.
- Onderscheid biologische van autokatalytische mangaanverwijdering. Met azide bleek dit onderscheid lastig. Bij vervolgonderzoek kan gedacht worden aan het elimineren van toevoer van biomassa, door het influent te behandelen met ultrafiltratie.
- Onderscheid de effecten van filterspoeling, contacttijd en filtratiesnelheid. Contacttijd en filtratiesnelheid kunnen gescheiden worden door verschillende filteroppervlakken te hanteren of recirculatie toe te passen.
- Onderzoek het effect van pH verhoging op de opstart van mangaanverwijdering.

## 6 Implementatie

Op basis van de conclusies uit dit onderzoek wordt geadviseerd:

- Bij het inwerken van een snelfilter een lage filtratiesnelheid te gebruiken, zodat de ontmanging (mogelijk) sneller op gang komt. Tevens worden hiermee de waterverliezen beperkt omdat, naast een kortere inlooptijd, ook het waterverbruik tijdens inlopen minder is, en omdat minder filterspoelingen noodzakelijk zijn.
- Aquamandix heeft een grote adsorptiecapaciteit. Door een snelfilter gedeeltelijk te vullen met dit materiaal, kan de periode totdat autokatalytische (of biologische) mangaanverwijdering op het zand, en eventueel op de aquamandix, is opgestart, worden overbrugd. Deze optie is kostenverhogend.
- De volgende analysemethoden bleken niet geschikt om vast te stellen welke specifieke mangaanoxiden aanwezig zijn in de coating: bepaling oxidatiegraad, TPR, SEM/EDX, IR spectroscopie, Raman spectroscopie, XRD, XPS, XRF en destructie/chemische analyse. Dit wordt onder meer veroorzaakt door de lage concentratie Mn in de coating en de aanwezigheid van ijzeroxiden.
- Een filter inwerken met filtraat van een ingewerkt filter heeft mogelijk een versnelde opstart van de mangaanverwijdering tot gevolg, maar vooralsnog is dit alleen op een enkele locatie, op pilotschaal vastgesteld. Oorzaak hiervoor kan zijn dat continu mangaanverwijderende bacteriën worden aangevoerd en/of dat in een ijzervrije omgeving geen afdekking van de autokatalytische laag/ijzerverwijderende bacteriën plaatsvindt.



## 7 Referenties

- Arena, F., T. Torre, C. Raimondo, A Parmaliana, "Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, nr 3, pp 1911 – 1917, 2001.
- Berbenni, P., A. Pollice, R. Canziani, L. Stabile, F. Nobili, "Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters". *Bioresource technology*, 74, 109-114, 2000.
- Buamah, R., "Manganese removal; Haaren and Vlierbeek". Internal UNESCO-IHE report, 2008.
- Buciuman, F., F. Patcas, R. Craciun, D.R.T. Zahn, "Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 185-190, 1998.
- De Moel, P.J., J.Q.J.C. Verberk, J.C. van Dijk, "Drinking water, principles and practices". Delft, World Scientific publishing Co. Pte. Ltd., 2006.
- Douka, C.E., "Kinetics of manganese oxidation by cell-free extracts of bacteria isolated from manganese concretions from soil". *Applied and environmental microbiology*, 39, 1, 74-80, 1980
- Douka, C.E., "Study of bacteria from manganese concretions. Precipitation of manganese by whole cells and cell-free extracts of isolated bacteria". *Soil boil. biochem.*, 9, 89-97, 1977
- Graveland, A., "Verwijdering van mangaan uit grondwater". Proefschrift doctoraal, Technische Hogeschool Delft, 1971.
- Kapteijn, F., D. van Langeveld, J.A. Moulijn, A. Adreini, M.A. Vuurman, A.M. Turek, J.-M. Jehng, I.E. Wachs, "Alumina-supported manganese oxide catalysts". *Journal of catalysis*, 150, 94-104, 1994.
- Ludvigsson, M., J. Lindgren, J. Tegenfeldt, "Incorporation and characterisation of oxides of manganese, cobalt and lithium into Nafion 117 membranes". *Journal of materials chemistry*, 11, 1269-1276, 2001
- Nam. K.-W., K.-B. Kim, "Manganese oxide film electrodes prepared by electrostatic spray deposition for electrochemical capacitors". *Journal of the electrochemical society*, 153, A81-A88, 2006.
- Rosson, R.A., B.M. Tebo, K.H. Nealson, "Use of poisons in determination of microbial manganese binding rates in seawater". *Applied and environmental microbiology*, vol. 47, nr. 4, pp. 740-745, 1984.
- Stembal, T., M. Markic, F. Briski, L. Sipos, "Rapid start-up of biofilters for removal of ammonium, iron and manganese from groundwater". *Journal of Water Supply*, 53, 7, 509-518, 2004.
- Vandenabeele, J., "Mangaan-verwijdering door mikrobiële consortia uit snelle zandfilters die Mn<sup>2+</sup>- en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-houdend water behandelen". Proefschrift ter bekomen van graad van Doctor in de landbouwkundige wetenschappen, 1993.
- Vandenabeele, J., R. Germonpre, D. Vandensande, W. Verstraete, "Mikrobiële mangaanverwijdering van mangaan- en ammoniumhoudend grondwater door snelle zandfiltratie". *Water* nr. 76, pp 100-105, 1994.
- Vandenabeele, J., R. Germonpre, D. Vandensande, W. Verstraete, "Microbiële mangaanverwijdering van mangaan- en ammoniumhoudend grondwater door snelle zandfiltratie". *Water*, 76, 100-105, 1994.
- Vandenabeele, J., M. Vandewoestijne, F. Houwen, R. Germonpre, D. Vandensande, W. Verstraete, "Role of autotrophic nitrifiers in biological manganese removal from groundwater containing manganese and ammonium". *Microb. Ecol.*, 39, 83-98, 1995.
- Verdel, J.D., R.M. Schotsman, L.C. Rietveld, J.C. van Dijk, "Modellering van de filtratie van grondwater". *H<sub>2</sub>O*, nr 16, pp 26 - 30, 1998.

Persoonlijke communicatie:

- J.B.M. Antes, Polymer Technology Group Eindhoven, 2006
- T. Visser, Faculteit inorganische chemie en catalyse Universiteit Utrecht, 2006
- P. Peinder, Vibspec, 2006

Internet:

- <http://www.ices.a-star.edu.sg/ices/documents/SEM-EDX.pdf>
- <http://nl.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmicroscop>

Publicatie naar aanleiding van het in dit rapport beschreven onderzoek:

R. Buamah, B. Petrusevski, D. de Ridder, T.S.C.M. van de Wetering and J.C. Shippers (2008). Manganese removal in groundwater treatment: practice, problems and probable solutions. In: Proceedings of the IWA – 5<sup>th</sup> Leading Edge Technological Conference, Zurich, 1-4 June 2008.





# I Meetresultaten proefinstallatie Haaren

Description	Datum	filtersnelheid	Dosering MnCl	Looptijd (veld) uur	Debiet (veld) m3/uur	Calcium (ICP-MS) mg/l Ca	Mangaan (ICP-MS) mg/l Mn	IJzer (ICP-MS) mg/l Fe	Ammonium mg/l NH4	Nitraat mg/l NO3	Nitriet mg/l NO2	Zuurgraad pH-eenh.	Temperatuur °C	Waterstof carbonaat mg/l HCO3	Zuurstof mg/l O2	
Effluent BOT	27-april-2007			22,00	0,20	40,00	0,04	0,45	0,55	0,00	0,00	8,04	12,90	176,00	9,60	
	02-mei-2007			144,00	0,25		0,04	0,43	0,55	0,00	0,00	8,07	13,00	180,00	9,10	
	09-mei-2007			300,00	0,25		0,04	0,42	0,55	0,03	0,01	8,09	12,90	179,00	9,40	
	16-mei-2007			442,00	0,25		0,04	0,36	0,55	0,07	0,01	8,11	13,00	175,00	9,80	
	22-mei-2007			256,00	0,25		0,04	0,45	0,55	0,05	0,00	8,05	12,50	181,00	10,10	
	06-juni-2007			895,00	0,25		0,04	0,29	0,50	0,00	0,00	8,10	13,00	175,00	9,30	
	13-juni-2007			934,00	0,25		0,04	0,32	0,50						10,00	
	20-juni-2007			1.096,00	0,25		0,04	0,54	0,50							9,80
	27-juni-2007			1.252,00	0,25		0,04	0,38	0,50							10,00
	04-juli-2007			1.415,00	0,25		0,04	0,86	0,50							9,40
	11-juli-2007			1.576,00			0,05	0,77	0,50							9,60
	18-juli-2007			1.738,00			0,04	0,27	0,50							9,60
	24-juli-2007			1.871,00			0,04	0,26	0,5							9,90
30-jul-07			1.996,00	0,25		0,04	0,38	0,5				10,3				
Effluent BOT Na Mn dosering	27-april-2007						0,46									
	02-mei-2007						0,66					8,02		179,00		
	09-mei-2007						0,57					8,07		178,00		
	16-mei-2007						0,56					8,10		173,00		
	22-mei-2007						0,51					8,06		180,00		
	29-mei-2007			411,00			0,51					8,06		178,00		
	06-juni-2007						0,61					8,00		174,00		
	13-juni-2007						0,60					8,06		174,00		
	20-juni-2007						0,54					8,05				
	27-juni-2007						0,58					8,02				
	04-juli-2007						0,59					8,00				
	11-juli-2007						0,55					8,03				
	18-juli-2007						0,55					8,01				
24-juli-2007						0,55					8,07					
30-jul-07						0,56										
Filtraat filter D	27-april-2007	2,8 m/h	nee	22,00	0,08	41,00	0,04	0,03	0,55	0,00	0,00	8,08	12,90	174,00	9,40	
	02-mei-2007	2,8 m/h	nee	144,00	0,07		0,03	0,01	0,55	0,00	0,01	8,07	13,00		9,00	
	09-mei-2007	2,8 m/h	nee	62,00	0,07		0,04	0,02	0,55	0,03	0,04	8,13	12,90		9,70	
	16-mei-2007	2,8 m/h	nee	43,00	0,08		0,04	0,05	0,45	0,25	0,23	8,11	13,00		9,60	
	22-mei-2007	2,8 m/h	nee	28,00	0,08		0,04	0,03	0,30	0,90	0,60	7,98	13,00	179,00	9,80	
	29-mei-2007	2,8 m/h	nee	157,50	0,72		0,04	0,08	0,04	1,50	0,60	7,88	12,90		8,90	
	06-juni-2007	2,8 m/h	nee	138,00	0,08		0,03	0,05	0,03	1,80	0,00	7,92	13,00		8,30	
	13-juni-2007	2,8 m/h	nee	46,00	0,08		0,03	0,03	0,01	1,70	0,00	7,92	13,00		8,40	
	20-juni-2007	2,8 m/h	nee	23,00	0,07		0,03	0,02	0,02	1,80	0,01	7,90			8,70	
	27-juni-2007	2,8 m/h	nee	30,00	0,08		0,03	0,03	0,02	1,80	0,00	7,94			8,60	
	04-juli-2007	2,8 m/h	nee	48,00	0,07		0,03	0,04	0,02		0,00	7,94			8,50	
	11-juli-2007	2,8 m/h	nee				0,02	0,05	0,01		0,00	7,91			8,30	
	18-juli-2007	2,8 m/h	nee				0,02	0,04	0,02		0,00	7,92			8,30	
24-juli-2007	2,8 m/h	nee				0,01	0,1	0			7,95			8,50		
30-jul-07	2,8 m/h	nee				0,01	0,04	0,02								
8-aug-07	2,8 m/h	nee				0										
Filtraat filter E	27-april-2007	2,8 m/h	ja	22,00	0,07	40,00	0,43	0,04	0,55	0,00	0,02	8,02	12,90	175,00	9,80	
	02-mei-2007	2,8 m/h	ja	48,00	0,07		0,65	0,02	0,50	0,00	0,02	8,07	13,00		9,20	
	09-mei-2007	2,8 m/h	ja	181,00	0,07		0,52	0,02	0,50	0,06	0,03	8,13	12,90		9,60	
	16-mei-2007	2,8 m/h	ja	43,00	0,07		0,22	1,50	0,50	0,17	0,13	8,13	13,00		9,80	
	22-mei-2007	2,8 m/h	ja	299,00	0,07		0,50	0,02	0,17	1,30	0,80	7,99	13,00	171,00	10,20	
	29-mei-2007	2,8 m/h	ja	111,00	0,72		0,48	0,03	0,10	1,20	0,50	7,92	12,90		9,10	
	06-juni-2007	2,8 m/h	ja	24,00	0,07		0,60	0,17	0,08	1,40	0,10	7,90	13,00		8,80	
	13-juni-2007	2,8 m/h	ja	46,00	0,07		0,54	0,07	0,05	1,50	0,01	7,92	13,00		8,80	
	20-juni-2007	2,8 m/h	ja	48,00	0,07		0,51	0,03	0,02	1,70	0,01	7,91			8,70	
	27-juni-2007	2,8 m/h	ja	96,00	0,07		0,48	0,04	0,01	1,80	0,00	7,85			8,60	
	04-juli-2007	2,8 m/h	ja	48,00	0,07		0,45	0,04	0,02		0,00	7,88			10,00	
	11-juli-2007	2,8 m/h	ja				0,19	0,08	0,01		0,01	7,85			8,40	
	18-juli-2007	2,8 m/h	ja				0,00	0,04	0,02		0,01	7,83			8,40	
24-juli-2007	2,8 m/h	nee				0	0,02	0,01			7,89			8,30		
30-jul-07	2,8 m/h	nee				0	0,08	0,02								
8-aug-07	2,8 m/h	nee				0										
Filtraat filter F	27-april-2007	0,6 m/h	ja	22,00	0,02	40,00	0,39	0,02	0,55	0,00	0,02	8,02	12,90	174,00	9,40	
	02-mei-2007	0,6 m/h	ja	48,00	0,02		0,67	0,02	0,50	0,03	0,04	8,05	13,00		9,10	
	09-mei-2007	0,6 m/h	ja	181,00	0,02		0,46	0,01	0,45	0,26	0,10	8,12	12,90		9,40	
	16-mei-2007	0,6 m/h	ja	326,00	0,02		0,51	0,03	0,10	1,40	0,60	7,97	13,00		9,00	
	22-mei-2007	0,6 m/h	ja	299,00	0,02		0,50	0,03	0,03	1,80	0,35	7,87	13,00	176,00	9,10	
	29-mei-2007	0,6 m/h	ja	388,50	0,02		0,46	0,02	0,02	1,60	0,00	7,93	12,90		8,60	
	06-juni-2007	0,6 m/h	ja	769,00	0,02		0,54	0,02	0,03	1,80	0,00	7,96	13,00		8,80	
	13-juni-2007	0,6 m/h	ja	918,00	0,02		0,41	0,03	0,01	1,70	0,00	7,94	13,00		8,90	
	20-juni-2007	0,6 m/h	ja	1.080,00	0,02		0,29	0,02	0,02	1,70	0,00	7,88			8,50	
	27-juni-2007	0,6 m/h	ja	53,00	0,02		0,00	0,06	0,04	1,70	0,10	7,82			8,90	
	04-juli-2007	0,6 m/h	ja	216,00	0,02		0,00	0,03	0,02		0,00	7,85			9,80	
	11-juli-2007	0,6 m/h	nee				0,00	0,02	0,01		0,00	7,92			8,90	
	17-juli-2007	0,6 m/h	nee				0,00	0,03	0,02		0,02					
18-juli-2007	1,7 m/h	nee				0,00	0,05	0,02		0,02	7,93			8,50		
23-juli-2007	1,7 m/h	nee				0	0,03	0,02		0,00	7,94					
24-juli-2007	2,8 m/h	nee				0	0,02	0,21			8,02			9,70		
30-jul-07	2,8 m/h	nee				0	0,03	0,08								
8-aug-07	2,8 m/h	nee				0										



# II Meetresultaten proefinstallatie Vlierbeek

		Fe µg/l	Mn µg/l	NH4 mg/l	NO2 mg/l	NO3 mg/l	O2 mg/l	Ca mg/l	TH °F	temp °C	pH	tac mg/l	debiet l/h	drukverschil bar	doseerdebiet ml/h
Influent Mn doserina	25-06-2007	20.69	5.32	0.01	0.00	1.61	7.7	88.8		14.2	6.94	183	27.9		84
	03-07-2007	1638.71	24.98	0.01	0.00	2.37	9.0	95.2		13.9	7.01	183	27.0		off
	10-07-2007	0.50	57.69	0.02	0.00	1.43				14.4	7.29		27.8		138
	17-07-2007	0.00	70.63	0.01	0.00	0.98				14.6	7.10		27.6		138
	23-07-2007	358.98	58.43	0.01	0.01	1.44	9.7	88.0		15.0	6.94	183	28.3		132
	30-07-2007	332.50	60.46	0.00	0.00	1.77	9.7	85.6		17.2	7.16	195	28.2		141
	07-08-2007	149.21	23.92	0.01	0.00	2.28	8.5		22.0	14.4	6.89	183	28.5		132
	13-08-2007	76.61	35.02	0.01	0.00	1.33	8.4		22.0	14.2	6.92	183	28.3		138
	20-08-2007	130.84	27.34	0.01	0.00	1.45	8.6		22.1	14.4	6.99	171	27.8		138
	27-08-2007	46.68	73.70	0.02	0.00	1.43	8.6		24.8	13.5	6.83	183	25.8		138
	03-09-2007	55.42	57.00	0.02	0.00	1.41	8.1		25.0	13.1	6.85	183	27.5		138
	10-09-2007						8.1		24.8	13.2	6.85	183	26.8		132
	17-09-2007						7.9		22.8		6.89	183	27.2		132
	24-09-2007						8.3		22.8		6.99	183	27.2		135
	05-10-2007												26.2		
influent Mn + NH4 doserina	25-06-2007	11.51	7.59	0.02	0.00	1.59	9.0	88.0		14.5	6.93	195	27.8		84
	03-07-2007	1298.89	27.99	0.02	0.00	2.35	8.6	93.6		13.9	7.01	183	25.9		86
	10-07-2007	1.26	70.58	0.27	0.00	1.30				13.7	7.06		27.3		150
	17-07-2007	0.00	74.30	0.28	0.00	1.00				14.4	7.07		27.9		153
	23-07-2007	9.79	77.77	0.21	0.00	1.00	9.7	87.2		14.2	6.96	183	27.8		144
	30-07-2007	112.40	47.87	0.15	0.00	1.79	9.7	86.4		17.2	7.18	183	27.1		138
	07-08-2007	18.67	24.46	0.09	0.00	2.11	8.5		22.2	14.4	6.88	183	28.3		138
	13-08-2007	104.67	21.64	0.08	0.01	1.33	7.8		22.2	14.0	6.88	183	28.0		132
	20-08-2007	14.73	52.80	0.20	0.01	1.53	7.8		22.2	14.4	6.95	183	26.8		138
	27-08-2007	39.24	36.84	0.10	0.01	1.43	8.0		24.8	13.5	6.82	177	27.8		142
	03-09-2007	32.72	90.72	0.20	0.02	1.43	8.1		25.0	13.2	6.89	183	27.8		142
	10-09-2007						7.6		25.0	13.1	6.84	183	28.8		138
	17-09-2007						7.9		23.4		6.9	183	28.5		132
	24-09-2007						8.3		23.4		7.00	183	28.3		132
	05-10-2007												27.8		
Effluent zand Mn doserina (kolom 1)	25-06-2007	3.70	5.18	0.01	0.00	1.58	8.1	84.8		15.4	7.04		14.0	-0.001	
	03-07-2007	1.90	5.04	0.02	0.00	2.43	8.2	96.0		15.7	7.03		13.8	-0.001	
	10-07-2007	0.09	77.17	0.02	0.00	1.30				14.5	7.10		14.3	-0.005	
	17-07-2007	0.00	73.06	0.05	0.00	0.99				15.3	7.20		13.8	0.007	
	23-07-2007	47.53	37.52	0.01	0.00	1.00	9.0	83.2		15.9	6.90		14.4	-0.019	
	30-07-2007	13.33	1.44	0.00	0.00	1.75	10.0	83.2		16.8	7.19		14.8	0.017	
	07-08-2007	4.55	0.41	0.01	0.00	2.65	8.5		22.2	15.6	6.98		14.6	0.032	
	13-08-2007	8.59	0.77	0.01	0.00	1.27	8.4		22.2	15.2	7.00		14.1	0.063	
	20-08-2007	0.00	0.20	0.02	0.00	1.49	8.0		21.8	15.3	6.95		13.9	0.141	
	27-08-2007	4.90	0.39	0.01	0.00	1.39	8.6		24.6	15.2	6.76		12.4	-0.017	
	03-09-2007	2.13	0.64	0.02	0.00	1.40	8.3		24.8	13.9	6.88		14.1	0.022	
	10-09-2007						8.0		25.0	13.6	6.92		12.0	-0.018	
	17-09-2007						8.0		23.0		7.11		13.3	-0.004	
	24-09-2007						8.4		23.2		6.92		13.9	-0.008	
	05-10-2007												12.5		
Effluent aquamandix Mn doserina (kolom 2)	25-06-2007	3.17	0.00	0.01	0.00	1.55	7.9	84.0		15.3	7.07		13.9	0.039	
	03-07-2007	0.17	0.00	0.02	0.00	2.46	8.0	92.0		15.1	7.04		13.2	0.000	
	10-07-2007	0.00	0.14	0.01	0.00	1.34				14.5	7.18		13.5	-0.002	
	17-07-2007	0.00	0.00	0.02	0.00	0.95				15.2	7.14		13.8	0.003	
	23-07-2007	2.38	0.50	0.01	0.01	1.41	9.1	84.8		15.8	6.99		13.9	-0.002	
	30-07-2007	10.95	0.00	0.00	0.00	1.79	9.8	84.0		16.9	7.20		13.4	0.006	
	07-08-2007	1.86	0.08	0.01	0.00	2.13	8.6		22.2	15.3	7.11		13.9	0.008	
	13-08-2007	17.15	0.69	0.01	0.00	1.30	8.7		22.4	15.0	6.94		14.2	0.024	
	20-08-2007	0.00	0.19	0.01	0.00	1.42	8.4		22.0	15.1	6.94		13.9	0.085	
	27-08-2007	2.45	0.26	0.01	0.00	1.37	8.7		24.6	14.1	6.83		13.4	0.167	
	03-09-2007	1.53	0.28	0.02	0.00	1.35	8.2		24.8	13.7	6.85		13.4	0.019	
	10-09-2007						8.1		25.4	13.5	6.97		13.9	0.015	
	17-09-2007						7.9		22.6		7.03		13.9	0.011	
	24-09-2007						8.1		22.4		6.93		13.3	0.000	
	05-10-2007												13.7		
Effluent zand Mn + NH4 doserina (kolom 3)	25-06-2007	0.00	8.59	0.03	0.00	1.73	7.8	84.8		15.4	7.19		14.1	0.002	
	03-07-2007	6.15	4.62	0.01	0.00	2.41	8.4	90.4		15.0	7.03		13	-0.002	
	10-07-2007	0.00	87.66	0.39	0.00	1.34				15.1	7.15		13.7	-0.003	
	17-07-2007	0.00	54.23	0.36	0.00	1.00				14.9	7.20		14.0	-0.005	
	23-07-2007	1.48	0.39	0.33	0.08	1.46	9.2	84.0		15.7	6.99		13.9	-0.006	
	30-07-2007	12.01	0.00	0.02	0.77	1.94	9.5	83.2		16.7	7.22		13.7	0.013	
	07-08-2007	3.89	0.28	0.01	0.69	2.86	7.8		21.8	15.2	6.98		13.9	0.027	
	13-08-2007	6.44	0.36	0.01	0.49	1.97	7.7		22.0	15.1	6.90		14.6	0.042	
	20-08-2007	0.00	0.16	0.01	0.06	2.78	8.1		22.0	15.1	6.94		13.4	0.109	
	27-08-2007	3.48	0.22	0.02	0.00	2.89	8.1		24.6	14.0	6.85		13.9	0.384	
	03-09-2007	2.93	11.88	0.02	0.00	2.84	6.9		25.0	13.6	6.81		13.9	-0.009	
	10-09-2007						7.1		25.8	13.4	6.87		14.4	-0.008	
	17-09-2007						6.8		22.8		6.88		13.9	-0.011	
	24-09-2007						7.3		23.2		6.96		13.9	-0.016	
	05-10-2007												13.4		
Effluent aquamandix Mn + NH4 doserina (kolom 4)	25-06-2007	0.00	1.63	0.05	0.00	1.63	7.9	85.6		15.1	7.14		13.7	-0.003	
	03-07-2007	2.90	4.29	0.02	0.00	2.33	8.1	88.8		14.9	7.03		12.9	-0.003	
	10-07-2007	0.00	0.13	0.37	0.00	1.36				14.5	7.17		13.6	0.005	
	17-07-2007	0.00	0.00	0.33	0.03	1.04				15.4	7.15		13.9	-0.004	
	23-07-2007	0.00	3.08	0.12	0.57	1.58	8.8	83.2		15.7	6.94		13.9	-0.022	
	30-07-2007	9.36	0.00	0.01	0.60	2.31	9.2	81.6		16.7	7.13		13.4	0.077	
	07-08-2007	2.62	0.46	0.01	0.03	3.43	8.0		22.0	15.2	6.92		14.4	0.051	
	13-08-2007	3.43	0.20	0.01	0.00	2.60	7.6		22.1	14.9	6.95		13.4	0.520	
	20-08-2007	0.00	0.18	0.01	0.00	2.79	7.4		21.8	15.0	6.95		13.4	0.003	
	27-08-2007	3.77	0.80	0.02	0.00	2.91	8.0		24.8	13.9	6.83		13.9	-0.015	
	03-09-2007	1.16	0.83	0.02	0.00	2.81	7.0		25.2	13.6	6.83		13.9	0.003	
	10-09-2007						6.7		24.8	13.4	6.85		14.4	-0.008	
	17-09-2007						7.2		23.2		6.90		14.6	0.008	
	24-09-2007						7.3		22.4		6.97		14.4	0.028	
	05-10-2007												14.4		



# III Adsorptie aquamandix

Voor deze resultaten is gebruik gemaakt van Buamah (2008).

## Karakterisering aquamandix; Fe en Mn gehalten en PZC

Maagdelijk aquamandix is vermalen tot deeltjesgrootten  $< 75 \mu\text{m}$ . Hiervan is 1 g in 20 ml demiwater gebracht en hieraan is 15 ml  $\text{HNO}_3$  (65%) toegevoegd. Dit mengsel blijft gedurende de nacht staan vervolgens wordt het gedurende 2 uur verhit tot  $200^\circ\text{C}$  totdat een heldere oplossing ontstaat. De Fe en Mn gehalten van deze oplossing zijn bepaald met een atomische absorptie spectrometer.

Het point of zero charge (PZC) is indirect bepaald met de "electrophoretic mobility technique". Deze testen zijn uitgevoerd in modelwater met een vergelijkbare samenstelling als het praktijkwater. De PZC is verder bevestigd door de pH te variëren. De resultaten van deze experimenten:

Mn: 25,3 mg/g

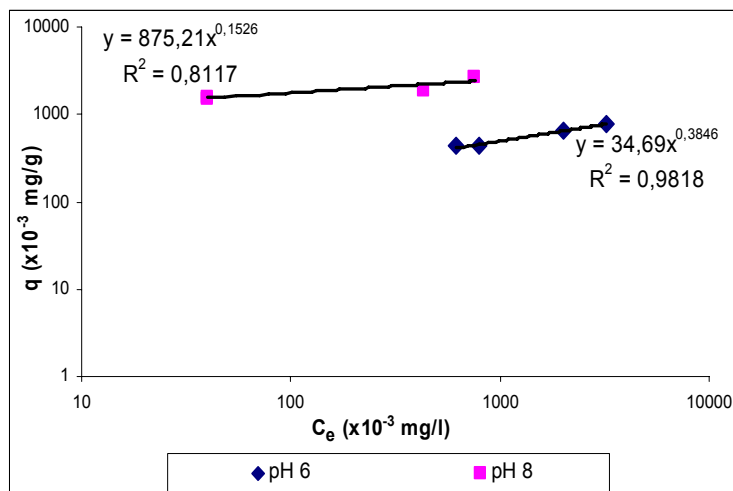
Fe: 33,3 mg/g

PZC: pH = 2

## Adsorptie isotherm

De adsorptie isotherm is bepaald van vermalen maagdelijk aquamandix onder anaerobe condities. De experimenten zijn uitgevoerd in demiwater waaraan 1000 mg/l  $\text{NaHCO}_3$  als pH-buffer is toegevoegd en zijn uitgevoerd bij een pH van 6 en 8. Periodiek zijn watermonsters genomen en is met de atomische absorptie spectrometer de concentratie Mn bepaald. Een adsorptie-evenwicht is gevonden als na 20 uur de mangaanconcentratie minder dan 0,02 mg/l is afgenomen. De monsters zijn continu gemengd door middel van een schudbank.

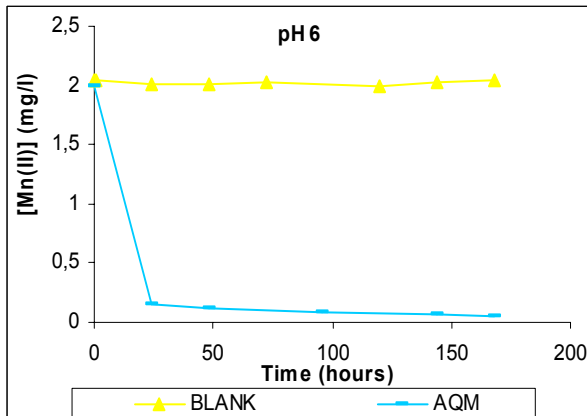
Dit resulteerde in de adsorptie-isothermen die in onderstaande figuur zijn weergegeven.



Freundlich's isotherm bij pH 6 en 8

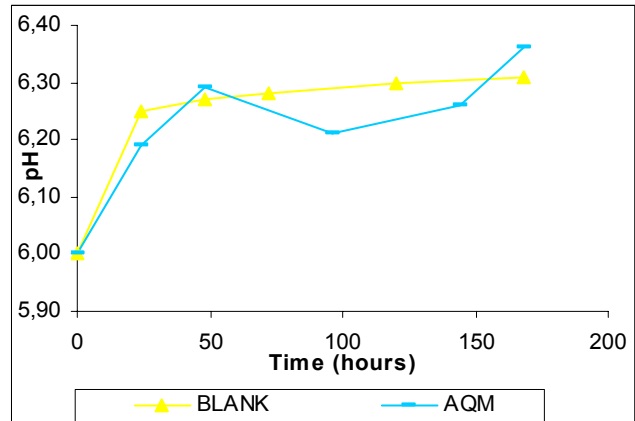
### Aerobe mangaanverwijdering

Bij pH 6 en 8 is tevens de mangaanverwijdering in de tijd bepaald onder aerobe condities.

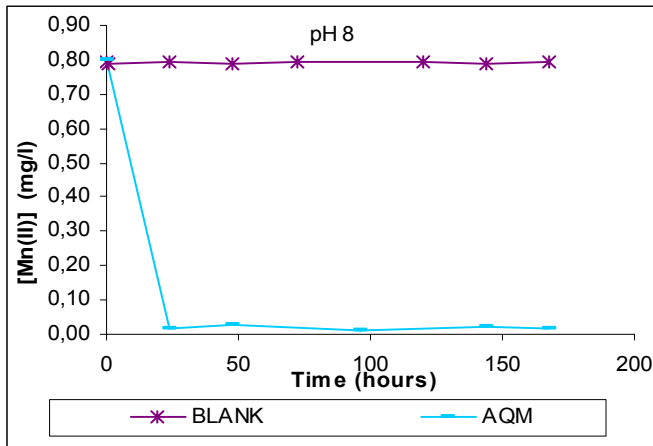


a.

Mangaanverwijdering onder aerobe conditie en pH 6 ; a) afname [Mn(II)] in de tijd , b) variatie pH gedurende het experiment

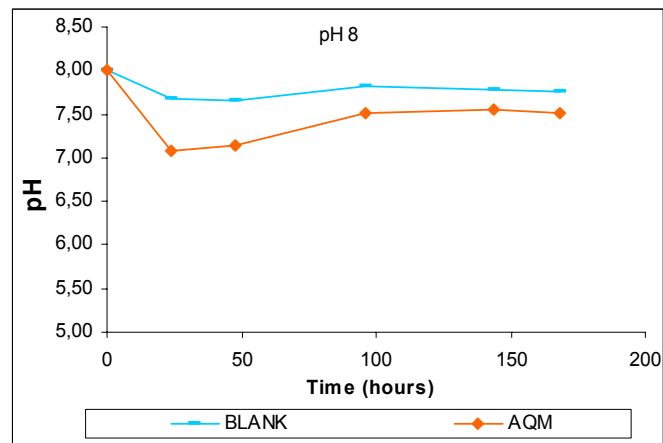


b.



a.

Mangaanverwijdering onder aerobe condities bij pH 8; a) afname [Mn(II)] in de tijd , b) variatie pH gedurende het experiment



b.

	K [ $10^{-3} \text{ mg/g} \times (10^{-3} \text{ mg/l})^n$ ]	n
pH 6	34.69	6.55
pH8	875.21	2.60

**Let wel:** bij deze experimenten is **gemalen** aquamandix gebruikt. De resultaten kunnen zodoende afwijken van die bij de kolomproeven, waarbij ongemalen aquamandix is gebruikt.

# IV Effect pH, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en temperatuur op autokatalytische mangaanverwijdering

De meetgegevens in deze bijlage zijn ontleend aan Graveland (JAAR)

Hierbij zijn de effecten van HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentratie en pH op de mangaanverwijderingssnelheid bepaald en uitgedrukt in een constante  $k$  (s<sup>-1</sup>). De cursieve waarden zijn geschat.

	pH 8,37	pH 8,15	pH 8,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 180 mg/l	14,44	8,21	6,08
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 300 mg/l	17,06	10,54	6,97
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 350 mg/l	18,15	11,51	7,34
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 425 mg/l	19,79	12,97	7,89
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 450 mg/l	20,28	13,46	8,08

*k waarden in 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>*

*Effect temperatuur, bij pH 8,39 en [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 400 mg/l*

T (°C)	k (*10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
6,5	1,7
10,7	2,4
16,0	5,1
28,8	13,1

Invloed van verhoging van [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] met 1 mg/l

Bij pH 8.37:  $\Delta k = 0,022 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Bij pH 8.15:  $\Delta k = 0,019 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Bij pH 8.0:  $\Delta k = 0,007 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Invloed verhoging pH met 1 eenheid

Bij [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 180 mg/l:  $\Delta k = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Bij [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 300 mg/l:  $\Delta k = 27,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Bij [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 425 mg/l:  $\Delta k = 32,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Invloed verhoging is logaritmisch. Bij een lineair verband tussen de k-waarden tussen 10,7 en 16 °C geldt:

Verhoging van de temperatuur met 1 °C;  $\Delta k = 0,51 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

	pH	k (*10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	k (*10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	Temperatuur (°C)	k (*10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
Haaren	8,01	6,08	178	6,07	13	1,17
Vlierbeek	6,98	0	183	6,10	14	1,68
$\Delta k$ (*10 <sup>-3</sup> )		6,08		-0,03		- 0,51

*Verhouding pH:T:HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 203:17:1*

De pH is de bepalende parameter voor mangaanverwijdering. Bij Vlierbeek treedt bij een pH van 6,9 geen autokatalytische mangaanverwijdering op.





# V Overzicht meetmethoden karakterisering mangaanoxiden

Methode	Oppervlakte/bulk	Hoeveelheid monster	Voorwaarden Mn	Kosten per analyse (euro)
TPR	Bulk of oppervlakte*	1 - 2 cm <sup>3</sup>	> 20 mg Mn/2 cm <sup>3</sup>	200
SEM/EDX	Oppervlakte	< 1g	Mn > ppm niveau	300 - 600
IR spectroscopie	Oppervlakte	mg	1 - 5 % w/w Mn	50 - 63
Raman spectroscopie	Bulk	mg	1 - 5 % w/w Mn	63 - 75
XRD	Bulk	1,5 g	>1 % w/w Mn; kristalvlak > 1 nm	90
XPS	Oppervlakte	1 cm <sup>2</sup>	> 5% w/w Mn	800
XRF	Bulk	4 g	Bij voorkeur >10% w/w	90
Loszuren en chemische analyse	Bulk	50 g	Mn > 0,1 mg/kg	85

\*Over algemeen bulk. Afhankelijk van de wijze van reduceren kan het ook een oppervlaktebepaling zijn

Bijzonderheden:

TPR: Meetgegevens kunnen verschillen per apparaat. Een blanco meting van een pure mangaanoxide is noodzakelijk

SEM/EDX: geeft indruk korreloppervlak en elementaire samenstelling. Geen bepaling structuren.

IR: Overlapping IR spectrum silica en mangaanoxides. Meeste Mn-O adsorptiebanden buiten meetbereik

Raman: Zwakke ramanactiviteit mangaanoxides met argon ion laser. Betere resultaten met 780 nm diode laser. Biomassa verstoort respons.

XRD: Niet mogelijk amorfe structuren (MnO<sub>2</sub>) te detecteren.

XPS: Overlapping spectra MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Naast kwalitatieve ook kwantitatieve analyse mogelijk. Analyse geeft gemiddelde waarden over korreloppervlak.

XRF: alleen kwantitatieve analyse

Loszuren/chemische analyse: alleen kwantitatieve analyse.



# VI Resultaten XPS

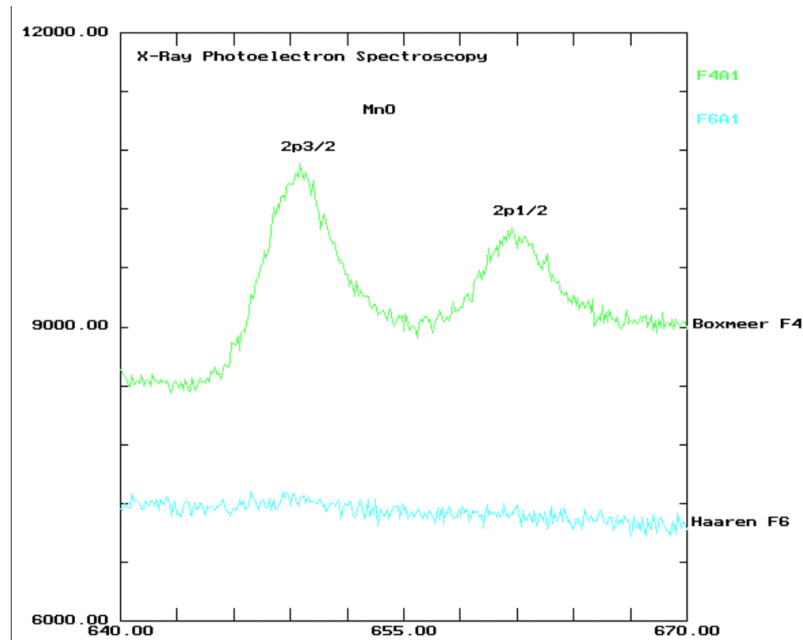
Systeemopzet: Vacuum generators XPS systeem, met CLAM-2 hemispherical analyser voor elektronendetectie.

Anodestroom 20 mA bij 10 keV. Pass energy 50 eV. Meetinterval 0,1 eV.

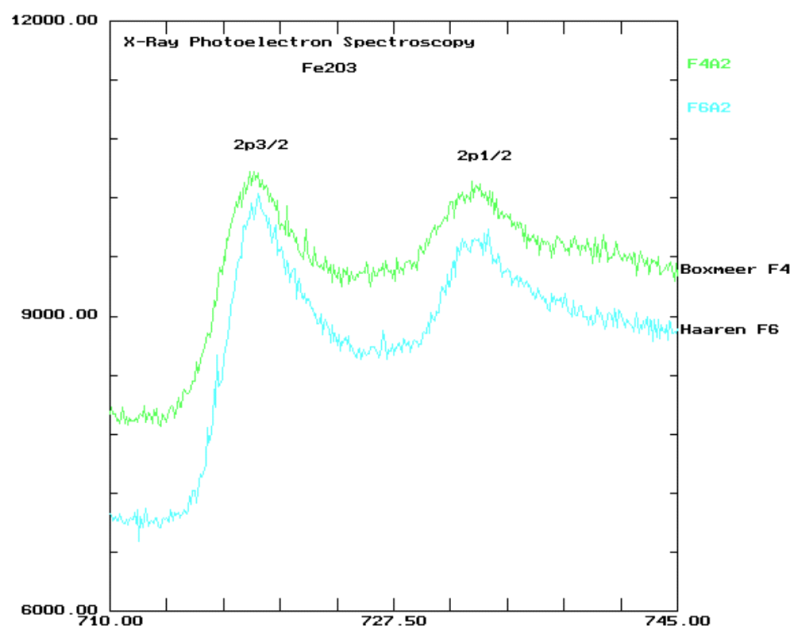
Voorbehandeling: 24 uur drogen bij 60 °C. Na drogen waargenomen dat Boxmeer monsters een gelijke bruine kleur hebben, maar Haaren monsters gemengd zwart, bruin en licht bruin zijn gekleurd.

Gemeten bindingsenergie

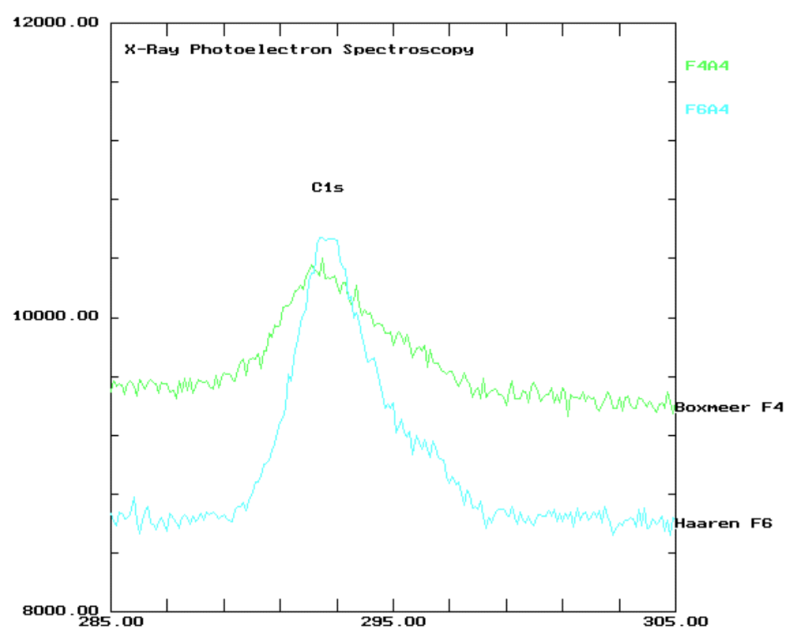
	Mn (2p)	Fe (2p)	Si (2p)	C (1s)	O (1s)
Boxmeer	649.4 (3/2) 660.9 (1/2)	718.8 (3/2) 732.4 (1/2)	111.4	292.3	538.1
Haaren	- -	719.0 (3/2) 732.5 (1/2)	110.7	292.6	539.7



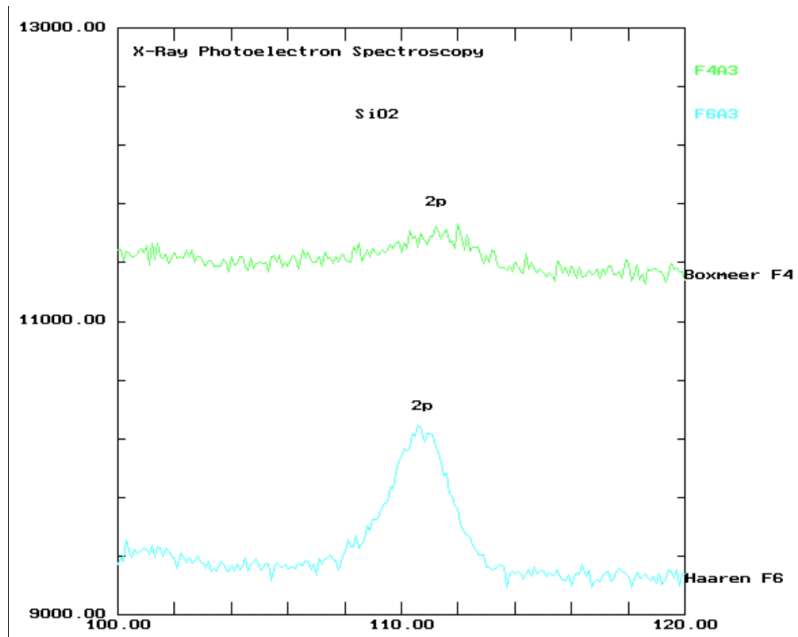
Bindingsenergie MnO, Haaren en Boxmeer monsters



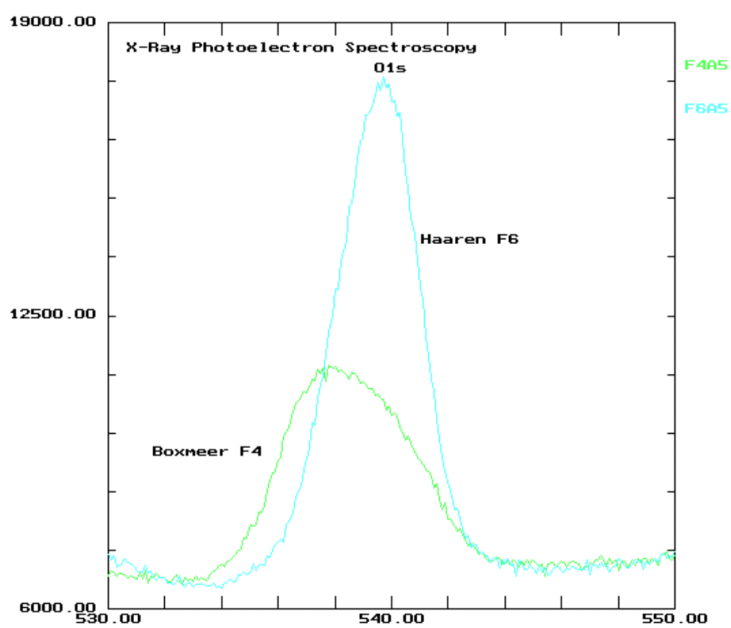
Bindingsenergie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Haaren en Boxmeer monsters



Bindingsenergie C, Haaren en Boxmeer monsters



Bindingsenergie SiO<sub>2</sub>, Haaren en Boxmeer monsters



Bindingsenergie O, Haaren en Boxmeer monsters

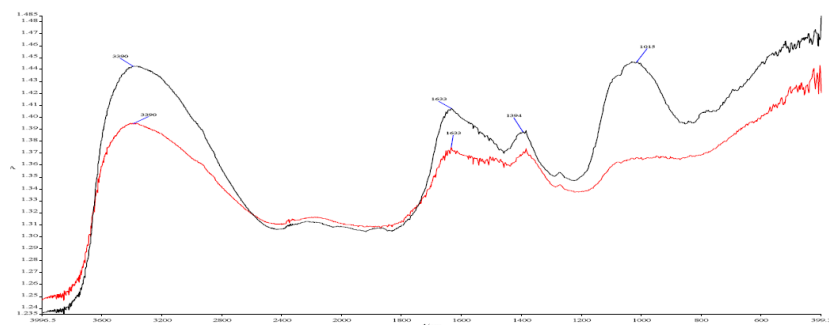


# VII Resultaten IR/Raman spectroscopie

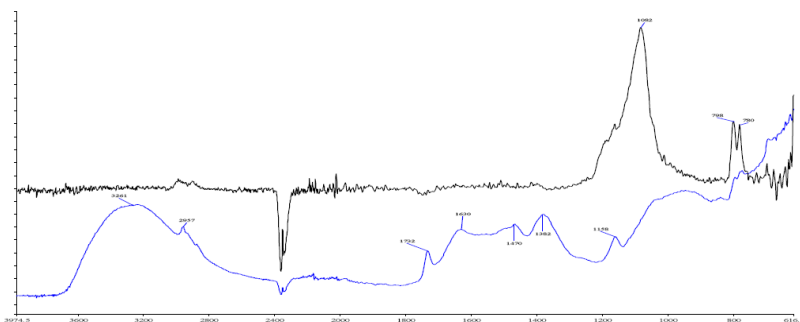
Boxmeer en Haaren monsters geanalyseerd in “natte” (in filtraat bewaarde) en “droge” (zoals gestoken) toestand.

IR analyses: Diffuse reflectance infrared fourier transform (DRIFT) en attenuated total reflection (ATR). Voor de IR analyses zijn de monsters luchtgedroogd. ATR is meer oppervlaktegevoelig dan DRIFT. Om voldoende meetoppervlak te verkrijgen, zijn de monsters voor de ATP meting vernalen.

Raman analyses: Raman microscoop met 785 nm laser (Peltier gekoeld CCD) en 532 nm laser.

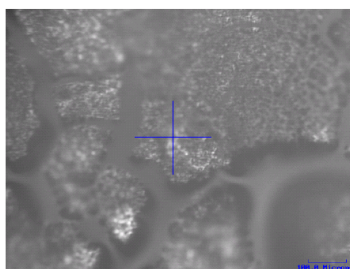
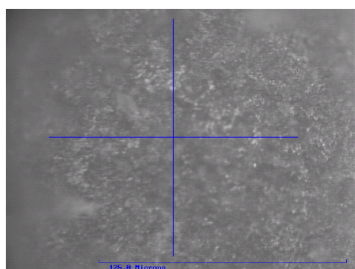


DRIFT spectrum Haaren (zwart) en Boxmeer (Rood); luchtgedroogd



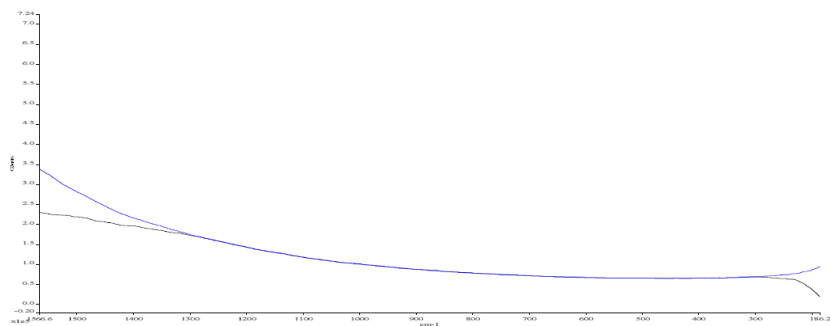
ATR IR spectrum Haaren (zwart) en Boxmeer (blauw); luchtgedroogd

Visueel is waargenomen dat de 785 nm laser een fysieke verandering van het filtermateriaal veroorzaakte.

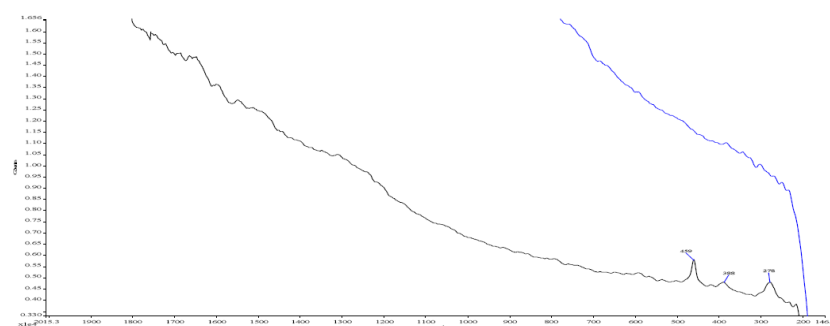


Boxmeer monster voor (l) en na (r) bestraling met 785 nm laser

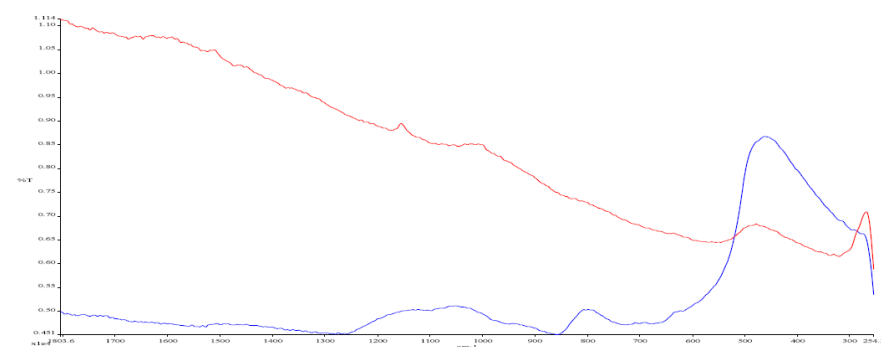




Raman spectra (785 nm) Boxmeer droog (blauw) en nat (zwart)



Raman spectra (785 nm) Haaren droog (blauw) en nat (zwart)



Raman spectra (523 nm) Haaren (rood) en Boxmeer (blauw); nat

# VIII Protocol Ioszuren en chemische analyse (UNESCO-IHE)

## Haaren

- 1) Plaats 1 g filtermateriaal in een 250 ml erlenmeyer
- 2) Voeg 5 ml 65%  $\text{HNO}_3$  toe
- 3) Voeg 50 ml demiwater toe en laat de oplossing gedurende 24 uur staan
- 4) Voeg opnieuw 5 ml 65%  $\text{HNO}_3$  toe
- 5) Verhit de oplossing gedurende 1,5 uur
- 6) Breng de oplossing in een 250 ml maatkolf en vul deze tot 250 ml aan met demiwater.
- 7) Bepaal Fe en Mn met een "atomic absorption spectrometer".

## Vlierbeek

- 1) Plaats 1 g filtermateriaal in een erlenmeyer
- 2) Voeg 5 ml 65%  $\text{HNO}_3$  toe.
- 3) Voeg 50 ml demiwater toe en kook de oplossing totdat nog 20 ml over is.
- 4) Voeg 10 ml  $\text{HNO}_3$  toe en kook totdat nog 20 ml over is.
- 5) Voeg 10 ml  $\text{HClO}_4$  toe en verhit totdat witte  $\text{HClO}_4$  dampen ontstaan.
- 6) Voeg 50 ml demiwater toe en kook de oplossing.
- 7) Bepaal Fe en Mn met een "atomic absorption spectrometer".



# IX Fact sheet aquamandix

## General

Aqua-mandix is a natural, crushed manganese dioxide without additives and free from contamination. Used as a joker for catalytic removal of dissolved iron and manganese in one filtration step even if the pH environment is not ideal.

Applications: Filtermedia for catalytic removal of dissolved iron and manganese with the following advantages

- passes its activity on to the surrounding sand grains,
- does not require ideal pH environment,
- does not require regeneration by  $\text{KMnO}_4$ .

## Chemical analysis

		Average figures
$\text{MnO}_2$	mass-%	78
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	mass-%	6.2
$\text{SiO}_2$	mass-%	5.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	mass-%	3.1
Moisture	mass-%	< 1

## Physical characteristics

		Average figures
Density	$\text{g/cm}^3$	3.5
Bulk density	$\text{kg/m}^3$	2000
Shape	irregular	
Colour	dark brown to black	
Sizes available	0.5-1.0 mm	

## Packaging

25 kg paper bags, palletised, shrink-wrapped.  
Big bags à 1 mt.

