



# Kennisinventarisatie ontmangling

**BTO 2013.018**  
**APRIL 2013**

**KWR**

*Watercycle Research Institute*





Watercycle Research Institute

# Kennisinventarisatie ontmanging

**BTO 2013.018**  
**APRIL 2013**

© 2013 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**

Kennisinventarisatie ontmanging

**Opdrachtnummer**

B111811

**Rapportnummer**

BTO 2013.018

**Onderzoeksprogramma**

Waterbehandeling

**Projectmanager**

Erwin Beerendonk

**Opdrachtgever**

BTO

**Kwaliteitsborger**

Jan Post

**Auteurs**

Roberta Hofman-Caris, Bas Hofs, Dirk Vries, Jantinus Bruins (WLN)

**Verzonden aan**

Dit rapport is selectief verspreid onder medewerkers van BTO-participanten en is verder niet openbaar.



# Voorwoord

Ontmanging is een proces dat bij veel pompstations plaatsvindt in snelfilters. Hoewel er heel veel praktische kennis bestaat over deze ontmanging, zijn de achtergronden van de processen die hier plaatsvinden niet helemaal bekend. Deels heeft dit te maken met het feit dat er van mangaan zeven verschillende oxidatietoestanden bekend zijn, en dat er talloze oxides en complexen gevormd kunnen worden, die met de huidige technieken nog niet allemaal onderscheiden en gekarakteriseerd kunnen worden. Verder blijkt het proces nauw samen te hangen met ontijzering en de verwijdering van ammonium. In 2010 is een inventarisatie gemaakt van de kennis van en de kennisleemtes over ontijzering in snelfilters, en in navolging hiervan heeft het BTO besloten ook een dergelijke inventarisatie te laten maken over ontmanging. Aangezien tegelijkertijd Jantinus Bruins (WLN) bezig was met een promotieonderzoek op dit terrein, is besloten de activiteiten binnen het BTO-onderzoek nauw af te stemmen met dit promotieonderzoek. Het in dit rapport weergegeven onderzoek is dan ook deels gebaseerd op gegevens die zijn verzameld binnen het promotieonderzoek, zoals een deel van het literatuuroverzicht, en de verzamelde praktijkgegevens van ruim 100 pompstations. Dit rapport bevat een uitbreiding van het literatuuronderzoek, en twee typen modellering:

- een statistische evaluatie van de praktijkgegevens, waarmee relaties tussen bepaalde parameters in kaart kunnen worden gebracht
- modellering van het proces in snelfilters, waarmee inzicht wordt verkregen in waar zich kennisleemtes bevinden, en hoe groot het belang van bepaalde processen is voor de ontmanging.



# Samenvatting

Er is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de verschillende processen en factoren die een rol (kunnen) spelen in de ontmanging. Hierbij is ook gekeken of er op het ogenblik analysetechnieken beschikbaar zijn die zouden kunnen worden toegepast om de exacte samenstelling en structuur van mangaanoxiden en magnaanoxide-complexen vast te stellen, maar dit bleek helaas nog niet mogelijk te zijn. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat mangaan zeven verschillende oxidatietoestanden kent, en daarmee tal van verschillende complexen kan vormen, die vaak ook in combinaties of mengvormen, met bijvoorbeeld ijzer, voorkomen. Wel is inmiddels vastgesteld dat mangaanoxiden van biologische oorsprong anders van samenstelling zijn dan mangaanoxiden met een chemische oorsprong. Tevens blijkt dat met zuurstof als oxidant de ontmanging waarschijnlijk op een biologische wijze start, en vervolgens via fysisch/chemische processen (autokatalyse) verder verloopt.

Statistische evaluatie van praktijkgegevens kan een licht werpen op het bestaan of mogelijk juist ontbreken van bepaalde verbanden tussen procesparameters. Kennis over fysisch/chemische en biologische processen kan worden gebruikt om modellen op te stellen, waarmee die processen wiskundig beschreven kunnen worden. Indien die kennis nog onvolledig is, kan het toch de moeite waard zijn om te proberen modelberekeningen te vergelijken met praktijkdata, omdat op die manier vrij snel duidelijk wordt welke gegevens waarschijnlijk nog ontbreken, en hoe belangrijk die zijn voor het daadwerkelijke proces. Beide werkwijzen zijn in dit rapport toegepast, gebruik makend van de door Jantinus Bruins in het kader van zijn promotieonderzoek verzamelde gegevens van ruim 100 praktijkinstallaties. Uit een statistische evaluatie van deze gegevens kwam naar voren dat vooral de ammonium- en ijzerverwijdering belangrijke en sterk aan elkaar gecorreleerde parameters zijn die de effectiviteit van de ontmanging in snelfilters beïnvloeden. Daarnaast spelen ook de pH en de Empty Bed Contact Time (EBCT) (ofwel de filtratiesnelheid) en, in mindere mate, het zuurstofgehalte een rol. PHREEQC is een model dat oorspronkelijk is ontwikkeld om chemische evenwichten in grondwater te kunnen berekenen. Dit model is gebruikt om de ontmanging over de hoogte van een snelfilter te modelleren. Hieruit blijkt dat adsorptie aan ijzermineralen weliswaar een belangrijke rol speelt, maar niet voldoende is om het verwijderingsrendement in de zuiveringspraktijk te kunnen voorspellen. Het huidige model is nog niet volledig: de katalytische oxidatie van mangaan en de heterogene oxidatie van ijzer zijn er nog niet in opgenomen. Uit een vergelijking van het model met praktijkdata lijkt het dat deze processen een significante rol spelen in het verwijderingsproces. Om dit proces goed te kunnen begrijpen, en met wetenschappelijke onderbouwing mogelijk te kunnen optimaliseren, is meer kennis van deze processen dan ook onontbeerlijk.





# 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 Algemeen	7
1.2 Modellerings	7
1.3 Leeswijzer	8
<b>2 Literatuur</b>	<b>9</b>
2.1 Introductie	9
2.2 Fysisch/chemische oxidatie van mangaan	10
2.3 Biologische oxidatie van mangaan	12
2.4 Structuren en karakterisatie van mangaanoxides	12
2.4.1 Structuren van mangaanoxides	12
2.4.2 Karakterisatie van mangaanoxides	14
2.4.3 Belangrijke mangaanoxides	14
2.5 Oxidatie van mangaan(II) na adsorptie	14
2.6 Ontmanging in zandfilters	15
2.7 Synthese	16
<b>3 Statistische dataverwerking</b>	<b>17</b>
3.1 Methoden	17
3.2 Verzamelde data	17
3.3 Resultaten en discussie	18
3.3.1 Effectiviteit van ammoniumverwijdering	20
3.3.2 Effect van ijzerbelading	22
3.3.3 Effect van pH	23
3.3.4 Filtratiesnelheid	24
3.3.5 Effect van contacttijd en hoogte filterbed	25
3.3.6 Zuurstofconcentratie	25
3.4 Conclusies statistische bewerking gegevens praktijkinstallaties	26
<b>4 Eerste aanzet voor PHREEQC-model ontmanging</b>	<b>27</b>
4.1 PHREEQC-model voor ontmanging	27
4.2 Ruwwater- en procesgegevens Pb De Punt	27
4.3 Vier simulatieruns voor de interactie ijzer en mangaan	28
4.4 Resultaten simulaties	29
4.4.1 S1: situatie ruwwater met Fe(II)-ionen, voldoende Hfo	29

4.4.2	S2: situatie ruwwater zonder Fe, voldoende Hfo	30
4.4.3	S3: situatie ruwwater zonder Fe, weinig Hfo	31
4.4.4	S4: situatie ruwwater met Fe, weinig Hfo	32
4.5	Discussie	32
<b>5</b>	<b>Conclusies en Aanbevelingen</b>	<b>35</b>
5.1	Conclusies	35
5.2	Aanbevelingen	35
<b>6</b>	<b>Referenties</b>	<b>37</b>
<b>I</b>	<b>Lijst van afkortingen</b>	<b>39</b>
<b>II</b>	<b>Statistische dataverwerking</b>	<b>41</b>
II.1	Achtergrond	41
II.2	Dataverwerking	43
II.2.1	Box-and-Whisker diagram	43
<b>III</b>	<b>Data set I</b>	<b>45</b>
<b>IV</b>	<b>Data set II</b>	<b>51</b>
<b>V</b>	<b>Matlab script data analysis (without code for graphs)</b>	<b>55</b>
<b>VI</b>	<b>H<sup>+</sup> instead of pH (Data I)</b>	<b>57</b>
<b>VII</b>	<b>PHREEQC-model voor ontmanging: achtergrond, speciatie en sorptieberekeningen</b>	<b>59</b>
<b>VIII</b>	<b>PHREEQC model</b>	<b>61</b>

# 1 Inleiding

## 1.1 Algemeen

Snelfiltratie is een nog steeds veelvuldig toegepast proces voor de behandeling van zowel grondwater als oppervlaktewater. Voor grondwaterbehandeling zijn snelfilters zelfs de primaire werkpaarden. In 2010 is een inventarisatie gemaakt van de kennis van en de kennisleemtes over ontijzering in snelfilters (Hofs, 2011). Dit heeft enerzijds geleid tot het ontsluiten van 'oude' rapporten die deels nog steeds actueel zijn en anderzijds de discussie rond de verschillende mechanismes voor ontijzering op de kaart gezet.

Een kennisinventarisatie over ontmanganing vormt een logische aanvulling, waarbij opgemerkt moet worden dat ontijzering, ammoniumverwijdering en ontmanganing onderling gerelateerde processen zijn.

Met dit BTO onderzoek is aangesloten bij het promotieonderzoek van Jantinus Bruins (WLN, UNESCO-IHE) op het gebied van ontmanganing. Dit onderzoek liep bij aanvang van dit project al twee jaar, en we hebben dan ook een vliegende start kunnen maken met dit project. Dit werd gerealiseerd door het definiëren van het projectplan in overleg met Jantinus Bruins, en het laten aansluiten van dit project bij het promotieonderzoek.

In het kader van dit BTO-onderzoek zijn vier activiteiten uitgevoerd:

- Een uitbreiding van het literatuuronderzoek (hoofdstuk 2)
- Onderzoek naar analysemogelijkheden om de speciatie van mangaan vast te stellen (§ 2.4.2)
- Een statistische evaluatie van de praktische data van de pompstations (hoofdstuk 4)
- Een modelstudie gebaseerd op PHREEQC (een programma dat meestal wordt gebruikt om evenwichten in grondwater uit te rekenen; hoofdstuk 5).

Deze activiteiten zijn beschreven in dit rapport.

## 1.2 Modellerings

Bij de drinkwaterbedrijven bestaat veel praktische kennis over ontmanganingsprocessen. Over de exacte chemische en fysische processen die hierin een belangrijke rol spelen is minder bekend. Modellerings kan behulpzaam zijn bij het in kaart brengen en ordenen van bestaande kennis. In dit onderzoek zijn twee typen modellerings uitgevoerd:

- Een statistisch verband proberen te vinden tussen diverse parameters gemeten in praktijkinstallaties. Jantinus Bruins heeft informatie verzameld over ruim 100 mangaanverwijderingsprocessen, en er is geprobeerd of via statistische bewerkingen hiervan afhankelijkheden tussen parameters onderling konden worden aangetoond. Verder is statistisch uitgezocht welke parameters de grootste invloed lijken te hebben op het ontmanganingsproces. Dit is beschreven in hoofdstuk 3 (en bijlage II).
- Met behulp van programma's als PHREEQC is het mogelijk om allerlei processen in grondwater te modelleren. PHREEQC is niet direct ontwikkeld voor mangaan, maar het is wel interessant om na te gaan of dit programma bruikbaar zou zijn om effecten in mangaanverwijderingsprocessen te beschrijven. Een achtergrond met de werking van het programma is beknopt beschreven in Bijlage VII en VIII. Door dit programma toe te passen, wordt direct duidelijk welke chemisch/fysische informatie ontbreekt aan de kennis over het proces. Door de resultaten van het model te vergelijken met praktijkgegevens wordt bovendien snel duidelijk, of en, zo ja, hoe belangrijk het is dat deze chemisch/fysische informatie nog ontbreekt in het model, en hoe belangrijk die gegevens dus zijn voor het proces. De resultaten van deze modellerings zijn weergegeven in hoofdstuk 4.

### **1.3 Leeswijzer**

De volgende informatie kan in dit rapport worden gevonden:

Hoofdstuk 1:	inleiding
Hoofdstuk 2:	literatuurstudie
Hoofdstuk 3:	statistische evaluatie van de praktijkgegevens: factoren die een belangrijke rol spelen in de ontmanging
Hoofdstuk 4:	PHREEQC modellering
Hoofdstuk 5:	conclusies en aanbevelingen
Hoofdstuk 6:	literatuurlijst
Bijlage I:	lijst van afkortingen
Bijlage II:	Statistische dataverwerking
Bijlage III-VI:	Data sets voor statistische dataverwerking
Bijlage VII en VIII:	PHREEQC model voor modellering ontmanging in snelfilters

## 2 Literatuur

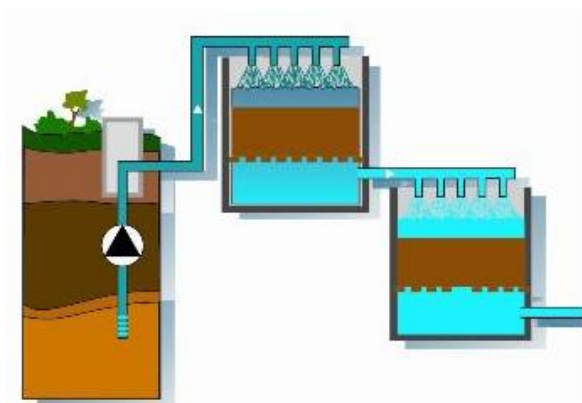
### 2.1 Introductie

Mangaan is een voor de mens essentieel sporenelement en beslaat ongeveer 0.1% van de massa van de aarde. Mangaan kan in zeven verschillende oxidatietoestanden voorkomen, waarvan in de natuur Mn(II), Mn(III) en Mn(IV) het belangrijkste zijn. Mangaan speelt in veel organismen een belangrijke rol, bijvoorbeeld in fotosynthese, afbraak van natuurlijk organisch materiaal (NOM) of in enzymen (Spiro et al., 2010; Sujith and Bharathi, 2011). Mangaan speelt daarnaast een belangrijke rol omdat veel nutriënten adsorberen op de mangaanneerslagen, en omdat mangaan zelf door complexatie met ijzereerslagen nutriënten beschikbaar kan maken (Sujith and Bharathi, 2011). De aanwezigheid van mangaan(II) kan leiden tot zogenaamd zwart water, doordat bij oxidatie van opgelost mangaan(II) een zwart neerslag gevormd kan worden. De WHO hanteert een gidswaarde van 0,4 mg mangaan per liter op basis van gezondheid (WHO, 2004), maar de EU hanteert een strengere waarde gebaseerd op gezondheid en esthetische waarden van <0,05 mg mangaan per liter (EU, 1998). Vooral bij baby's kan de opname van mangaan via drinkwater relatief hoog zijn en potentieel tot problemen leiden (Brown and Foes, 2009).

De verwijdering van opgelost mangaan(II) uit grondwater in zandfilters is een belangrijk proces voor Nederlandse drinkwaterbedrijven die van grondwater drinkwater maken. Mangaanverwijdering vindt in Nederland, België en Duitsland meestal plaats via de volgende processtappen:

1. Voorbeluchting
2. Snelle zandfiltratie (via zwaartekracht of druk filters met voornamelijk zand of kalksteen)
3. Beluchting
4. Tweede snelle zandfiltratie (optioneel)
5. Na-beluchting (optioneel).

Over het algemeen zijn een enkele beluchting- en filtratiestap voldoende om grondwater effectief te behandelen. In sommige gevallen, bijvoorbeeld bij grondwater met verhoogde gehalten ammonia, ijzer en/of mangaan, zijn twee filtratiestappen nodig, inclusief een tweede beluchtingstap (bijvoorbeeld om de pH te corrigeren en de zuurstofconcentratie in het behandelde water te verhogen). Een voorbeeld van een grondwaterzuivering, bestaande uit een dubbele beluchting en snelle zandfiltratie, is gegeven in Figuur 2-1.



Figuur 2-1: typisch grondwaterzuiveringsproces met beluchting en snelle zandfiltratie (aangepast van Waterbedrijf Groningen)

Als grondwater een “agressief” karakter heeft, tengevolge van lage bicarbonaat en/of calciumgehalten, worden meestal filters bestaande uit twee materialen toegepast. Hiervoor worden dan kalksteen en zand

gebruikt. Het is ook mogelijk twee filtratiestappen uit te voeren, waarbij het eerste filterbed bestaat uit kalksteen en het tweede uit zand.

De ontmanging kent soms een zeer lange opstarttijd voor nieuw filtermateriaal, en ook is het mogelijk dat doorbraak van mangaan(II) optreedt. Veelal is niet duidelijk waarom dit gebeurt. Voor de verwijdering van het opgeloste mangaan(II) geldt dat er veel parallellen bestaan tussen mangaan en ijzer. Net zoals voor opgelost ijzer(II), kan de verwijdering van opgelost mangaan(II) in zandfilters plaatsvinden door verschillende mechanismen, bijvoorbeeld door (biologische) oxidatie en/of adsorptie. Oxidatie kan plaatsvinden door fysisch/chemische processen, al of niet met behulp van micro-organismen. Vaak is niet bekend in hoeverre de verschillende processen bijdragen aan de verwijdering van ijzer en/of mangaan. De belangrijkste verschillen tussen ontijzering en mangaanverwijdering zijn:

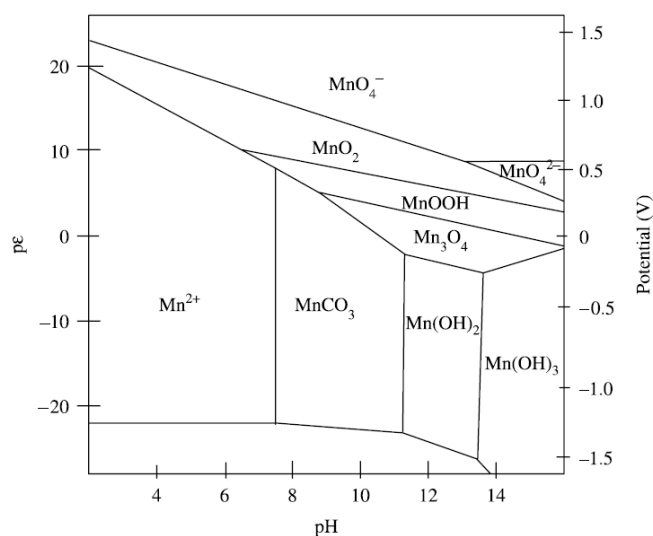
- mangaan is moeilijker te oxideren dan ijzer, omdat mangaan een hogere redoxpotentiaal heeft dan ijzer en een veel tragere reactiekinetiek kent (hierdoor vindt de mangaanoxidatie in waterzuiveringen in principe na de ontijzering plaats),
- mangaan heeft meer relevante oxidatietoestanden dan ijzer waardoor de oxidatie van mangaan complexer is dan die van ijzer.

In dit hoofdstuk worden de verschillende mogelijkheden en mechanismen voor verwijdering van opgelost mangaan(II) besproken in de context van de wetenschappelijke literatuur. Daarnaast wordt ook aandacht besteed aan detectie- en karakterisatiemethoden van (gevormde) mangaanoxiden.

## 2.2 Fysisch/chemische oxidatie van mangaan

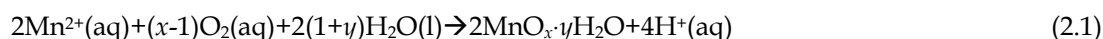
Voor de behandeling van anaeroob grondwater geldt meestal dat eerst wordt ontgast, of zuurstof wordt gedoseerd. Ijzer(II) wordt vervolgens door de zuurstof geoxideerd, hetzij in beluchting en ontgassingstorens, of in bovenwater en zandfilters (Hofs, 2011; Van Beek et al., 2012). Nadat de ontijzering is verlopen, vinden de ontmanging en nitrificatie plaats. Al deze processen beïnvloeden elkaar onderling.

De oxidatie van het vaak in anaeroob grondwater aanwezige opgelost mangaan(II), in de waterfase (homogene oxidatie) kan plaatsvinden in aanwezigheid van sterke oxidanten, zoals kalium permanganaat ( $\text{KMnO}_4$ ), hypochloriet ( $\text{ClO}^-$ ) of ozon ( $\text{O}_3$ ). Dosering van dit soort chemicaliën om opgelost mangaan(II) te oxideren heeft als bijwerking dat er ook gelijk desinfectie plaatsvindt (Edzwald, 2011). Uit onderzoek van J. Bruins (Bruins, 2010) is bovendien gebleken dat biologische processen een belangrijke rol spelen bij het opstarten van filters, en dat proces wordt dan verstoord. In Nederland wordt dosering van dit soort sterke oxidanten voor de oxidatie van mangaan(II) echter meestal niet toegepast, omdat er soms naast de vorming van desinfectiebijproducten ook sprake is van praktische bezwaren. Toevoegen van  $\text{KMnO}_4$  leidt namelijk tot de vorming van  $\text{MnO}_2$ , wat geen goede katalysator is voor de adsorptie en oxidatie van  $\text{Mn}^{2+}$ . Dat betekent dat  $\text{KMnO}_4$  dan steeds gedoseerd moet worden, terwijl anders biologische en autokatalytische ontmanging kunnen worden toegepast, waarbij deze toevoeging niet nodig is. In uitzonderingsgevallen, zoals Pompstation Aalsterweg van Brabant Water, waar sprake is van heel hoge snelheden door het filter, wordt  $\text{KMnO}_4$  wel gebruikt. Bij dosering van dit soort sterke oxidanten wordt opgelost mangaan(II) meestal geoxideerd tot pyrolusiet,  $\beta\text{-Mn(IV)O}_2(\text{s})$  (figuur 2.2.1) (Graveland, 1971; Stumm and Morgan, 1996).



Figuur 2.2.1: Stabiliteitsdiagram (pe tegen pH) van H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Mn (Graveland, 1971; Stumm and Morgan, 1996).

In Nederland vindt de oxidatie van opgelost mangaan(II) meestal door een iets minder sterke oxidant plaats: zuurstof. Voor de fysisch/chemische oxidatie van Mn<sup>2+</sup>(aq) geeft Graveland de volgende reactievergelijking ((Graveland, 1971)):



Morgan geeft de volgende reactievergelijking (Morgan, 2005):



Hierbij wordt opgemerkt dat deze reactievergelijkingen slechts de stoichiometrie van de reactie weergeven, en niet de werkelijk gevormde producten of het werkelijke reactiepad. Bij oxidatie van een mol mangaan(II) wordt dus een kwart mol zuurstof verbruikt en twee mol H<sup>+</sup>(aq) geproduceerd. Oxidatie van Mn<sup>2+</sup>(aq) door opgelost zuurstof komt volgens Graveland alleen voor bij pH > 8.6 (Graveland, 1971). Stumm en Morgan geven aan dat voor fysisch/chemische vorming van mangaanoxides de pH boven de 8 moet zijn, of dat er hoge redoxpotentialen nodig zijn (figuur 2.2.1) (Stumm and Morgan, 1996). Morgan (Morgan, 2005) geeft een schatting van de halfwaardetijd van de oxidatie van mangaan(II) onder redelijk normale omstandigheden voor grondwater (bij 20 °C, pH 8, 10 mg/L O<sub>2</sub>, 7,5 μM Mn<sup>2+</sup>(aq)) van ongeveer 400 dagen (Morgan, 2005). De fysisch/chemische oxidatiesnelheid van mangaan(II) met zuurstof is daarmee erg traag te noemen. De oxidatie kan worden vertraagd in aanwezigheid van humuszuren (Wilson, 1980).

De fysisch/chemische oxidatie van opgelost mangaan(II) door zuurstof vindt volgens Morgan (Morgan, 2005) plaats via verschillende vormen van mangaan(II), waarbij de reacties tussen zuurstof en MnOH<sup>+</sup>(aq), MnCO<sub>3</sub>(aq) en vooral Mn(OH)<sub>2</sub>(aq) het snelst zijn. Met behulp van de speciatie van mangaan(II) is bij pH 8,0 tot 8,5 de bijdrage van MnOH<sup>+</sup>(aq) aan de oxidatie dominant (70-50%). Bij pH > 8,5 domineert de bijdrage via Mn(OH)<sub>2</sub>(aq) en/of MnCO<sub>3</sub>(aq) (Morgan, 2005).

De gevormde mangaanneerslagen kunnen in principe worden voorspeld (figuur 2.2.1). De gegeven vormen van mangaan betreffen in dit soort diagrammen de evenwichtsverdeling. Dit wil zeggen dat er wel degelijk andere vormen van mangaanoxiden of mangaanhydroxiden gevormd kunnen worden als intermediaire vorm, maar dat uiteindelijk (mogelijk na jaren wachten) de in de figuur gegeven mangaanoxiden en mangaanhydroxiden gevonden zullen worden aangezien dit de meest stabiele vormen zijn.

De belangrijkste eigenschap van de gevormde mangaanoxides is hun autokatalytische activiteit. Net als in het geval van ontijzering, waarbij de gevormde neerslagen de verwijdering van ijzer katalyseren, katalyseren mangaanoxides de verwijdering van mangaan. De hoogte van het katalytisch effect hangt



o.a. af van het kristalrooster, de oxidatiegraad en het beschikbare oppervlak van het aanwezige mangaanoxide. De autokatalytische oxidatie van mangaan(II) is veel sneller dan de oxidatie in oplossing (zie §2.5).

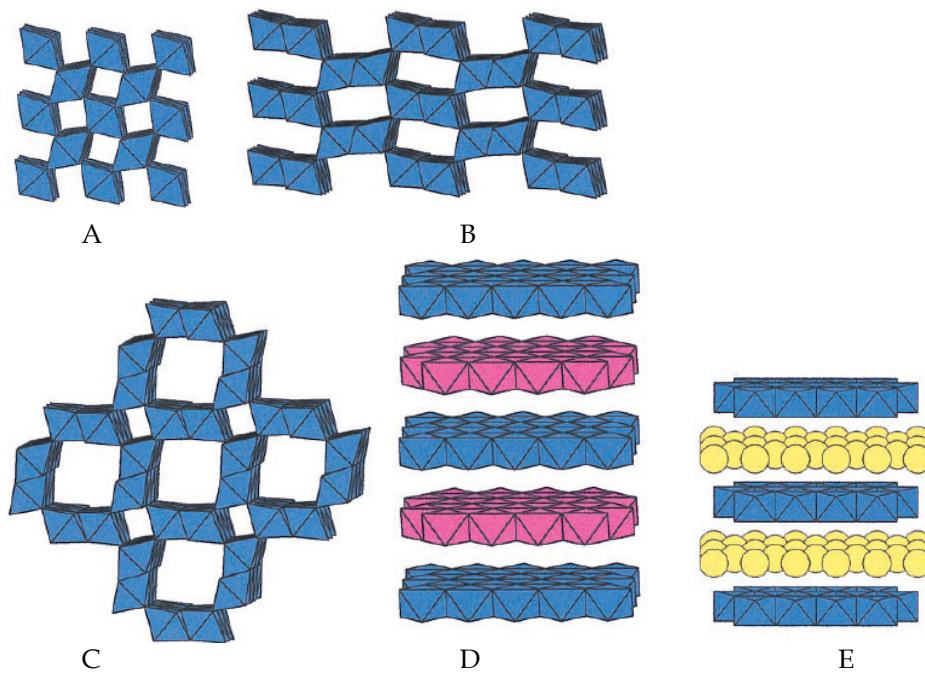
### 2.3 Biologische oxidatie van mangaan

Naast fysisch/chemische oxidatie, kunnen micro-organismen een rol spelen in de oxidatie van bijvoorbeeld ijzer(II) en mangaan(II). Voor mangaan(II) geldt, net als voor ijzer(II), dat er een aantal verschillende micro-organismen is waarvan bekend is dat ze mangaan(II) kunnen oxideren, bv. *Leptothrix discophora*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus* sp. SG-1 en *Pedomicrobium* sp. ACM3067 Spiro et al., 2010). Daarnaast zijn er veel micro-organismen waarvan wordt vermoed dat ze mangaan(II) kunnen oxideren, waaronder *Leptothrix* sp., *Pseudomonas* sp., *Crenothrix* sp. en *Siderocapsa* sp. (Douka, 1980; Ghiorse, 1984; Czekalla et al., 1985; Gounot, 1994; Tebo et al., 2004). De oxidatie van mangaan(II) wordt door enzymen gekatalyseerd, waarschijnlijk door multi-koper oxidases (MCOs) (Tebo et al., 2004) en/of mangaan peroxidases (MNPs) (Sujith and Bharathi, 2011). Daarnaast zou het kunnen dat sommige micro-organismen van zonlicht gebruik maken voor foto-oxidatie van Mn(II) (Sujith and Bharathi, 2011). Voor MCOs lijkt het erop dat er  $\text{Cu}^{2+}$  nodig is voor de door het enzym gekatalyseerde oxidatie van mangaan(II) (Tebo et al., 2004). De MCOs oxideren mangaan(II) waarschijnlijk in twee stappen, eerst naar mangaan(III) en vervolgens naar mangaan(IV) (Webb et al., 2005). De snelheidslimiterende stap is de oxidatie van mangaan(II) naar mangaan(III), omdat de oxidatie van mangaan(II) energetisch minder gunstig is dan de oxidatie van mangaan(III). Als de micro-organismen energie halen uit de oxidatie is te verwachten dat de oxidatie van mangaan(II), in twee stappen, tot mangaan(IV) plaatsvindt. Sujith et al. (Sujith and Bharathi, 2011) bespreken de mogelijke rol van extracellulair polymeric substances (EPS): bij micro-organismen (*Pedomicrobium*) vindt de oxidatie plaats via snelle binding van  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  aan EPS, gevolgd door oxidatie door MCOs. Verder geldt dat alle bekende mangaan oxiderende bacteriën ook ijzer(II) kunnen oxideren. Dit laatste is energetisch gunstiger; daarom valt te verwachten dat pas nadat het aanwezige ijzer(II) is omgezet de biologische ontmanging op gang komt. Net als bij de fysisch/chemische vorming van mangaanoxides zijn de door micro-organismen gevormde mangaanneerslagen vaak moeilijk goed te karakteriseren. In reviews wordt gesteld dat door micro-organismen mangaanoxides met een hoog Mn(IV) gehalte gevormd worden (Post, 1999; Tebo et al., 2004; Tebo et al., 2005; Sujith and Bharathi, 2011).

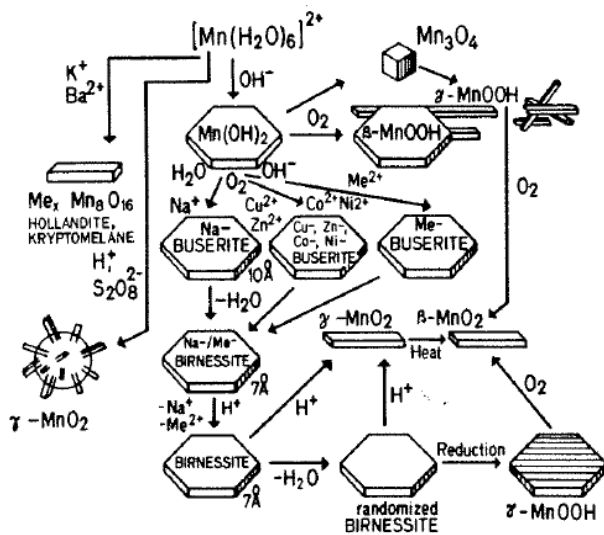
### 2.4 Structuren en karakterisatie van mangaanoxides

#### 2.4.1 Structuren van mangaanoxides

Er zijn meer dan 30 verschillende kristalstructuren bekend voor mangaanoxide (Post, 1999). De vorming van mangaanoxides kan zowel fysisch/chemisch (Stumm and Morgan, 1996), als met behulp van micro-organismen of een combinatie van fysisch/chemische en biologische processen plaatsvinden. De kristallen hebben een tunnel- of lagenstructuur en bevatten vaak een groot aantal andere metaalionen in de tunnels of tussen de lagen (Post, 1999) (zie figuur 2.4.1). De kristallen kunnen zowel door fysisch/chemische als biologische processen gevormd worden. In de natuur komen de kristallen vaak in gemengde vormen voor, en zijn de kristallen klein en meer amorf (Post, 1999). Ook worden de kristalroosters langzaam omgezet in een ander kristalrooster (zie figuur 2.4.2), omdat vaak niet direct de meest stabiele vorm wordt gemaakt.



Figuur 2.4.1: Geïdealiseerde structuur van verschillende mangaanoxides. De twee blauwe driehoekjes geven een MnO<sub>6</sub> eenheid weer, dit is in werkelijkheid een octaëder met op de zes hoeken daarvan een zuurstofatoom en in het midden (niet zichtbaar) een mangaanatoom. A-C: Boven- of onderaanzicht van de tunnelstructuur, te weten A - pyrolusiet, B - ramsdelliet, C - hollandiet. D,E: zijaanzicht van de lagenstructuur, te weten, D - lithiophoriet, met in paars (Al, Li)(OH)<sub>6</sub> octaëders, E - Na<sup>+</sup>-rijk birnessiet-achtig, met in geel de H<sub>2</sub>O/Na<sup>+</sup> bindingsplekken tussen de Mn-sheets. Bron: (Post, 1999).



Figuur 2.4.2: Verschillende reactie- en transitiepaden voor de vorming van mangaanoxides, -hydroxides en -oxihydroxides. Bron: (Stumm and Morgan, 1981).

Al deze zaken maken identificatie van de mangaanoxides lastig. Ook de nomenclatuur wordt niet altijd op dezelfde manier toegepast (Villalobos et al., 2003): hier houden we de nomenclatuur zoals gebruikt door Post aan (Post, 1999). De structurele eigenschappen van de verschillende mangaanoxides variëren

ook behoorlijk. Birnessiet wordt veel geassocieerd met bacteriën (maar kan ook gesynthetiseerd of gevormd worden door natuurlijke fysisch/chemische oxidatie) en is erg bros (donkerbruin tot zwarte kleur met een Mohs hardheid van slechts 1,5). Birnessiet is vaak weinig kristallijn en bestaat uit verschillende varianten, afhankelijk van met welke ionen de beschikbare bindingsplekken tussen de lagen van mangaanoxide worden gevuld ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...) (zie figuur 2.4.1 E) (Post, 1999). Hausmanniet heeft daarentegen een Mohs hardheid van 5,5. Gezien het grote verschil in hardheid is het voor de spoelprocedure van de zandfilters mogelijk van belang om te weten welke mangaanoxide precies wordt gevormd.

### 2.4.2 Karakterisatie van mangaanoxides

Mangaan kent zeven oxidatietoestanden en alleen al voor mangaanoxide zijn meer dan dertig kristalstructuren bekend. Bovendien blijken ook amorf mangaanoxide, mengsels van verschillende structuren en combinaties met andere metalen en metaaloxides (zoals van ijzer) tegelijkertijd naast en door elkaar voor te komen. Daarnaast blijkt er ook nog verschil te zijn tussen materiaal van biologische en van fysisch/chemische oorsprong. Dit alles maakt de karakterisatie van mangaanoxiden bijzonder complex, en nog veel ingewikkelder dan bijvoorbeeld de karakterisatie van ijzeroxiden. Karakterisatie van de gevormde neerslagen kan het best worden gedaan door een combinatie van technieken: XAS (X-ray absorption spectroscopy), XANES (X-ray absorption near edge structures), EXAFS (extended X-ray absorption fine structure spectroscopy), XES (X-ray emission spectroscopy), SR-XRD (in situ synchrotron radiation-based X-ray diffraction) (Post, 1999; Tebo et al., 2004). Hierbij dient vermeld te worden dat dit soort karakterisatie het best door experts kan worden uitgevoerd, en dat XRD alleen voor kristallijne materialen werkt. Raman spectroscopie kan ook worden gebruikt voor karakterisatie (Ma et al., 2007), en SEM-EDX voor het bepalen van de morfologie en de verhouding van de aanwezige elementen. Recentelijk hebben Kim et al. (Kim et al., 2011) elektronische paramagnetische resonantie (EPR, ook wel elektronspinresonantie, ESR) toegepast om mangaanoxides van biologische en chemische oorsprong te onderscheiden. De gemeten lijnbreedte, een maat voor de magnetische interacties tussen verschillende burens van de ongepaarde elektronen van mangaan, is voor mangaanoxides van biologische oorsprong een stuk smaller dan voor mangaanoxides van chemische oorsprong.

### 2.4.3 Belangrijke mangaanoxides

Onderstaande tabel geeft een kort overzicht van een aantal belangrijke mangaanoxides, -hydroxides en oxyhydroxides.

Tabel 2.1: Belangrijke mangaanoxide mineralen. Bron: (Post, 1999). Let op: andere bronnen vermelden andere afkortingen voor diverse mineralen.

Mineraal	Chemische Formule	Afkorting
Pyrolusiet	$\text{MnO}_2$	$\beta\text{-MnO}_2$
Nsutiet	$\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_2$	$\gamma\text{-MnO}_2$
Todokoriet	$(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_x(\text{Mn}(\text{IV}),\text{Mn}(\text{III}))_6\text{O}_{12}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	-
Birnessiet	$(\text{Na},\text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$	-
Groutiet	$\text{MnOOH}$	$\alpha\text{-MnOOH}$
Feitknechtiet	$\text{MnOOH}$	$\beta\text{-MnOOH}$
Manganiet	$\text{MnOOH}$	$\gamma\text{-MnOOH}$
Hausmanniet	$\text{Mn}(\text{II})\text{Mn}(\text{III})_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
Hydrohausmanniet	Mengsel van Feitknechtiet en Hausmanniet	

## 2.5 Oxidatie van mangaan(II) na adsorptie

Ontmanganing is, net als heterogene ontijzering, een autokatalytisch proces; dat wil zeggen dat de gevormde oxiden de reactie katalyseren. Als eerste dient daarvoor  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  te adsorberen aan de mangaanoxiden. De totale reactiesnelheid wordt dan (in ideale oplossingen):

$$-d[\text{Mn}^{2+}]/dt = -k_0[\text{Mn}^{2+}] + k_1[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_x] \quad (2.3)$$

waarbij  $k_0 = k[\text{O}_2][\text{OH}]^2$  en  $k_1 = k_s A[\text{O}_2][\text{OH}]^2$ , waarbij A het aantal beschikbare plekken voor adsorptie van  $\text{Mn}^{2+}$  op de mangaanoxide is en  $k_s$  de constante voor oxidatie van  $\text{Mn}^{2+}$  op het oppervlak. Dit illustreert dat de pH een zeer belangrijke variabele is voor de oxidatiesnelheid bij katalyse, en in mindere mate de  $\text{O}_2(\text{aq})$  concentratie (Davies and Morgan, 1989). De waarde van  $k_1$  varieert per type mangaanoxide. Ook andere verbindingen kunnen de oxidatie van mangaan(II) katalyseren. Helaas zijn in de meeste beschikbare studies de bestudeerde katalytische materialen niet of slecht gedefinieerd en/of gekarakteriseerd; dit maakt interpretatie van de resultaten (zeker bij vergelijking van verschillende studies) moeilijk, danwel onmogelijk. Coughlin en Matsui (Coughlin and Matsui, 1976) lieten zien dat de katalyserende werking van  $\text{TiO}_2$  (rutiel)  $> \beta\text{-MnO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-MnO}_2$ . Het feit dat  $\text{TiO}_2$  (rutiel) en  $\beta\text{-MnO}_2$  ongeveer dezelfde katalytische activiteit bezitten kan komen door overeenkomsten in de kristalstructuur. De kristalstructuur van pyrolusiet ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) is analoog aan die van rutiel (Post, 1999). Daarnaast bepaalden ze de adsorptiecapaciteit van de verschillende materialen voor  $\text{Mn}^{2+}$ . Goethiet ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) en lepidocrociet ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) werken ook als katalysator, evenals verschillende kleisoorten (Wilson, 1980; Davies and Morgan, 1989). Graveland liet zien dat vers gevormd hausmanniet met een lage oxidatiegraad de beste katalysator is, vergeleken met gerijpt hausmanniet met hogere oxidatiegraden,  $\alpha$ - en  $\gamma\text{-MnOOH}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dit komt overeen met de situatie bij  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , waarin het verschil in de katalyserende werking tussen vers en oud  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eveneens groot is (Graveland, 1971).

Aangezien er nogal veel verschillende vormen van mangaan(hydr)oxides zijn en de verschillende studies moeilijk onderling te vergelijken zijn, valt niet met zekerheid te zeggen welk mangaanoxide nu de grootste katalytische activiteit heeft voor oxidatie van Mn(II). Voorlopig lijkt het erop dat zowel hausmanniet als birnessiet hiervoor een goede kandidaat is.

## 2.6 Ontmanging in zandfilters

Het proefschrift van Graveland uit 1971 (Graveland, 1971) gaat in op de ontmanging in zandfilters. Graveland keek vanuit fysisch/chemisch oogpunt naar de ontmanging. De mogelijke rol van micro-organismen werd wel genoemd, maar niet onderzocht. De neerslagen werden gekarakteriseerd met verschillende technieken ten einde de oxidatiegraad (via chemische destructie, atomaire adsorptie spectroscopie (AAS) en jodometrische bepaling) en kristalstructuur (met behulp van X-ray diffraction (XRD) en infraroodspectroscopie (IR)) te bepalen. Volgens Graveland wordt in zandfilters voornamelijk hausmanniet ( $\text{Mn(II)Mn(III)}_2\text{O}_4$ ) gevormd (Graveland, 1971). De oxidatietoestand van de in zandfilters gevormde mangaanneerslagen verandert in de tijd, en kan gekwantificeerd worden door de oxidatiegraad  $X = \text{hoeveelheid O} / \text{hoeveelheid Mn}$ . Voor een jonge dunne laag mangaanoxide geldt  $X = 1,28$ , terwijl voor een dikkere oudere laag deze 1,36 is (Graveland, 1971).

Ontmanging in zandfilters kent twee mogelijke problemen: een langzame opstart, en een langzame afname in de verwijdering. Een belangrijke factor, die een rol speelt bij de opstart, is de snelheid waarmee een geschikt katalyserend oppervlak wordt verkregen. Bij de in Nederland normale bedrijfsvoering, waarbij zuurstof als oxidator wordt gebruikt, geldt dat alleen boven pH 8,6  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  door  $\text{O}_2(\text{aq})$  binnen afzienbare tijd kan worden geoxideerd (zie §2.2). Dit betekent in de praktijk, dat of micro-organismen de start zullen moeten maken door het vormen van mangaanoxide, of dat een geschikt katalyserend oppervlak moet worden ingebracht waarop Mn(II) kan adsorberen en vervolgens oxideren. Graveland liet zien dat verse ijzeroxiden hiervoor gebruikt kunnen worden (Graveland, 1971). Hij merkte op dat het daarnaast van belang is rustig te spoelen, omdat anders de katalytisch meest actieve laag wordt verwijderd en een oudere minder actieve laag wordt blootgelegd (Graveland, 1971). Een langzame afname in mangaanverwijdering kan optreden doordat de meest katalytisch actieve vormen van mangaanoxiden niet meer of verminderd beschikbaar worden. Bij stilstand van het water in het filter is de vorming van  $\text{MnCO}_3$  waargenomen (Graveland, 1971). Dit leidt tot een verlaging van de katalytische werking van het filtermateriaal en potentieel tot doorslag van Mn(II). Het neerslaan van  $\text{MnCO}_3$  kan alleen voorkomen als  $\text{MnCO}_3$  oververzadigd is. Indien de ontijzering niet voldoende verloopt in het voorfilter/bovenin het filter, kunnen de aanwezige mangaanoxides door ijzeroxides ingebouwd worden.

Latere studies naar de ontmanging in zandfilters voegden, in essentie, eigenlijk weinig toe aan de kennis die al door Graveland werd ontsloten (eigen werk en veel werk van Duitse onderzoekers), behalve op het gebied van de bijdrage van micro-organismen. Katsoyiannis et al. (Katsoyiannis en Zouboulis, 2004) lieten zien dat biologisch-adsorptieve mangaanverwijdering (waarbij zowel door

micro-organismen als via adsorptie op katalytisch materiaal oxidatie van Mn(II) plaatsvindt) relatief hoge oxidatiesnelheden behaalt. Uit recent onderzoek van Jantinus Bruins is gebleken dat in filtermateriaal in Grobbendonk birnessiet voorkomt, dat zeer waarschijnlijk gedeeltelijk van biologische oorsprong is (mogelijk na de eerste, biologische, vorming verder via autokatalyse gevormd) [Bruins et al., 2013].

## **2.7 Synthese**

Mangaanverwijdering in zandfilters is niet eenvoudig te duiden: velerlei oxidatie- en sorptieprocessen spelen een rol, waarbij het ene proces invloed heeft op het andere, en waarbij elk proces zich afspeelt met zijn eigen dynamiek. Goede karakterisatie van de gevormde neerslagen is een uitdaging. Mede hierdoor is er in de wetenschappelijke literatuur nog geen duidelijkheid over welke oxidatieproducten gevormd worden. Het lijkt erop dat micro-organismen voornamelijk mangaanoxiden met hoge oxidatiegraad maken in een door enzymen gekatalyseerde twee-stapsreactie.

Er is nog geen overkoepelende fundamentele studie die de bijdragen van de verschillende mechanismen (adsorptief en biologisch) goed kwantificeert en die de opstart van en verwijdering door de zandfilters goed beschrijft (karakterisatie gevormde materiaal en evolutie daarvan in de tijd). De "Grobbendonk studie" vormt hiertoe wel een goede aanzet. Hierin is een combinatie van SEM, Raman, EPR en XRD toegepast voor de karakterisatie, en dit lijkt erop te wijzen dat er een "evolutie" plaatsvindt van biologisch gevormd Birnessiet naar fysisch-chemisch gevormd Birnessiet.

# 3 Statistische dataverwerking

Door Jantinus Bruins (WLN) is informatie verzameld over ontmanganingsprocessen in diverse praktijkinstallaties. Deze gegevens zijn vervolgens statistisch verwerkt.

Het doel hiervan was om antwoord te krijgen op twee vragen:

1. Is het mogelijk, op basis van de verschillende procesgegevens, de belangrijkste gemeenschappelijke factoren te identificeren, die de verwijdering van mangaan beïnvloeden?
2. Indien dit het geval is, kunnen deze gemeenschappelijke factoren en hun betekenis dan worden gespecificeerd?

## 3.1 Methoden

Er bestaan verschillende methoden om te analyseren of er een verband of afhankelijkheid bestaat tussen diverse variabelen. De eenvoudigste methode is een “enkelvoudige correlatie analyse”, waarbij per parameter wordt gekeken hoe in dit geval de verwijderingsefficiëntie van mangaan varieert met een verandering in die parameter. Op deze manier wordt echter geen informatie verkregen over onderlinge beïnvloeding van verschillende parameters. Het is mogelijk dat bijvoorbeeld twee verschillende parameters elk afzonderlijk een bepaald optimum laten zien, terwijl in werkelijkheid de combinatie van die twee parameters een ander optimum geeft.

Veel gebruikte statistische methoden, die hier wel rekening mee houden, zijn “Principal component Analysis (PCA) en Factor Analyse (FA) (Zie Bijlage II voor een gedetailleerd overzicht van deze methoden).

PCA wordt toegepast om de optimale combinatie van variabelen in een kleinere set van factoren (of componenten) te verkrijgen. Deze methode levert niet-gecorrleerde factoren op, de zogenaamde “principal components”. Op deze manier kan worden vastgesteld welke factoren de grootste invloed hebben op een fenomeen als in dit geval de effectiviteit van de mangaanverwijdering. Bij deze methode worden de data via een speciale bewerking gestandaardiseerd, om ze onderling goed te kunnen vergelijken.

De resultaten worden weergegeven als vectoren. Parameters waarvan de vectoren in dezelfde richting wijzen zijn positief gecorreleerd. Als de vectoren in tegenovergestelde richting wijzen is er sprake van een omgekeerd evenredige relatie. Parameters waarvan de vectoren loodrecht op elkaar staan vertonen geen of hooguit een verwaarloosbare relatie. De grootte van de vectoren zegt iets over de mate van invloed die de parameters hebben.

FA gebruikt lineaire regressie om waargenomen variabelen te beschrijven als lineaire combinaties van mogelijke factoren plus “fouttermen”. Met behulp van deze methode kan het aantal variabelen in een dataset worden verkleind, om de interpretatie te vergemakkelijken.

## 3.2 Verzamelde data

In dit onderzoek zijn data verzameld van meer dan 100 grondwaterbedrijven in Nederland (65), België (34), Duitsland (6), Jordanië (1) en Servië (1) (Zie Bijlage III). De focus lag hierbij op filters waarbij sprake was van een combinatie van verwijderingsprocessen (zowel ijzer-, ammonium- en mangaanverwijdering). De tweede dataset in Bijlage III komt grotendeels overeen met de eerste, met als enige verschil dat er enkele andere definities zijn gehanteerd (zoals “load per tijdseenheid” in plaats van “load”), om op die manier te kunnen kijken naar (correlatie)effecten van de definities.

Het grondwater werd geanalyseerd op concentraties ammonium, ijzer, mangaan, bicarbonaat, calcium, fosfaat, silica, metaal, pH en opgelost of totaal organisch koolstof (DOC/TOC). Na de eerste filtratiestap werd het water geanalyseerd op concentraties ammonium, ijzer, mangaan, bicarbonaat, calcium, zuurstof, pH en op de verwijderingsefficiëntie voor mangaan, ammonium en ijzer.

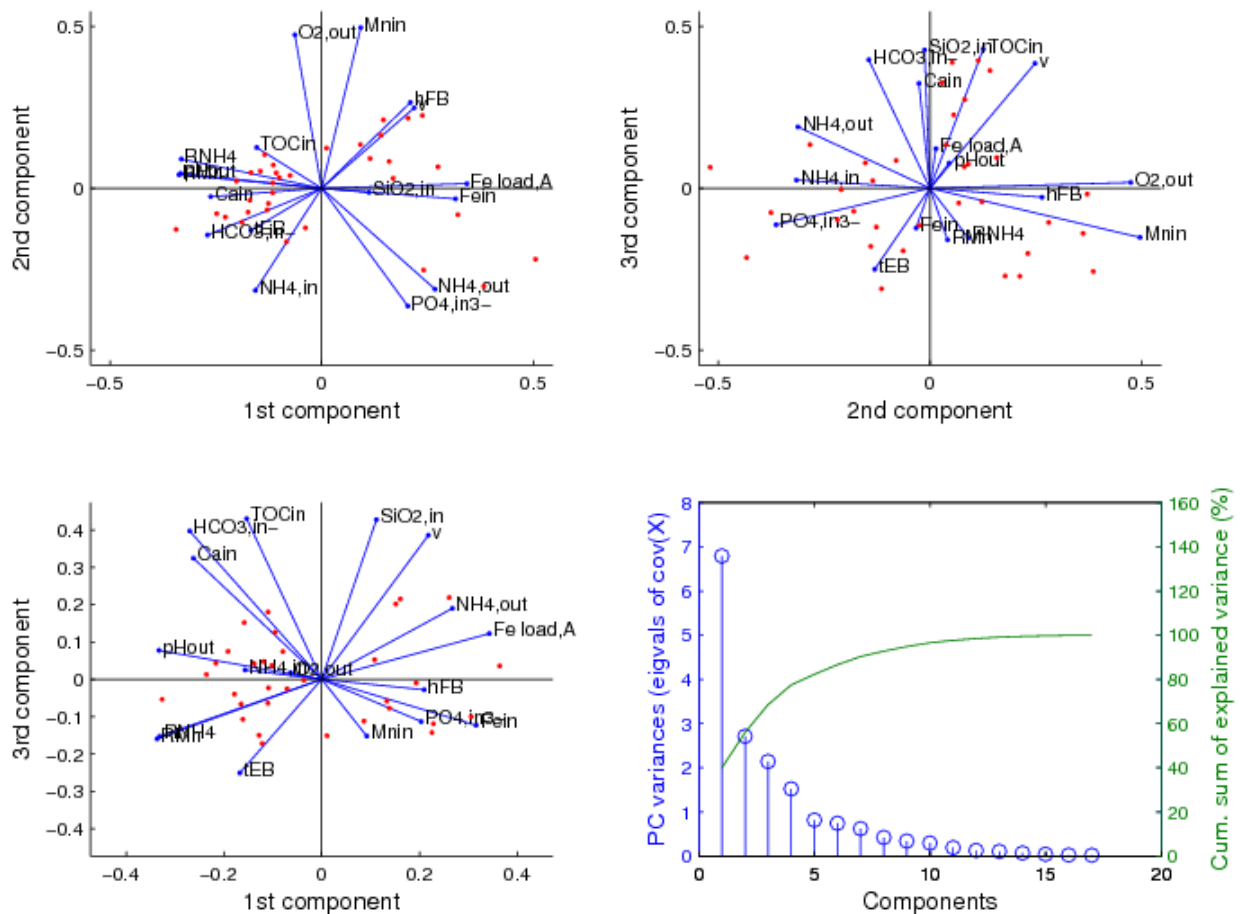
De procesparameters die werden bepaald waren:

- Ijzer en mangaanvrucht per filter run (kg Fe en Mn/m<sup>2</sup>/filter run)
- Terugspoelcriteria (drukval, tijd, volume)
- Volume filtraat geproduceerd tussen twee opeenvolgende terugspoelingen (m<sup>3</sup>)

- Filtersnelheid (m/uur)
- Empty bed contacttijd (EBCT in min.)
- Filteroppervlak (m<sup>2</sup>)
- Bedhoogte (m)
- Debiet (m<sup>3</sup>/uur)
- Filterconfiguratie (één of twee filterstappen)/type filtratie (zwaartekracht of druk)
- Droge of natte filtratie
- Filtermateriaal (enkelvoudig of dubbel)
- Type filtermateriaal (zand, kalksteen, anthraciet, puimsteen)
- Korrelgrootte filtermateriaal (mm)
- Leeftijd filtermateriaal (aantal jaar in gebruik)
- Soort beluchtingsysteem (sproeien, cascades, enz.)

De waterkwaliteit en procesparameters werden gecorreleerd aan de Mn<sup>2+</sup>verwijdering. Hierbij lag de nadruk op de eerste filterstap, waarin de Mn<sup>2+</sup>verwijdering meestal wordt gecombineerd met de verwijdering van ammonium, ijzer en methaan.

### 3.3 Resultaten en discussie



Figuur 3-1: PCA analyse van data set I (niet geroteerd).

Zie ook (Bruins et al., 2012). In tabel III.1 en Figuur 3-1 wordt een overzicht gegeven van de correlatiecoëfficiënten van de geselecteerde ontwerpparameters en de waterkwaliteitsmatrix, en de mangaan verwijderingsefficiëntie. Volgens de Kaiser-Meyer\_Olkin (KMO)-test is de variantie in deze data set 0,65, waardoor een PCA mogelijk is. Bovendien volgt uit Bartlett's test dat alle variabelen nodig zijn

om de niet-willekeurige variaties te kunnen verklaren. De resultaten van de PCA en FA zijn weergegeven in Figuur 3-1.

De grafieken met de vectoren in Figuur 3-1 geven de eerste twee componenten van de PCA aan, en de grafiek rechts beneden toont het aantal componenten dat verantwoordelijk is voor de variantie. Over het algemeen geldt dat parameters waarvan de vectoren in dezelfde richting wijzen positief gecorreleerd zijn, terwijl een omgekeerd evenredige relatie geldt tussen parameters waarvan de vectoren in tegenovergestelde richting wijzen. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de relatie tussen de ijzerconcentratie en de ijzerbelading aan het oppervlak, die sterk gerelateerd zijn. Een andere controle is de relatie tussen de stroomsnelheid en de EBCT of de hoogte van het filterbed. Indien de vectoren loodrecht op elkaar staan is er sprake van een verwaarloosbare of helemaal geen relatie tussen de parameters. De variantie van de variabelen in de data set bij PCA wordt gegeven door de som van de "principal components" en hun beladingscoëfficiënten. Het deel van de variantie dat kan worden verklaard met behulp van de "principal components" wordt de "verklaarde variantie" genoemd. De eerste "principal component" geeft de parameters die de grootste invloed op de mangaanverwijdering blijken te hebben. Deze parameters verklaren over het algemeen ruim 50% van de variantie. De parameters die in de tweede component worden gevonden, hebben een kleinere invloed.

Tabel 3-1: Lineaire correlatiecoëfficiënten en PCA beladingscoëfficiënten tussen mangaanverwijdering efficiëntie en de geselecteerde waterkwaliteit en procesparameters (parameters met een waarde boven  $\pm 0.30$  zijn vet gedrukt). PCA is uitgevoerd op gestandaardiseerde data.

Parameter /Concentratie			Correlatie met Mn verwijdering	PCA (N=34, rank of data set =17)	
	Parameter	eenheid		1 <sup>st</sup> component	2 <sup>nd</sup> component
Mangaanverwijdering		%		<b>0.337</b>	-0.042
Procescondities	Filtratiesnelheid	m/h	-0.5046	-0.218	-0.248
	bedhoogte	m	-0.2859	-0.210	-0.265
	EBCT	min	0.3349	0.167	0.130
	Fe-vracht	kg/m <sup>2</sup>	<b>-0.6861</b>	<b>-0.343</b>	-0.014
Ruw water	Mn <sup>2+</sup>	mg/L	-0.0362	-0.093	<b>-0.497</b>
	Fe <sup>2+</sup>	mg/L	-0.5527	<b>-0.316</b>	0.032
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	0.0354	0.157	<b>0.315</b>
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	0.3167	0.270	0.144
	Ca <sup>2+</sup>	mg/L	0.3159	0.262	0.026
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	-0.2469	-0.204	<b>0.364</b>
	SiO <sub>2</sub>	mg/L	-0.3732	0.112	0.013
	DOC/TOC	mg/L	0.0483	0.154	-0.126
Filtraat	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	-0.2018	-0.268	<b>0.312</b>
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> verwijdering	%	<b>0.7618</b>	<b>0.331</b>	-0.090
	pH	-	<b>0.6164</b>	<b>0.333</b>	-0.045
	O <sub>2</sub>	mg/l	0.0120	0.063	<b>-0.474</b>



Op basis van zowel PCA als enkelvoudige correlatie analyses wordt geconcludeerd dat er een verband is tussen de volgende parameters:

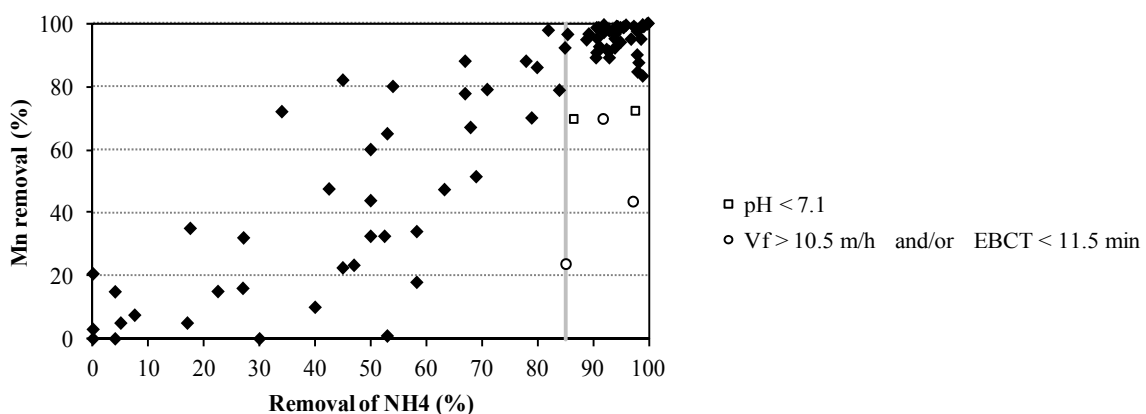
1. de ammoniumverwijderingsefficiëntie
2. de ijzervracht per filter run
3. de mangaanconcentratie
4. de pH van het filtraat

De ijzervracht (en vaak ook de ijzerconcentratie) in ruw water lijkt omgekeerd evenredig te zijn met de verwijdering van mangaan en ammonium. In enkelvoudige correlatiestudies wordt een zwak verband gevonden met de concentraties opgelost calcium en carbonaat in het filtraat, maar PCA geeft een sterker verband. Aangezien de oplosbaarheid van de verbindingen direct afhankelijk is van de pH, wordt een correlatie met de pH verwacht, die op die manier de calciumvracht in de PCA beïnvloedt. Verder werden geen onafhankelijke factoren in de dataset vastgesteld. De tweede Principal Component verklaart 15% van de variatie in de data, en laat zien dat (afgezien van de mangaan- en ammoniumconcentratie in het influent) zuurstof en fosfaat ook een rol kunnen spelen in de mangaanverwijdering. De negatieve (cor)relatie tussen fosfaat en mangaanverwijdering is analoog aan de relatie tussen fosfaat en ijzerverwijdering: de oxidatiesnelheid van heterogeen  $Fe^{2+}$  neemt af met toenemende fosfaatconcentratie. Welke mechanismen hier precies een rol spelen is nog niet bekend, maar ze kunnen worden beïnvloed door de vorming van colloïdale deeltjes en hun beweeglijkheid, lading en pH [O'Melia en Craps, 1964; Wolthoorn et al., 2004]. Verder toont de PCA aan dat de variatie in data niet eenvoudig met behulp van slechts twee factoren kan worden verklaard: er zijn minstens vier componenten nodig om 75% van de variantie te kunnen verklaren.

Hoewel de enkelvoudige correlatie analyse het effect van zuurstof, organische stof (TOC/DOC) en fosfaat niet bevestigt, blijkt in de praktijk dat het zuurstofgehalte in het filtraat en de concentratie Natuurlijk Organisch Materiaal (NOM) een belangrijk effect kunnen hebben op de effectiviteit van de mangaanverwijdering. PCA laat wel zien dat er inderdaad een effect is, maar dat is slechts significant in de tweede Principal Component of zelfs in de derde (waar het organisch materiaal betreft). Wel werd er een verband gevonden tussen de effectiviteit van de mangaanverwijdering en het type filtratie (zwaartekracht of druk).

### 3.3.1 Effectiviteit van ammoniumverwijdering

De correlatie tussen de effectiviteit van de mangaan- en de ammoniumverwijdering is weergegeven in Figuur 3-2



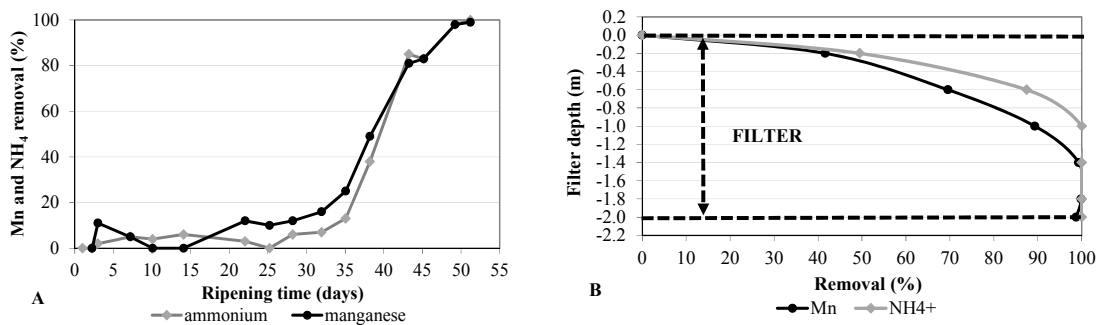
Figuur 3-2: Correlatie tussen mangaan- en ammoniumverwijderingsefficiëntie voor een full scale grondwaterproces gebaseerd op enkelvoudige beluchting en filtratie

PCA bevestigt dat er een sterk effect is van de ammoniumverwijdering op de verwijdering van mangaan. Complete mangaanverwijdering is alleen mogelijk wanneer meer dan 85% van het ammonium wordt verwijderd. Er zijn echter ook gevallen waarin zelfs bij een ammoniumverwijdering van meer dan

85% toch niet alle mangaan verwijderd bleek te worden. Dit heeft waarschijnlijk te maken met een pH < 7,1 in het filtraat of een filtratiesnelheid > 10,5 m/uur en/of EBCT < 11,5 min.

Een verband tussen de verwijdering van ammonium en die van mangaan wordt ook in de praktijk waargenomen tijdens de “rijping” van een nieuw filtermateriaal. In die fase starten beide processen tegelijkertijd (Figuur 3-3).

Het feit dat er een sterke relatie bestaat tussen de verwijderingsefficiëntie voor ammonium en die voor mangaan is in overeenstemming met conclusies uit ander onderzoek. [Scherer en Wichmann, 2000] en [Flemming et al., 2004] suggereerden dat de negatieve invloed van NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verwijdering op de verwijdering van mangaan veroorzaakt werd door de slechte oxidatie van Mn<sup>2+</sup> als gevolg van de lage redox potentiaal van het grondwater in aanwezigheid van NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Als gevolg hiervan zullen hoge concentraties NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (> 2mg/L) in (ruw) grondwater de efficiënte en volledige verwijdering van mangaan in een conventioneel een-staps beluchting-filtratie proces hinderen.



Figuur 3-3: Verwijderingsefficiëntie van ammonium en mangaan tijdens de rijping van nieuw filtermateriaal in een full scale grondwaterbedrijf (Waterbedrijf Groningen). A: totale mangaan- en ammoniumverwijderingsefficiëntie in een enkelvoudig beluchte snelle zandfiltratie als functie van de rijpingsperiode. B: verwijderingsefficiëntie van mangaan en ammonium over de filterdiepte.

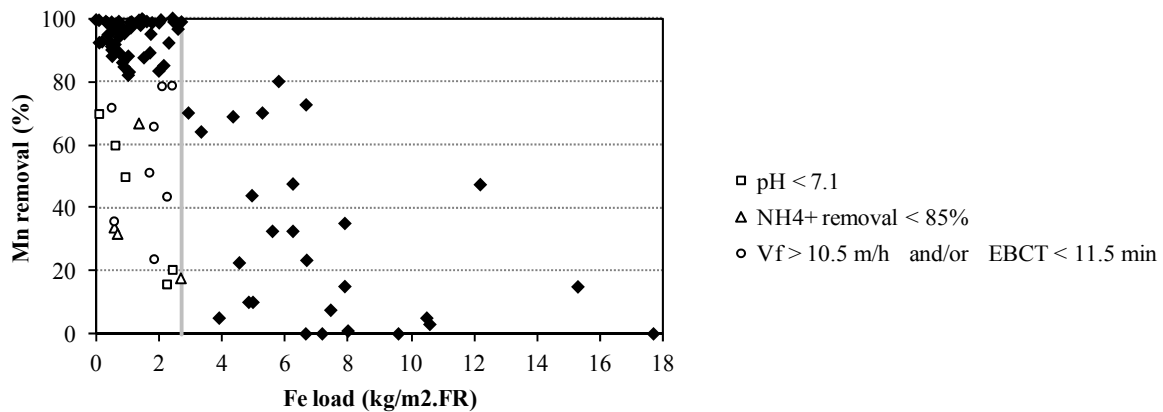
Het blijkt niet nodig te zijn om al het ammonium te verwijderen voordat de verwijdering van mangaan op gang komt. Om het mangaan helemaal te kunnen verwijderen moet echter wel vrijwel al het ammonium verdwenen zijn. Het verband tussen ammonium en mangaanverwijdering werd ook over de hoogte van het filter waargenomen, aan het einde van een rijpingsperiode van nieuw filtermateriaal (zie Figuur 3-3). Uit de praktijk is bekend dat de verwijdering van mangaan vaak plaatsvindt in het lagere gedeelte van het filterbed, nadat de verwijdering van ammonium (gedeeltelijk) is verkregen in een hoger deel van het filterbed. Er zijn echter voldoende voorbeelden waarbij nitrificatie en ontmanganing in een vergelijkbaar deel van het filter plaatsvinden. Een mogelijke verklaring voor de correlatie tussen de verwijderingsefficiënties voor ammonium en mangaan heeft te maken met de oxidatie van ammonium door nitrificerende bacteriën, zoals:

- Mogelijke oxidatie van Mn<sup>2+</sup> door nitrificerende bacteriën (bv. *Nitrosomonas* s.p.), hoewel dit vanuit een energetisch oogpunt niet waarschijnlijk is [Vandenabeele, 1995].
- Adsorptie van positief geladen opgelost mangaan op negatief geladen (delen) van nitrificerende bacteriën, zoals “Extracellulaire Polymeren Stoffen” (EPS), als gevolg van elektrostatische aantrekking
- Locale reductie van het ladingsnulpunt (pH<sub>Zpc</sub>) of de Zeta potentiaal van het filter materiaal naar meer negatief, als gevolg van een pH afname op microschaal, veroorzaakt door de nitrificatie; meer negatief geladen filters zullen meer positief geladen Mn<sup>2+</sup> adsorberen.
- Mogelijk gebruik van EPS (geproduceerd door nitrificerende bacteriën) door heterotroof Mn<sup>2+</sup> oxiderende bacteriën.
- Toename van de redoxpotentiaal (vooral op microschaal) als gevolg van de nitrificatie die de oxidatie van Mn<sup>2+</sup> ondersteunt. De toename van de redoxpotentiaal hangt sterk af van de verhouding van de redox paren NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

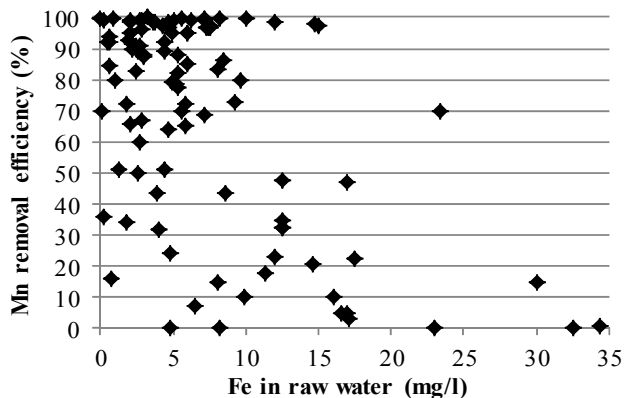
### 3.3.2 Effect van ijzerbelading

De belading van filters met ijzer is een parameter die de efficiënte verwijdering van mangaan kan tegenwerken. Ijzerbelading is gedefinieerd als de hoeveelheid ijzer die in een filter geïntroduceerd wordt gedurende een filter run (d.w.z. tussen twee terugspoelstappen in), en wordt uitgedrukt in kg Fe/m<sup>2</sup> per filter run. In *Figuur 3-4* is de Mn<sup>2+</sup> verwijderingsefficiëntie als functie van de ijzerbelading per filter run weergegeven voor een full scale plant gebaseerd op beluchting en snelle zandfiltratie.

De resultaten in *Figuur 3-4* suggereren dat een volledige verwijdering van het mangaan niet kan worden bereikt bij een ijzerbelading boven ongeveer 2,7 kg Fe/m<sup>2</sup>. Dit verklaart waarschijnlijk ook de over het algemeen lagere mangaanverwijderingsefficiëntie bij hogere ijzergehalten van het influent (*Figuur 3-5*), omdat ook die zullen leiden tot een snellere en hogere ijzerbelading van het filter. Het is bekend dat ijzeroxide Mn<sup>2+</sup> kan adsorberen, en dat het ook als katalysator kan fungeren voor de verwijdering van mangaan [Buamah, 2009]. Tegelijkertijd kan Fe(OH)<sub>3</sub> de adsorptieplekken voor Mn<sup>2+</sup> op het filtermateriaal bedekken [Buamah, 2009a]. Bovendien kan Fe<sup>2+</sup> concurreren met Mn<sup>2+</sup> voor adsorptieplekken [Po et al, 2004 A+B]. Die laatste twee lijken de voornaamste factoren te zijn. Daarom is het belangrijk om eerst ijzer te verwijderen, voordat mangaan verwijderd wordt, of om de ijzerbelading per filter run te verlagen. Dit laatste kan worden bereikt door de tijd van een filter run te verkorten (waardoor er minder water per filter run door het filter loopt). Op deze manier kan worden voorkomen dat zelfs hoge concentraties ijzer in grondwater (tot 15 mg/L) de mangaanverwijdering verstoren. Nadeel van deze methode is wel, dat het filter vaker opgestart moet worden, wat meestal ook met problemen gepaard gaat. Bovendien bestaat het risico van (eerdere) doorslag van ijzerdeeltjes of veel spoelwaterverlies (zie ook paragraaf 2.6).



*Figuur 3-4: Mangaanverwijderingsefficiëntie als een functie van de ijzerbelading per filter run (kg Fe/m<sup>2</sup>).*



*Figuur 3-5: Mangaanverwijderingsefficiëntie als functie van de ijzerconcentratie (mg/l) in ruw grondwater.*

In *Figuur 3-4* valt op dat in sommige grondwaterbedrijven mangaan niet volledig verwijderd wordt, ondanks het feit dat de ijzerbelading < 2,7 kg/m<sup>2</sup> was. Net als bij ammonium bleek ook hier dat andere parameters in dat geval een cruciale rol speelden:

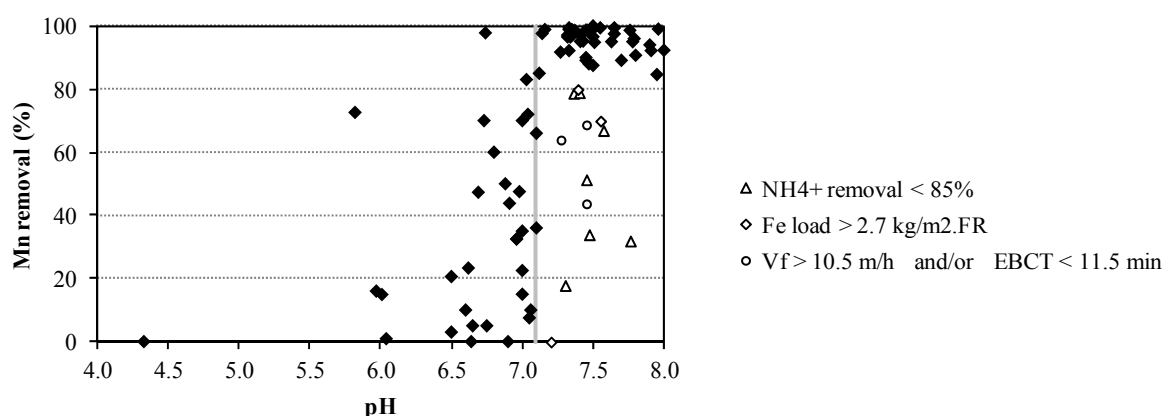
- pH < 7,1

- $\text{NH}_4^+$  verwijdering < 85%
- Filtratie > 10,5 m/h en/of EBTC < 11,5 min.

De ijzerbelading hangt ook af van het voornaamste mechanisme dat ten grondslag ligt aan de ijzerverwijdering (oxidatie-vlokvorming, adsorptieve en/of biologische ijzerverwijdering). Hoe meer adsorptieve en/of biologische verwijdering plaatsvindt, des te hoger zal de ijzerbelading van het filter zijn, aangezien ijzer(hydr)oxiden dieper in het filter doordringen. Als gevolg daarvan kan een groter deel van de adsorptieplaatsen voor  $\text{Mn}^{2+}$  worden bedekt door ijzer, waardoor  $\text{Mn}^{2+}$  niet meer kan worden geadsorbeerd en geoxideerd in het filter. De "head loss" wordt langzaam opgebouwd. Bij oxidatieve ijzerverwijdering vindt het omgekeerde proces plaats: er wordt een laag gevormd, waardoor een snelle "head loss" toename ervoor zorgt dat vaker terugspoelen noodzakelijk wordt, met als gevolg een relatief lage ijzerbelading. Het voordeel van oxidatieve ijzerverwijdering voor de verwijdering van mangaan zit vooral in de lage penetratie van ijzer(hydr)oxiden in het filter, met als gevolg een groter adsorptie/oxidatie oppervlak dat beschikbaar is voor  $\text{Mn}^{2+}$ .

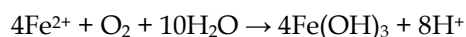
### 3.3.3 Effect van pH

Op basis van de statistische analyse kan worden geconcludeerd dat de pH ook een belangrijke invloed heeft op de efficiëntie van de mangaanverwijdering.



Figuur 3-6: Efficiëntie van de mangaanverwijdering als een functie van de pH van het filtraat

Uit Figuur 3-6 blijkt dat onder een pH = 7,1 geen volledige mangaanverwijdering wordt bereikt, met uitzondering van een specifiek grondwaterbedrijf, waar wel volledige verwijdering werd bereikt bij een pH van 6,8. Waarschijnlijk hangt dit samen met de relatief lage waterstofcarbonaatconcentratie in dit grondwater (135 mg/L) in combinatie met een hoge ijzerconcentratie (15 mg/L). Het beluchte water bleek een pH te hebben > 7,1. Door het filterbed neemt de pH meer dan 0,4 eenheden af als gevolg van de oxidatie van  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{NH}_4^+$ .



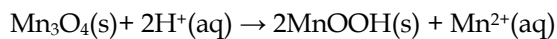
Het is daardoor best mogelijk dat de pH in een deel van het filterbed boven de 7,1 kwam, waardoor de mangaanverwijdering toch effectief werd. De buffercapaciteit kan ook de beladingscoëfficiënt van carbonaat verklaren, die laat zien dat de aanwezigheid van carbonaat een klein tot matig effect heeft op de variantie van de data.

Samenvattend lijkt een hogere pH te leiden tot een betere mangaanverwijdering. Dit is in overeenstemming met de oxidatiekinetiek van opgelost  $\text{Mn}^{2+}$  door zuurstof in een waterige oplossing, waarvan bekend is dat de reactiesnelheidsconstante sterk afhankelijk is van de pH. De mangaanverwijdering is vooral effectief tussen pH 7,1 en 8,0. Uit eerder onderzoek [Graveland 1971, Graveland en Heertjes, 1975] werd geconcludeerd dat de oxidatie van  $\text{Mn}^{2+}$  met zuurstof uit het water

(homogene oxidatie) nauwelijks plaatsvindt bij een pH < 8,6 als er geen katalysator aanwezig is. Dit betekent dat hier ofwel een biologisch proces plaatsvindt, ofwel dat er sprake is van heterogene autokatalytische mangaanadsorptie en -oxidatie op het oppervlak van het filtermateriaal. Bij sommige data in Figuur 3-6 blijkt dat de pH van het filtraat hoger was dan 7,1, terwijl de mangaanverwijdering toch minder effectief was. De verklaring hiervoor was minstens één van de volgende factoren:

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verwijdering < 85%
- IJzerbelading per filterrun > 2,7 kg/m<sup>2</sup>
- Filtratiesnelheid > 10,5 m/uur en/of EBCT < 11,5 min.

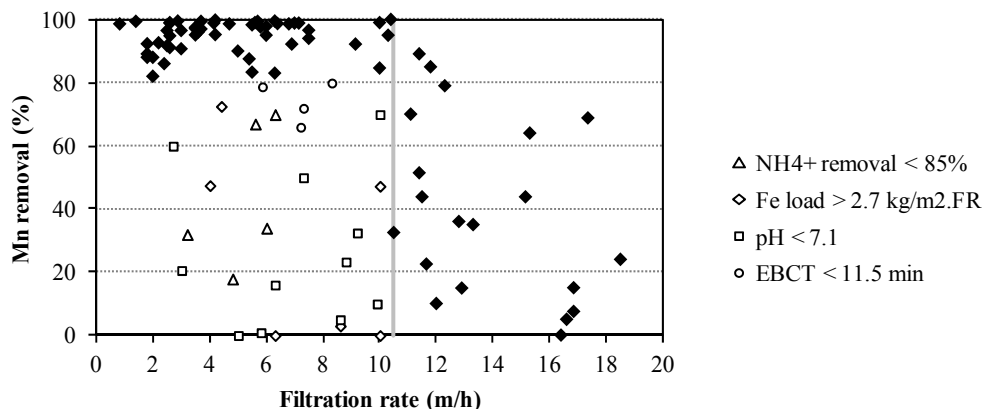
Een slechte mangaanverwijdering bij lagere pH-waarden (zoals voorbehandeld grondwater met een filtraat-pH van 4,3) kan zijn veroorzaakt door oplossing van eerder gevormd mangaanoxide. Het is bekend [Ramstedt et al, 2002] dat γ-MnOOH (manganiet) begint op te lossen bij een pH onder 6, waardoor er minder adsorptieplekken beschikbaar zijn voor mangaanadsorptie, en/of mangaan vanuit het adsorbent in het filtraat kan terechtkomen. Dit oplossingsproces wordt in de literatuur [Hastings en Emerson, 1986; Klewicki en Morgan, 1999] als volgt beschreven:



### 3.3.4 Filtratiesnelheid

Volgens de "single correlation" analyse spelen andere variabelen dan de ammoniumverwijdering, de ijzerbelading en de pH in deze studie geen significante rol in de mangaanverwijdering. Volgens PCA spelen sommige parameters (zoals filtratiesnelheid, EBCT en ook (zij het in mindere mate) het zuurstof- en fosfaatgehalte toch een (kleine) rol.

In Figuur 3-7 is de efficiëntie van de mangaanverwijdering weergegeven als functie van de filtratiesnelheid.



Figuur 3-7: mangaanoverwijderingsefficiëntie als functie van de filtratiesnelheid (m/uur)

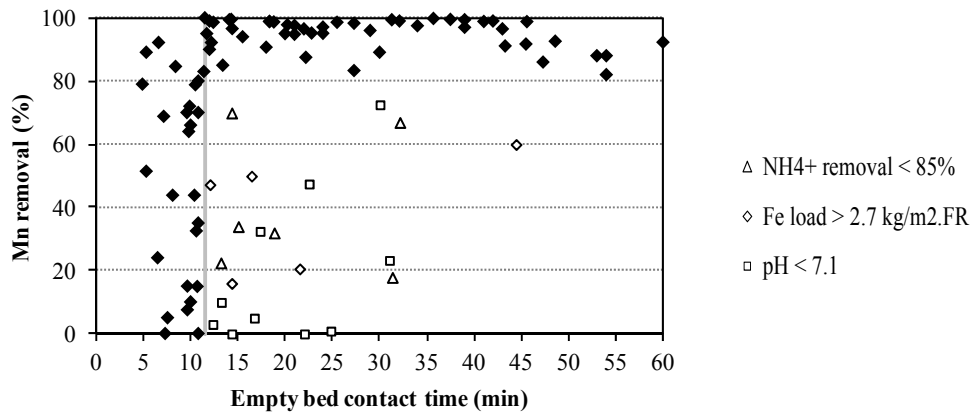
Op basis van de verzamelde data is gebleken dat volledige mangaanverwijdering alleen kan worden bereikt bij filtratiesnelheden tot 10,5 m/ uur. Er werd echter ook diverse keren waargenomen dat bij beduidend lagere filtratiesnelheden de verwijdering niet effectief was. Hier kunnen de volgende redenen voor worden gegeven:

- Slechte NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verwijdering (<85%)
- Hoge ijzerbelading (> 2,7 kg/m<sup>2</sup> per filter run)
- Lage pH van het filtraat (<7,1)
- Te korte EBCT (< 11,5 min.)

Bij een lagere filtratiesnelheid is de verblijftijd in het filterbed langer, en is er dus meer tijd voor mangaanadsorptie en -oxidatie. Factoren als de porositeit van het filtermateriaal, de pakkingsdichtheid, de heterogeniteit van het filtermateriaal en de poriegrootte en de hydraulische omstandigheden van het influent spelen hierbij waarschijnlijk ook een rol.

### 3.3.5 Effect van contacttijd en hoogte filterbed

Figuur 3-8 toont de efficiëntie van de  $Mn^{2+}$  verwijdering als functie van de EBCT voor grondwaterbedrijven in deze studie. Het blijkt dat alleen bij een EBCT  $\geq 11,5$  min. volledige mangaanverwijdering verkregen wordt.



Figuur 3-8: efficiëntie van de mangaanverwijdering als een functie van de EBCT in min.

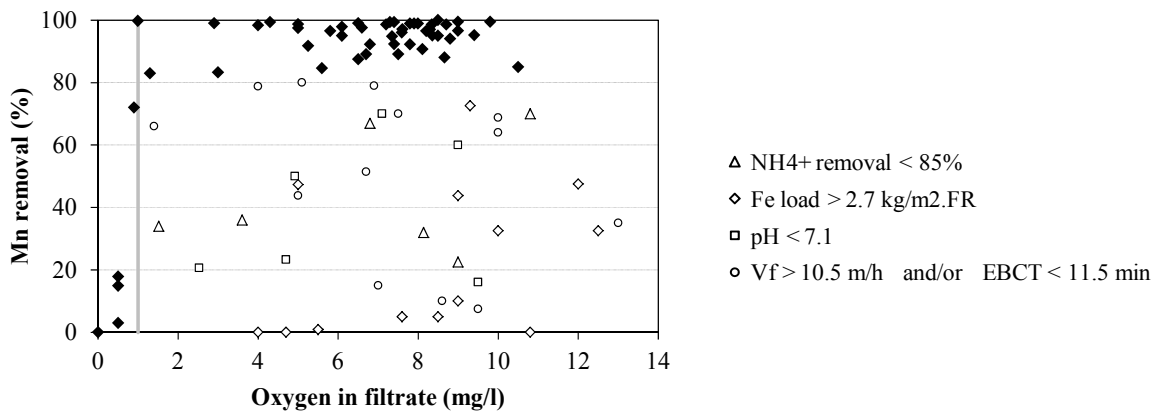
Het is echter niet zo dat bij een EBCT > 11,5 min. volledige verwijdering gegarandeerd kan worden, waarbij meestal een of meerdere van de volgende factoren een rol speelt:

- Slechte  $NH_4^+$  verwijdering (<85%)
- Hoge ijzerbelading (> 2,7 kg/m<sup>2</sup> per filter run)
- Lage pH van het filtraat (<7,1)

De hoogte van het filterbed hangt natuurlijk nauw samen met de EBCT. Aannemende dat de maximale filtratiesnelheid 10,5 m/uur zou zijn, dan is een bedhoogte van ongeveer 2,0 m nodig om een minimale EBCT van 11,5 min. te verwezenlijken. Indien de overige parameters die een (belangrijkere) rol spelen in de mangaanverwijdering optimaal zijn, blijkt echter een bedhoogte van 0,8 m al voldoende te zijn om volledige mangaanverwijdering te bewerkstelligen.

### 3.3.6 Zuurstofconcentratie

In een zuurstofloze omgeving zijn de omstandigheden reducerend. Dat betekent dan ook dat  $Mn^{2+}$  niet geoxideerd kan worden, en dat mogelijk zelfs  $Mn^{2+}$  uit eerder gevormde oxiden in oplossing kan gaan. Er is een minimale concentratie opgelost zuurstof nodig om de reductie van mangaanoxiden te voorkomen, en de mangaanverwijdering te bevorderen door middel van adsorptie en oxidatie. Bij een opgelost zuurstofgehalte < 1mg/L bleek geen effectieve mangaanverwijdering mogelijk te zijn (Figuur 3-9).



Figuur 3-9: mangaanverwijderingsefficiëntie als functie van het gehalte opgelost zuurstof in het filtraat (mg/L)

Afgezien van dit minimum zuurstofgehalte lijkt er volgens “single correlation analysis” geen ander duidelijk verband te bestaan tussen de efficiëntie van het mangaanverwijderingproces en het zuurstofgehalte. Dit is in overeenstemming met de PCA, die aangeeft dat het zuurstofgehalte een (indirecte) rol speelt bij de verwijdering van mangaan. Ook hier bleek bij nadere beschouwing van de data dat bedrijven waarbij ondanks een zuurstofgehalte > 1 mg/L een te lage mangaanverwijdering werd waargenomen, dat een van de volgende factoren een rol speelt:

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verwijdering < 85%
- IJzerbelading per filterrun > 2,7 kg/m<sup>2</sup>
- lage pH < 7,1
- Filtratiesnelheid > 10,5 m/uur en/of EBCT < 11,5 min.

### 3.4 Conclusies statistische bewerking gegevens praktijkinstallaties

Samenvattend kan worden gesteld dat de ammoniumverwijdering, de ijzervracht per filterrun, en de pH de belangrijkste invloed hebben op de mangaanverwijderingsefficiëntie in snelfilters. Maximale mangaanverwijdering kan worden bereikt indien:

Ammoniumverwijdering > 85%

IJzerbelading per filterrun < 2,7 kg/m<sup>2</sup>

pH > 7,1

Daarnaast is het van belang dat het zuurstofgehalte ten minste 1 mg/L is. Verder speelt de contacttijd in het filterbed een rol, omdat er voldoende tijd moet zijn om allerlei processen te laten plaatsvinden. Er kan worden gesteld dat in de onderzochte installaties de EBCT > 11,5 min. moet zijn, wat in de praktijk neerkomt op een filtratiesnelheid < 10,5 m/uur.

## 4 Eerste aanzet voor PHREEQC-model ontmanganing

In grondwater spelen allerlei evenwichten een rol. Het programma PHREEQC [Parkhurst, 1999; Appelo, 2005] modelleert de waterkwaliteit van (grond)water door toepassing van zoveel mogelijk relevante chemische evenwichten en reacties, en wordt veel toegepast in de geohydrologie en de geohydrochemie.

Voor een eerste aanzet van het model voor mangaanverwijdering is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van de aanwezige functionaliteit in PHREEQC en toevoegingen aan de database van PHREEQC, waarmee de oxidatieve verwijdering van ijzer kan worden beschreven. De katalytische oxidatie van mangaan en de heterogene oxidatie van ijzer konden echter nog niet in het programma worden geïmplementeerd. Vergelijking van de modelleringsresultaten met praktijkdata geeft in elk geval een indruk hoe groot de rol is van de processen die wel worden meegenomen in het model, welke gegevens nog aangevuld moeten worden, en hoe belangrijk de ontbrekende processen zijn voor de efficiëntie van de mangaanverwijdering.

Informatie over de werking van het programma PHREEQC en het gebruikte PHREEQC-model is te vinden in respectievelijk Bijlage VII en VIII.

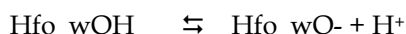
### 4.1 PHREEQC-model voor ontmanganing

Voor het conceptmodel is uitgegaan van de waterkwaliteit van het influent en effluent van de ontmanganingsfilters in Pb De Punt (WBG). Experimentele data zijn door Jantinus Bruins verstrekt. Het conceptmodel gaat uit van de volgende aannames:

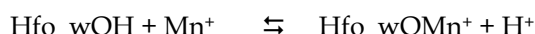
- Waterkwaliteitsparameters van Pb De Punt (zie Paragraaf 4.2);
- De bovenwaterstand wordt geschat op een gemiddelde van 100 cm;
- In het bovenwater wordt de verblijftijd door ideale menging bepaald;
- Homogene ontijzering vindt plaats in de bovenwaterstand;
- In het filter wordt de filtratiesnelheid van de vloeistof bepaald door rekening te houden met de hoogte van het filterbed (200 cm), de porositeit en het debiet;
- In het filter wordt alleen een berekening over de hoogte (diepte) uitgevoerd, in de andere (horizontale) richtingen vindt geen, of verwaarloosbaar, transport plaats;
- Er wordt aangenomen dat *alleen* ferrihydriet het mangaan zal adsorberen;
- Heterogene ontijzering of autokatalytische ontmanganing (als in vergelijking (2.3)) is niet in het model opgenomen.

PHREEQC, en dus ook het model, heeft verder als beperking dat gevormde neerslagen immobiel zijn en dus niet getransporteerd worden. In het conceptmodel wordt daarom vooralsnog aangenomen dat de neergeslagen deeltjes in het filter achterblijven.

In dit model staat Hfo voor "hydrous ferric oxide" (Fe(III)) en "wOH" voor zwakke bindingsplekken. In appendix VIII is de PHREEQC-code opgenomen. De sorptiereacties worden als volgt gemodelleerd:



en:



### 4.2 Ruwwater- en procesgegevens Pb De Punt

De waterkwaliteitsparameters van het ruwwater bij locatie Pb De Punt zijn in

Tabel 4-1 weergegeven.



Tabel 4-1: ruwwater- en procesgegevens van Pb De Punt.

	Species/parameter	Waarde	Eenheid
Ruwwater	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	205	mg/L
	Ca <sup>2+</sup>	61,5	mg/L
	Cl <sup>-</sup>	41	mg/L
	Fe <sup>2+</sup>	5,64	mg/L
	Mn <sup>2+</sup>	0,206	mg/L
	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,74	mg/L
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18,5	mg/L
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,45	mg/L
	pH	7,16	n.v.t.
	O <sub>2</sub> (aq)	6,64	mg/L
Procesgegevens	T	10,5	graden Celcius
	Luchtdruk	1,15	bar
	Bedhoogte	2,0	m
	Bovenwaterstand	1,0	m
	Debiet	60	m <sup>3</sup> /u
	Filtratiesnelheid van vloeistof	12,15	m/u
	EBCT <sup>1</sup>	27,5	min.
	Porositeit grind	0,395	(kg/L)/(kg/L)
Filterbedgegevens	Filteroppervlakte	12,5	m <sup>2</sup>

### 4.3 Vier simulatieruns voor de interactie ijzer en mangaan

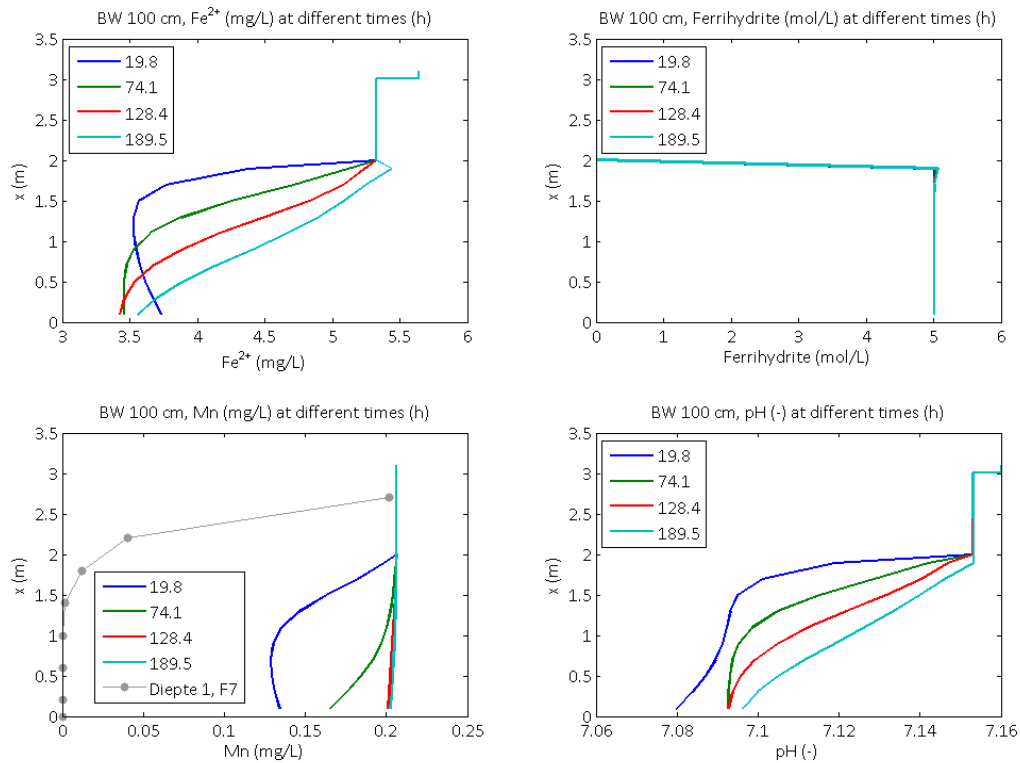
Het vermoeden bestaat dat ijzer een belangrijke rol speelt in het ontmanganingsproces (dit volgde ook uit de statistische evaluatie van praktijkprocessen). Om te testen wat de invloed is van ijzer(II) ionen in ruwwater en de hoeveelheid ferrihydriet in het filterbed, zijn er vier simulaties met het PHREEQC-model uitgevoerd:

- (S1) simulatie met ijzer(II)-ionen en 5,0 mol ferrihydriet (Hfo; Fe(III)); door de hogere redoxpotentiaal van Fe(II) ten opzichte van Mn(II), wordt verwacht dat de ijzerionen eerst binden aan Hfo, waarna in diepere lagen Mn(II) kan binden.
- (S2) simulatie zonder ijzer(II)-ionen en 5,0 mol ferrihydriet; in deze situatie wordt de grootste Mn(II) verwijdering verwacht, omdat het influent geen Fe(II) ionen bevat. De meeste verwijdering zal zich in de bovenste laag afspelen
- (S3) simulatie zonder ijzer(II)-ionen en 0,5 mol ferrihydriet; doordat de hoeveelheid ferrihydriet in dit geval gering is, en in het programma nog niet het effect van andere mangaanbindende mineralen kan worden gemodelleerd, zal er waarschijnlijk weinig adsorptie van mangaan berekend worden.
- (S4) simulatie met ijzer(II)-ionen en 0,5 mol ferrihydriet; dit levert waarschijnlijk vergelijkbare resultaten als in (S3), maar dit keer zal er instantaan volledige doorslag optreden vanwege de aanwezigheid van ijzer(II) en de bezetting van het beperkte aantal Hfo-sites.

<sup>1</sup> EBCT: Empty Bed Contact Time.

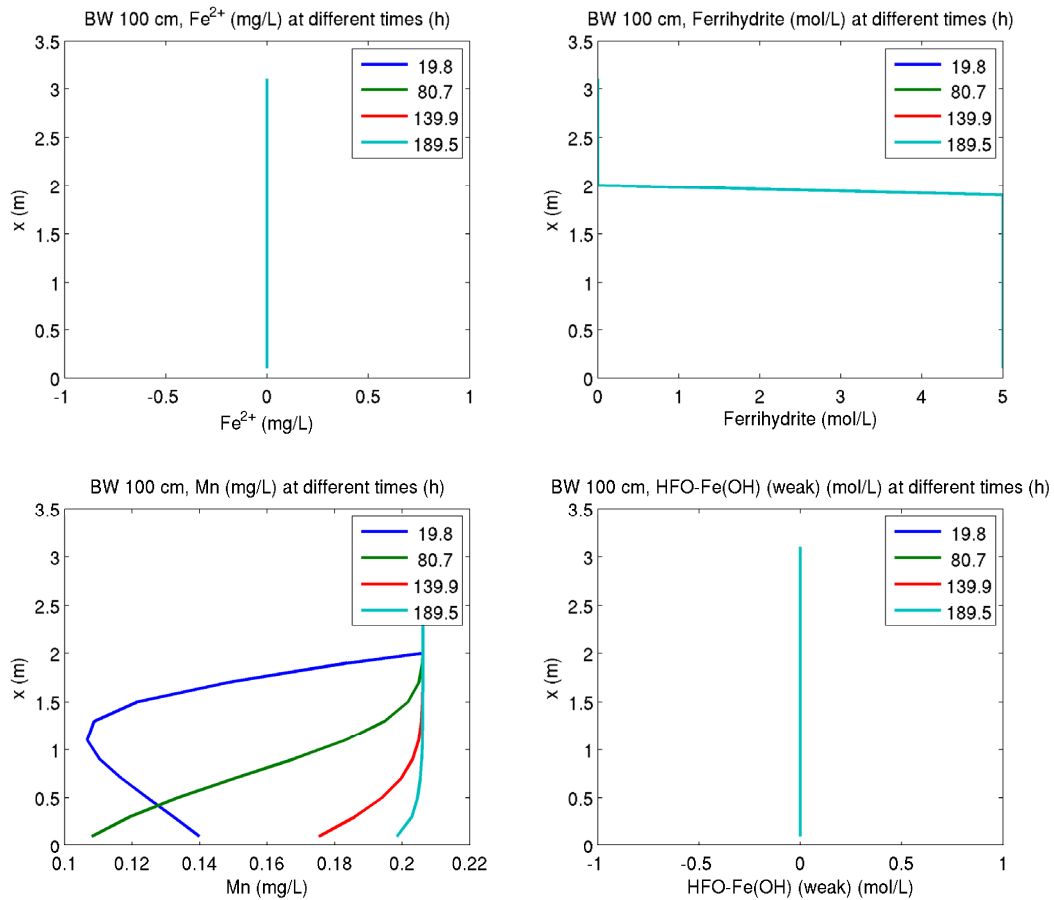
## 4.4 Resultaten simulaties

### 4.4.1 S1: situatie ruwwater met Fe(II)-ionen, voldoende Hfo



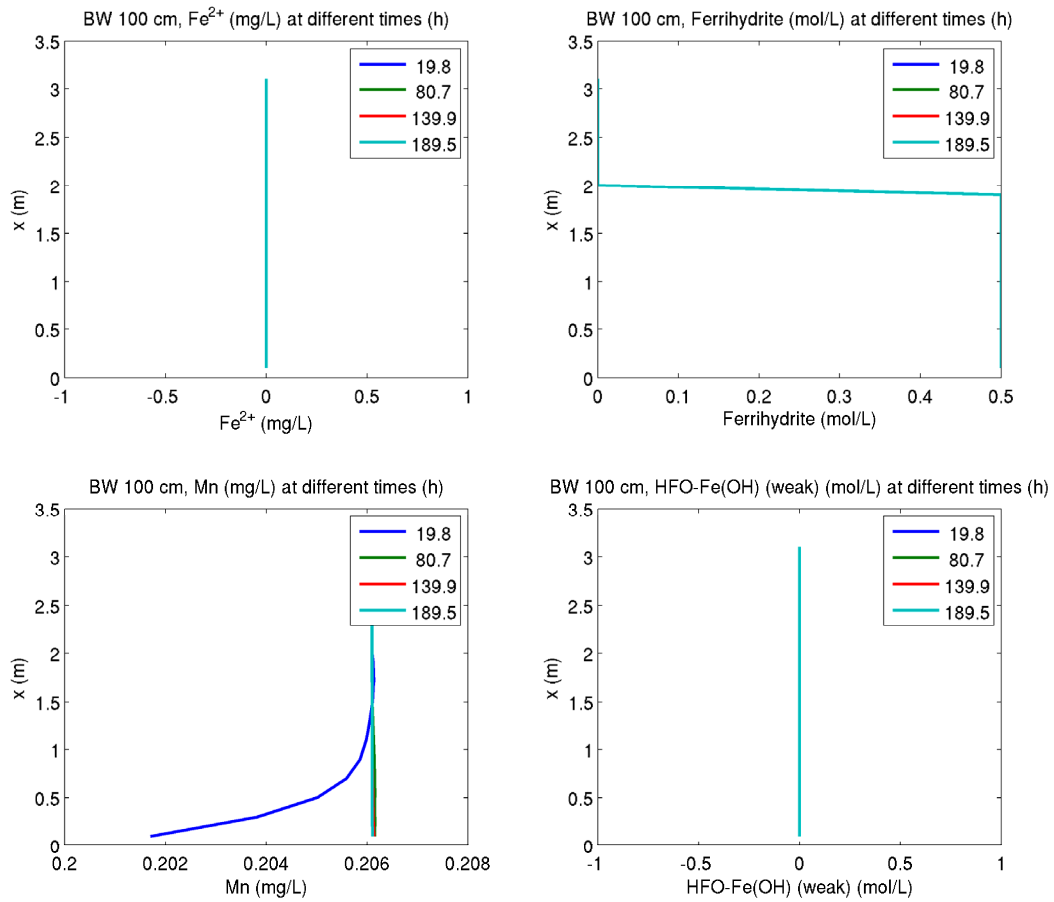
Figuur 4-1: profielen van mangaanconcentraties (linksonder), hoeveelheid ferrihydriet (rechtsboven), ijzer(II) (linksboven) en pH (rechtsonder). Hier is aangenomen dat er 5,0 mmol/L ferrihydriet in het filterbed aanwezig is. De grijze bolletjes zijn meetdata van het mangaangehalte gemeten in de diepte. De gegevens betreffen een filter (F7) dat net volledig was ingelopen en waarbij de ontmangling volledig was. Het filtermateriaal voldoet voor wat betreft de karakteristieken dan ook nog vrij goed aan dat van "nieuw" filtergrind. Dit is door J. Bruins bepaald op pompstation De Punt.

#### 4.4.2 S2: situatie ruwwater zonder Fe, voldoende Hfo



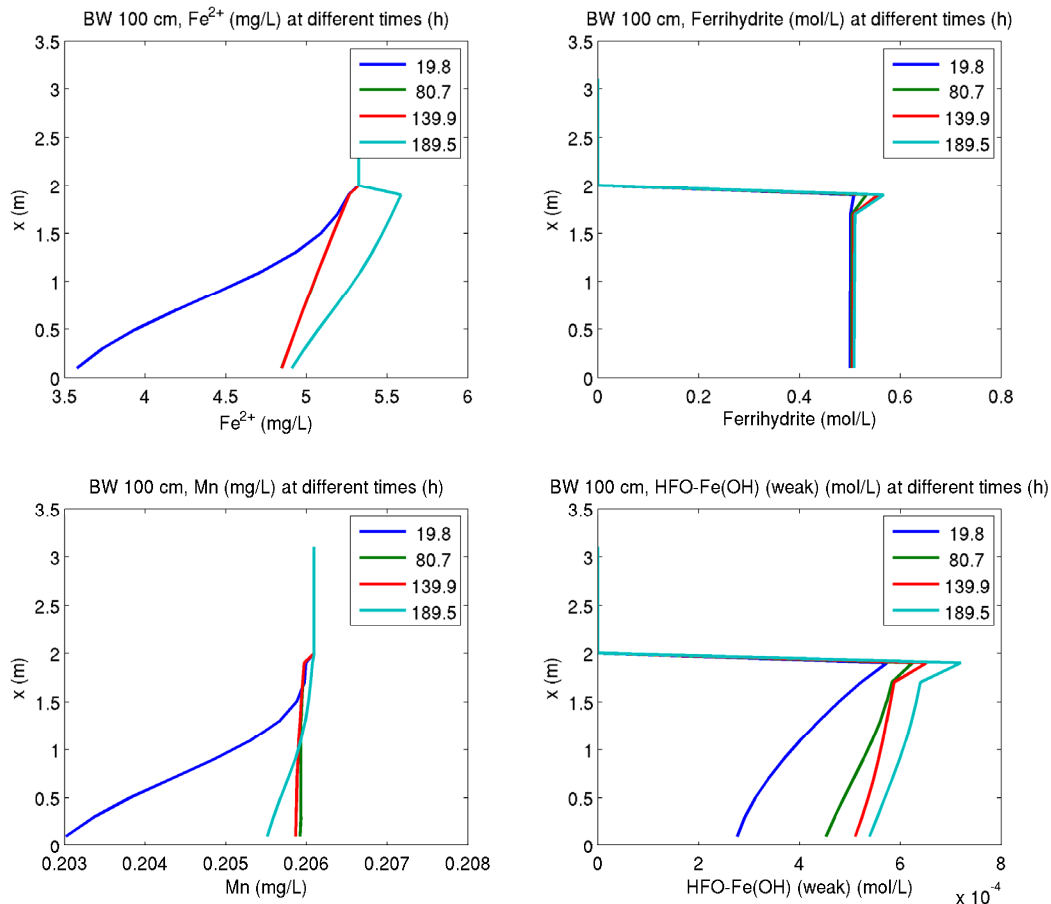
Figuur 4-2: profielen van mangaanconcentraties (linksonder), ferrihydriet (rechtsboven), ijzer(II) (linksboven) en ijzer(II) gebonden aan zwakke bindingsplekken van ferrihydriet (rechtsonder). Het ruwwater bevat geen Fe(II)-ionen en er is voldoende Hfo.

#### 4.4.3 S3: situatie ruwwater zonder Fe, weinig Hfo



Figuur 4-3: profielen van mangaanconcentraties (linksonder), hoeveelheid ferrihydriet (rechtsboven), ijzer(II) (linksboven) en ijzer(II) gebonden aan zwakke bindingsplekken van ferrihydriet (rechtsonder). Het ruwwater bevat geen Fe(II)-ionen en er is weinig Hfo.

#### 4.4.4 S4: situatie ruwwater met Fe, weinig Hfo



Figuur 4-4: mangaanconcentraties (linksonder), hoeveelheid ferrihydriet (rechtsboven), ijzer(II) (linksboven) en hoeveelheid bezette sites van het ferrihydriet (rechtsonder).

#### 4.5 Discussie

De vier simulaties zijn uitgevoerd onder zeer vereenvoudigde aannames voor wat er zich in de realiteit in het filterbed afspeelt. De ruwwaterkwaliteit wordt gerepresenteerd door gegevens uit Pb De Punt (WBG). De simulatieresultaten laten zien dat het model nog niet de mangaanverwijderingsefficiëntie kan voorspellen. Daarnaast voorspelt het PHREEQC-model een daling van de pH over het bovenwater terwijl in werkelijkheid een pH-stijging over het bovenwater optreedt. De pH-daling over het filterbed lijkt wel overeen te stemmen met praktijkdata (niet getoond in de grafieken). Desondanks tonen de simulaties dat mangaan, afhankelijk van de concentratie aan Hfo (hier: ferrihydriet) en hoeveelheid ijzer(II) in het influent, voor een groot deel (dat wil zeggen voor de gegeven condities en gebaseerd op momentopnames van de simulatieresultaten tot ca. 50%) kan worden verwijderd op basis van alleen sorptie-evenwicht aan het oppervlak van Hfo. Hierbij wordt geen rekening gehouden met autokatalyse, omdat dat effect nog niet in het model is ingebouwd.

Per situatie zijn de volgende resultaten waargenomen. De resultaten komen in grote lijnen overeen met de hypothesen gesteld in Paragraaf 4.3.

- (S1)  $\text{Fe}(\text{II})$ -ionen binden zich aan het Hfo, waarna in diepere lagen (zo'n 20 tot 30 cm gerekend vanaf de bovenzijde van het filterbed)  $\text{Mn}(\text{II})$  kan binden. Dit effect vindt alleen plaats omdat de simulatie begonnen is met een 'schoon' filterbed, dat wil zeggen een filterbed waarin nog geen ijzer- of mangaanionen zijn gebonden. Aangroei van ferrihydriet vindt plaats in de bovenste laag van het filterbed. Na korte tijd wordt het geadsorbeerde  $\text{Mn}(\text{II})$  verdreven van het oppervlak.
- (S2) doordat het influent geen  $\text{Fe}(\text{II})$ -ionen bevat, vindt in (S2) de grootste verwijdering van  $\text{Mn}(\text{II})$  plaats. Het mangaan bindt bovenin het filter. Na een initiële overgangssituatie waarbij het

sorptie-evenwicht wordt ingesteld en er op  $t=0$  dus een deel (ijzer en) mangaan doorslaat, raken na verloop van tijd de sites bezet en slaat mangaan door;

- (S3) simulatie zonder ijzer(II)-ionen en met 0,5 mol ferrihydriet. Door de geringe hoeveelheid aan ferrihydriet bindt er zeer weinig mangaan; alle Hfo-sites raken bezet met Mn(II)-ionen.
- (S4) simulatie met ijzer(II)-ionen en 0,5 mol ferrihydriet. Vergelijkbare resultaten als in (S3), maar dit keer treedt er vrijwel direct volledige doorslag vanwege de aanwezigheid van ijzer(II) die het beperkte aantal Hfo-sites bezet. In de diepere lagen wordt een heel klein deel van het Mn(II) geadsorbeerd aan Hfo.

Verwijdering van mangaan door reversibele sorptie aan ijzermineralen als ferrihydriet is plausibel in de bovenste lagen van ijzerfilters, maar modelberekeningen tonen aan dat het gesimuleerde verwijderingsrendement niet overeenkomt met de zuiveringspraktijk waarbij veel hogere mangaanverwijderingsefficiënties kunnen worden bereikt. Desondanks blijkt dat de aanwezigheid van ferrihydriet wel een belangrijke rol speelt in de adsorptie van Mn(II). Dit is echter zeker niet de enige parameter die een belangrijke rol speelt. Zoals eerder aangegeven ontbreken in dit model nog enkele processen (waaronder autokatalytische oxidatie), die waarschijnlijk grotendeels het verschil tussen de berekende resultaten en de praktijkgegevens kunnen verklaren.

Naast de behoefte om heterogene oxidatie van ijzer (Van Beek et al., 2012) in het huidige model toe te voegen, wordt het ten zeerste aanbevolen om de katalytische oxidatie van mangaan in het model op te nemen en de simulaties met gerichte experimenten (data verzameld in de tijd en in de diepte, analyses van spoelwater) te testen. Een voorbeeldmodel voor de katalytische oxidatie is reeds door (Davies and Morgan, 1989) voorgesteld. Daarnaast kan ook het transport van gevormde deeltjes een rol spelen, aangezien (auto)katalyse op dergelijke deeltjes van belang is.

Tenslotte is het interessant om de vorming van birnessiet op schoon zand te monitoren en te proberen dit proces met een model te beschrijven. Daartoe zijn biologische karakterisatie- en kwantificatietechnieken echter onontbeerlijk.



# 5 Conclusies en Aanbevelingen

## 5.1 Conclusies

1. Hoewel er vrij veel literatuur is over de oxidatie van mangaan, is nog lang niet alles over dit proces bekend. Mangaan kent zeven verschillende oxidatietoestanden, en komt voor in amorfe toestand, in meer dan dertig verschillende kristalstructuren, mengsels van verschillende kristalvormen en amorf materiaal, en in combinatie met andere metaaloxiden. Bovendien blijkt er verschil te bestaan tussen mangaanoxiden die biologische zijn gevormd, en die via een fysische/chemisch proces zijn gevormd. Aangezien autokatalyse door mangaanoxiden ook een belangrijke rol speelt, komen biologische en fysisch/chemische processen in combinatie voor.
2. Er zijn verschillende technieken die kunnen worden toegepast om mangaanoxides te karakteriseren, zoals oa. XAS, XANES, EXAFS, XES, SR-XRD, SEM-EDX, Raman en ESR (EPR). Karakterisatie met behulp van een combinatie van dergelijke technieken in het Grobbendonk onderzoek wijst er sterk op dat er sprake is van een overgang van biologisch naar fysisch-chemisch gevormd mangaanoxide. In alle gevallen blijkt er sprake te zijn van de aanwezigheid van Birnessiet in goed werkende snelfilters.
3. Door de veelheid aan structuren en verbindingen is het op het ogenblik echter helaas nog niet mogelijk op een eenvoudige en snelle manier een goede en eenduidige karakterisering uit te voeren. Dit bemoeilijkt het begrijpen van de verwijderingprocessen die plaatsvinden in snelfilters, en daardoor ook een eventuele optimalisatie hiervan.
4. Uit de statistische evaluatie van de gegevens van meer dan honderd grondwaterbedrijven kan worden geconcludeerd dat de verwijdering van ammonium, de ijzerbelading en de pH de grootste invloed hebben op de effectiviteit van de mangaanverwijdering. Daarnaast spelen, in mindere mate, de contacttijd (hoogte van het filterbed c.q. de filtratiesnelheid), en de zuurstofconcentratie een rol.
5. Voor de onderzochte processen geldt dat de beste mangaanverwijdering verkregen kan worden in filters met een combinatie van verwijderingprocessen, indien aan de volgende voorwaarden wordt voldaan:  
Ammoniumverwijdering > 85%  
Ijzerbelading per filterrun < 2,7 kg/m<sup>2</sup>  
pH > 7,1  
O<sub>2</sub>-gehalte > 1 mg/L  
EBCT > 11,5 min. ofwel filtratiesnelheid < 10,5 m/uur
6. Uit de modellering van de ontmanganing met behulp van het programma PHREEQC blijkt dat de aanwezigheid van ijzer (Fe<sup>2+</sup> ionen en Fe(III)oxide) een heel belangrijke rol speelt. Het huidige model kan echter nog niet voldoende overeen met de werkelijkheid, omdat ontbrekende informatie (bijvoorbeeld over de katalytische oxidatie van mangaan en de heterogene oxidatie van ijzer) een belangrijke rol speelt en nog niet in het model is opgenomen.

## 5.2 Aanbevelingen

Optimalisatie van de ontmanganing in snelfilters met behulp van wetenschappelijk onderbouwde inzichten is alleen mogelijk als we beter kunnen begrijpen welke processen er precies plaatsvinden. Het gaat hierbij onder andere om de rol van biologische en fysisch/chemische processen, bijvoorbeeld bij het opstarten van snelfilters. Hiervoor is echter een goede karakteriseringsmethode onontbeerlijk. Voorlopig betekent dit helaas dat er gebruik zal moeten worden gemaakt van een combinatie van zeer specialistische technieken. Onderzoek naar en ontwikkeling van eenvoudige methoden om mangaancomplexen goed te kunnen karakteriseren blijft dus van groot belang.

Statistische evaluatie van procesdata geeft praktische informatie over de parameters die van belang zijn voor de mangaanverwijdering, en hun samenhang. Doordat deze gegevens zijn verkregen uit een groot aantal praktijkinstallaties, zijn de resultaten breed toepasbaar.



Het PHREEQC model voor ontmanging is nog niet compleet. Er zijn meer data nodig om de modelleringgegevens beter in overeenstemming te brengen met praktijkgegevens. Voorlopig geeft modellering vooral inzicht in de kennisleemtes, en hoe groot het belang daarvan is. In de toekomst, wanneer het model verder is aangepast voor mangaanverwijdering, kan het echter van groot nut zijn om de verwijderingsefficiëntie te optimaliseren. Verder onderzoek naar katalytische en heterogene oxidatie is daarvoor noodzakelijk.

## 6 Referenties

- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, second edition, Balkema, Amsterdam, 648
- Brown, M.T., Foos, B., 2009. Assessing children's exposures and risks to drinking water contaminants: A manganese case study. *Human and Ecological Risk Assessment* 15, 923-947.
- Bruins, J.H., Petrusovski, B., Slokar, Y.M., Vries, D., Kennedy, M.D., 2013. Assessment of manganese removal from over 100 groundwater treatment plants. In progress.
- Buamah, R., 2009. Adsorptive removal of manganese, arsenic and iron from groundwater. PhD thesis.
- Buamah, R., Petrusovski, B., de Ridder, D., van de Watering and Schippers, J.C., 2009a. Manganese removal in groundwater treatment: practice, problems and probable solutions. *Journal of Water Science and Technology: Water Supply* 9.1, 89 - 98.
- Coughlin, R.W., Matsui, I., 1976. Catalytic oxidation of aqueous Mn(II). *Journal of Catalysis* 41, 108-123.
- Czekalla, C., Mevius, W., Hanert, H., 1985. Quantitative removal of iron and manganese by microorganisms in rapid sand filters (in situ investigations). *Water Supply* 3, 111-123.
- Davies, S.H.R., Morgan, J.J., 1989. Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 129, 63-77.
- Douka, C.E., 1980. Kinetics of manganese oxidation by cell-free extracts of bacteria isolated from manganese concretions from soil. *Applied and Environmental Microbiology* 39, 74-80.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide*. Wiley Interscience.
- Edzwald, J.K., 2011. *Water quality and treatment: a handbook of drinking water*, sixth edition. McGraw-Hill.
- EU, 1998. Drinking water directive. Council directive 98/83/EC.
- Ghiorse, W.C., 1984. Biology of iron- and manganese-depositing bacteria. *Annual Review of Microbiology* 38, 515-550.
- Flemming, H. C., Steele, H., Rott, U., Meyer C., 2004. Optimierung der in-situ reaktortechnologie zur dezentralen trinkwassergewinnung und grundwasseraufbereitung durch medelhafte untersuchungen beteiligter biofilme. Report by the Institute for Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management of the University of Stuttgart.
- Gounot, A.M., 1994. Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 339-349.
- Graveland, A., 1971. Verwijdering van mangaan uit grondwater. TU Delft.
- Graveland, A., Heertjes, P.M., 1975. Removal of manganese from groundwater by heterogeneous autocatalytic oxidation. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 53, 154-164.
- Hansen, J.S., Perry, M., Vogel, J., Groth, J.S., Vissing, T., Larsen, M.S., Geschke, O., Emne-Ås, J., Bohr, H., Nielsen, C.H., 2009. Large scale biomimetic membrane arrays. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395, 719-727.
- Hastings, D., Emerson, S., 1986. Oxidation of manganese by marine bacillus: Kinetic and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1819-1824.
- Hofs, B., 2011. Kennisinventarisatie ontijzering. BTO 2011.018. KWR.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., 2004. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: Kinetic considerations and product characterization. *Water Research* 38, 1922-1932.
- Kim, S.S., Bargar, J.R., Nealson, K.H., Flood, B.E., Kirschvink, J.L., Raub, T.D., Tebo, B.M., Villalobos, M., 2011. Searching for biosignatures using electron paramagnetic resonance (EPR) analysis of manganese oxides. *Astrobiology* 11, 775-786.
- Klewicki, J.K., Morgan J.J., 1999. Dissolution of  $\beta$ MnOOH particles by ligands: pyrophosphate, ethylenediaminetetraacetate and citrate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3017-3024.
- Ma, S.B., Ahn, K.Y., Lee, E.S., Oh, K.H., Kim, K.B., 2007. Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes. *Carbon* 45, 375-382.
- Morgan, J.J., 2005. Kinetics of reaction between O<sub>2</sub> and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69, 35-48.
- O'Melia, C.R., Crapps, D.K., 1964. Some chemical aspects of rapid sand filtration. *Journal of American Water Works Association* October 1964, 1326-1344.

- Po, Y-H., Hsieh, Y-H., Chen, J-C., Chang, C-Y., 2004a. Adsorption of divalent manganese ion on manganese-coated sand. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 53.3.
- Po, Y-H., Hsieh, Y-H., Chen, J-C., Chang, C-Y., 2004b. Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 272, 308-313.
- Post, J.E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96, 3447-3454.
- Ramstedt, M., Shchukarev, A. Sjöberg, S., 2002. Characterization of hydrous Manganite ( $\gamma$ MnOOH) surfaces – an XPS study. *Surf. Interface Anal.* 34, 632-636.
- Scherer, E., Wichmann, K., 2000. Treatment of groundwater containing methane – combination of the processing stages desorption and filtration. *Acta Hydrochemica et hydrobiologica* 28 (3) 145-154.
- Spiro, T.G., Bargar, J.R., Sposito, G., Tebo, B.M., 2010. Bacteriogenic manganese oxides. *Accounts of Chemical Research* 43, 2-9.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd edition. Wiley-Interscience.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley-Interscience, New York.
- Sujith, P.P., Bharathi, P.A.L., 2011. Manganese Oxidation by Bacteria: Biogeochemical Aspects Molecular Biomineralization. In: Müller, W.E.G. (Ed.). Springer Berlin Heidelberg, pp. 49-76.
- Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M., 2004. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 32, 287-328.
- Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K., Templeton, A.S., 2005. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends in Microbiology* 13, 421-428.
- Van Beek, C.G.E.M., Hiemstra, T., Hofs, B., Nederlof, M.M., Van Paassen, J.A.M., Reijnen, G.K., 2012. Homogeneous, heterogeneous and biological oxidation of iron(II) in rapid sand filtration. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 61, 1-13.
- Vandenabeele, J., Van de Woestyne, M., Houwen, F., Germonpré, R., Vandesande, D., Verstrete, W., 1995. Role of Autotrophic Nitrifiers in Biological Manganese Removal from Groundwater containing Manganese and Ammonium. *Microbial Ecology* 28, 83-98.
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., Sposito, G., 2003. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, 2649-2662.
- Vries, D., Wols, B.A., Hofs, B. 2013. Iron removal in rapid sand filtration: preliminary modeling results. A case study of WTP Holk (Vitens) and WTP Lekkerkerk (Oasen). KWR report BTO 2013.204(s).
- Webb, S.M., Dick, G.J., Bargar, J.R., Tebo, B.M., 2005. Evidence for the presence of Mn(III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn(II). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102, 5558-5563.
- WHO, 2004. *Manganese in Drinking water – Background document for development of WHO Guidelines for drinking water quality*. WHO, Geneva.
- Wilson, D.E., 1980. Surface and complexation effects on the rate of Mn(II) oxidation in natural waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 44, 1311-1317.
- Wolthoorn, A., Temminghoff, E.J.M., Weng, L., Riemsdijk, W.H. van, 2004. Colloid formation in groundwater: effect of phosphate, manganese, silicate and dissolved organic matter on the dynamic heterogeneous oxidation of ferrous iron. *Applied Geochemistry* 19, 611-622.

# I Lijst van afkortingen

BTO - Bedrijfstakonderzoek  
EBCT - empty bed contact time  
EPS - extracellulair polymeric substances  
EPR - elektronische paramagnetische resonantie  
ESP - elektronspinresonantie  
EXAFS - extended X-ray absorption fine structure spectroscopy  
FA - factor analyse  
IR - infraroodspectroscopie  
KMO test - Kaiser-Meyer\_Olkin test  
MCOs - multi-koper oxidases  
MNPs - mangaan peroxidases  
NOM - natuurlijk organisch materiaal  
PCA - principal component analyse  
SEM-EDX - scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy  
SPO - speerpuntonderzoek  
SR-XRD - in situ synchrotron radiation-based X-ray diffraction  
XANES - X-ray absorption near edge structures  
XAS - X-ray absorption spectroscopy  
XES - X-ray emission spectroscopy  
XRD - X-ray diffraction  
WHO - World Health Organisation



# II Statistische dataverwerking

## II.1 Achtergrond

Verschillende statistische methoden kunnen worden toegepast om bovenstaande vragen te beantwoorden. De datamatrix speelt een belangrijke rol in methoden als “principal component analysis” (PCA). Voor statistische verwerking van data zijn het gemiddelde en de covariantie van groot belang. De variatie van één variabele wordt uitgedrukt in een variantiewaarde of de vierkantswortel van de variatie: de standaardafwijking. De variatie of correlatie tussen de variabelen wordt uitgedrukt in de covariantie. De covariantie van het element  $(i,j)$  van de covariantie-matrix kan worden verkregen door schatting van de verwachte waarde van de  $i^{\text{de}}$  variabele minus zijn gemiddelde waarde, vermenigvuldigd met de  $j^{\text{de}}$  variabele minus zijn gemiddelde waarde. In notatie wordt de covariantie van  $x_i$  en  $x_j$  doorgaans aangegeven met  $\sigma_{ij}$ , met  $x$  als de variabele en  $E(x)$  de verwachte waarde van  $x$  of ook wel het gemiddelde:

$$\sigma_{ij} = \text{Cov}(x_i, x_j) = E[x_i - E(x_i)][x_j - E(x_j)] \quad (\text{II.1})$$

Om te voorkomen dat er verkeerde conclusies getrokken worden doordat er grote verschillen bestaan in de onderzochte variabelen (bijvoorbeeld als gevolg van het gebruik van verschillende eenheden), wordt vaak eerst de gemiddelde waarde van elke variabele afgetrokken van de data. Verder worden verschillen in variaties meegewogen door te delen door de standaardafwijking. Het “standaardiseren” van data betekent dan ook dat eerst de gemiddelde waarde van de data wordt afgetrokken, waarna het resultaat door de standaarddeviatie wordt gedeeld. Het resultaat van deze bewerking heet de z-score. De noodzaak en het effect van deze standaardisatie wordt weergegeven in Box-and Whisker diagrammen.

Er bestaan verschillende methoden om te analyseren of er een verband of afhankelijkheid bestaat tussen diverse variabelen. Veel gebruikte statistische methoden zijn PCA en Factor Analyse (FA). PCA wordt toegepast om de optimale combinatie van variabelen in een kleinere set van factoren (of componenten) te verkrijgen. Hiertoe zoekt de methode een lineaire combinatie van variabelen op een zodanige manier, dat de maximale variantie wordt afgetrokken van de data. Na verwijdering van deze variantie zoekt de methode een tweede lineaire combinatie, die het grootste deel van de overgebleven variantie verklaart, enzovoort. Dit wordt wel de “principal axis method” genoemd, en levert niet-gecorrleerde factoren op, de zogenaamde “principal components”. De coëfficiënten die de lineaire afhankelijkheden tussen de variabelen bepalen worden gerefereerd als ‘beladingscoëfficiënten’ (loading coefficients). FA wordt gebruikt om een lineaire regressie structuur binnen de dataset te identificeren, en om de regressie coëfficiënten van een (kleinere set) niet gecorrleerde factoren te bepalen. Het beschrijft de variabiliteit tussen waargenomen gecorrleerde variabelen in termen van een mogelijk kleiner aantal niet waargenomen, niet-gecorrleerde variabelen: de “factoren” of “latente variabelen”. De waargenomen variabelen worden beschreven als lineaire combinaties van mogelijke factoren plus “fouttermen”. De informatie over de onderlinge afhankelijkheden tussen waargenomen variabelen kan later worden gebruikt om het aantal variabelen in een dataset te verkleinen. Anders gezegd wordt door regressie een schatting gegeven van de afhankelijkheidsmatrix  $\Lambda$ , waarin men de analyse van een datamatrix  $X$  tot een  $m$  aantal factoren zou willen verminderen:

$$X^T = \mu - \Lambda F + e \quad (\text{II.1})$$

Waar rijen van de  $n \times p$  matrix  $X$  corresponderen met waarnemingen, corresponderen kolommen met variabelen;  $\mu$  is een matrix met dezelfde dimensies als  $X$ , waarin kolomgewijs de gemiddelde waarde van elke variabele is weergegeven;  $F$  is de factor (score) matrix met dimensie  $m \times n$ , en het  $(i,j)$ de element van de  $p \times m$  factor afhankelijkheidsmatrix  $\Lambda$  is de geschatte (beladings)coëfficiënt, of afhankelijkheid, van de  $j^{\text{de}}$  factor voor de  $i^{\text{de}}$  variabele.

In dit werk wordt de schatting van  $\Lambda$  gegeven door de zogenaamde Grootste Waarschijnlijkheids-schatting. In een geroteerde orthogonale factoranalyse (ofwel Principal Component analyse) worden de eigenvectoren gewogen door de vierkantswortel van hun corresponderende eigenwaarden, zodanig dat de wegingsfactoren (dat wil zeggen de afhankelijkheden) de correlaties weergeven tussen iedere variabele en de "principal component". "Varimax-rotatie" is de meest toegepaste vorm van rotatie. Deze methode verkleint de varianties van de projectie van de data op de geroteerde basis. De assen worden zodanig geroteerd dat de componenten (eigenvectoren) hun orthogonaliteit behouden. Varimax-rotatie maximaliseert de som van de varianties van het kwadraat over de beladingscoëfficiënten.

Door een geroteerde omzetting van de resultaten (principal components, factoren), wordt de balans van de basis met de echte data verbeterd in vergelijking tot niet-geroteerde data. Dit heeft tot gevolg dat de data van een geroteerde analyse een sterke relatie tussen componenten en bekende fysische mechanismen laten zien. Bovendien blijven de eigenvectoren orthogonaal terwijl ze worden geroteerd. Deze bewerking heeft echter ook een aantal nadelen. Zo is een extra matrix stap nodig, die de interpretatie van de methode lastiger maakt. Bovendien is het vaak niet mogelijk om vooraf te bepalen wanneer een rotatie nuttig is. In sommige gevallen verbetert de rotatie de fysische verklaring van de data niet, waardoor de analyse ingewikkelder wordt dan nodig is. Tenslotte is de rotatiemethode ongeschikt in die gevallen waarin het enige doel van de (PCA) analyse een reductie van het aantal data is.

Samenvattend kan worden gesteld dat zowel PCA en FA kunnen worden gebruikt om het minimale correlatieniveau of de onderlinge onafhankelijkheid van een set gemeten variabelen in een nieuwe (component of factor) subruimte vast te stellen, waarbij elke methode zijn eigen algoritme hanteert. PCA is gebaseerd op het verwerken van de covariantiematrix van de gestandaardiseerde data (de-correleren), terwijl FA de covariantiematrix van een lineair regressieprobleem gebruikt, waarbij de data-matrix in de regressie wordt verwerkt. Orthogonale rotatie van de componenten of factoren kan worden toegepast om de resultaten verder te de-correleren, en mogelijk de interpretatie te vergemakkelijken.

In het onderzoek zijn eerst de data onderzocht op hun variabiliteit met behulp van Box-and Whisker diagrammen. Daarna zijn ze geanalyseerd in termen van PCA en factoranalyse:

Tabel II-1: Data-analyse met behulp van PCA en FA

Methode	Transformatie van data set I en II	Figuren
PCA	Standaardisatie Niet geroteerd Rotatie en beperking tot 3 componenten Variantie verklaard door principal componenten	ja (Box-and-Whisker) ja ja ja
FA	Standaardisatie Rotatie en beperkt tot 3 componenten	Nee nee (data in tabel vorm)

Tegelijkertijd is de data-set, die is gebruikt in een andere PCA-studie, veranderd door nieuwe variabelen te definiëren op basis van de PCA of factor-analyse resultaten van set I. Deze nieuwe variabelen en de originele zijn verzameld in een complete set (data set II). Op basis van PCA en FA analyse van set II is een kleinere set van geselecteerde variabelen (data set III) geanalyseerd.

Tabel II-2: Variabelen verzameld in meer dan 100 drinkwater productielocaties en geanalyseerd door middel van PCA en FA.

C	Beschrijving	Eenheden	Data set
<i>verwijderingsefficiëntie</i>			
$R_{Mn}$	Mangaan verwijderingsefficiëntie	% (w/w)	I, II, III
$R_{NH4}$	Ammonium verwijderingsefficiëntie	% (w/w)	I, II, III
<i>Procescondities</i>			
v	Filtratiesnelheid	m/h	I, II
$t_{EB}$	Gemiddelde verblijftijd	min	I, II
$h_{FB}$	Hoogte van het filterbed	mg/L	I, II
$pH_{in}$	pH van influent	-	II

pH <sub>uit</sub>	pH van effluent	-	I, II
<i>Waterkwaliteits parameters</i>			
NH <sub>4,in</sub>	Ammoniumconcentratie in het influent	mg/L	I, II
NH <sub>4,uit</sub>	Ammoniumconcentratie in het effluent	mg/L	I, II
NH <sub>4vracht,V/t<sub>EB</sub></sub>	Ammoniumvracht per minuut in influent (berekend door de snelheid te delen door de filterhoogte, vermenigvuldigd met de influentconcentratie)	g/(m <sup>3</sup> · min)	II, III
Fe <sub>in</sub>	IJzerconcentratie in het influent	mg/L	I, II
Fe <sub>vracht,A</sub>	IJzervracht in influent, per oppervlakte	kg/m <sup>2</sup>	I, II
Fe <sub>vracht,V</sub>	IJzervracht in influent, per volume	kg/m <sup>3</sup>	II, III
Fe <sub>vracht,V/t<sub>EB</sub></sub>	IJzervracht per minuut in influent, per volume		I, II
Mn <sub>in</sub>	Mangaanconcentratie in het influent	mg/L	II, III
Mn <sub>vracht,V/t<sub>EB</sub></sub>	Ammoniumvracht per minuut in influent (berekend door de snelheid te delen door de filterhoogte, vermenigvuldigd met de influentconcentratie)	g/(m <sup>3</sup> · min)	I, II, III
PO <sub>4,in</sub> <sup>3-</sup>	Fosfaatconcentratie in influent	mg/L	I, II
TOC <sub>in</sub>	Totaal Organisch Koolstof, concentratie in influent	mg/L	I, II
SiO <sub>2,in</sub>	Silicaatconcentratie in influent	mg/L	I, II, III
HCO <sub>3,in</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonaatconcentratie in influent	mg/L	I, II
Ca <sub>in</sub>	Calciumconcentratie in influent	mg/L	I, II
O <sub>2,uit</sub>	zuurstofconcentratie in het effluent	mg/L	I, II, III

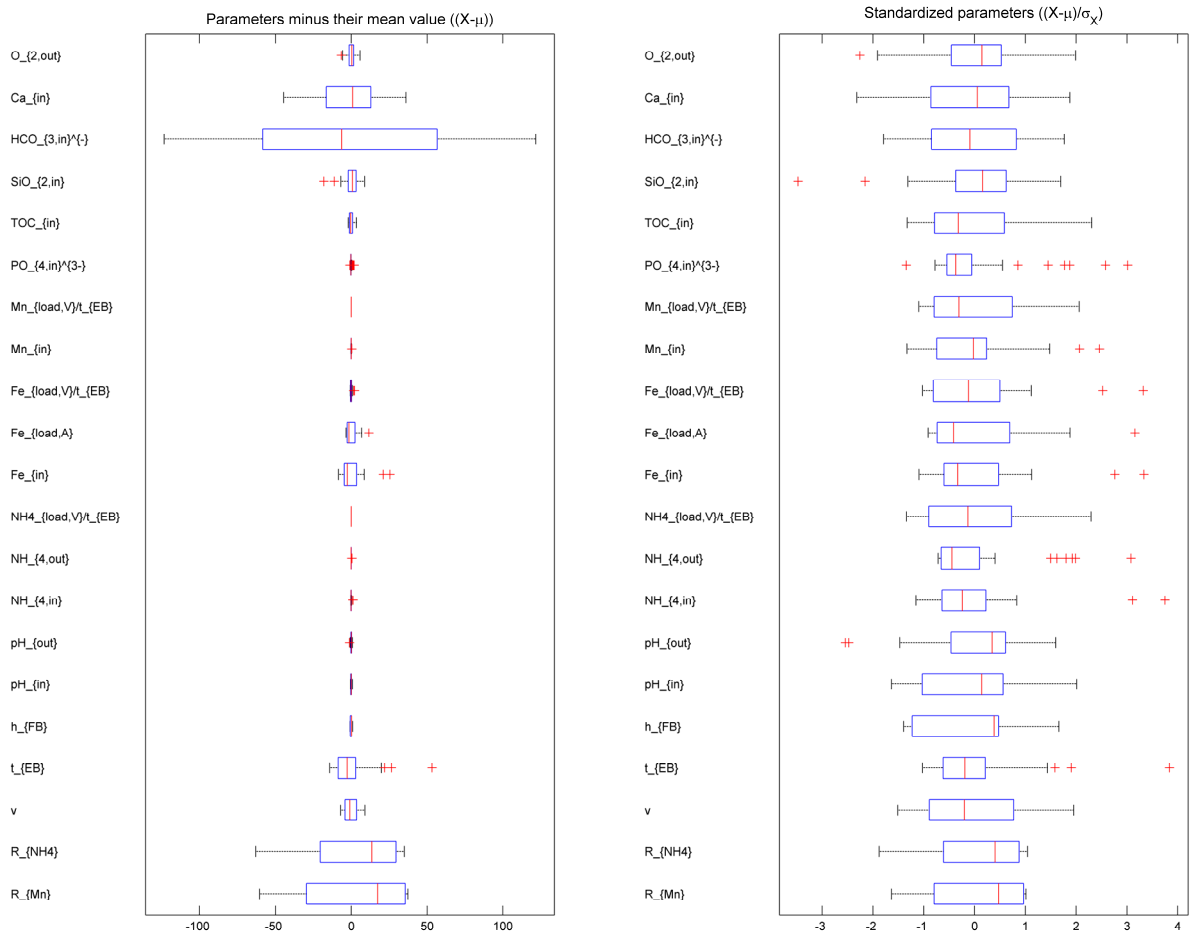
## II.2 Dataverwerking

### II.2.1 Box-and-Whisker diagram

Om te controleren in welke mate de variabelen verschillen in grootte en variantie, zijn box-and-whisker diagrammen toegepast. In elke box geeft de centrale (rode) markering de mediaan aan. De randen van de box zijn de 25 en 75 percentielen, en de whiskers geven aan wat de meest extreme data zijn die volgens het gebruikte algoritme geen uitschieters zijn. De uitschieters zijn apart weergegeven als rode kruisjes. Uit de aanwezigheid van heel grote en kleine boxen en verschillende medianen in Figuur II-1 (linker grafiek) kan worden geconcludeerd dat de data gestandaardiseerd dienen te worden voordat zinvolle resultaten uit het verwerken van de data verkregen kunnen worden. Die standaardisatie wordt uitgevoerd door de gemiddelden van de procesvariabelen af te trekken van de data, en het resultaat te delen door de standaarddeviatie van de corresponderende variabele. De rechtergrafiek toont het gestandaardiseerde box-and-whisker diagram.

Om te controleren of een dataset bruikbaar is voor PCA zijn de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) test (Cerny et al., 1977) en Bartlett's test (Bartlett, 1937) uitgevoerd. De KMO statistiek vat samen hoe klein de gedeeltelijke correlaties zijn ten opzichte van de originele correlaties. Een hoge index (0,6 tot 1,0) geeft aan dat de data geschikt zijn voor verdere PCA. Bartlett's test wordt gebruikt om de homoscedasticiteit, dat wil zeggen de homogeniteit van variantie, in de dataset te bepalen. Om te bepalen of er sprake is van een matige tot hoge of van een lage correlatie wordt een arbitraire grens aangehouden van 0,30 voor de absolute waarde van de beladingscoëfficiënt.





*Figuur II-1: box-and-whisker diagram van data set II*

# III Data set I

Tabel III-2: Data set I: PCA, gestandaardiseerd, niet geroteerd. Absolute waarden groter dan 0.30 zijn in blauw weergegeven.

Component	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000	8.000	9.000	10.000	11.000	12.000	13.000	14.000	15.000	16.000	17.000
RMn	0.337	-0.042	0.159	0.017	0.282	0.089	-0.081	0.046	0.307	0.019	0.003	-0.617	-0.029	0.395	-0.018	0.112	-0.343
RNH4	0.331	-0.090	0.152	0.008	0.406	0.045	-0.147	0.043	0.114	-0.153	0.015	0.014	0.097	-0.250	0.221	-0.624	0.349
v	-0.218	-0.248	-0.386	0.175	0.013	0.190	-0.192	0.250	0.150	0.017	0.440	0.203	-0.180	0.346	-0.164	-0.348	-0.133
tEB	0.167	0.130	0.250	-0.592	-0.118	0.013	-0.098	-0.245	-0.110	0.276	0.242	0.038	-0.198	0.021	-0.457	-0.246	-0.032
hFB	-0.210	-0.265	0.028	-0.254	-0.023	0.007	-0.775	0.059	-0.044	0.217	-0.296	-0.001	0.006	-0.023	0.252	0.117	-0.028
NH4,in	0.157	0.315	-0.025	-0.451	-0.279	0.110	-0.017	0.502	0.214	-0.418	0.075	0.106	-0.099	0.061	0.259	0.104	0.030
Fein	-0.316	0.032	0.123	-0.249	0.310	0.170	0.143	-0.063	-0.191	-0.321	-0.241	0.198	0.290	0.105	-0.009	-0.228	-0.537
Fe load,A	-0.343	-0.014	-0.122	-0.106	0.004	0.284	-0.082	0.081	0.169	-0.181	0.165	-0.449	0.275	-0.488	-0.370	0.079	0.119
Mnin	-0.093	-0.497	0.152	-0.129	0.071	0.149	0.349	0.323	-0.102	-0.007	-0.333	-0.091	-0.534	-0.083	-0.130	-0.003	0.117
PO4,in3-	-0.204	0.364	0.113	0.170	0.183	0.380	-0.153	-0.388	0.322	-0.149	-0.144	0.162	-0.487	-0.004	-0.008	0.104	0.110
TOCin	0.154	-0.126	-0.430	-0.318	0.161	0.221	0.283	-0.130	0.440	0.414	-0.141	0.222	0.175	-0.102	0.121	0.111	-0.029
SiO2,in	-0.112	0.013	-0.428	-0.252	0.335	-0.619	-0.018	-0.177	0.015	-0.260	0.072	-0.144	-0.324	-0.101	0.035	0.036	-0.048
HCO3,in-	0.270	0.144	-0.397	0.017	0.048	0.077	-0.162	0.056	-0.203	-0.169	-0.482	0.020	0.128	0.294	-0.472	-0.006	0.288
Cain	0.262	0.026	-0.324	-0.012	0.030	0.460	-0.027	-0.146	-0.582	-0.021	0.195	-0.175	-0.191	-0.177	0.296	0.067	-0.152
O2,out	0.063	-0.474	-0.018	-0.105	-0.438	0.065	0.040	-0.528	0.143	-0.429	-0.008	-0.074	0.083	0.196	0.102	-0.068	0.111
NH4,out	-0.268	0.312	-0.190	-0.002	-0.337	-0.020	0.139	-0.018	0.039	0.242	-0.301	-0.409	-0.086	0.077	0.225	-0.529	-0.012
pHout	0.333	-0.045	-0.078	0.237	-0.286	-0.098	-0.154	0.033	0.191	-0.095	-0.226	0.127	-0.151	-0.467	-0.209	-0.144	-0.539

Data set I: PCA, standardized, rotated (truncated to 3 components)

Component	1.000	2.000	3.000
RMn	0.371	-0.014	-0.053
RNH4	0.366	-0.062	-0.060
v	-0.378	-0.255	-0.225
tEB	0.268	0.137	0.130
hFB	-0.143	-0.285	0.114
NH4,in	0.097	0.330	-0.079
Fein	-0.199	-0.004	0.277
Fe load,A	-0.353	-0.044	0.083
Mnin	0.037	-0.509	0.134
PO4,in3-	-0.131	0.337	0.236
TOCin	-0.099	-0.094	-0.454
SiO2,in	-0.328	0.017	-0.296
HCO3,in-	-0.001	0.185	-0.466
Cain	0.040	0.064	-0.411
O2,out	0.073	-0.465	-0.090
NH4,out	-0.347	0.290	0.013
pHout	0.238	-0.009	-0.249

Data set I: FA, standardized, rotated

Component	1.000	2.000	3.000
RMn	-0.493	-0.792	0.099
RNH4	-0.437	-0.889	0.011
v	0.139	0.527	-0.413
tEB	-0.019	-0.420	0.194
hFB	0.390	0.203	-0.471
NH4,in	-0.152	-0.163	0.480
Fein	0.933	0.197	-0.121
Fe load,A	0.671	0.544	-0.152
Mnin	0.224	-0.071	-0.814
PO4,in3-	0.549	0.209	0.469
TOCin	-0.310	-0.132	-0.064
SiO2,in	0.183	0.265	0.018
HCO3,in-	-0.615	-0.206	0.380
Cain	-0.538	-0.268	0.172
O2,out	-0.329	0.008	-0.701
NH4,out	0.376	0.795	0.400
pHout	-0.908	-0.303	0.091

%	(m/h)	(min)	m	mg/l	mg/l	(kg/m2)	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	-
RMn	RNH4	v	tEB	hFB	NH4,in	Fein	load,A	Mnin	PO4,in3-	TOCin	SiO2,in	HCO3,in-	Cain	O2,out	NH4,out	pHout	
79	84	5.85	10.5	1.0	0.50	5.20	2.06	0.26	0.66	3.80	22.50	250	69.0	4.00	0.08	7.36	
92	94	9.15	6.6	1.0	0.20	4.40	2.31	0.23	0.60	2.10	22.50	170	54.5	6.80	0.025	7.33	
99	95	7.15	18.35	2.0	0.45	6.20	2.47	0.22	0.77	4.30	25.80	210	64.0	7.80	0.025	7.35	
99	95	7	18.35	2.0	0.45	5.00	2.71	0.22	0.44	4.30	18.50	170	61.5	7.90	0.025	7.33	
79	71	12.3	4.9	1.0	0.33	4.90	2.38	0.25	0.64	4.20	22.50	240	83.0	6.90	0.09	7.4	
51	69	11.4	5.3	1.0	0.35	4.40	1.66	0.22	0.66	5.70	22.50	260	88.5	6.70	0.11	7.45	
89	93	11.4	5.3	1.0	0.22	4.40	1.71	0.22	0.66	5.70	22.50	260	88.5	6.70	0.025	7.45	
5	17	16.6	7.55	2.0	0.46	16.60	10.5	0.29	0.69	6.80	29.90	170	35.5	8.50	0.38	6.65	
23	47	8.8	31	4.5	1.1	12.00	6.69	0.30	0.82	4.90		231	71.0	4.70	0.58	6.62	
99		5.7	14.1	1.3	0.025	8.20	1.36	0.40	0.52	1.20	18.10	120	38.0	7.30	0.025	7.65	
69		17.35	7.15	2.0	0.025	7.20	4.35	0.25	0.48	1.20	20.20	100	30.0	10.00	0.025	7.45	
98	82	6	20.25	2.0	0.21	14.70	1.41	0.54	0.55	2.60	17.30	135	50.5	6.10	0.025	6.74	
44	50	15.15	8.1	2.0	0.1	8.60	4.95	0.24	1.25	2.90	23.40	175	55.0	9.00	0.05	6.91	
99	92	4.15	41.04	2.0	0.32	7.20	1.13	0.22	0.56	6.60	28.00	210	60.0	8.00	0.025	7.16	
64		15.3	9.8	2.5	0.025	4.70	3.34	0.22	0.70	1.40	22.70	170	51.0	10.00	0.05	7.27	
85		11.8	13.4	2.5	0.06	5.90	2.15	0.25	0.74	1.50		190	52.0	10.50	0.025	7.12	
10		12	10	2.0	0.08	9.90	4.85	0.34	0.71	2.60	22.30	120	35.5	8.60	0.025	7.06	
97	94	3.7	39	2.0	0.4	7.50	1.10	0.20	0.59	5.40	27.00	290	81.0	8.30	0.025	7.41	
99	96	3.7	39	2.0	0.63	10.00	1.50	0.27	0.79	6.30		350	92.0	7.40	0.025	7.33	
23	45	11.65	13.15	2.5	0.07	17.50	4.55	0.60	0.65	1.75	20.90	60	13.5	9.00	0.04	7	
48	43	4	22.5	1.5	0.23	12.50	6.25	0.45	0.49	2.90	19.10	88	41.5	12.00	0.13	6.98	
33	53	10.5	10.6	1.85	0.23	12.50	6.25	0.45	0.49	2.90	19.10	88	41.5	10.00	0.1	6.96	
33	50	9.2	17.3	2.65	0.23	12.50	5.60	0.45	0.49	2.90	19.10	88	41.5	12.50	0.11	6.96	
35	18	13.3	10.8	2.4	0.15	12.50	7.90	0.45	0.69	2.70	20.80	88	50.0	13.00	0.13	7	
15	23	16.85	9.65	2.7	0.25	8.00	7.90	0.22	0.55	4.25	27.40	215	71.0	7.00	0.2	7	
8	8	16.85	9.65	2.7	0.43	6.50	7.45	0.14	0.65	3.30	24.80	245	74.5	9.50	0.4	7.05	
5	5	8.6	16.7	2.4	3.3	17.00	3.91	0.23	0.49	9.80		120	19.0	7.60	3.6	6.75	
67	68	5.6	32.1	3.0	3.8	2.80	1.33	0.21					26.0	6.80	1.3	7.57	
99	99	5.6	32.1	3.0	1.3	0.27	0.31	0.07					26.0	2.90	0.01	7.96	
3	0	8.6	12.3	1.75	0.61	17.10	10.60	0.11	2.82	2.20	25.90	125	41.4	0.50	0.64	6.5	

15	4	12.9	10.7	2.3	0.48	30.00	15.30	0.10	2.54	1.40	20.80	92	29.7	0.50	0.46	6.01
21	0	3	21.5	1.1	0.4	14.60	2.40	0.04	1.82	1.60	21.30	85	18.0	2.53	0.45	6.5
1	53	5.8	24.8	2.4	0.32	34.40	8.00	0.22	2.02	1.45	25.00	121	53.1	5.50	0.15	6.04
91	91	3	18	0.9	0.54	2.66	0.53	0.02	0.98	3.20	24.30	275	73.0	8.11	0.025	7.8
95	89	2.6	21	0.9	0.63	2.10	0.38	0.03	0.77	2.00	21.70	226	61.0	7.35	0.07	7.51
32	27	3.2	18.8	1.0	0.6	4.05	0.65	0.02	0.86	2.90	18.60	278	69.6	8.14	0.43	7.76
34	58	6	15	1.5	0.36	1.73	0.55	0.03	0.48	1.85	22.00	179	56.5	1.52	0.15	7.47
89	91	1.8	30	0.9	0.53	2.52	0.73	0.03	0.68	2.50		247	82.9	7.50	0.025	7.7
0		10	10.8	1.8	0	8.25	17.70	0.07		0.80		260		4.00		6.9
36		12.8	14.1	3.0	0	0.15	0.54	0.02		0.70		92	7.8	3.60		7.1
10	40	9.9	13.2	2.2	1.33	16.00	4.98	0.39	0.14	5.40			30.0	9.00	0.84	6.6
73	98	4.4	30	2.2	0.15	9.30	6.67	0.85		3.65			17.5	9.30	0.02	5.82
100	99	2.88	37.5	1.8	0.50	5.51	2.06	0.78		3.54			65.0	9.80	0.01	7.5
94	95	7.5	15.5	2.0	0.50	0.54	0.72	0.04	1.44	2.40	20.00	174	40.0	8.80	0.025	7.9
98	98	3.5	34	2.0	1.40	4.30	0.79	0.20	0.04	3.70	23.00	305	58.0	5.00	0.025	7.65
99	91	0.83	72.3	1.0	1.60	4.72	0.35	0.18	0.51	5.60	16.00	211	94.0	8.70	0.025	7.37
99	84	1.4	31.3	0.75	2.33	0.91	0.09	0.43				429	113.0	4.30	0.025	7.55
86	80	2.4	47.3	1.90	3.71	8.42	0.84	0.57							0.818	
99	96	2.6	45.6	2.00	0.95	2.00	0.49	0.60							0.015	
99	97	2.6	42	1.80	1.84	2.80	0.72	0.85							0.047	
82	45	2	54	1.80	5.74	5.34	1.02	0.53							3.14	
88	67	2	54	1.80	5.74	5.34	1.02	0.53							1.91	
72	34	1.7	71.4	2.00	10.00	5.77	0.59	0.47							6.62	
65	53	1.7	71.4	2.00	10.00	5.77	0.91	0.47							4.66	
78	67	1.8	64	1.90	1.77	5.30	0.22	0.76							0.58	
93	91	2.2	48.6	1.80	2.51	1.85	0.19	0.54							0.2	
91	93	2.6	43.3	1.90	0.98	2.49	0.49	0.78							0.07	
	96	3	38.4	1.90	0.98	1.19	0.35	0.07							0.035	
	98	4.4	24.3	1.80	0.66	0.96	0.28	0.10							0.015	
70	79	6.3	14.3	1.5	0.24	23.40	5.28	0.48				55	10.8	10.80	0.05	7.55
0	0	6.3	14.3	1.5	0.9	32.50	9.60	0.62				75	18.8	10.80	0.9	6.64
16	27	6.3	14.3	1.50	0.90	0.70	2.22	0.62					18.8	9.50	0.66	5.97
100	92	6.3	14.3	1.50	0.66	0.00	0.00	0.52					18.8	9.00	0.05	
66		7.2	10	1.2	0	2.01	1.80	0.041	0.44	1.00	19.50	409	108.0	1.40		7.1
72		7.3	9.9	1.2	0	1.77	0.46	0.064	0.42	1.02	19.10	405	115.0	0.90		7.04
83		6.3	11.4	1.2	0	2.44	1.05	0.059	0.49	1.00	18.60	417	112.0	1.30		7.03

98	93	5.8	21.0	2.00	0.88	15.00	3.64	0.63	1.01		11.20	234	86.0	6.60	0.025	7.14
0	30	5	22.0	1.80	0.35	23.00	6.66	1.00	0.42		11.00	24	8.0	4.70	0.24	4.33
97	86	3	22.0	1.10	0.69	7.40	1.00	0.15	0.81	3.90	14.20	220	61.0	5.80	0.025	7.34
97	94	2.5	43.0	1.80	0.40	4.60	0.79	0.10	0.67		15.50	203	53.0	8.20	0.025	7.32
96		3.6	29.0	1.75	0.08	2.80	0.71	0.13	0.36		12.80	135	38.0	7.59	0.025	7.79
95	94	3.5	24.0	1.40	0.43	4.90	0.78	0.27	1.09		14.60	143	37.0	8.36	0.025	7.41
97	92	3.5	24.0	1.40	0.31	7.60	0.59	0.43	0.86		14.60	170	64.0	7.61	0.025	7.32
92	93	2.5	45.5	1.90	0.34	2.20	0.60	0.06	0.83	1.86	16.40	146	51.0	5.25	0.025	7.27
99	91	4.7	25.5	2.00	0.28	3.60	1.78	0.36	0.40	2.35	9.80	160	66.0	8.34	0.025	7.46
88	78	1.8	53.0	1.60	0.11	3.00	0.51	0.04	0.16		13.60	271	73.0	8.66	0.025	7.47
95	91	4.2	22.8	1.60	0.27	6.00	0.90	0.26	0.17		16.30	314	68.0	9.40	0.025	7.43
92		1.8	60.0	1.80	0.05	0.46	0.10	0.07	0.15		12.90	85	30.0	7.40	0.025	8
50		7.3	16.4	2.0	0.06	2.50	0.90	0.060	0.14		16.00	168	43.0	4.92	0.025	6.88
60	50	2.7	44.4	2.0	0.05	2.70	0.58	0.050	0.12		15.20	77	18.0	9.00	0.05	6.8
95	99	10.3	11.7	2.00	1.22	2.00	0.41	0.12		4.70		422	105.0	6.10	0.015	7.78
99	95	6.8	12.4	1.40	0.30	2.10	2.00	0.18	2.09	3.20	2.90	225	75.0	7.20	0.015	7.76
92	85	6.9	12.2	1.40	0.10	0.58	0.47	0.03		1.72		184	75.6	7.80	0.015	7.91
100	100	4.2	35.7	2.50	2.00	7.10	1.46	0.33		11.00		280	90.0	1.00	0.015	
24	85	18.5	6.5	2.0	0.1	4.80	1.81	0.500	0.10	1.00		58	31.0	6.50	0.015	
		18.5	6.5	2.0	0.2	8.50	3.21	0.900	0.10	1.40		35	23.0			
83	99	5.5	27.3	2.50	1.40	8.00	1.99	0.30	0.50	12.00		346	101.0	3.00	0.015	
98	99	5.5	27.3	2.50	1.00	12.00		0.60	0.40	8.00		228	84.0	4.00	0.015	
70	92	11.1	10.8	2.0	0.18	5.60	2.93	0.610		3.40		167	88.0	7.50	0.015	7
0	4	16.4	7.3	2.0	2.09	4.80	7.18	0.260		7.50		355	123.0	0.00	2	7.2
88	98	5.4	22.2	2.00	1.10	3.00	1.52	0.12		8.00		293	78.0	6.50	0.025	7.5
100	100	10.4	11.5	2.00	0.35	3.21	2.43	0.21		1.20		120	50.0	8.50		7.5
97	89	7.5	14.4	1.80	0.14	7.30	2.60	0.29		3.00		164	45.0	9.00	0.015	7.5
85	98	10	8.4	1.40	0.79	0.62	0.89	0.13		7.60		228	70.0	5.60	0.015	7.95
18	58	4.8	31.3	2.50	2.40	11.30	2.66	0.56	1.10	9.40		411	115.0	0.50	1	7.3
44	97	11.5	10.4	2.00	0.51	3.90	2.22	0.32		5.00		174	62.0	5.00	0.03	7.45
99	96	6.4	18.8	2.00	0.33	3.70	1.08	0.19		2.70		121	39.0	5.00	0.015	7.45
99	94	10	12	2.00	0.26	2.73	1.61	0.24		1.10		265	77.0	6.50	0.015	7.5
80	54	8.3	10.8	1.50	0.41	9.60	5.80	0.19		3.30		230	79.9	5.10	0.19	7.39
47	63	10	12	2.00	0.30	17.00	12.20	0.19		1.90		131	56.0	5.00	0.11	6.69
70	86	10	9.6	1.60	0.11	0.04	0.07	0.10						7.10	0.015	6.73
95	97	6	20	2.00	0.48	6.00	1.74	0.10		4.70		335	93.3	8.50	0.015	7.63

90

98

5

12

1.00

0.93

2.15

0.50

0.53

268

76.0

0.023

7.45

## IV Data set II

In deze data-set zijn enkele andere definities (zoals "load per tijdseenheid") meegenomen, om te kijken wat het effect is van het hanteren van een iets andere definitie.

	%	(m/h)	(min)	m	-	-	mg/l	mg/l	(g/m <sup>3</sup> /min)	mg/l	(kg/m <sup>2</sup> )	(g/m <sup>3</sup> /min)	mg/l	(g/m <sup>3</sup> /min)	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Plant	R <sub>Mn</sub>	R <sub>NH4</sub>	v	t <sub>EB</sub>	h <sub>FB</sub>	pH <sub>in</sub>	pH <sub>out</sub>	NH <sub>4,in</sub>	NH <sub>4,out</sub>	NH <sub>4 load,v/t<sub>EB</sub></sub>	Fe <sub>in</sub>	Fe <sub>load,A</sub>	Fe <sub>load,v/t<sub>EB</sub></sub>	Mn <sub>in</sub>	Mn <sub>load,v/t<sub>EB</sub></sub>	PO <sub>4,in</sub> <sup>3-</sup>	TOC <sub>in</sub>	SiO <sub>2,in</sub>	HCO <sub>3,in</sub> <sup>-</sup>	Ca <sub>in</sub>	O <sub>2,out</sub>
1	79	84	5.85	10.5	1.0	7.20	7.36	0.50	0.080	0.05	5.20	2.06	0.51	0.26	0.025	0.66	3.80	22.50	250	69.0	4.00
2	92	94	9.15	6.6	1.0	7.25	7.33	0.20	0.025	0.03	4.40	2.31	0.67	0.23	0.035	0.60	2.10	22.50	170	54.5	6.80
3	99	95	7.15	18.35	2.0	7.00	7.35	0.45	0.025	0.03	6.20	2.47	0.37	0.22	0.013	0.77	4.30	25.80	210	64.0	7.80
4	99	95	7	18.35	2.0	7.17	7.33	0.45	0.025	0.03	5.00	2.71	0.29	0.22	0.013	0.44	4.30	18.50	170	61.5	7.90
5	79	71	12.3	4.9	1.0	7.22	7.40	0.33	0.090	0.07	4.90	2.38	1.00	0.25	0.051	0.64	4.20	22.50	240	83.0	6.90
6	51	69	11.4	5.3	1.0	7.20	7.45	0.35	0.110	0.07	4.40	1.66	0.84	0.22	0.042	0.66	5.70	22.50	260	88.5	6.70
7	89	93	11.4	5.3	1.0	7.20	7.45	0.22	0.025	0.04	4.40	1.71	0.84	0.22	0.042	0.66	5.70	22.50	260	88.5	6.70
8	5	17	16.6	7.55	2.0	6.49	6.65	0.46	0.380	0.06	16.60	10.5	2.30	0.29	0.040	0.69	6.80	29.90	170	35.5	8.50
9	23	47	8.8	31	4.5	6.50	6.62	1.1	0.580	0.04	12.00	6.69	0.39	0.30	0.010	0.82	4.90		231	71.0	4.70
10	99		5.7	14.1	1.3	7.05	7.65	0.025	0.025	0.00	8.20	1.36	0.60	0.40	0.029	0.52	1.20	18.10	120	38.0	7.30
11	69		17.35	7.15	2.0	7.01	7.45	0.025	0.025	0.00	7.20	4.35	1.04	0.25	0.036	0.48	1.20	20.20	100	30.0	10.00
12	98	82	6	20.25	2.0	6.86	6.74	0.21	0.025	0.01	14.70	1.41	0.74	0.54	0.027	0.55	2.60	17.30	135	50.5	6.10
13	44	50	15.15	8.1	2.0	7.08	6.91	0.1	0.050	0.01	8.60	4.95	1.09	0.24	0.030	1.25	2.90	23.40	175	55.0	9.00
14	99	92	4.15	41.04	2.0	6.80	7.16	0.32	0.025	0.01	7.20	1.13	0.25	0.22	0.008	0.56	6.60	28.00	210	60.0	8.00
15	64		15.3	9.8	2.5	7.33	7.27	0.025	0.050	0.00	4.70	3.34	0.48	0.22	0.022	0.70	1.40	22.70	170	51.0	10.00
16	85		11.8	13.4	2.5	7.25	7.12	0.06	0.025	0.00	5.90	2.15	0.46	0.25	0.020	0.74	1.50		190	52.0	10.50
17	10		12	10	2.0	6.70	7.06	0.08	0.025	0.01	9.90	4.85	0.99	0.34	0.034	0.71	2.60	22.30	120	35.5	8.60
18	97	94	3.7	39	2.0	6.90	7.41	0.4	0.025	0.01	7.50	1.10	0.23	0.20	0.006	0.59	5.40	27.00	290	81.0	8.30
19	99	96	3.7	39	2.0	6.78	7.33	0.63	0.025	0.02	10.00	1.50	0.31	0.27	0.008	0.79	6.30		350	92.0	7.40
20	23	45	11.65	13.15	2.5	6.58	7	0.07	0.040	0.01	17.50	4.55	1.36	0.60	0.047	0.65	1.75	20.90	60	13.5	9.00
21	48	43	4	22.5	1.5	6.61	6.98	0.23	0.130	0.01	12.50	6.25	0.56	0.45	0.020	0.49	2.90	19.10	88	41.5	12.00
22	33	53	10.5	10.6	1.85	6.61	6.96	0.23	0.100	0.02	12.50	6.25	1.18	0.45	0.043	0.49	2.90	19.10	88	41.5	10.00
23	33	50	9.2	17.3	2.65	6.61	6.96	0.23	0.110	0.01	12.50	5.60	0.72	0.45	0.026	0.49	2.90	19.10	88	41.5	12.50
24	35	18	13.3	10.8	2.4	6.65	7	0.15	0.130	0.01	12.50	7.90	1.15	0.45	0.042	0.69	2.70	20.80	88	50.0	13.00
25	15	23	16.85	9.65	2.7	7.12	7.00	0.25	0.200	0.03	8.00	7.90	0.83	0.22	0.023	0.55	4.25	27.40	215	71.0	7.00
26	8	8	16.85	9.65	2.7	7.12	7.05	0.43	0.400	0.04	6.50	7.45	0.68	0.14	0.015	0.65	3.30	24.80	245	74.5	9.50
27	5	5	8.6	16.7	2.4	5.95	6.75	3.3	3.600	0.20	17.00	3.91	1.02	0.23	0.014	0.49	9.80		120	19.0	7.60



28	67	68	5.6	32.1	3.0	6.67	7.57	3.8	1.300	0.12	2.80	1.33	0.09	0.21	0.007					26.0	6.80
29	99	99	5.6	32.1	3.0	7.57	7.96	1.3	0.010	0.04	0.27	0.31	0.01	0.07	0.002					26.0	2.90
30	3	0	8.6	12.3	1.75	6.65	6.5	0.61	0.640	0.05	17.10	10.60	1.40	0.11	0.009	2.82	2.20	25.90	125	41.4	0.50
31	15	4	12.9	10.7	2.3	6.70	6.01	0.48	0.460	0.04	30.00	15.30	2.80	0.10	0.009	2.54	1.40	20.80	92	29.7	0.50
32	21	0	3	21.5	1.1	6.90	6.5	0.4	0.450	0.02	14.60	2.40	0.66	0.04	0.002	1.82	1.60	21.30	85	18.0	2.53
33	1	53	5.8	24.8	2.4	6.70	6.04	0.32	0.150	0.01	34.40	8.00	1.39	0.22	0.009	2.02	1.45	25.00	121	53.1	5.50
34	91	91	3	18	0.9	7.50	7.8	0.54	0.025	0.03	2.66	0.53	0.15	0.02	0.001	0.98	3.20	24.30	275	73.0	8.11
35	95	89	2.6	21	0.9	7.60	7.51	0.63	0.070	0.03	2.10	0.38	0.10	0.03	0.001	0.77	2.00	21.70	226	61.0	7.35
36	32	27	3.2	18.8	1.0	7.50	7.76	0.6	0.430	0.03	4.05	0.65	0.22	0.02	0.001	0.86	2.90	18.60	278	69.6	8.14
37	34	58	6	15	1.5	7.57	7.47	0.36	0.150	0.02	1.73	0.55	0.12	0.03	0.002	0.48	1.85	22.00	179	56.5	1.52
38	89	91	1.8	30	0.9	7.55	7.7	0.53	0.025	0.02	2.52	0.73	0.08	0.03	0.001	0.68	2.50		247	82.9	7.50
39	0		10	10.8	1.8	6.85	6.9	0	0.000		8.25	17.70	0.76	0.07	0.006		0.80		260		4.00
40	36		12.8	14.1	3.0	5.50	7.1	0	0.000		0.15	0.54	0.01	0.02	0.002		0.70		92	7.8	3.60
41	10	40	9.9	13.2	2.2	6.47	6.6	1.33	0.840	0.10	16.00	4.98	1.20	0.39	0.029	0.14	5.40			30.0	9.00
42	73	98	4.4	30	2.2	5.95	5.82	0.15	0.020	0.01	9.30	6.67	0.31	0.85	0.028		3.65			17.5	9.30
43	100	99	2.88	37.5	1.8	6.89	7.5	0.50	0.010	0.01	5.51	2.06	0.15	0.78	0.021		3.54			65.0	9.80
44	94	95	7.5	15.5	2.0	7.75	7.9	0.50	0.025	0.03	0.54	0.72	0.03	0.04	0.003	1.44	2.40	20.00	174	40.0	8.80
45	98	98	3.5	34	2.0	6.85	7.65	1.40	0.025	0.04	4.30	0.79	0.13	0.20	0.006	0.04	3.70	23.00	305	58.0	5.00
46	99	91	0.83	72.3	1.0	7.39	7.37	1.60	0.025	0.02	4.72	0.35	0.07	0.18	0.002	0.51	5.60	16.00	211	94.0	8.70
47	99	84	1.4	31.3	0.75	7.23	7.55	2.33	0.025	0.07	0.91	0.09	0.03	0.43	0.013				429	113.0	4.30
48	86	80	2.4	47.3	1.90	7.09		3.71	0.818	0.08	8.42	0.84	0.18	0.57	0.012						
49	99	96	2.6	45.6	2.00	7.47		0.95	0.015	0.02	2.00	0.49	0.04	0.60	0.013						
50	99	97	2.6	42	1.80	7.33		1.84	0.047	0.04	2.80	0.72	0.07	0.85	0.020						
51	82	45	2	54	1.80	7.24		5.74	3.140	0.11	5.34	1.02	0.10	0.53	0.010						
52	88	67	2	54	1.80	7.24		5.74	1.910	0.11	5.34	1.02	0.10	0.53	0.010						
53	72	34	1.7	71.4	2.00	7.07		10.00	6.620	0.14	5.77	0.59	0.08	0.47	0.007						
54	65	53	1.7	71.4	2.00	7.07		10.00	4.660	0.14	5.77	0.91	0.08	0.47	0.007						
55	78	67	1.8	64	1.90	7.34		1.77	0.580	0.03	5.30	0.22	0.08	0.76	0.012						
56	93	91	2.2	48.6	1.80	7.39		2.51	0.200	0.05	1.85	0.19	0.04	0.54	0.011						
57	91	93	2.6	43.3	1.90	7.43		0.98	0.070	0.02	2.49	0.49	0.06	0.78	0.018						
58		96	3	38.4	1.90	7.39		0.98	0.035	0.03	1.19	0.35	0.03	0.07	0.002						
59		98	4.4	24.3	1.80	7.60		0.66	0.015	0.03	0.96	0.28	0.04	0.10	0.004						
60	70	79	6.3	14.3	1.5	6.44	7.55	0.24	0.050	0.02	23.40	5.28	1.64	0.48	0.034				55	10.8	10.80
61	0	0	6.3	14.3	1.5	6.51	6.64	0.9	0.900	0.06	32.50	9.60	2.28	0.62	0.043				75	18.8	10.80
62	16	27	6.3	14.3	1.50	5.97	5.97	0.90	0.660	0.06	0.70	2.22	0.05	0.62	0.043					18.8	9.50
63	100	92	6.3	14.3	1.50	6.64		0.66	0.050	0.05	0.00	0.00		0.52	0.036					18.8	9.00

64	66		7.2	10	1.2	7.17	7.1	0	0.000		2.01	1.80	0.20	0.041	0.004	0.44	1.00	19.50	409	108.0	1.40
65	72		7.3	9.9	1.2	7.17	7.04	0	0.000		1.77	0.46	0.18	0.064	0.006	0.42	1.02	19.10	405	115.0	0.90
66	83		6.3	11.4	1.2	7.10	7.03	0	0.000		2.44	1.05	0.21	0.059	0.005	0.49	1.00	18.60	417	112.0	1.30
67	98	93	5.8	21.0	2.00	7.10	7.14	0.88	0.025	0.04	15.00	3.64	0.73	0.63	0.030	1.01		11.20	234	86.0	6.60
68	0	30	5	22.0	1.80	5.90	4.33	0.35	0.240	0.02	23.00	6.66	1.06	1.00	0.046	0.42		11.00	24	8.0	4.70
69	97	86	3	22.0	1.10	7.14	7.34	0.69	0.025	0.03	7.40	1.00	0.34	0.15	0.007	0.81	3.90	14.20	220	61.0	5.80
70	97	94	2.5	43.0	1.80	7.16	7.32	0.40	0.025	0.01	4.60	0.79	0.11	0.10	0.002	0.67		15.50	203	53.0	8.20
71	96		3.6	29.0	1.75	7.25	7.79	0.08	0.025	0.00	2.80	0.71	0.10	0.13	0.004	0.36		12.80	135	38.0	7.59
72	95	94	3.5	24.0	1.40	7.09	7.41	0.43	0.025	0.02	4.90	0.78	0.20	0.27	0.011	1.09		14.60	143	37.0	8.36
73	97	92	3.5	24.0	1.40	7.09	7.32	0.31	0.025	0.01	7.60	0.59	0.32	0.43	0.018	0.86		14.60	170	64.0	7.61
74	92	93	2.5	45.5	1.90	7.09	7.27	0.34	0.025	0.01	2.20	0.60	0.05	0.06	0.001	0.83	1.86	16.40	146	51.0	5.25
75	99	91	4.7	25.5	2.00	7.39	7.46	0.28	0.025	0.01	3.60	1.78	0.14	0.36	0.014	0.40	2.35	9.80	160	66.0	8.34
76	88	78	1.8	53.0	1.60	7.02	7.47	0.11	0.025	0.00	3.00	0.51	0.06	0.04	0.001	0.16		13.60	271	73.0	8.66
77	95	91	4.2	22.8	1.60	6.74	7.43	0.27	0.025	0.01	6.00	0.90	0.26	0.26	0.011	0.17		16.30	314	68.0	9.40
78	92		1.8	60.0	1.80	7.31	8.00	0.05	0.025	0.00	0.46	0.10	0.01	0.07	0.001	0.15		12.90	85	30.0	7.40
79	50		7.3	16.4	2.0	6.89	6.88	0.06	0.025	0.00	2.50	0.90	0.15	0.060	0.004	0.14		16.00	168	43.0	4.92
80	60	50	2.7	44.4	2.0	6.87	6.8	0.05	0.050	0.00	2.70	0.58	0.06	0.050	0.001	0.12		15.20	77	18.0	9.00
81	95	99	10.3	11.7	2.00	7.19	7.78	1.22	0.015	0.10	2.00	0.41	0.17	0.12	0.010		4.70		422	105.0	6.10
82	99	95	6.8	12.4	1.40	7.50	7.76	0.30	0.015	0.02	2.10	2.00	0.17	0.18	0.015	2.09	3.20	2.90	225	75.0	7.20
83	92	85	6.9	12.2	1.40	7.62	7.91	0.10	0.015	0.01	0.58	0.47	0.05	0.03	0.002		1.72		184	75.6	7.80
84	100	100	4.2	35.7	2.50	6.92		2.00	0.015	0.06	7.10	1.46	0.20	0.33	0.009		11.00		280	90.0	1.00
85	24	85	18.5	6.5	2.0	6.10		0.1	0.015	0.02	4.80	1.81	0.74	0.500	0.077	0.10	1.00		58	31.0	6.50
86			18.5	6.5	2.0	5.80		0.2		0.03	8.50	3.21	1.31	0.900	0.139	0.10	1.40		35	23.0	
87	83	99	5.5	27.3	2.50	6.80		1.40	0.015	0.05	8.00	1.99	0.29	0.30	0.011	0.50	12.00		346	101.0	3.00
88	98	99	5.5	27.3	2.50	7.00		1.00	0.015	0.04	12.00		0.44	0.60	0.022	0.40	8.00		228	84.0	4.00
89	70	92	11.1	10.8	2.0	6.90	7.0	0.18	0.015	0.02	5.60	2.93	0.52	0.610	0.056		3.40		167	88.0	7.50
90	0	4	16.4	7.3	2.0	7.00	7.2	2.09	2.000	0.29	4.80	7.18	0.66	0.260	0.036		7.50		355	123.0	0.00
91	88	98	5.4	22.2	2.00	7.00	7.5	1.10	0.025	0.05	3.00	1.52	0.14	0.12	0.005		8.00		293	78.0	6.50
92	100	100	10.4	11.5	2.00	7.30	7.5	0.35	0.000	0.03	3.21	2.43	0.28	0.21	0.018		1.20		120	50.0	8.50
93	97	89	7.5	14.4	1.80	7.11	7.5	0.14	0.015	0.01	7.30	2.60	0.51	0.29	0.020		3.00		164	45.0	9.00
94	85	98	10	8.4	1.40	7.85	7.95	0.79	0.015	0.09	0.62	0.89	0.07	0.13	0.015		7.60		228	70.0	5.60
95	18	58	4.8	31.3	2.50	6.76	7.3	2.40	1.000	0.08	11.30	2.66	0.36	0.56	0.018	1.10	9.40		411	115.0	0.50
96	44	97	11.5	10.4	2.00	7.41	7.45	0.51	0.030	0.05	3.90	2.22	0.37	0.32	0.031		5.00		174	62.0	5.00
97	99	96	6.4	18.8	2.00	7.43	7.45	0.33	0.015	0.02	3.70	1.08	0.20	0.19	0.010		2.70		121	39.0	5.00
98	99	94	10	12	2.00	7.45	7.5	0.26	0.015	0.02	2.73	1.61	0.23	0.24	0.020		1.10		265	77.0	6.50
99	80	54	8.3	10.8	1.50	7.30	7.39	0.41	0.190	0.04	9.60	5.80	0.89	0.19	0.018		3.30		230	79.9	5.10

100	47	63	10	12	2.00	6.85	6.69	0.30	0.110	0.03	17.00	12.20	1.42	0.19	0.016	1.90	131	56.0	5.00
101	70	86	10	9.6	1.60	6.69	6.73	0.11	0.015	0.01	0.04	0.07	0.00	0.10	0.010				7.10
102	95	97	6	20	2.00	7.31	7.63	0.48	0.015	0.02	6.00	1.74	0.30	0.10	0.005	4.70	335	93.3	8.50
103	90	98	5	12	1.00	7.15	7.45	0.93	0.023	0.08	2.15	0.50	0.18	0.53	0.044		268	76.0	

# V Matlab script data analysis (without code for graphs)

```
% load data
% clear history and figures, set settings
clearvars; close all;
worksheet = 'data_selected';
trunc_ncomp = 3;
tol=1e-9;
calc_fa_results=1;

datfile='../DATA/filtersMn_data_PCA_JBruins.xls';
[D,Dn,parlabels]=load_plantdata_pca(...
    datfile, worksheet);
sz=size(Dn);

%% PCA without rescaling
[Loadings_ns,comp_scores_ns,eigCov_ns,tsq_ns] = princomp(Dn);
V=cov(Dn); [Loadings_ns, latent_scores_ns, explained_ns] = pcacov(V);

%% PCA with scaling
m_Dn_array = mean(Dn,1);
m_Dn = repmat(m_Dn_array,size(Dn,1),1); % in matrix form

std_D = sqrt(diag(V)); R = V./(std_D*std_D');
SD_D = repmat(std_D',size(Dn,1),1); % in matrix form
[Loadings_R, latent_scores, explained] = pcacov(R);

[Loadings_z, comp_scores_z, eigCov_z, tsquare_z] = princomp(Dn./SD_D);
I=find(Loadings_R./Loadings_z-ones(size(Loadings_R))>tol);
if isempty(I)
    disp('Covariance method yields same results as standardized data method, within tolerance
        limits')
else
    warning('Covariance method does not yield the same results as standardized data method.')
end
% Varimax rotation
[rotatedLoadings,Tr] = rotatefactors(Loadings_z(:,1:trunc_ncomp), 'Method','varimax');
if calc_fa_results
    % alternative method: factor analysis
    [Lambda, Psi, T, Stats,Factor_scores] = factoran(Dn, trunc_ncomp);
end
```



# VI H<sup>+</sup> instead of pH (Data I)

Component	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000	8.000	9.000	10.000	11.000
12.000	13.000	14.000	15.000	16.000	17.000						
RMn	0.341	0.003	0.167	0.025	-0.272	-0.042	-0.044	0.092	-0.305	-0.149	-0.092
-0.091	-0.561	-0.483	0.089	0.260	-0.119						
RNH4	0.334	-0.038	0.169	0.003	-0.401	-0.134	-0.081	0.064	-0.079	-0.166	-0.008
0.015	-0.002	0.335	0.169	-0.695	-0.102						
v	-0.215	-0.286	-0.361	0.143	-0.138	0.166	-0.186	0.267	-0.111	-0.127	0.425
-0.076	0.221	-0.471	-0.026	-0.262	-0.119						
tEB	0.171	0.170	0.236	-0.577	0.149	0.040	-0.100	-0.220	-0.080	0.313	0.301
-0.181	0.028	-0.243	-0.350	-0.248	-0.008						
hFB	-0.207	-0.262	0.054	-0.304	-0.073	-0.016	-0.748	0.094	-0.093	0.224	-0.286
0.045	0.021	0.105	0.217	0.132	0.000						
NH4,in	0.151	0.325	-0.052	-0.437	0.230	0.201	-0.012	0.481	0.052	-0.501	-0.010
-0.094	0.165	0.055	0.220	0.103	0.019						
Fein	-0.324	0.040	0.126	-0.272	-0.306	0.001	0.261	-0.069	0.209	-0.032	-0.193
0.100	0.137	-0.123	0.016	0.049	-0.713						
Fe load,A-	-0.349	-0.039	-0.118	-0.135	-0.111	0.235	-0.023	0.104	-0.111	-0.202	0.147
-0.041	-0.537	0.425	-0.467	-0.007	-0.040						
Mnin	-0.075	-0.477	0.192	-0.151	-0.084	0.102	0.394	0.321	0.101	0.149	-0.316
-0.435	0.027	-0.069	-0.054	-0.096	0.305						
PO4,in3-	-0.223	0.350	0.085	0.170	-0.252	0.242	-0.076	-0.307	-0.417	-0.154	-0.202
-0.469	0.309	0.020	-0.020	0.037	0.114						
TOCin	0.166	-0.127	-0.416	-0.316	-0.170	0.124	0.338	-0.055	-0.553	0.210	-0.033
0.329	0.142	0.126	0.102	0.110	0.065						
SiO2,in	-0.109	-0.017	-0.428	-0.251	-0.061	-0.710	0.033	-0.191	0.053	-0.185	0.034
-0.375	-0.076	0.008	0.074	0.035	0.075						
HCO3,in-	0.267	0.141	-0.400	0.018	-0.134	0.059	-0.170	0.028	0.242	-0.042	-0.538
0.127	0.078	-0.186	-0.521	-0.123	0.065						
Cain	0.263	0.037	-0.316	-0.015	-0.248	0.420	-0.048	-0.175	0.426	0.265	0.181
-0.345	-0.146	0.145	0.295	0.132	-0.083						
O2,out	0.078	-0.460	0.023	-0.141	0.244	0.265	-0.018	-0.578	0.061	-0.500	-0.109
0.084	-0.038	-0.088	0.086	-0.086	0.027						
NH4,out	-0.277	0.256	-0.224	0.018	0.365	0.121	0.090	-0.010	-0.103	0.201	-0.298
-0.019	-0.377	-0.172	0.339	-0.471	-0.058						
H+	-0.292	0.214	0.105	-0.189	-0.430	0.044	0.045	-0.093	0.259	-0.082	0.113
0.361	-0.092	-0.222	0.164	-0.055	0.566						

Data set I: PCA, standardized, rotated (truncated to 3 components)

Component	1.000	2.000	3.000
RMn	0.372	-0.011	-0.078
RNH4	0.364	-0.052	-0.079
v	-0.409	-0.234	-0.190
tEB	0.291	0.137	0.103
hFB	-0.148	-0.274	0.131
NH4,in	0.110	0.334	-0.087
Fein	-0.176	0.009	0.302
Fe load,A-	-0.351	-0.032	0.116
Mnin	0.025	-0.503	0.127
PO4,in3-	-0.101	0.325	0.253
TOCin	-0.131	-0.055	-0.443
SiO2,in	-0.348	0.046	-0.269
HCO3,in-	-0.024	0.211	-0.454
Cain	0.018	0.095	-0.402
O2,out	0.044	-0.456	-0.095
NH4,out	-0.338	0.278	0.032
H+	-0.152	0.185	0.291

Data set I: FA, standardized, rotated

Component	1.000	2.000	3.000
RMn	0.383	-0.809	0.268
RNH4	0.316	-0.925	0.200
v	-0.024	0.477	-0.367
tEB	-0.010	-0.366	0.175
hFB	-0.218	0.194	-0.509
NH4,in	-0.016	-0.141	0.432
Fein	-0.812	0.245	-0.489
Fe load,A-	-0.563	0.557	-0.388
Mnin	0.177	-0.095	-0.950
PO4,in3-	-0.678	0.267	0.225
TOCin	0.339	-0.162	0.029
SiO2,in	-0.141	0.281	0.005
HCO3,in-	0.337	-0.262	0.591
Cain	0.322	-0.331	0.382
O2,out	0.503	-0.062	-0.472
NH4,out	-0.385	0.839	0.150
H+	-0.971	0.161	-0.151



# VII PHREEQC-model voor ontmanging: achtergrond, speciatie en sorptieberekeningen

PHREEQC is een simulatie-omgeving die ontwikkeld is door geochemici [Appelo en Postma, 2005] en geschikt is om de volgende berekeningen uit te voeren:

- Speciatie van ionen en evenwichtsreacties in een waterige fase. De waterige fase is van tevoren gedefinieerd, kan zijn ontstaan na menging van twee oplossingen, of is ontstaan na menging van een (waterige) oplossing met een vaste (stof) of vloeibare (gas) fase.
- Batchreacties, waaronder redoxreacties
- (Over)verzadiging van oplossingen
- Sorptie (adsorptie en desorptie)
- 1-Dimensionaal transport met advectie (stroming van grondwater) en diffusie.

## Speciatie

In PHREEQC, wordt aangenomen dat de opgeloste stoffen in de waterige oplossing met elkaar in thermodynamisch evenwicht zijn, met uitzondering van de eerste PHREEQC-berekeningen aan de oplossingen: daar wordt een onbalans tussen de valenties van redoxelementen toegestaan. In de berekeningen van PHREEQC zijn de onbekende variabelen voor elk 'master species' (element of opgelost ion)  $i$ : de activiteit  $a_i$ , activiteitscoëfficiënt  $\gamma_i$ , de ionsterkte  $\mu_i$ , molaliteit  $m_i$  (mol per kg oplosmiddel) en molen in de oplossing  $n_i$ . Ook de activiteit van water ( $a_{H_2O}$ ) en de massa van het water in de oplossing,  $W_{aq}$ , zijn onbekenden in de balansberekening. De balansen worden met een specifiek algoritme (zogenaamde Newton-Raphson algoritme) opgelost.

De balansen voor activiteiten en massa (aantal molen) zijn gedefinieerd als:

$$\begin{aligned} a_i &= \gamma_i m_i \\ n_i &= m_i W_{aq} \end{aligned} \quad (\text{VII.1})$$

Het volgende product van activiteiten wordt toegepast in de balansberekeningen:

$$K_i = a_i \prod_j^{M_{aq}} a_j^{-c_{m,i}} \quad (\text{VII.2})$$

(bijvoorbeeld, de evenwichtsreactie van  $\text{CaSO}_4$  met  $\log K=2,3$  bij  $25^\circ\text{C}$  geeft:

$$10^{2,3} = \frac{a_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (\text{VII.3})$$

$K_i$  is een temperatuurafhankelijke evenwichtsconstante,  $c_{m,i}$  is de stoichiometrische coëfficiënt van ion (master species)  $j$  in stof  $i$  en  $M_{aq}$  is het totaal aantal van opgeloste 'master species'.

Het totaal aantal molen van een ion  $i$  kan met behulp van vergelijkingen (VII.1- VII.3) worden bepaald:

$$n_i = m_i W_{aq} = K_i W_{aq} \frac{\prod_j^{M_{aq}} a_j^{c_{m,i}}}{\gamma_i} \quad (\text{VII.4})$$

De oplossingen worden berekend aan de hand van massa-actie (mass-action) vergelijkingen, the Davies vergelijking of de Debye-Hückel vergelijking voor de berekening van activiteitscoëfficiënten. Standaard gebruikt PHREEQC de Davies-vergelijking, wat een goede benadering is voor oplossingen met lage (zout)concentraties:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad (\text{VII.5})$$



Met  $z_i$  de ionlading van de species  $i$ . PHREEQC bevat een database waarin de master species, de  $\log(K)$  van een honderdtal evenwichtsreacties en sorptiereacties zijn gedefinieerd. Met behulp van vergelijkingen (VII.1)- (VII.5) worden de balansen opgelost.

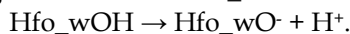
#### *Opperolaktebinding (sorptie)*

Bij het binden van ionen aan het oppervlak van een mineraal (bijvoorbeeld een ijzermineraal als ferrihydriet), worden naast de massa en activiteitenbalans, elektrostatistische potentialen berekend volgens de methode als gepresenteerd in [Dzombak en Morel; 1990]. In die methode wordt aangenomen dat het aantal actieve sites  $N_s$ , het specifieke oppervlak  $A_s$  (in  $\text{m}^2/\text{g}$ ) en de massa  $S_s$  van het oppervlak bekend zijn. Twee onbekende constanten zijn, enerzijds de elektrostatistische potentiaal (activiteit):

$$\ln a_{\Psi S} = \ln \left( e^{F\Psi_s / (2RT)} \right) = \frac{F\Psi_s}{2RT} \quad (\text{VII.6})$$

met  $F$  de Faraday constante ( $96493,5 \text{ J V}^{-1} \text{ eq}^{-1}$ ),  $\Psi_s$  het potentiaal op het oppervlak (in volt),  $R$  is de gasconstante ( $8,3147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), en  $T$  de temperatuur (Kelvin)

en anderzijds de activiteit van de 'master oppervlaktespecies' (analoog aan vergelijking (VII.1)). Standaard wordt in de database van PHREEQC aangenomen dat Hfo (hydrus ferric oxide) de master oppervlaktespecies is, dat wil zeggen het mineraal dat verantwoordelijk is voor sorptie (en desorptie). Daarbij wordt onderscheid gemaakt tussen zwakke bindingsplekken (weak sites) en sterke bindingsplekken (strong sites). De neutrale staat van een Hfo, met in dit geval zwakke bindingsplekken (w) is gedefinieerd als Hfo\_wOH. Een negatieve bindingsplek vormt zich als volgt:



De massa-activiteitsbalans bevat in dit geval de elektrostatistische potentiaalterm, i.e.:

$$K_{\text{Hfo\_wO}^-} = \frac{a_{\text{Hfo\_wO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Hfo\_wOH}}} e^{-F\Psi_s / (RT)}$$

De potentiaalterm ( $\exp(-F\Psi_s / RT)$ ) is een factor die verband houdt met de energie die nodig is om een geladen deeltje van het geladen oppervlak te bewegen. In het algemeen wordt in PHREEQC de massa-activiteitenbalans voor oppervlakte-species  $i_s$  bepaald met:

$$K_{i_s} = \left( a_{i_s} \prod_j^{M_{aq}} a_j^{-c_{m,i_s}} \right) e^{-F\Psi_s \Delta z_{i_s} / (RT)} \quad (\text{VII.7})$$

De balans voor het totale aantal mol van species  $i_s$  kan dan worden afgeleid uit (VII.1), (VII.6)-(VII.7).

#### *Kinetiek*

Naast speciatie en evenwicht met complexatieoppervlak van Hfo, kunnen kinetische reacties in PHREEQC geïmplementeerd worden. Daartoe dient de gebruiker wel een kinetisch model expliciet te definiëren. In geval van kinetiek houdt PHREEQC geen massabalans of ladingsbalans bij. Daarom is het zaak om de stoichiometrie van de reactie (kloppend) mee te geven. Oxidatiereacties (zoals die van mangaan, vergelijking (2.3)) hebben in PHREEQC echter een ontkoppeling van definities voor species' nodig, daar de ladingsbalans met de stoichiometrie niet in het programma kan worden afgedwongen. Deze ontkoppeling wordt beschreven in het rapport: [Vries et al., 2013]

# VIII PHREEQC model

De code voor de simulaties voor run 1 en run 2 worden hieronder weergegeven. Het eerste deel is weergegeven in en bevat de concentraties in het influent en de homogene oxidatie van ijzer in het bovenwater. Commentaar staat met '#' aangegeven.

```
TITLE De Punt manganese removal in the supernatant layer

# code van SELECTED_OUTPUT is hier om leesbaarheidsredenen weggelaten.
INCREMENTAL_REACTIONS true
KINETICS 1
Fd_ox
  -formula Fd -1.0 Ft 1.0 Floc 0
  -parms 2.5e11
  -step_divide 1e-3

SOLUTION 0-2 #0-10
  temp      12.5
  units     mmol/L
  pH        7.16
  pe        10.0 O2(g) -0.623
  S(6)      0.193 # sulphate
  Ca        1.534 # calcium
  Mg        0.236 # magnesium, calculated from Total Hardness
  Na        1.109 charge # sodium conc. is adapted to reach
            charge balance
  Cl        1.158
  #Fd       0.101 #
  Mn        0.00375 # Mn2+
  Alkalinity 3.361 as HCO3
  P         0.008 # phosphate
  Nam       0.45 # ammonium

copy SOLUTION 0 22
save SOLUTION 0
END

USE SOLUTION 0
MIX 1
  0      .01
  1      .99

TRANSPORT # Transport through supernatant layer
# flow: 60 m3/h, filter area 12.5 m2, v=4.8 m/h
# assumed: 0.48 m supernatant level, i.e. t_res = 1/10 h (6 min)
  -cells      2
  -shifts     100
  -time_step  3.6 # seconds
  -flow_direction diffusion_only
  -boundary_conditions flux constant
  -stagnant   1 0 0 0
  -print_cells 1
  -punch_cells 1
  -punch_frequency 100
  -warnings   true
COPY solution 1 0
END
```

```

# De Punt manganese removal (continued) , filter sorption and reactions

SOLUTION 1-10 # this solution is used to equilibrate the surface
              # material
temp          12.5
units         mmol/L
pH            7.16
pe           10.0 O2(g) -0.623
S(6)         0.193 # sulphate
Ca            1.534 # calcium
Mg            0.236 # magnesium, calculated from TH
Na            1.109 charge # sodium
Cl            1.158
Alkalinity   3.361 as HCO3
P             0.008 # phosphate
Nam          0.45 # ammonium

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10
Ferrihydrite 0      0.5 # SI-value where saturation occurs and amount of
                    # ferrihydrite (0.5 mol/L)

SOLUTION 11
S(6)         0.193 # sulphate
Ca            1.534 # calcium
Mg            0.236 # magnesium, calculated from TH
Na            1.109 # sodium
Cl            1.158 charge
Fd            0.0989
Mn            0.106
Alkalinity   3.361 as HCO3
P             0.008 # phosphate
Nam          0.45 # ammonium

KINETICS 1-10
Fd_ox
-formula Fd -1.0 Ft 1.0 Floc 0.0
-parms 2.5e12
-step_divide 1e-3
SURFACE 1-10 # the filter is assumed in equilibrium with solution 11
equil solution 11
Hfo_w Ferrihydrite eq 0.2 5.33e4

TRANSPORT # transport through filter medium
-cells          10
-lengths        0.20
-time_step      59.2
-shifts         10000
-flow_direction forward
-boundary_conditions constant flux
-correct_disp   true
-diffusion_coefficient 3e-010
-dispersivities 0 #0.016981
-print_cells    1-10
-punch_cells    1-10
-punch_frequency 100

END

```

