



BTO 2016.002 | Januari 2016

BTO rapport

Ondergronds Zuiveren

Uitwerking van de toepasbaarheid en
verkenning van de mogelijkheden voor
drinkwaterproductielocatie Heel (WML)

BTO

Ondergronds Zuiveren — Uitwerking van de toepasbaarheid en verkenning van de mogelijkheden voor drinkwaterproductielocatie Heel (WML)

BTO 2016.002 | Januari 2016

Opdrachtnummer

400979

Projectmanager

Dr K.J. Raat

Opdrachtgever

BTO - Speerpuntonderzoek
WML

Kwaliteitsborger(s)

Prof. Dr. P.J. Stuyfzand

Auteur(s)

Dr. N. Hartog

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.
Een jaar na publicatie is het openbaar.

Jaar van publicatie
2016

Meer informatie

Dr. Niels Hartog
T
E niels.hartog@kwrwater.nl

Keywords

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



BTO report code | Januari 2016 © 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.

Samenvatting

Zowel de puteigenschappen als de onttrekkingscondities op Heel bieden mogelijkheden voor het testen van Ondergronds Zuiveren als aanvullende zuiveringstechniek. Het aanrijken van de aquifer rond een put met reactieve middelen zoals actief kool, ijzerhydroxiden of mangaanoxiden lijkt daarvoor het meest geschikt en praktisch haalbaar.

Onder verschillende redoxcondities kunnen verschillende organische microverontreinigingen meer of juist minder afbreken. Daarom heeft de variatie in redoxcondities op Heel niet bij voorbaat een beperkende invloed op de toepasbaarheid van Ondergronds Zuiveren. De mate van verwijdering door de toepassing van actief kool als reactief middel lijkt op voorhand niet gevoelig te zijn voor redoxcondities. Wat betreft ijzerhydroxiden danwel mangaanoxiden als reactief middel blijkt uit de literatuur dat deze onder zowel oxische als ijzerreducerende condities bepaalde stoffen versterkt kunnen afbreken. Experimentele tests onder verschillende condities zullen moeten uitwijzen onder welke combinatie van redoxcondities en reactief middel de sterkste verwijdering op zal treden voor bepaalde stoffen. Bij de toepassing van mangaanoxiden als reactief middel onder ijzerreducerende omstandigheden is ook mangaanmobilisatie als gevolg van reductie van mangaanoxiden door opgelost tweewaardig ijzer een aandachtspunt.

De aanwezigheid van (te?) hoge achtergrondstroming is de grootste onzekerheid voor de putten uit de Galgenberg ruwwatersectie. Met veld- en modelonderzoek zouden de mate van achtergrondstroming en de invloed op het creëren van een ondergrondse reactieve zone bepaald kunnen worden.

Inhoud

Samenvatting	1
Inhoud	2
1 Inleiding	3
1.1 Context van het onderzoek	3
1.2 Aanleiding voor het onderzoek	4
1.3 Doel van het onderzoek	5
2 Winlocatie Heel	6
2.1 Geohydrologische situatie	6
2.2 Grondwaterkwaliteit	8
3 Ondergronds Zuiveren	10
3.1 Ondergronds Zuiveren: Het concept	10
3.2 De creatie van een ondergrondse reactieve zone	10
3.3 Reactor volume: beschikbare porievolume	11
3.4 Contacttijd: reistijd van grondwater door de reactieve zone naar de put	13
3.5 Verwijderingsefficiëntie in de reactieve zone	16
4 Ondergrondse reactieve zone: Aanleg en type	22
4.1 Afstand vanaf de put	22
4.2 Reactieve fase	22
4.3 Type reactief middel	23
5 Evaluatie van condities voor ondergronds zuiveren bij Heel	26
5.1 Putcondities	26
5.2 Achtergrondstroming	28
5.3 Organische microverontreinigingen	29
6 Conclusies en Aanbevelingen	32
6.1 Kansen voor Ondergronds Zuiveren op Heel	32
6.2 Synthese mogelijkheden voor Ondergronds Zuiveren op winlocatie Heel	32
7 Referenties	34

1 Inleiding

In toenemende mate heeft de aanwezigheid van medicijnen in het ingelaten Maaswater de aandacht gekregen en sinds 2010 heeft WML op meerdere locaties in het productieproces analyses op de aanwezige geneesmiddelen laten uitvoeren. In een uitgebreide studie naar de aanwezigheid van geneesmiddelen en afbraakproducten daarvan in 2011 en 2012 is vastgesteld dat bij de inlaat in het Lateraalkanaal totale geneesmiddelenconcentraties tot enkele microgrammen aanwezig kunnen zijn. In extreem droge periodes kan de concentratie toenemen tot waarden boven 10 µg/l (Laak, 2013). Op basis van demografische en klimatologische ontwikkelingen is de verwachting dat deze concentraties in de toekomst nog verder kunnen oplopen (Van Der Aa, 2011). In 2012 is onderzoek gedaan naar de mogelijkheden om de belasting van het oppervlaktewater in de Maas en de Zuid-Limburgse beken met medicijnen en afbraakproducten te verminderen en de drinkwaterbereiding te beschermen (Hofman, 2013).

Uit recent verkennend onderzoek (Hartog and Antoniou, 2013) is gebleken dat met het verhogen van de reactiviteit van het sediment rond grondwateronttrekkingsputten de verwijdering van organische microverontreinigingen verbeterd kan worden. Door het behandelen van het aquifersediment binnen beperkte straal (<25m) rond een onttrekkingsput, wordt een relatief grote 'reactorruimte' (bv >2500 m³) gecreëerd waarbinnen gedurende relatief lange reistijden (dagen tot weken) extensieve verwijderingsprocessen in een hoog netto verwijderingsrendement kunnen resulteren. Uit zowel het literatuuronderzoek als voorbereidende experimentele onderzoek (Hartog and Antoniou, 2013) is het verhogen van de sedimentreactiviteit door aanrijking met ijzer- en mangaanoxide naar voren gekomen als kansrijke methode voor verbeterde verwijdering van tenminste een aantal belangrijke OMVs. Vooralsnog is echter nog onbekend hoe deze vorm van Ondergronds Zuiveren in de praktijk kan bijdragen tot verbetering van de totale zuiveringsefficiëntie en hoe deze het effectiefst kan worden ingepast in de bestaande zuiveringsketen. Dit is voor WML onderzocht binnen het kader van BTO speerpuntonderzoek onderzocht. Dit onderzoek richtte zich specifiek op de toepasbaarheid van Ondergronds Zuiveren bij de productielocatie Heel. De uitkomsten van dit onderzoek zijn in deze rapportage beschreven.

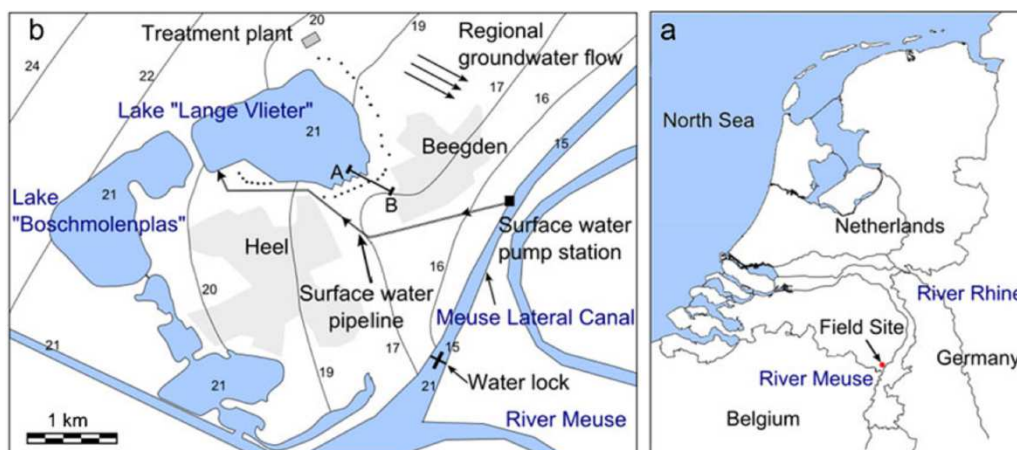
1.1 Context van het onderzoek

In toenemende mate vormen organische microverontreinigingen (OMVs) voor veel kwetsbare grond- en oevergrondwaterwinningen een continue bedreiging die een hoge zuiveringsinspanning vereisen. Naast de reeds bekende OMVs, vormen ook de (nog) onbekende stoffen een probleem, des te meer doordat de OMVs die in ruwwater worden aangetroffen steeds polairder worden. Hierdoor zijn ze lastiger te verwijderen met conventionele zuiveringsmethoden, zoals actief kool. Door dit polaire karakter interacteren deze stoffen ook weinig met apolaire bestanddelen in de ondergrond zoals natuurlijk organisch materiaal en zijn ze relatief mobiel tijdens bodempassage.

De potentie voor hoger verwijderingsrendement voor polaire OMVs ontstaat door gebruik te maken van de relatief grote ruimte en de trage stroomsnelheden naar de put, in vergelijking tot bovengrondse zuivering. Hierdoor zou met ondergronds zuiveren een veel langere

contacttijd gerealiseerd kunnen worden. Dit is in een recent verkennend onderzoek (Hartog and Antoniou, 2013) getest met een waterige cocktail aan 11 geselecteerde OMVs. Hierbij kwam het lokaal verhogen van de reactiviteit van de ondergrond met ijzer- dan wel mangaanoxides naar voren als een kansrijke techniek voor meerdere OMVs. Deze observatie voedt ook de suggestie dat de ijzer- en mangaanerslag die plaatsvindt bij de toepassing van ondergronds ontijzeren (in NL, voornamelijk door Vitens) en ondergronds beluchten (door Oasen), tevens bijdraagt aan het verlagen van de concentraties organische microverontreinigingen in het onttrokken ruwwater. Echter in hoeverre dit daadwerkelijk optreedt, voor welke OMVs en in welke mate is nog niet duidelijk. Gezien de factoren die een rol spelen, zal de mate en wijze waarin Ondergronds Zuiveren kan bijdragen aan de algehele OMV verwijdering vooral afhangen van de aard en concentraties van de aanwezige OMVs, put- en onttrekkingskarakteristieken alsmede de aanwezige redoxomstandigheden in het grondwater. Voor dit onderzoek hebben we voor het verkennen van de mogelijkheden de condities voor drinkwaterproductielocatie Heel gebruikt.

Drinkwaterbedrijf WML neemt bij waterproductiebedrijf Heel, Maaswater uit het Lateraalkanaal in voor de productie van drinkwater. Na inname verblijft het water gemiddeld circa 1,5 jaar in het procesbekken 'De Lange Vlieter'. Na inname van water uit het Lateraalkanaal wordt het na bodempassage gewonnen door 29 onttrekkingsputten en verder behandeld tot drinkwater (Figuur 1). Naast verdunning met grondwater vindt er gedurende de verschillende processtappen ook verwijdering van geneesmiddelen plaats. In welke mate en voor welke stoffen dit gebeurt, is bepaald in een recente studie (Hartog, 2014).



FIGUUR 1 OVERZICHT VAN PRODUCTIELOCATIE HEEL (BUSTOS MEDINA ET AL., 2013)

1.2 Aanleiding voor het onderzoek

Recent is het voor een aantal OMVs duidelijk geworden dat zij sterk interacteren met hydrofiële minerale fasen. Zo is bekend dat glyfosaat, AMPA en metolachloor adsorberen aan ijzer- en mangaan(hydr)oxiden, en onder invloed van deze (hydr)oxiden kunnen afbreken (bijvoorbeeld (Barrett and McBride, 2005) en (Lee and Benson, 2004)). Ook is duidelijk dat de interactie van opgelost gereduceerd ijzer of mangaan met hydroxidefasen voor snelle verwijdering van OMVs kan zorgen (door het creëren van "electron shuttles"), zoals van sulfamethoxazole en gechloteerde verbindingen (Mohatt et al., 2011; Pecher et al., 2002; Scherer et al., 1999).

Echter, deze ijzer- en mangaan(hydr)oxiden zijn van nature slechts in lage gehalten (<1%) aanwezig in aquifersedimenten. Daarom wordt er ter verbetering van de grondwaterkwaliteit ook gekeken naar de toepassing van deze hydroxidemineralen (Pecher et al., 2002; Scherer et al., 1999; Tosco et al., 2012) als bestanddelen van reactieve schermen voor de verwijdering van OMV verontreinigingen. Vergelijkbaar zou het lokaal rond een winningsput verhogen van de hydroxidengehalten een ondergronds reactief scherm kunnen creëren waarmee de verwijdering van deze stoffen gestimuleerd kan worden. Het aquifersediment rond de put kan actief worden aangerijkt met ijzer- en/of mangaanoxiden door middel van de injectie van reactieve media zoals een ijzerhydroxidesuspensie (Tosco et al., 2012) of een waterige permanganaatoplossing (Antoniou et al., 2014).

1.3 Doel van het onderzoek

Organische microverontreinigingen vormen een bedreiging voor winningen en een uitdaging voor bestaande zuiveringssystemen. Ondergronds zuiveren biedt in potentie een techniek waarmee de zuiveringsketen kan worden uitgebreid bij elke winningslocatie waar water uit de grond wordt gewonnen. Omdat de al aanwezige ruimte in het aquifersediment wordt benut, is er geen bouw van additionele reactorruimte nodig. Ook kan de zuivering gericht worden toegepast en aangepast op basis van verschillen in waterkwaliteit op putniveau. Omdat gebruik gemaakt wordt van de relatief lange reistijden door het sediment voordat het water de put bereikt, kan zonder energie- en/of grondstof-intensieve behandeling, met weinig intensieve omzettingsreacties een goed verwijderingsrendement gehaald worden. Hiermee kan Ondergronds Zuiveren bijdragen aan het realiseren van een zo klimaatneutraal, duurzaam en kosten-efficiënt mogelijke waterzuivering.

Hiertoe is voor de winlocatie Heel (WML) geïnventariseerd:

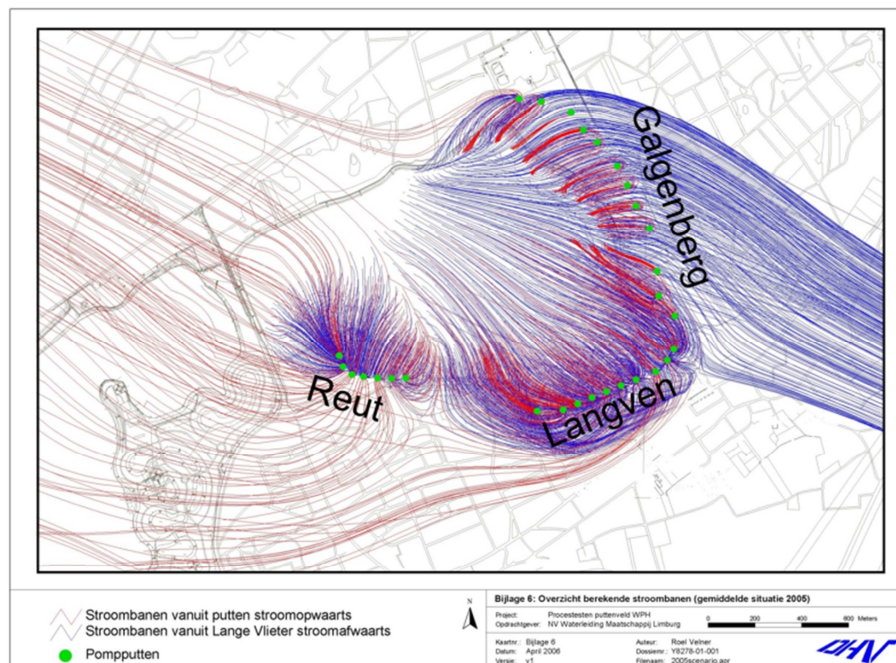
- Hoe de gehanteerde onttrekkingsdebieten, puteigenschappen en redox-omstandigheden de mogelijkheden voor Ondergrondse Zuivering beïnvloeden.
- Voor welke (soorten) van de in het grondwater aanwezige of toekomstige OMVs, Ondergronds Zuiveren waarschijnlijk zal kunnen bijdragen in het verhogen van het verwijderingsrendement.
- Op welke wijze het benodigde reactieve scherm rond putten gerealiseerd (bv injectie van minerale deeltjes of een reactieve oplossing) en gedimensioneerd (mate van aanrijking, afstanden vanaf de put) kan worden.

2 Winlocatie Heel

2.1 Geohydrologische situatie

2.1.1 Grondwaterstroming

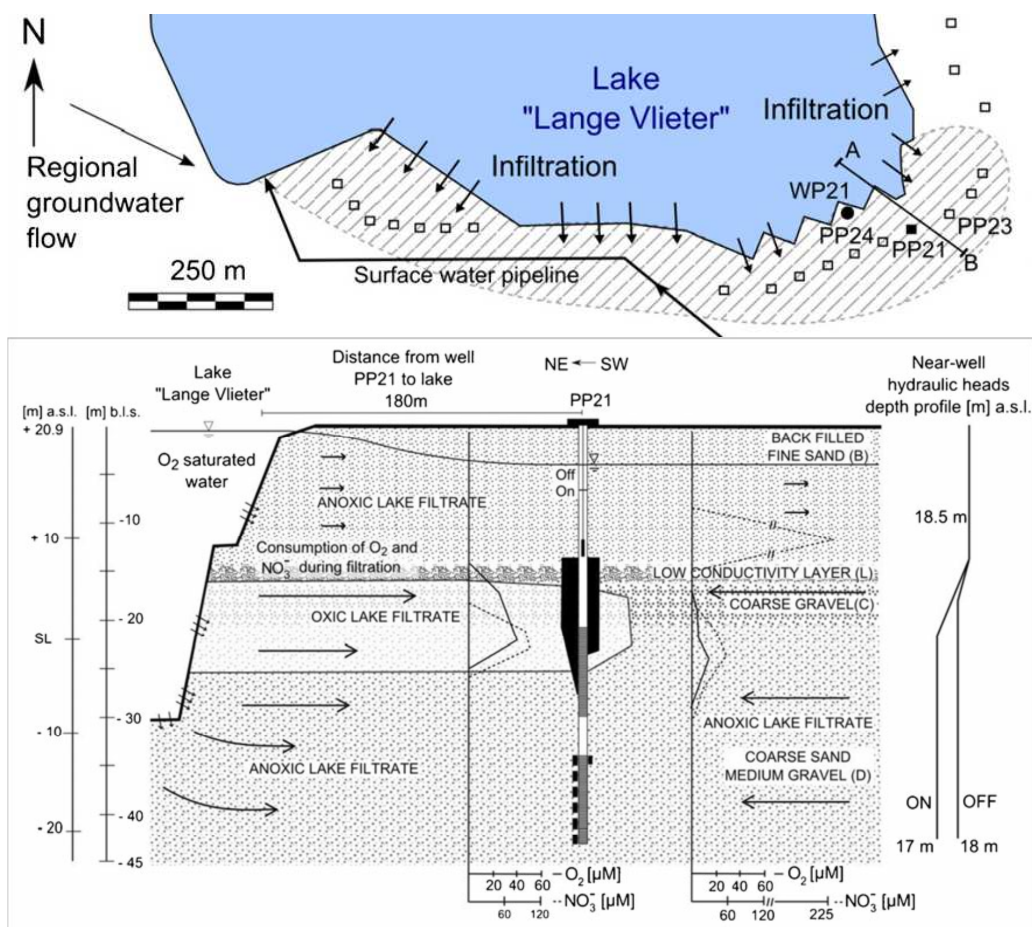
Het in de putten onttrokken water is voor een deel water dat is ingelaten in De Lange Vlieter en voor een andere deel lokaal grondwater (Figuur 2). Uit eerdere studies is gebleken dat een deel van het in De Lange Vlieter ingelaten water langs de onttrekkingsputten richting de Maas stroomt. Dit is het gevolg van sterke grondwatergradienten en lijkt vooral op te treden in het oostelijk deel van het winveld bij de ruwwatersectie Galgenberg (Figuur 2).



FIGUUR 2: GEMODELLEERDE STROOMBANEN VOOR DE WINLOCATIE HEEL (DOOR DHV, 2005) MET INDICATIE VAN RUWWATERSECTIES GALGENBERG, LANGVEN EN DE REUT

2.1.2 Heterogeniteit

Naast de variabele grondwaterstromingscondities, is de bodemopbouw heterogeen (Figuur 3). Door de verschillende doorlatendheden van de doorsneden sedimentaire formaties variëren de door de putten onttrokken grondwater volumes met de diepte. Als gevolg van de stromingsvariatie en sedimentaire heterogeniteit op de winlocatie, variëren de redoxcondities met de diepte van (sub)oxisch (nitraat en/of zuurstofhoudend) tot ijzerreducerend (ijzerhoudend). De redoxtoestand van het onttrokken grondwater per put hangt daarmee af van in hoeverre het toestromende water (sub)oxisch danwel ijzerreducerend grondwater bevat.

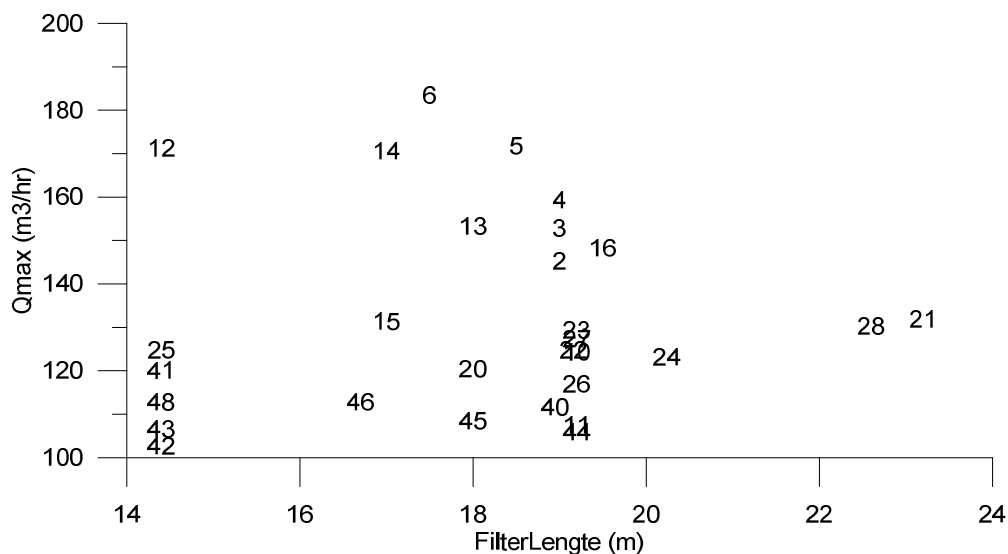


FIGUUR 3: VERTICALE DOORSNEDE VAN DE ONDERGROND DWARS OP DE PUTTEN VAN RUWWATERSECTIE LANGVEN FIGUUR 2) TER ILLUSTRATIE VAN DE STROMINGS-, SEDIMENTAIRE EN REDOXVARIATIE IN DE ONDERGROND.FIGUUR OP BASIS VAN (BUSTOS MEDINA ET AL., 2013)

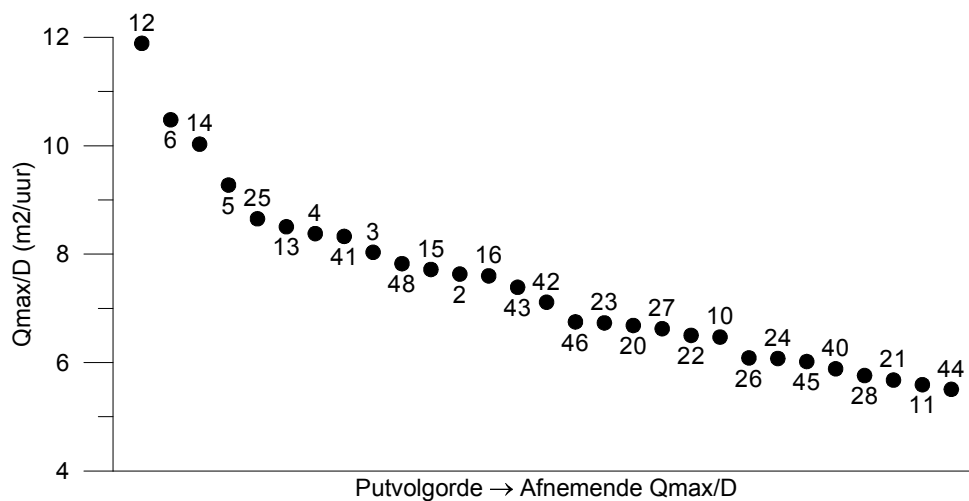
2.1.3 Filterlengtes en onttrekkingsdebieten

Op basis van de maandelijkse onttrekkingsgegevens voor de periode 2001 tot 2011 is per put het onttrekkingsdebiet afgeleid. Aangezien putten periodiek uit staan is het onttrekkingsdebiet per put berekend op basis van het hoogst onttrokken volume in 1 maand in die periode. Voor dit maximum is ervan uitgegaan dat die put die maand voltijd in bedrijf was. Voor de ondiepe putten die via bodempassage water uit de Lange Vlieter trekken varieert het onttrekkingsdebiet tussen 100 (put 42) en 180 (put 6) m³ per uur (Figuur 4). De filterlengtes voor de ondiepe putten varieert tussen 14 en 22 m. De diepe putten bij de winning Heel, met langere filterlengtes (tot 50 m), worden incidenteel ingezet voor grondwaterwinning. Deze putten worden in het kader van dit onderzoek niet verder beschouwd.

Voor de ondiepe putten varieert het genormaliseerde onttrekkingsdebiet (debiet per meter filterlengte, Figuur 5) tussen 5,5 (put 44) en 11,9 (put 12) m²/uur.



FIGUUR 4: BEREKENDE ONTTREKKINGSDEBIETEN PER PUT, AANGEGEVEN MET PUTNUMMERS, BEREKEND OP BASIS VAN HET MAXIMAAL ONTTROKKEN VOLUME PER MAAND EN UITGEZET TEGEN DE FILTERLENGTE VAN DEZE PUTTEN.

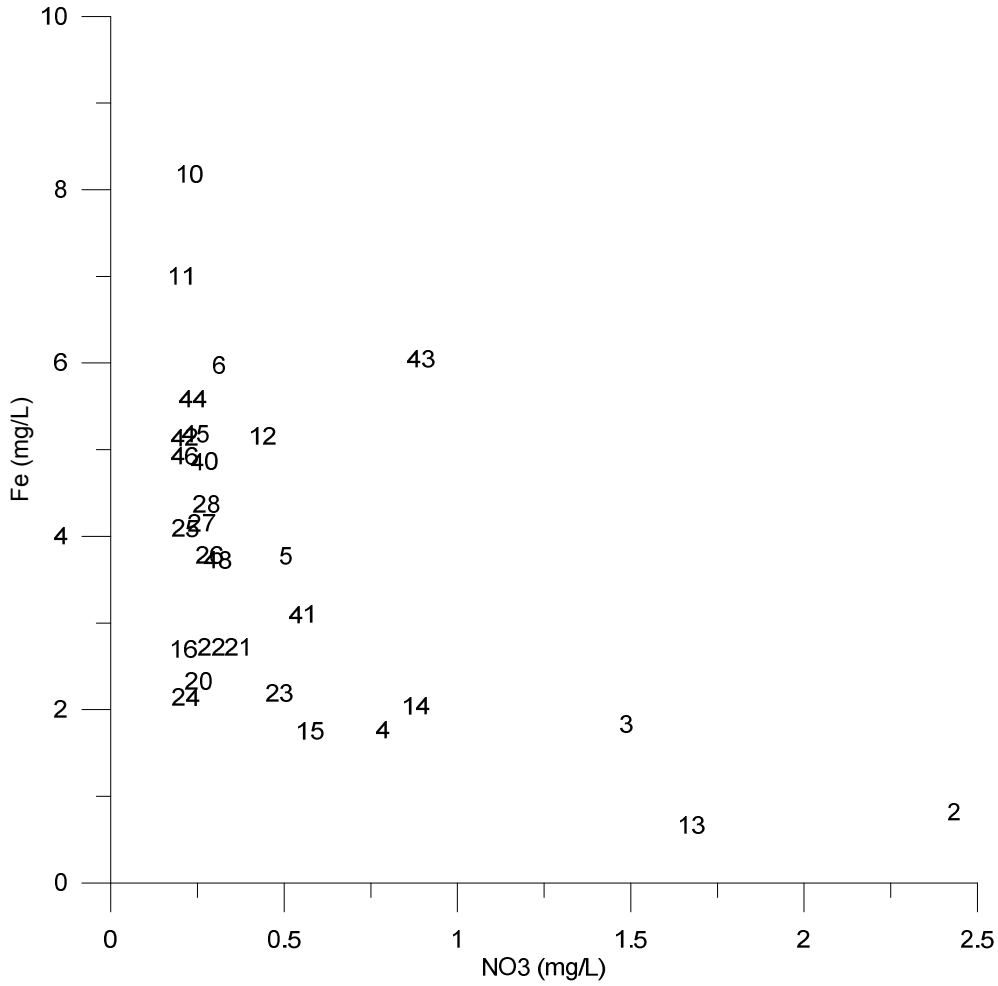


FIGUUR 5: GENORMALISEERDE ONTTREKKINGSDEBIETEN (QMAX/D), DE VERHOUDING VAN HET MAXIMALE ONTTREKKINGSDEBIET PER PUT (QMAX) TEN OPZICHTE VAN FILTERLENGTE (D). PUTTEN IN VOLGORDE VAN AFNEMEND GENORMALISEERD ONTTREKKINGSDEBIET.

2.2 Grondwaterkwaliteit

Op basis van gegevens voor de periode 1999-2011 is de kwaliteit van het door de verschillende putten onttrokken grondwater beschouwd. Het grondwater is kalkgebufferd bij variërende CO₂-spanning. De gemiddelde zuurgraad voor de verschillende putten varieerde tussen pH 7,3 en 7,6. De redoxtoestand van het onttrokken grondwater varieert sterk per put (tussen (sub)oxisch en ijzerreducerend). Dit wordt het duidelijkst geïllustreerd door de

aanwezigheid van ofwel nitraatconcentraties tot 2,5 mg/L dan wel verhoogde ijzerconcentraties tot 8 mg/L.

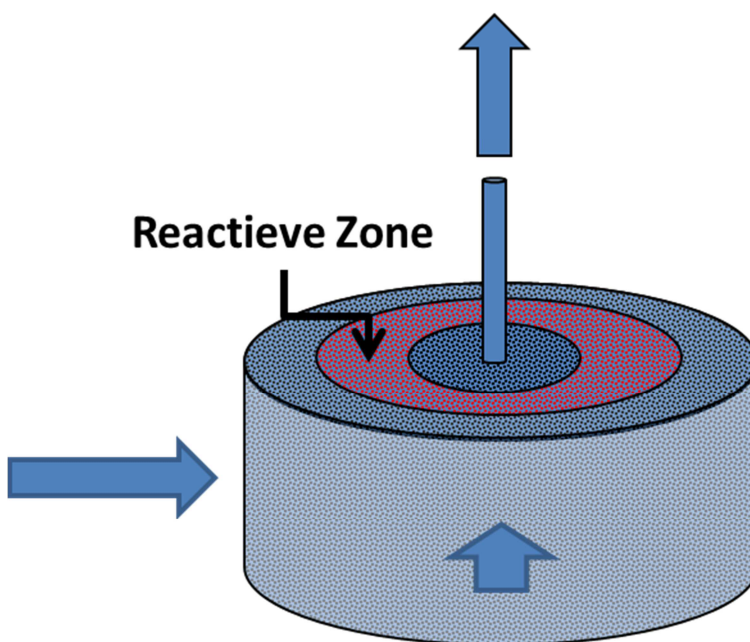


FIGUUR 6: GEMIDDELDE NITRAAT EN IJZERCONCENTRATIES VOOR DE VERSCHILLENDE PUTTEN OP DE WINLOCATIE. CIJFERS GEVEN PUTNUMMERS WEER.

3 Ondergronds Zuiveren

3.1 Ondergronds Zuiveren: Het concept

Centraal in het concept Ondergronds Zuiveren is het creëren van een ondergrondse reactieve zone (Figuur 7) in een aquifer op enige afstand van de put. In deze zone is de reactiviteit van het sediment kunstmatig verhoogd, zodanig dat de concentraties van één of meerdere verontreinigingen met een bepaalde gewenste mate afnemen. De zuivering van het grondwater vindt dus (deels) ondergronds plaats, alvorens het grondwater de onttrekkingsput bereikt.

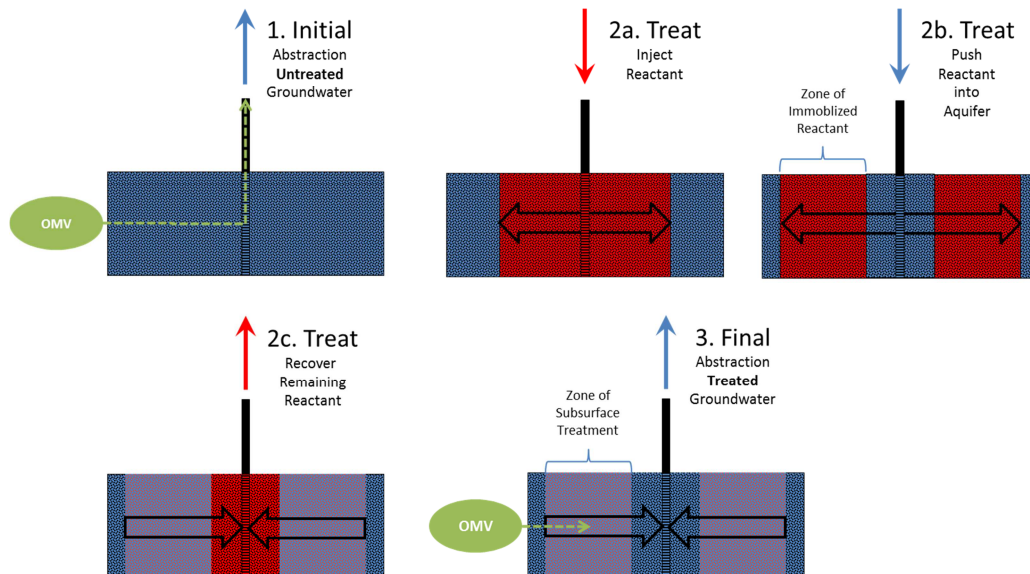


FIGUUR 7: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET CONCEPT ONDERGRONDS ZUIVEREN

3.2 De creatie van een ondergrondse reactieve zone

Bij Ondergronds Zuiveren wordt er een ondergrondse reactieve zone gecreëerd, zodanig dat het grondwater dat naar de onttrekkingsput stroomt wordt behandeld. Als de te verwijderen verontreinigingen van alle kanten met het grondwater naar de put toe stromen, of als onbekend is uit welke richting deze komen, dan vereist dit een reactieve zone rondom de onttrekkingsput (Figuur 7). Hoewel deze reactieve zone bij zeer ondiepe freatische winningen misschien nog middels graafwerkzaamheden tot de benodigde filterdiepte gerealiseerd zou kunnen worden, kan dit gericht en efficiënter, door tijdelijk de onttrekkingsput te gebruiken voor de injectie van een waterige oplossing met een reactief middel. Hoewel, zoals beschreven in Hoofdstuk 4, hierbij de aard en volumes van de reactieve oplossing afhangen van onder meer de beoogde werking en het type te behandelen verontreiniging(en), wordt er wel een aantal basisstappen onderscheiden (Figuur 8). Zo wordt er na de injectie van een bepaald volume aan reactieve oplossing, nog een volume water (bv. ruw of rein) geïnjecteerd om het reactieve middel verder van de put de aquifer in te duwen. Dit heeft als doel om er zeker van te zijn dat alle potentiële reactiviteit in de oplossing (bv. neerslagen of deeltjes, Hoofdstuk 4) in de aquifer geïmmobiliseerd kan worden. Doordat

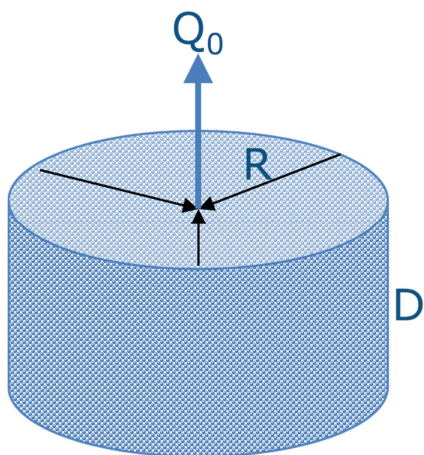
deze reactieve fasen door de behandeling gedispergeerd in de aquifer worden ingebracht hebben deze daarbij een relatief hoog contactoppervlak voor verwijderingsreacties.



FIGUUR 8: GESCHEMATISEERDE STAPPEN VOOR HET REALISEREN VAN EEN ONDERGRONDSE REACTIEVE ZONE

Hierna wordt tenminste het totaal geïnjecteerde volume weer teruggewonnen en gespuid indien nodig, om er zeker van te zijn dat er bij het terugschakelen van de put naar distributie geen resten van de reactieve oplossing worden verpompt. Hiermee zijn de stappen voor ondergrondse zuivering gerealiseerd en kan het grondwater na onttrekken, eventueel aangevuld met aanvullende (bestaande) zuiveringsstappen, naar de distributie.

3.3 Reactor volume: beschikbare porievolume



FIGUUR 9: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN EEN ONTTREKKINGSPUT MET FILTERLENGTE D (M) EN DEBIET Q_0 (M^3/UUR).

Het "reactor"volume waar het te behandelen grondwater bij ondergronds zuiveren doorheen stroomt, komt overeen met het poriënvolume in het deel van de aquifer rond de onttrekkingsput waar de reactieve zone gecreëerd is. Hoewel het porievolume door de

behandeling in de meeste gevallen iets afneemt (<10%), zal doorgaans voldoende reactiviteit gerealiseerd kunnen worden (Hartog and Antoniou, 2013). Hierdoor is het risico op aquiferverstopping zeer gering. Dit porievolume wordt bepaald door de dikte van behandelde aquifer, de straal van de behandeling rond de put en de porositeit van de aquifer volgens (Figuur 9):

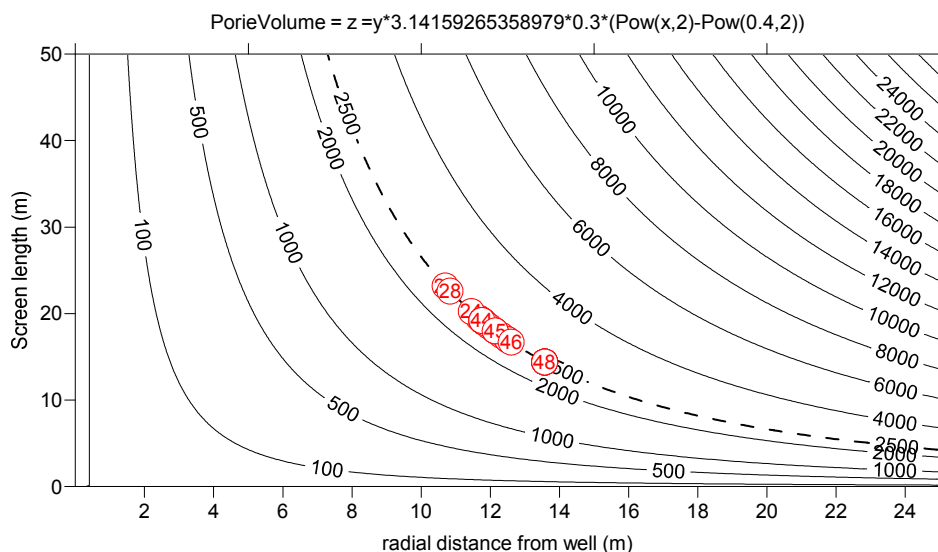
$$V(R) = n\pi(R^2 - r^2)D$$

Waarin:

- $V(R)$, het beschikbare porievolume is
- R , de afstand vanaf de putwand tot de buitenrand van de reactieve zone in de aquifer (m)
- r , de afstand tot de binnenrand van de reactieve zone, inclusief de straal van de put (m)
- D , de hoogte van het putfilter waarover is geïnjecteerd (m)
- n , de gemiddelde effectieve porositeit van de aquifer (-)

Voor een gegeven filterlengte (D) is het porievolume van de reactieve zone afhankelijk van het volume aan reactieve oplossing dat is geïnjecteerd. Door de kwadratische afhankelijkheid van de straal kunnen binnen relatief korte afstanden van een put grote porievolumes als reactieve zone worden toegepast. Zo is de straal voor het porievolume gelijk aan een olympisch zwembad (2500 m³) 20 meter vanaf een put met een filterlengte van of 10 meter, en minder dan 8 meter voor een put met een filterlengte van 50 meters (Figuur 10). Voor de verschillende filterlengtes (14-50m) van putten voor de winlocatie Heel varieert deze "2500m³"-straal tussen de 8 en 14 meter.

De porievolumes die voor het realiseren van ondergronds zuivering aangerijkt kunnen worden, zijn zeer groot in vergelijking tot de "empty-bed volumes" van bovengrondse reactoren. In theoretische zin zijn deze zelfs ongelimiteerd, aangezien het voor Ondergronds Zuiveren toe te passen volume alleen afhangt van het volume aan reactieve oplossing dat geïnjecteerd wordt. De injectie van een groter volume aan reactieve oplossing leidt vanzelf tot de creatie van een grotere reactieve zone. In praktische zin zouden de toepasbare volumes beperkt kunnen worden door bijvoorbeeld onderlinge putafstanden of terreingrenzen. Maar gezien de zeer grote volumes (bv >2500 m³) aan reactieve zone die gecreëerd kunnen worden binnen relatief korte afstanden (bv <15m, Figuur 10) zal dit in de praktijk niet snel tot belemmeringen voor het toepassen van Ondergronds Zuiveren leiden.



FIGUUR 10 HET PORIEVOLUME (M3) ROND EEN PUT ALS FUNCTIE VAN DE STRAAL VANAF DE PUT (X) EN DE FILTERLENGTE (Y). AANNAMES: PUTSTRAAL IS 0.4M EN POROSITEIT IS 0.3. DE CIRKELS GEVEN DE RADIALE AFSTAND VANAF DE PUT WEER VOOR HET CREËREN VAN EEN REACTIEVE ZONE MET EEN PORIEVOLUME VAN 2500 M³ VOOR DE FILTERLENGTES VAN DE ONDIEPE PUTTEN VOOR DE WINLOCATIE HEEL. DE CIJFERS GEVEN DE PUTNUMMERS WEER.

3.4 Contacttijd: reistijd van grondwater door de reactieve zone naar de put

Naast het beschikbare volume voor de reactieve zone, is bij Ondergronds Zuiveren de te verwachten reistijd (contacttijd) van grondwater door die zone van belang. Met behulp van een simpele benadering zoals gebruikt door De Vries (1975), kan de reistijd van grondwater naar een put worden uitgedrukt als:

$$t(r) = \pi n \frac{D}{Q_0} (R^2 - r^2)$$

Waarin,

- $t(r)$ de reistijd van grondwater is van de buitenrand van reactieve zone tot de put
- R de radiale afstand is van de buitenrand van de reactieve zone tot de put(m)
- r de straal is van de put, of de binnenrand van de reactieve zone (m)
- D de filterlengte van de put is (m)
- Q_0 het onttrekkingsdebiet is (m³/uur)
- n de gemiddelde effectieve porositeit (-)

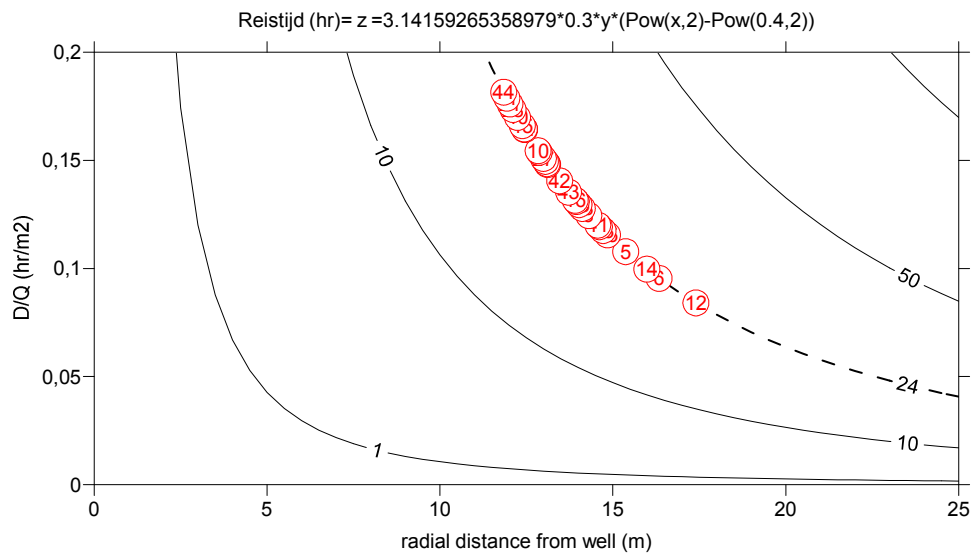
Zoals voor het beschikbare porievolume, neemt de reistijd kwadratisch toe met toenemende afstand vanaf de put, en hangt lineair af van de verhouding tussen filterlengte en onttrekkingsdebiet (D/Q_0), ofwel de inverse van het genormaliseerde debiet (Figuur 5). Zoals geïllustreerd in Figuur 11, kan voor de D/Q_0 verhoudingen van de putten op winlocatie een contacttijd van 1 dag gerealiseerd worden binnen 12 tot 18 meters radiale afstand vanaf de put. Hieruit blijkt dat met Ondergronds Zuiveren contacttijden gerealiseerd kunnen worden die orden van grootte langer zijn dan gebruikelijk voor bovengrondse zuiveringsreactoren (minuten tot uren).

Om voor een bepaald onttrekkingsdebiet een gewenste contacttijd te realiseren kan deze gerelateerd worden aan het benodigde te behandelen porievolume. In Figuur 12 is dat uitgewerkt voor put 21. Hoewel deze relatie beïnvloed wordt door de filterlengte van een put,

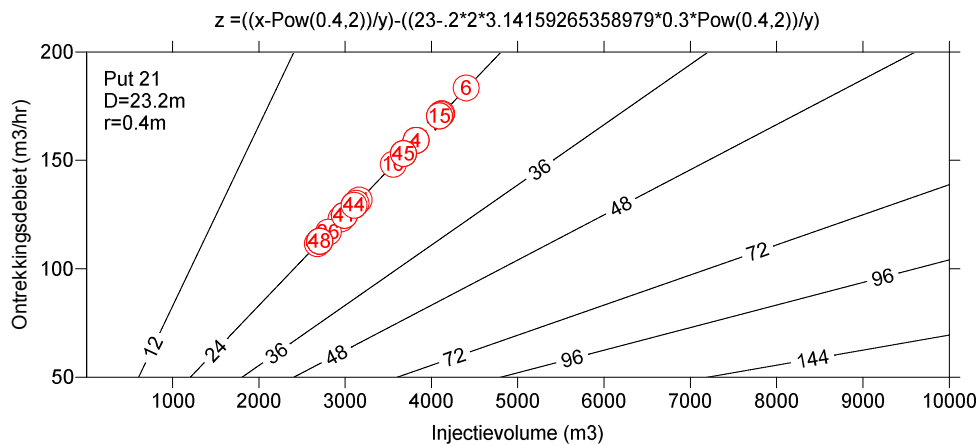
is dit voor relatief kleine putdiameters dan wel afstanden tot de binnenrand van de reactieve zone te verwaarlozen. Hierdoor versimpelt de relatie tussen contacttijd (T), onttrekkingsdebiet (Q) en benodigd volume (V) voor de reactieve zone tot:

$$T \sim V/Q$$

Op basis van deze versimpelde relatie zijn voor de ondiepe putten op winlocatie Heel de benodigde injectievolumes bepaald op basis van hun onttrekkingsdebiet (Figuur 12) voor verschillende beoogde contacttijden. Zoals getoond voor contacttijden van 24 uur, komen de waarden op basis van deze versimpelde relatie goed overeen met de relatie waarin wel rekening gehouden wordt met filterlengte. Dit geeft aan dat voor de range aan onttrekkingsdebieten voor de winlocatie Heel met injectievolumes tot 10000m³ contacttijden tot 4 dagen (96 uur) haalbaar zijn.



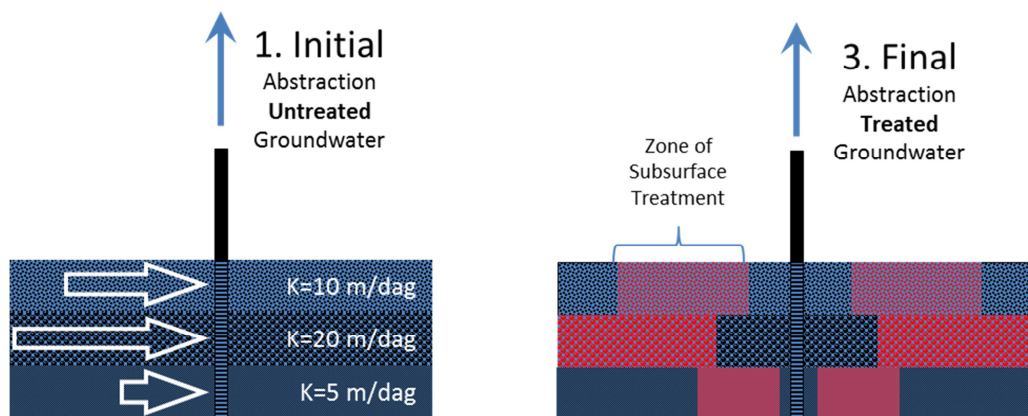
FIGUUR 11: REISTIJT (UUR, CONTACTTIJD) BIJ ONDERGRONDSE ZUIVEREN DOOR EEN REACTIEVE ZONE ALS FUNCTIE VAN DE RADIALE AFSTAND VANAF DE PUT EN DE VERHOUDING TUSSEN FILTERLENGTE (D) EN HET ONTTREKKINGSDEBIET (Q). AANNAMES: PUTSTRAAL IS 0.4M EN POROSITEIT IS 0.3. DE CIRKELS GEVEN DE RADIALE AFSTAND VANAF DE PUT WEER VOOR HET CREËREN VAN EEN REACTIEVE ZONE MET EEN CONTACTTIJD VAN 24 UUR VOOR DE (D/Q₀) VAN PUTTEN VOOR DE WINLOCATIE HEEL. DE CIJFERS GEVEN DE PUTNUMMERS WEER.



Figuur 12: Contacttijd (uren) bij Ondergronds Zuiveren als functie van het voor de reactieve zone gebruikte injectievolume en het onttrekkingsdebiet van de put. Voor relatief kleine putstralen is de afhankelijkheid van filterlengte te verwaarlozen en wordt de contacttijd bij benadering de verhouding tussen het geïnjecteerde volume en onttrekkingsdebiet $V(m^3)/Q(m^3/uur)$. De cirkels geven het benodigde injectievolume voor het creëren van een reactieve zone weer met een contacttijd van 24 uur voor het onttrekkingsdebiet van putten voor de winlocatie Heel. De cijfers geven de putnummers weer.

3.4.1 Geometrie van ondergrondse reactieve zone

Tot nu toe is in de beschouwing van het creëren van een reactieve zone voor Ondergronds Zuiveren uitgegaan van een volkomen filter in een homogene aquifer met een bepaalde permeabiliteit. Hierdoor wordt het injectievolume over de lengte van het filter evenredig verdeeld en ontstaat er een uniforme cilindervormige reactieve zone over de gehele hoogte van de aquifer (Figuur 7 en Figuur 8). Aquifers kennen echter altijd een bepaalde mate van heterogeniteit, waardoor de permeabiliteit in de aquifer op verschillende diepten verschilt. Ook de ondiepe aquifer op winlocatie Heel bevat verschillende lagen waardoor de permeabiliteit in de diepte varieert (Paragraaf 2.1.2).



FIGUUR 13: INVLOED VAN GELAAGDHEDEN MET VARIABELE DOORLATENDHEID (HETEROGENITEIT) OP DE GEOMETRIE VAN EEN ONDERGRONDSE REACTIEVE ZONE.

Door deze heterogeniteit zal bij injectie het grootste deel van de reactieve oplossing in het meest waterdoorlatende deel van de aquifer stromen. Deze verdeling over goed doorlatende en minder goed doorlatende lagen van de aquifer vindt plaats op basis van de relatieve

verschillen in doorlatendheid. Doordat er van het totaal geïnjecteerde volume een kleiner deel in de minder doorlatende lagen infiltreert, reikt de gecreëerde reactieve zone in deze lagen minder ver in de aquifer en bevindt zich hierin een kleiner porievolume. Doordat bij onttrekking door de lagere permeabiliteit in deze lagen echter ook de grondwaterstroomsnelheid navenant lager is, zijn de contacttijden in de reactieve zone in deze lagen met verschillende permeabiliteiten gelijk. Op vergelijkbare wijze wordt bij injectie in onvolkomen filters een reactieve zone gecreëerd overeenkomstig de variaties in grondwaterstromingsrichtingen en snelheden zoals die optreden tijdens onttrekking.

3.5 Verwijderingsefficiëntie in de reactieve zone

Effectieve verwijdering van verontreinigingen in de reactieve zone bij Ondergronds Zuiveren hangt af van zowel de contacttijd als de snelheid van het proces dat verantwoordelijk is voor die verwijdering. Naast de hierboven beschreven mogelijkheid om middels het vergroten van het injectievolume de contacttijd te vergroten, wordt de verwijderingsefficiëntie ook beïnvloed door de snelheid waarmee de reactie tussen het geselecteerde reactieve middel in de reactieve zone en een bepaalde verontreiniging verloopt.

Omdat zowel het beschikbare "reactor"volume als de contacttijd in de reactieve zone vele malen groter zijn dan gebruikelijk in bovengrondse reactoren, mogen verwijderingsprocessen relatief langzaam verlopen om evengoed voor voldoende verwijderingsefficiëntie te kunnen zorgen. Zo is experimenteel aangetoond (2013) dat voor Ondergronds Zuiveren een halfwaardetijd van 1,5 dag voor glyfosaat voldoende zou zijn om met behulp van een ondergrondse reactieve zone meer dan 95% verwijderingsrendement te bereiken. Om dit te illustreren, kan worden uitgegaan van een asymptotische 1^{ste} orde verwijderingsreactie:

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

waarin:

- $C(t)$ de concentratie is van een verontreiniging in het grondwater (binnen de reactieve zone) op tijd t (uur)
- C_0 is de concentratie van een verontreiniging voordat deze door de reactieve zone stroomt, op $t(0)$
- k is de 1^{ste} orde reactieconstante voor een bepaalde verwijderingsreactie in de reactieve zone (1/uur)
- t is de reistijd van het grondwater terwijl het door de reactieve zone stroomt (uur)

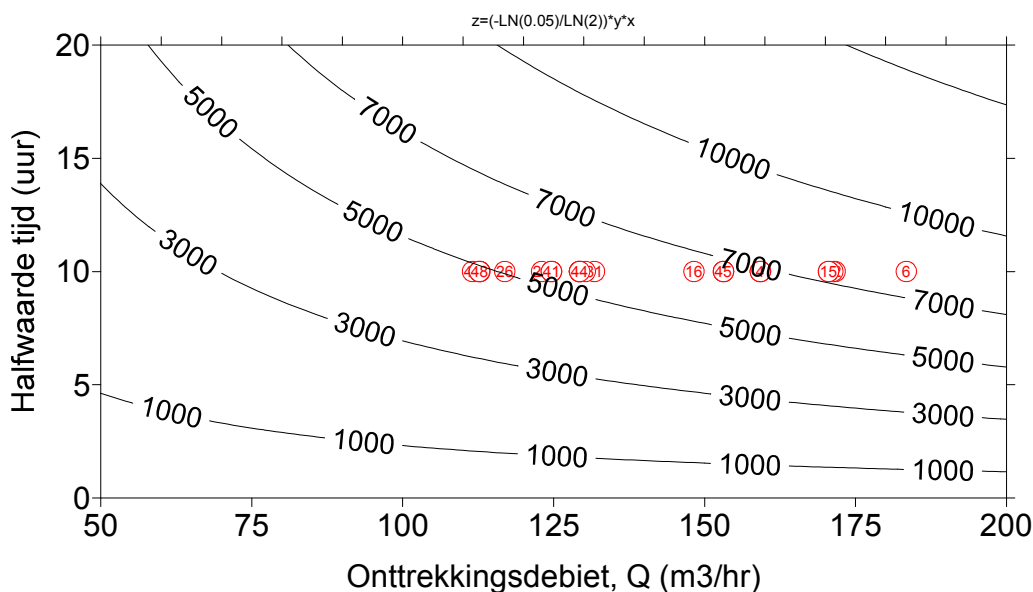
De totale reistijd door de reactieve zone is de "contact"tijd met het verwijderingsproces waarna er geen verwijdering meer plaatsvindt alvorens het grondwater in de put onttrokken wordt. Door de 1^{ste} orde reactieconstante om te schrijven naar halfwaardetijden ($t_{1/2}$) worden de benodigde verwijderingssnelheden makkelijker te beoordelen:

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$$

Na herschikking en vervanging van de reistijd t door de relatie die de totale contacttijd door de reactieve zone beschrijft wordt de uitdrukking voor verwijderingsrendement:

$$1 - \frac{C(t)}{C_0} = 1 - e^{-\frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \pi m \frac{D}{Q_0} (R^2 - r^2)}$$

Echter, gebruikmakend van eerdere vereenvoudiging voor de uitdrukking voor contacttijd in de reactieve zone ($T=V/Q$), maakt het mogelijk om een directe relatie tussen onttrekkingsdebiet van de put, halfwaardetijd voor een verwijderingsreactie in de reactieve zone en het benodigde porievolume in de reactieve zone af te leiden (Figuur 14).



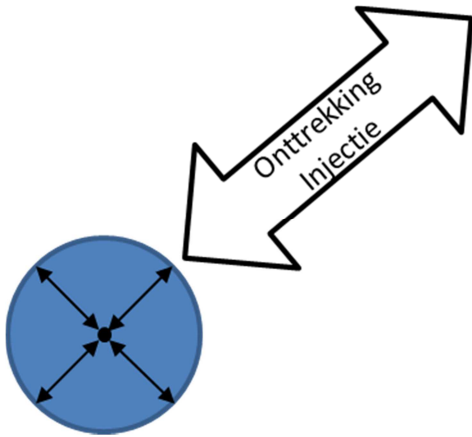
FIGUUR 14: PORIEVOLUME NODIG VOOR REACTIEVE ZONE OM VOOR EEN VERWIJDERINGSREACTIE MET EEN BEPAALDE HALFWAARDETIJD EN BIJ EEN BEPAALD ONTTREKKINGSDEBIET 95% VERWIJDERINGSEFFICIËNTIE TE HALEN. DE CIRKELS GEVEN HET BENODIGDE INJECTIEVOLUME VOOR HET CREËREN VAN EEN REACTIEVE ZONE MET EEN HALFWAARDETIJD VAN 10 UUR ALS VOORBEELD, BIJ HET ONTTREKKINGSDEBIET VAN DE PUTTEN VOOR DE WINLOCATIE HEEL. DE CIJFERS GEVEN DE PUTNUMMERS WEER.

Voor de verschillende onttrekkingsdebieten voor de putten op winlocatie Heel betekent dat met, in vergelijking tot processen in kleinere bovengrondse reactoren, relatief zeer langzame verwijderingsreacties met halfwaardetijden van 5 uur een reactieve zone met maximaal 3000 m3 aan porievolume gecreëerd hoeft te worden. Vooral nog is het onbekend met welke halfwaarde tijden verschillende OMVs ondergronds verwijderd zouden kunnen worden. Echter, zelfs voor verwijderingsreacties die nog langzamer verlopen, bijvoorbeeld met een halfwaardetijd van 10 uur (Figuur 14) zou een porievolume in de reactieve zone van 5,000 tot 10,000 m3 volstaan. Hoewel deze benodigde volumes zeer groot zijn ten opzichte van bovengrondse reactoren zijn ze, in verhouding tot de volumes die verpompt worden, te overzien. Zo wordt er door een put met een debiet van 100m3/uur dagelijks 2,400 m3 verpompt.

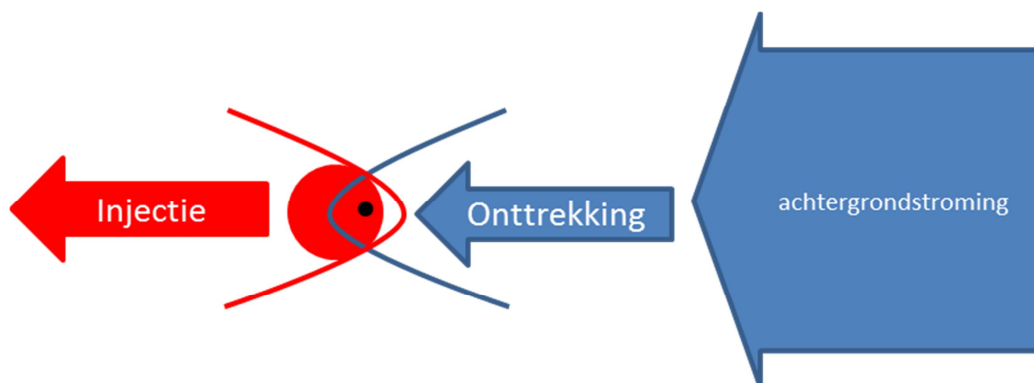
3.5.1 Effect van achtergrondstroming tijdens injectie op reactieve zone

Zoals in het begin van dit hoofdstuk uitgelegd, is het basisprincipe van Ondergronds Zuiveren dat het te zuiveren grondwater door de ondergronds gecreëerde reactieve zone richting onttrekkingsput stroomt. Dit is het geval als het grondwater alzijdig en, in het ideale

geval uniform naar de onttrekkingsput wordt getrokken (Figuur 15). Dit is echter geen gegeven bij hoge achtergrondstromingsnelheden. Hierdoor kan het zijn dat een put grondwater vooral, of zelfs alleen vanuit bovenstroomse richting aantrekt, terwijl bij injectie de reactieve zone (vooral) benedenstrooms gevormd wordt (Figuur 16). Onder deze condities wordt de effectiviteit van de reactieve zone wellicht sterk verminderd of zelfs teniet gedaan.



FIGUUR 15: UNIFORME GRONDWATERONTTREKKING EN INJECTIE IN TEGENGESTELDE RICHTING MET BIJ DE GEBRUIKTE DEBIETEN EEN TE VERWAARLOZEN ACHTERGRONDSTROMING.



FIGUUR 16: PUT IN SITUATIE MET STERKE ACHTERGRONDSTROMING WAARDOOR BIJ ONTTREKKING VOORAL UIT BOVENSTROOMSE RICHTING GRONDWATER DE PUT BEREIKT, TERWIJL BIJ INJECTIE DE REACTIEVE OPLOSSING MET NAME IN BENEDENSTROOMSE RICHTING STROOMT. HIERDOOR WORDT (EEN GROOT DEEL VAN) DE REACTIEVE ZONE BENEDENSTROOMS GECREËERD TERWIJL HET TE ZUIVEREN GRONDWATER MET NAME UIT BOVENSTROOMSE RICHTING KOMT.

De mate waarin achtergrondstroming van negatieve invloed is bij het realiseren van de reactieve zone hangt sterk af van de verhouding tussen het injectiedebiet en de achtergrondstroming. Deze achtergrondstroming is een functie van de permeabiliteit van de aquifer (K , m/d) en het verhang (I , m/m). Des te hoger het injectiedebiet des te minder significant zal de invloed van de achtergrondstroming zijn. Het maximale injectiedebiet wordt echter beperkt door de puteigenschappen en is gewoonlijk lager dan het maximale onttrekkingsdebiet. Gebruikmakend van een analytische methode (Ceric and Haitjema, 2005) kan op basis van de mate van achtergrondstroming (KI , m/d), de dikte van de aquifer (D , m),

injectiedebiet (Q , m/d) en de duur van de injectie ($t_{\text{injection}}$, m) de waarde van τ worden bepaald volgens:

$$\tau = \frac{2\pi D t_{\text{injection}}}{nQ} (KI)^2$$

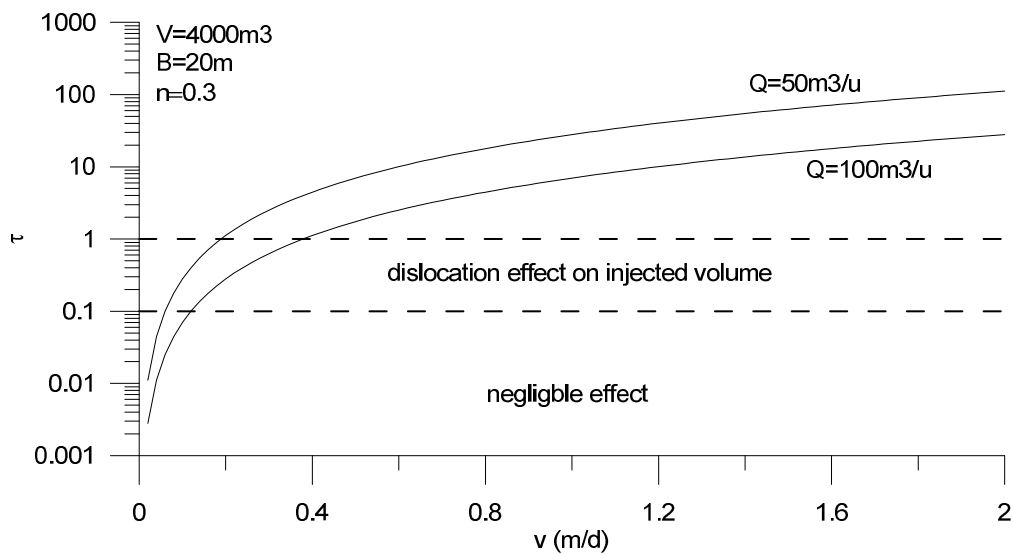
Hierbij wijzen τ waarden lager dan 0.1 op verwaarloosbare achtergrondstroming en mag het injectievolume als cilindrisch beschouwd worden met de put als zwaartepunt (Figuur 15). Bij waarden voor τ tussen de 0.1 en 1 mag het geïnjecteerde volume nog steeds als cilindrisch worden beschouwd maar moet er rekening gehouden worden met een stroomafwaartse verplaatsing daarvan onder de invloed van regionale stroming. Voor waarden van $\tau > 1$ wordt het merendeel van het geïnjecteerde volume door de achtergrondstroming sigaarvormig stroomafwaarts verplaatst.

Om deze τ analyse tot de drie bij de beschouwing van Ondergronds Zuiveren gebruikte variabelen te reduceren is de formulering herschreven tot:

$$\tau = \frac{2\pi V D}{nQ^2} v^2$$

Waarbij V wederom het porievolume van de te creëren reactieve zone is en v (KI) de achtergrondstroming (m/d). Uit de formulering blijkt dat de waarde van τ kwadratisch afhangt van zowel de achtergrondstroming als het injectiedebiet. Voor een gegeven hoge achtergrondstroming is het dus zaak een zo hoog mogelijk injectiedebiet te realiseren. Verder blijkt dat τ lineair afhangt van het injectievolume. Voor een gegeven (maximaal) injectiedebiet is het dus ook zaak het te injecteren volume zo klein mogelijk te houden, oftewel een zo kort mogelijke injectietijd = hoog injectiedebiet. Door meer reactiviteit te concentreren in een kleiner volume kan dit mogelijk zonder verlies aan verwijderingsefficiëntie.

Gezien de sterke regionale afstroming van grondwater in de richting van de Maas bij winlocatie Heel (Figuur 2), verdient de analyse hiervan aandacht in de verkenning van de mogelijkheden voor Ondergronds Zuiveren. Een beeld van de mate van achtergrondstroming per winput ontbreekt op het moment, al worden waarden tot enkele meters per dag genoemd. Het is echter aannemelijk dat voor de verschillende winputlocaties de mate van de achtergrondstroming sterk varieert. Deze variatie kan van grote invloed zijn op de mate waarin de achtergrondstroming wel of niet verwaarloosbaar is (Figuur 17). Hierdoor verschilt waarschijnlijk ook de geschiktheid voor de toepassing van Ondergronds Zuiveren, of in ieder geval op de wijze waarop de reactieve zone het effectiefst gecreëerd kan worden. Eventueel kan bij te hoge achtergrondstroming overwogen worden of bovenstroomse injectie en creatie van de reactieve zone een aantrekkelijker alternatief vormt voor injectie via de winput.



FIGUUR 17: DE WAARDE VAN τ VOLGENS (CERIC AND HAITJEMA, 2005) ALS FUNCTIE VAN ACHTERGRONDSTROMING (v), INJECTIEDEBIET IN EEN PUT MET EEN FILTERLENGTE (D) VAN 20M IN EEN AQUIFER MET POROSITEIT (n) VAN 0.3. WAARDEN VAN τ KLEINER DAN 0.1 WIJZEN OP EEN VERWAARLOOSBAAR EFFECT OP CILINDRICITEIT VAN EEN GEÏNJECTEERD VOLUME (V) VAN 4000M³

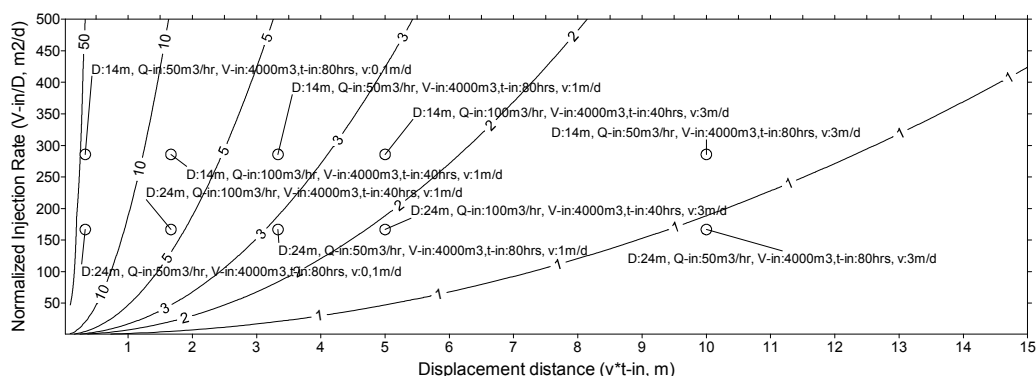
3.5.2 Kwantificering van achtergrondstromingseffect

Achtergrondstroming zorgt er dus voor dat een volume zich tijdens injectie minder verplaatst in bovenstroomse richting (Figuur 15). Bij lage achtergrondstroomsnelheden is dit effect te verwaarlozen, maar hogere snelheden kunnen ervoor zorgen dat het grootste deel van het geïnjekteerde volume zich in benedenstroomse richting van de injectieput verspreidt. Enerzijds zorgt de injectie voor verplaatsing in bovenstroomse richting, anderzijds zorgt achtergrondstroming tot de afdriving van dit volume in benedenstroomse richting. Ter kwantificering van de verhouding tussen de verplaatsing van een cilinder met straal r (m) door de injectie van een oplossing en de verplaatsing ervan door achtergrondstroming d (m) tijdens de injectieperiode t_{inj} is de volgende relatie afgeleid:

$$\frac{r}{d} = \frac{\sqrt{V_{inj}/D}}{vt_{inj}} \sqrt{\frac{1}{2\pi n}}$$

Voor een r/d van 1 betekent dit dat de straal van een geïnjekteerd volume in stroomopwaartse richting gelijk is aan de stroomafwaartse verplaatsing door achtergrondstroming. Hierdoor vindt er dan netto geen verplaatsing van het geïnjekteerde volume in bovenstroomse richting van de put plaats. Voor een r/d groter dan 1 vindt er verplaatsing in bovenstroomse richting plaats. Bijvoorbeeld voor een r/d van 2 wordt de verplaatsing in bovengrondse richting tijdens injectie voor de helft teniet gedaan door achtergrondstroming. Bij een r/d van oneindig is er geen achtergrondstroming en verspreidt het geïnjekteerde volume zich evenredig in alle richtingen. Aangezien hierbij de injectie als instantaan wordt verondersteld is r , en daarmee r/d , een overschatting van het bovenstroomse bereik van het geïnjekteerde volume. In werkelijkheid vindt afdriving gelijktijdig met injectie plaats. Tevens wordt hier vanuit gegaan dat dit een verwaarloosbaar effect heeft op de cilindrisch vorm van het injectievolume (geldig voor $\tau < 1$, Figuur 17). Op basis van de hiervoor afgeleide relatie voor r/d blijkt dat de afhankelijkheid van achtergrondstroming v zich kwadratisch verhoudt ten opzichte van het geïnjekteerde volume. Hierdoor neemt r/d af (ongunstig) bij toenemend injectievolume en gelijkblijvend injectiedebiet. Anderzijds neemt r/d toe (gunstig) als een bepaald volume met een groter

debiet, en dus in kortere tijd (t_{inj}) geïnjecteerd kan worden. Doordat een grotere filterlengte (D) zorgt voor een afname van de injectiestraal van een bepaald volume, zorgt dit voor een afname van de relatieve verplaatsing in stroomopwaartse richting ten opzichte van de afstroming en dus een kleinere r/d . In Figuur 18 wordt de afhankelijkheid van r/d als functie van de verplaatsingsafstand (d , $v \cdot t_{inj}$) en het genormaliseerd injectievolume (V_{in}/D) weergegeven voor verschillende condities. Hiervoor is de range aan filterlengtes bij Heel (14-24m) gebruikt met een realistisch geachte range aan injectiedebieten (50-100 m³/uur) en beoogde injectietijden en -volumes. Bij een r/d verhouding van 1 wordt alle tijdens injectie gerealiseerde stroomopwaarts gerichte verplaatsing teniet gedaan door de achtergrondstroming. Daarom is de contour voor een r/d verhouding van 1 als ondergrens genomen in Figuur 18. Bij toenemende r/d is de verplaatsing door achtergrondstroming steeds meer te verwaarlozen en is de resulterende verplaatsing van geïnjecteerd volume meer en meer concentrisch met de injectieput.



FIGUUR 18: NOMOGRAM VAN DE VERHOUDING (R/D) TUSSEN DE STRAAL VAN EEN GEÏNJECTEERD VOLUME (R) EN DE VERPLAATSING (D) DOOR ACHTERGRONDSTROMING (V) VOOR DE DUUR VAN DE INJECTIE (T_{inj}) ALS FUNCTIE VAN DEZE VERPLAATSING (X -AS) EN HET GENORMALISEERD INJECTIEVOLUME (V_{in}/D). DE POSITIE VAN VERSCHILLENDE COMBINATIES VAN FILTERLENGTE (D), INJECTIEDEBIETEN (Q_{in}), INJECTIEVOLUMES EN ACHTERGRONDSTROMINGEN ZIJN WEERGEGEVEN.

4 Ondergrondse reactieve zone: Aanleg en type

Om ondergronds te kunnen zuiveren is de creatie van een ondergrondse reactieve zone nodig. Zoals beschreven in het vorige hoofdstuk heeft een reactieve zone 3 algemene eigenschappen:

1. een porievolume
2. een contacttijd afhankelijk van het onttrekkingsdebiet en
3. een bepaalde mate van reactiviteit waarmee een of meerdere verontreinigingen uit grondwater worden verwijderd terwijl het door de reactieve zone stroomt

Gezamenlijk bepalen deze eigenschappen de verwijderingsefficiëntie bij Ondergronds Zuiveren. Belangrijke vragen zijn hoe een voldoende hoge verwijderingsefficiëntie te realiseren is, of dat praktisch realiseerbaar is en welke (aanvullende) meerwaarde dat biedt ten opzichte van alternatieve of reeds aanwezige zuiveringsopties. De antwoorden hangen af van vele locatie-specifieke omstandigheden zoals:

- het type te verwijderen verontreiniging(en)
- de daarbij passende soort reactieve zone
- de reeds aanwezige zuiveringscapaciteit
- eigenschappen van de putten en aquifer
- de algehele grondwatersamenstelling, welke van invloed kan zijn op de werking van de reactieve zone

4.1 Afstand vanaf de put

Omdat de stroomsnelheid met toenemende afstand van de put afneemt, is het van belang dat de reactieve zone op voldoende afstand van de put gerealiseerd wordt. Bij onttrekking wordt de reistijd door de reactieve zone (contacttijd) dan voldoende lang om de beoogde verwijdering te doen plaatsvinden.

4.2 Reactieve fase

Aangezien de reactieve zone in de aquifer door injectie in de put gecreëerd wordt, is injecteerbaarheid van de reactieve oplossing noodzakelijk. Daarnaast moet de reactieve fase geïmmobiliseerd worden in het sediment zodat er een maximaal contact ontstaat met het langsstromende grondwater. Dit betekent dat de reactieve fase hetzij als deeltjes in suspensie wordt geïnjecteerd om vervolgens door het sediment te worden ingevangen, hetzij als oplossing wordt ingebracht waarna het opgeloste materiaal neerslaat in het sediment.

4.2.1 Neerslagen of deeltjes

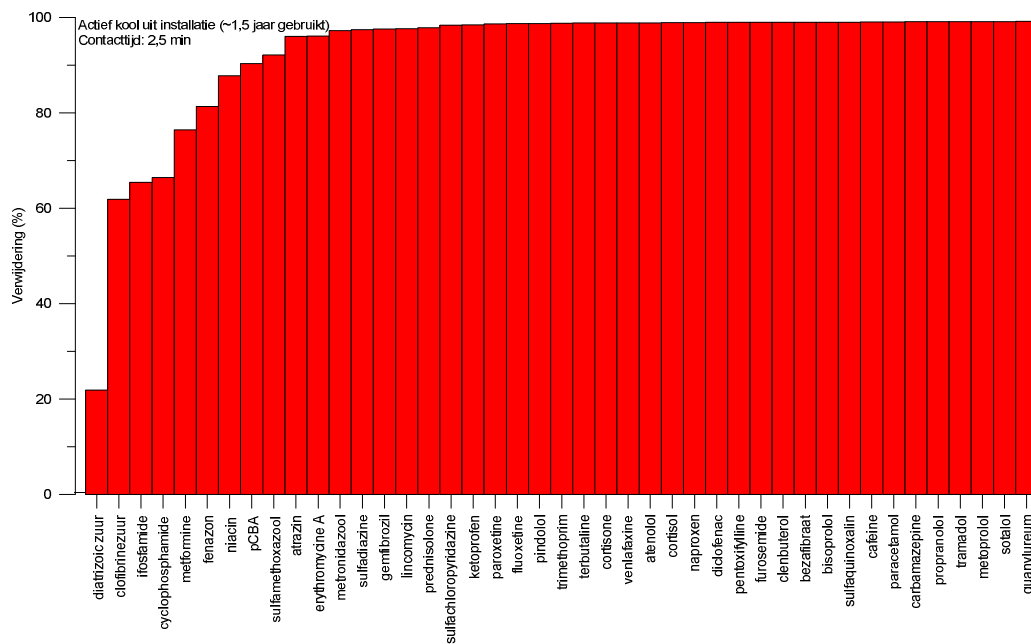
Een reactieve oplossing of suspensie moet voldoende stabiel zijn voor transport de aquifer in, zodat niet direct naast de put de neerslag of het invangen van deeltjes plaatsvindt. Wel zorgen de hoge stroomsnelheden nabij de put ervoor dat advectief transport relatief snel is ten opzichte van kinetische neerslag of andere invangprocessen. Door de kwadratische afname van de stroomsnelheid met afstand van de put wordt zodoende de reactieve zone op enige afstand van de put gecreëerd.

4.3 Type reactief middel

Met elk reactief middel dat in vaste vorm in het sediment kan worden ingevangen of neergeslagen is in principe ondergronds een reactieve zone te creëren. Natuurlijk is het van belang het type reactief middel af te stemmen op de te verwijderen stof(fen). Een mogelijk geschikt vast reactief middel voor gebruik bij Ondergronds Zuiveren is de uit de bovengrondse zuivering bekende toepassing van actief kool. Daarnaast blijkt uit de literatuur dat ook ijzer- en mangaanoxiden, eventueel in combinatie met actief kool, geschikt zijn voor de verwijdering van met name hydrofielere organische microverontreinigingen. Op deze drie typen wordt hieronder kort een beschrijving gegeven van de werking en mogelijke toepassing voor Ondergronds Zuiveren.

4.3.1 Actief kool

Actief kool wordt veel toegepast in bovengrondse zuiveringsinstallaties voor de verwijdering van organische microverontreinigingen uit water (Figuur 19). De verwijdering vindt plaats door adsorptie van de verontreinigingen aan het oppervlak van de actieve kool. Hierbij neemt de affiniteit voor adsorptie ruwweg af met toenemende polariteit van de verontreinigingen. Na ingebruikname neemt de verwijderingscapaciteit met de tijd af. Bij de relatief korte contacttijden (<15 min) kan dan voor sommige stoffen onvoldoende verwijdering optreden. Door het actief kool in de reactor te verversen wordt de verwijderingscapaciteit hersteld.



FIGUUR 19: EXPERIMENTEEL BEPAALDE VERWIJDERINGSPERCENTAGES VOOR EEN COCKTAIL VAN VERSCHILLENDE ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN VOOR GEBRUIKT (~1,5 JAAR) ACTIEF KOOL UIT EEN INSTALLATIE, BIJ CONTACTTIJD VAN 2,5 MIN (DEBIET 300 M³/UUR). FIGUUR OP BASIS VAN RESULTATEN UIT LOPEND ONDERZOEK VOOR DE LOCATIE HEEL (WOLS ET AL., 2015)

Voor de toepassing van actief kool bij Ondergronds Zuiveren is het te verwachten dat de verwijderingscapaciteit relatief lang voldoende zal zijn aangezien de resulterende contacttijden vele malen langer zijn. Daarnaast zal er bij Ondergronds Zuiveren een veel fijner actief koolpoeder gebruikt worden. Dat zorgt voor enerzijds een betere

injecteerbaarheid van een colloïdale suspensie, en anderzijds een groter oppervlak waaraan adsorptie van organische microverontreinigingen kan plaats vinden.

4.3.2 Mangaan- en ijzer(hydr)oxiden

Het is al lange tijd bekend dat de interactie met mangaan- en ijzer(hydr)oxiden in staat is organische microverontreinigingen te verwijderen (Laha and Luthy, 1990; Lakind and Stone, 1989; Pecher et al., 2002; Rubert and Pedersen, 2006; Rudder et al., 2004; Scherer et al., 1999; Stone, 1987; Xu et al., 2008; Zhang et al., 2008; Zhang and Huang, 2005a; Zhang and Huang, 2005b; Zhang and Huang, 2003). Onderzoek in de afgelopen jaren laat echter een toenemende interesse zien in het gebruik van ijzer- en/of mangaan(hydr)oxiden voor de verwijdering van met name hydrofielere organische microverontreinigingen (bv. (Barrett and McBride, 2005; Cao et al., 2011)). Het overall mechanisme van de verwijdering in deze studies blijkt een combinatie van adsorptie op het minerale oppervlak en vervolgens afbraak. Het afbraakmechanisme lijkt te variëren voor verschillende verontreinigingen en stoffen, en is veelal nog onduidelijk. Enerzijds is er de puur katalytische werking van het oppervlak in het faciliteren van elektronenoverdracht bij reductieve of oxidatieve afbraak. Dit kan versterkt worden door de aanwezigheid van opgelost gereduceerd ijzer en/of mangaan waardoor er *electron transfer shuttles* ontstaan met het relatief geoxideerde ijzer en/of mangaan in de (hydr)oxiden. Anderzijds kunnen de oppervlakken zelf ook bijdragen aan de voor afbraak noodzakelijke elektronenoverdracht. Daarnaast lijkt ook de combinatie van geoxideerde ijzer- en mangaan(hydr)oxiden met actief kool, resulterend in condities met verhoogde electronenoverdracht, bevorderlijk voor de afbraak van sommige verontreinigingen (Faria et al., 2009; Vondrák et al., 2005; Wan et al., 2014).

De meeste studies zijn vooralsnog op experimentele labschaal uitgevoerd, veelal vanuit de afvalwaterzuiveringscontext en onder condities die afwijken (bv. hoge temperatuur en/of lage pH) van praktijkcondities bij drinkwaterbehandeling en grondwater. De potentie van de toepassing van ijzer- en mangaanoxiden bij drinkwaterbehandeling wordt echter bevestigd door de vaststelling van afbraak voor verschillende voor drinkwaterbehandeling relevante stoffen zoals pesticiden (glyfosaat, AMPA, metolachlor en hydroxybentazon (Barrett and McBride, 2005; Kim et al., 2002; Lee and Benson, 2004; Satapanajaru et al., 2003). Recenter onderzoek (Forrez et al., 2011; He et al., 2012; Huguet et al., 2013; Li et al., 2015; Meerburg et al., 2012; Mohatt et al., 2011) laat zien dat dit ook geldt voor sommige geneesmiddelen, biociden en contrastmiddelen (zoals ibuprofen, naproxen, diuron, codeïne, N-acetyl-sulfamethoxazole, chlorophene, diclofenac, mecoprop, triclosan, clarithromycin, levofloxacin, iohexol, iopromide, iomeprol en sulfamethoxazole). In welke mate deze stoffen verwijderd worden onder de condities zoals deze bij Ondergronds Zuiveren te verwachten zijn, is echter nog onbekend.

Voor de toepassing van ijzer- en/of mangaanoxiden bij Ondergronds Zuiveren kan gedacht worden aan de inbreng als deeltjes in geïnjecteerde colloïdale (nano-)suspensie (bv. (Tosco et al., 2012)) of als vanuit de geïnjecteerde oplossing gegenereerde neerslagen. Voor het laten neerslaan van ijzer- en of mangaanoxiden uit oplossing zijn verschillende technieken mogelijk. Zo is recentelijk in labonderzoek voor de toepassing ondergrondse wateropslag aangetoond dat de injectie van permanganaat op een effectieve wijze resulteert in de neerslag van mangaanoxiden in aquifersediment als gevolg van de oxidatieprocessen (Antoniou et al., 2014). Deze wijze is ook toegepast in een verkennend experimenteel onderzoek naar de potentie van Ondergronds Zuiveren (Hartog, 2014). Voor de neerslag van ijzeroxiden als gevolg van oxidatie zou het gebruik van een ferraat- in plaats van permanganaatoplossing een overweging kunnen zijn. Ferraat oplossingen zijn echter weinig stabiel. Daarom lijkt voor laten neerslaan van ijzerhydroxiden de injectie van een zure

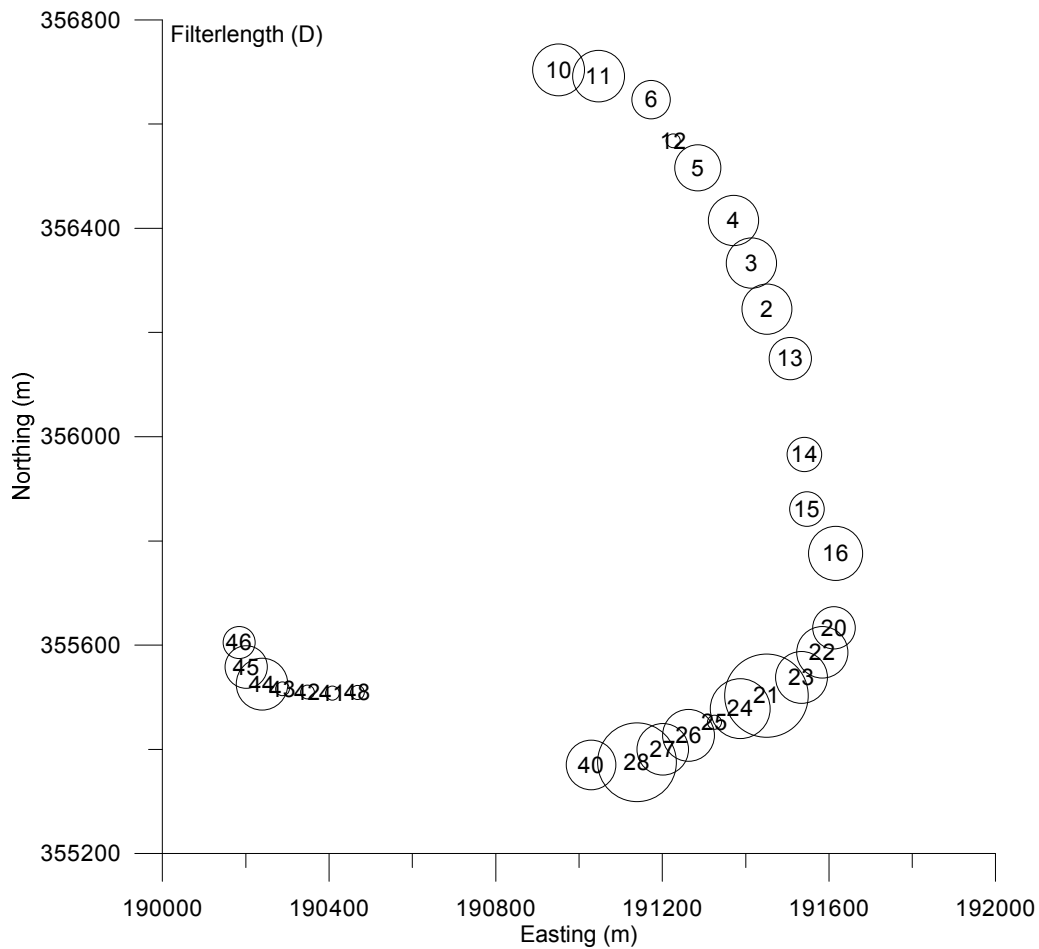
ferro(FeIII)-oplossing geschikter, waarbij de neerslag gedreven wordt door het zuurbufferend vermogen in de aquifer.

5 Evaluatie van condities voor ondergronds zuiveren bij Heel

Op basis van de uitwerking van factoren die de werking van Ondergronds Zuiveren beïnvloeden en de analyse van de condities bij Heel worden hieronder de mogelijkheden voor toepassing bij winlocatie Heel geëvalueerd.

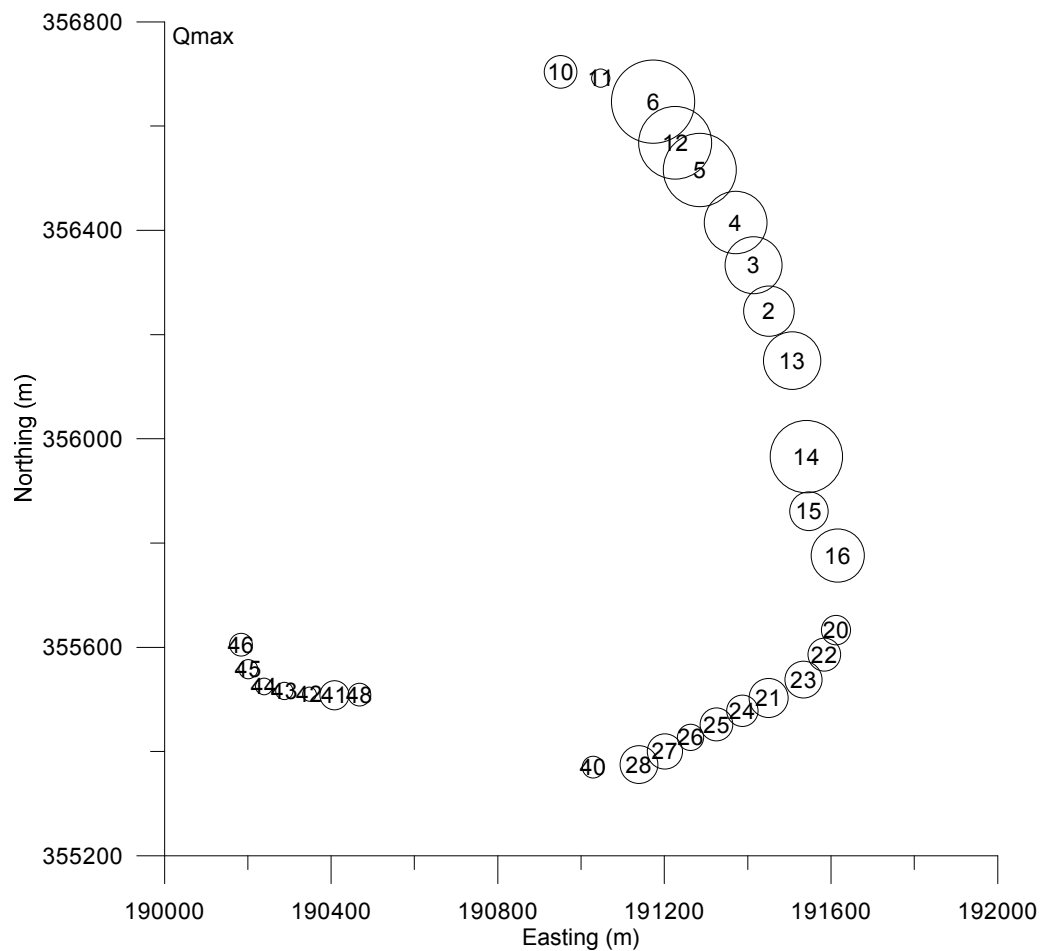
5.1 Putcondities

De belangrijkste putcondities in relatie tot ondergronds zuiveren zijn filterlengte en het debiet waarmee onttrokken wordt. Voor de creatie van een reactieve zone met een bepaald volume bepaalt de filterlengte met name de benodigde straal van deze zone rondom de put. Hoewel de filterlengtes op de winlocatie sterk variëren (14-24 m, Figuur 20) blijven de maximale injectiestralen voor alle putten kleiner dan 20m, zelfs voor relatief grote injectievolumes tot 6000 a 8000 m³. Op basis hiervan lijkt filterlengte in het algemeen geen limiterende factor voor de toepassing van Ondergronds Zuiveren op de winlocatie. Bij de selectie van een put zou dit voor de put-specifieke omgeving gevalideerd moeten worden.



FIGUUR 20: RUIMTELIJK BEELD VAN DE VARIATIE IN FILTERLENGTE (D) VOOR DE BESCHOUWDE PUTTEN VOOR WINLOCATIE HEEL. GROOTTE VAN HET SYMBOOL GEEFT RANGE VOOR FILTERLENGTES WEER TUSSEN 14 EN 24 M (FIGUUR 4)

Het onttrekkingsdebiet heeft een lineaire relatie met de contacttijd waarbinnen een bepaald gerealiseerd volume aan reactieve zone verontreinigingen kan verwijderen (Figuur 12). Deze onttrekkingsdebieten, en daarmee de te realiseren contacttijden, variëren bijna een factor 2 tussen de verschillende putten (Figuur 21). Met uitzondering van putten 10 en 11 hebben alle putten van ruwwatersectie Galgenberg hogere onttrekkingsdebieten dan de secties Langven en Reut. Voor het realiseren van eenzelfde contacttijd hoeft er bij de secties Langven en met name Reut dus een kleiner volume aan reactieve zone gecreëerd te worden.



FIGUUR 21: RUIMTELIJK BEELD VAN DE VARIATIE IN HET MAXIMALE ONTREKKINGSDEBIET QMAX VOOR DE BESCHOUWDE PUTTEN VAN WINLOCATIE HEEL. GROOTTE VAN HET SYMBOOL GEEFT RANGE VOOR QMAX WEER TUSSEN 100 EN 185 M³/UUR (FIGUUR 4)

5.2 Achtergrondstroming

Het is onduidelijk hoe sterk de achtergrondstroming is op de verschillende putlocaties, al lijkt deze behoorlijk sterk te zijn, met name voor het grootste deel van de Galgenberg ruwwatersectie (Figuur 2). Het kunnen realiseren van een reactieve zone rondom putten op de winlocatie lijkt slechts beperkt beïnvloed te worden door achtergrondstroomsnelheden van minder dan 1 m/dag (Figuur 18). Bij hogere achtergrondstroomsnelheden kunnen echter de maximaal realiseerbare injectiedebieten te laag worden om een reactieve zone rondom de put met voldoende contacttijd te realiseren. Het selecteren van putten met relatief korte filterlengte om zo de verplaatsingssnelheid tijdens injectie te verhogen lijkt slechts tot beperkte verbetering te kunnen leiden (Figuur 18). Op basis van de waarschijnlijk lagere achtergrondstroming bij de putten in de ruwwatersecties Langven en Reut (Figuur 2) lijken deze op voorhand meer geschikt voor een Ondergronds Zuiveren pilot. Met nader inzicht in de snelheid waarmee achtergrondstroming daadwerkelijk optreedt, door veld en modelonderzoek, kan de invloed van achtergrondstroming op de realiseerbaarheid van een ondergrondse reactieve zone bepaald worden. Wellicht kan dan ook blijken dat de achtergrondstroming bij de Galgenberg sectie niet beperkend is. Bij te hoge achtergrondstroming voor injectie vanuit de put kan het creëren van een reactieve zone

rondom een put door middel van injectiepunten rondom de put als alternatief geëvalueerd worden.

5.3 Organische microverontreinigingen

Voor het in een Ondergronds Zuiveren pilot kunnen evalueren van de effectiviteit waarmee een gecreëerde reactieve zone organische microverontreinigingen verwijdert, zijn de gegevens van onttrokken concentraties op putniveau nodig van vóór en na de creatie. Uit eerder onderzoek (Hartog, 2014) is bekend dat voor 7 onttrekkingsputten deze data al aanwezig is (Figuur 22). Deze putten zijn goed verdeeld over de verschillende ruwwatersecties. Een aantal stoffen uit dat eerdere onderzoek is ook onderdeel van de OMV cocktail die gebruikt wordt in lopend onderzoek voor de locatie Heel naar de bovengrondse verwijdering met actief kool (Figuur 19) en geavanceerde oxidatieprocessen (AOP). Aansluitend op deze onderzoeken, kan deze cocktail in verder experimenteel onderzoek naar de efficiëntie van verschillende reactieve fasen en condities voor Ondergronds Zuiveren gebruikt worden.



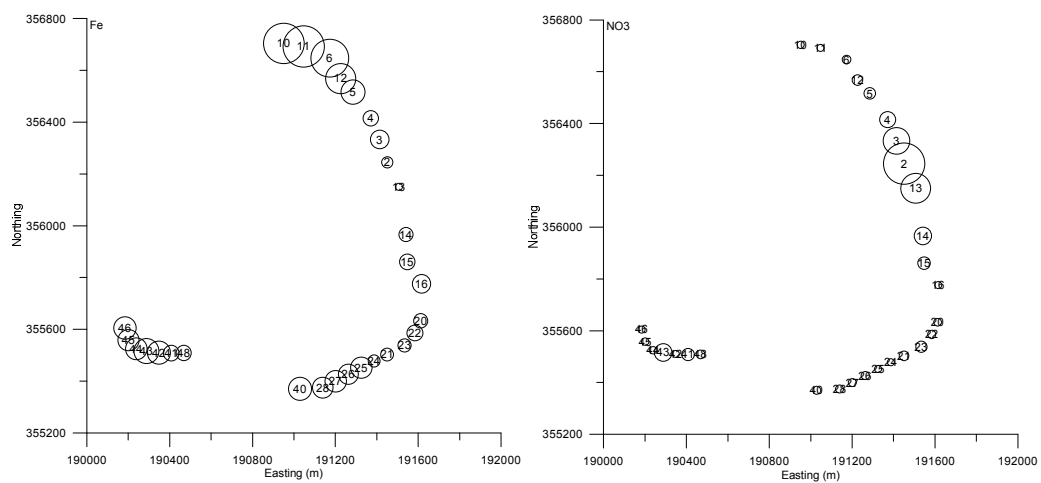
FIGUUR 22: OVERZICHT VAN DE BEMONSTERDE LOCATIES BIJ PRODUCTIELOCATIE HEEL (HARTOG, 2014)

ID	StoffenInCocktail	Geneesm. Heel	ID	StoffenInCocktail	Geneesm. Heel
1	Carbamazepine	Carbamazepine	23	Propranolol	Propranolol
2	Anydro-erythromycine		24	Prednisolone	
3	Clofibrinezuur		25	Pindolol	
4	Cortison		26	Fenazon	Fenazon
5	Cortisol		27	Pentoxifylline	
6	Clenbuterol		28	Paroxetine	Paroxetine
7	Bezafibraat	Bezafibraat	29	Paracetamol	Paracetamol
8	Atenolol	Atenolol	30	Niacin	
9	Guanylurea		31	Naproxen	Naproxen
10	Gemfibrozil	Gemfibrozil	32	Metronidazole	
11	Furosemide	Furosemide	33	Ifosamide	Ifosamide
12	Fluoxetine	Fluoxetine	34	Ketoprofen	Ketoprofen
13	Erythromycin A		35	Lincomycine	Lincomycine
14	Diclofenac	Diclofenac	36	Metformine	Metformine
15	Diatrizoïnezuur		37	Metoprolol	Metoprolol
16	Cyclophosphamide		38	Venlafaxine	
17	Terbutaline		39	Trimethoprim	Trimethoprim
18	Sulfaquinoxaline	Sulfaquinoxaline	40	Tramadol	
19	Sulfamethoxazool	Sulfamethoxazool	41	Bisoprolol	Bisoprolol
20	Sufadiazine		42	Caffeine	Caffeine
21	Sulfachloropyridazine		43	Atrazine	
22	Sotalol	Sotalol	44	p-chloorbenzoëzuur	

FIGUUR 23: OVERZICHT VAN STOFFEN IN OMV COCKTAIL ZOALS GEBRUIKT IN LOPEND ONDERZOEK (FIGUUR 19) MET DE STOFFEN WAARVAN UIT EERDERE ONDERZOEK (HARTOG, 2014) BEKEND IS DAT HIERVAN AL CONCENTRATIES OP PUTNIVEAU BESCHIKBAAR ZIJN.

5.3.1 Grondwaterkwaliteit en redox

Zoals beschreven in paragraaf 4.2, worden voor Ondergronds Zuiveren mangaan- en ijzer(hydr)oxiden en actief kool mogelijk geschikt geacht als reactieve fasen voor de verwijdering van organische microverontreinigingen. Naast de eigenschappen van individuele verontreinigingen zijn met name de redox condities bepalend voor het verwijderingsmechanisme en de mate waarin verwijdering optreedt. Op basis van de waargenomen nitraatconcentraties, treden (sub)oxische redoxcondities met name op in de putten halverwege de Galgenberg ruwwatersectie (Figuur 24). Met de hoogste ijzerconcentraties in het onttrokken water lijken sterk ijzerreducerende condities op te treden in de noordelijkste putten van deze sectie. Met wat lagere ijzerconcentraties en de afwezigheid van nitraat, lijken de redoxcondities ook voor de ruwwatersecties Langven en Reut voornamelijk ijzerreducerend te zijn. Kanttekeningen hierbij zijn dat de redoxcondities met de diepte kunnen variëren en dat het de verwachting is dat op den duur de condities steeds (sub)oxischer zullen worden door doorstroming van de puttenvelden met water afkomstig uit het bekken.



FIGUUR 24: RUIMTELIJK BEELD VAN DE VARIATIE IN REDOX CONDITIES VAN HET ONTTROKKEN GRONDWATER OP BASIS VAN DE CONCENTRATIES IJZER (LINKS) EN NITRAAT (RECHTS). GROOTTE VAN HET SYMBOOL GEEFT RANGE VOOR IJZER- EN NITRAATCONCENTRATIES WEER (FIGUUR 6)

6 Conclusies en Aanbevelingen

6.1 Kansen voor Ondergronds Zuiveren op Heel

Zowel de puteigenschappen als de onttrekkingscondities op Heel bieden mogelijkheden voor het testen van Ondergronds Zuiveren als aanvullende zuiveringstechniek. Het aanrijken van een put met de reactieve middelen actief kool, ijzerhydroxiden of mangaanoxiden lijkt daarvoor het meest geschikt en praktisch haalbaar.

6.2 Synthese mogelijkheden voor Ondergronds Zuiveren op winlocatie Heel

Door het grote aantal putten met een grote verscheidenheid aan put- en onttrekkingseigenschappen, de variatie in stromings- en redoxcondities variëren ook de mogelijkheden voor de toepassing van Ondergronds Zuiveren en de wijze waarop. De goed over de winlocatie verspreide putten, die in eerder onderzoek al bemonsterd zijn op organische microverontreinigingen, worden hier daarom gebruikt om de variatie aan mogelijkheden te schetsen (Tabel 1).

TABEL 1: OVERZICHT VAN DE VARIATIE VAN MEEST RELEVANTE CONDITIES VOOR DE TOEPASSING VAN ONDERGRONDS ZUIVEREN OP WINLOCATIE HEEL. REDOX CONDITIES: OX=(SUB)OXISCH, FE=IJZERREDUCEREND. REACTIEF MIDDEL: AK=ACTIEF KOOL, MNO₂=MANGAANOXIDE, FEOOH=IJZERHYDROXIDE

Ruwwater	Put	Redox	Achtergrondstroming	Onttrekkingsdebiet	Reactief Middel	Belangrijkste Aandachtspunten
Galgenberg	3	OX	Hoog?	Hoog	AK/MnO ₂ /FeOOH	Achtergrondstroming
Galgenberg	5	OX/Fe	Hoog?	Hoog	AK/MnO ₂ /FeOOH	Achtergrondstroming
Galgenberg	13	Ox	Hoog?	Hoog	AK/MnO ₂ /FeOOH	Achtergrondstroming
Langven	24	OX/Fe	Laag?	Middel	AK/MnO ₂ /FeOOH	
Langven	27	Fe	Laag?	Middel	AK/MnO ₂ */FeOOH	*Mn-mobilisatie
Reut	42	Fe	Laag?	Laag	AK/MnO ₂ */FeOOH	*Mn-mobilisatie
Reut	45	Fe	Laag?	Laag	AK/MnO ₂ */FeOOH	*Mn-mobilisatie

Doordat verschillende organische microverontreinigingen onder verschillende redoxcondities meer of minder af breken heeft de variatie in redoxcondities op Heel niet bij voorbaat een beperkende invloed op de toepasbaarheid van Ondergronds Zuiveren. De mate van verwijdering door de toepassing van actief kool als reactief middel lijkt op voorhand niet gevoelig te zijn voor redoxcondities. Wat betreft ijzerhydroxiden danwel mangaanoxiden als reactief middel blijkt uit de literatuur dat deze zowel onder oxische als ijzerreducerende condities bepaalde stoffen versterkt kunnen afbreken. Experimentele tests onder verschillende condities zullen moeten uitwijzen onder welke combinatie van redoxcondities en reactief middel de sterkste verwijdering op zal treden voor bepaalde stoffen. Bij de toepassing van mangaanoxiden als reactief middel onder ijzerreducerende omstandigheden is ook mangaanmobilisatie als gevolg van reductie van mangaanoxiden door opgelost tweewaardig ijzer een aandachtspunt.

De aanwezigheid van (te?) hoge achtergrondstroming is de grootste onzekerheid voor de putten uit de Galgenberg ruwwatersectie. Met nader veld- en modelonderzoek zou de mate

van achtergrondstroming en de invloed op het creëren van een ondergrondse reactieve zone bepaald kunnen worden.

7 Referenties

- Antoniou, E.A., Hartog, N., van Breukelen, B.M. and Stuyfzand, P.J., 2014. Aquifer Pre-Oxidation Using Permanganate to Mitigate Water Quality Deterioration During Aquifer Storage and Recovery. *Applied Geochemistry*, 50: p. 25-36.
- Barrett, K.A. and McBride, M.B., 2005. Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 39(23): 9223-9228.
- Bustos Medina, D., Berg, G., Breukelen, B., Juhasz-Holterman, M. and Stuyfzand, P., 2013. Iron-Hydroxide Clogging of Public Supply Wells Receiving Artificial Recharge: Near-Well and in-Well Hydrological and Hydrochemical Observations. *Hydrogeology Journal*, 21(7): 1393-1412.
- Cao, J., Mao, Q., Shi, L. and Qian, Y., 2011. Fabrication of [Gamma]-Mno2/[Small Alpha]-Mno2 Hollow Core/Shell Structures and Their Application to Water Treatment. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40): 16210-16215.
- Ceric, A. and Haitjema, H., 2005. On Using Simple Time-of-Travel Capture Zone Delineation Methods. *Ground Water*, 43(3): 408-412.
- De Vries, J.J., 1975. Some Calculation Methods for Determination of the Travel Time of Groundwater., *Aqua-Vu Serie A. No 5*. Vrije Universiteit, Amsterdam, pp. p3-15.
- Faria, P.C.C., Monteiro, D.C.M., Órfão, J.J.M. and Pereira, M.F.R., 2009. Cerium, Manganese and Cobalt Oxides as Catalysts for the Ozonation of Selected Organic Compounds. *Chemosphere*, 74(6): 818-824.
- Forrez, I., Carballa, M., Fink, G., Wick, A., Hennebel, T., Vanhaecke, L., Ternes, T., Boon, N. and Verstraete, W., 2011. Biogenic Metals for the Oxidative and Reductive Removal Of pharmaceuticals, Biocides and Iodinated Contrast Media In a polishing Membrane Bioreactor. *Water Research*, 45(4): 1763-1773.
- Hartog, N., 2014. Verwijdering Van Geneesmiddelen in De Lange Vlieter En Door Bodempassage Bij Waterproductiebedrijf Heel. KWR 2014.043, KWR, Nieuwegein.
- Hartog, N. and Antoniou, A., 2013. The Potential of near-Well Subsurface Water Treatment: Testing the Enhanced Removal of 11 Organic Micropollutants Using Iron and Manganese Oxide Precipitates. BTO 2013.053, KWR Watercycle Research Institute.
- He, Y., Xu, J., Zhang, Y., Guo, C., Li, L. and Wang, Y., 2012. Oxidative Transformation of Carbamazepine by Manganese Oxides. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(9): 4206-4213.
- Hofman, J.A.M.H., Huiting, H., Hofman-Caris, C.H.M., Tolkamp, H. and Laak, T.T., 2013. Geneesmiddelen in De Watercyclus in Limburg; Fase 2: Scenario's Voor Het Terugdringen Van Geneesmiddelen in De Watercyclus. KWR 2013.038, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.
- Huguet, M., Deborde, M., Papot, S. and Gallard, H., 2013. Oxidative Decarboxylation of Diclofenac by Manganese Oxide Bed Filter. *Water Research*, 47(14): 5400-5408.
- Kim, J.-S., Park, J.-W., Lee, S.-E. and Kim, J.-E., 2002. Formation of Bound Residues of 8-Hydroxybentazon by Oxidoreductive Catalysts in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(12): 3507-3511.
- Laak, T.t., Tolkamp, H. and Hofman, J., 2013. Geneesmiddelen in De Watercyclus in Limburg; Fase 1: Voorkomen, Herkomst En Ernst Van Geneesmiddelen in Het Watersysteem, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein.
- Laha, S. and Luthy, R.G., 1990. Oxidation of Aniline and Other Primary Aromatic-Amines by Manganese-Dioxide. *Environmental Science & Technology*, 24(3): 363-373.
- Lakind, J.S. and Stone, A.T., 1989. Reductive Dissolution of Goethite by Phenolic Reductants. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(5): 961-971.

- Lee, T. and Benson, C.H., 2004. Sorption and Degradation of Alachlor and Metolachlor in Ground Water Using Green Sands. *Journal of Environmental Quality*, 33(5): 1682-1693.
- Li, Y., Wei, D. and Du, Y., 2015. Oxidative Transformation of Levofloxacin by Δ -Mno₂: Products, Pathways and Toxicity Assessment. *Chemosphere*, 119(0): 282-288.
- Meerburg, F., Hennebel, T., Vanhaecke, L., Verstraete, W. and Boon, N., 2012. Diclofenac and 2-Anilinophenylacetate Degradation by Combined Activity of Biogenic Manganese Oxides and Silver. *Microbial Biotechnology*, 5(3): 388-395.
- Mohatt, J.L., Hu, L., Finneran, K.T. and Strathmann, T.J., 2011. Microbially Mediated Abiotic Transformation of the Antimicrobial Agent Sulfamethoxazole under Iron-Reducing Soil Conditions. *Environmental Science & Technology*, 45(11): 4793-4801.
- Pecher, K., Haderlein, S.B. and Schwarzenbach, R.P., 2002. Reduction of Polyhalogenated Methanes by Surface-Bound Fe (II) in Aqueous Suspensions of Iron Oxides. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 1734-1741.
- Rubert, K.F. and Pedersen, J.A., 2006. Kinetics of Oxytetracycline Reaction with a Hydrous Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7216-7221.
- Rudder, J.d., Wiele, T.V.d., Dhooge, W., Comhaire, F. and Verstraete, W., 2004. Advanced Water Treatment with Manganese Oxide for the Removal of 17 α -Ethinylestradiol (Ee₂). *Water Research*, 38(1): 184-192.
- Satapanajaru, T., Shea, P.J., Comfort, S.D. and Roh, Y., 2003. Green Rust and Iron Oxide Formation Influences Metolachlor Dechlorination During Zerovalent Iron Treatment. *Environmental Science & Technology*, 37(22): 5219-5227.
- Scherer, M., Balko, B., A. and Tratnyek, P., G., 1999. The Role of Oxides in Reduction Reactions at the Metal-Water Interface, Mineral-Water Interfacial Reactions. *Acs Symposium Series*. American Chemical Society, pp. 301-322.
- Stone, A.T., 1987. Reductive Dissolution of Manganese(III/IV) Oxides by Substituted Phenols. *Environmental Science & Technology*, 21(10): 979-988.
- Tosco, T., Bosch, J., Meckenstock, R.U. and Sethi, R., 2012. Transport of Ferrihydrite Nanoparticles in Saturated Porous Media: Role of Ionic Strength and Flow Rate. *Environmental Science & Technology*, 46(7): 4008-4015.
- Van Der Aa, N.G.F.M., Kommer, G.J., Van Montfoort, J.E. and Versteegh, J.F.M., 2011. Demographic Projections of Future Pharmaceutical Consumption in the Netherlands. *Water Science and Technology*, 63(4): 825-831.
- Vondrák, J., Klápšte, B., Velická, J., Sedlaríková, M., Reiter, J., Roche, I., Chainet, E., Fauvarque, J.F. and Chatenet, M., 2005. Electrochemical Activity of Manganese Oxide/Carbon-Based Electrocatalysts. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8(3): 209-212.
- Wan, J., Deng, H., Shi, J., Zhou, L. and Su, T., 2014. Synthesized Magnetic Manganese Ferrite Nanoparticles on Activated Carbon for Sulfamethoxazole Removal. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42(9): 1199-1207.
- Wols, B., de Vet, W. and Vries, D., 2015. Experimenten Akf Heel.
- Xu, L., Xu, C., Zhao, M.R., Qiu, Y.P. and Sheng, G.D., 2008. Oxidative Removal of Aqueous Steroid Estrogens by Manganese Oxides. *Water Research*, 42(20): 5038-5044.
- Zhang, H., Chen, W.-R. and Huang, C.-H., 2008. Kinetic Modeling of Oxidation of Antibacterial Agents by Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 42(15): 5548-5554.
- Zhang, H. and Huang, C.-H., 2005a. Oxidative Transformation of Fluoroquinolone Antibacterial Agents and Structurally Related Amines by Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 39(12): 4474-4483.
- Zhang, H. and Huang, C.-H., 2005b. Reactivity and Transformation of Antibacterial N-Oxides in the Presence of Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 39(2): 593-601.
- Zhang, H.C. and Huang, C.H., 2003. Oxidative Transformation of Triclosan and Chlorophene by Manganese Oxides. *Environmental Science & Technology*, 37(11): 2421-2430.