

Bedrijfstakonderzoek
BTO 2022.019 | April 2022

**Kennis Boven Water:
Visie snelfiltratie en
vorming van ijzer-
precipitaten in de
bovenwaterlaag**

Bedrijfstakonderzoek

KWR

Bridging Science to Practice

Rapport

Kennis Boven Water: Visie snelfiltratie en vorming van ijzer-precipitaten in de bovenwaterlaag

BTO 2022.019 | April 2022

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045.184

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

BTO - Thematisch onderzoek - Zuivering

Auteur(s)

Luuk de Waal, Martin Korevaar, Ron Jong

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

grondwater, ontijzering, oxidatie, zuurstof, Visie

Jaar van publicatie
2022

Meer informatie
L. de Waal, MSc.
T 0306069551
E luuk.de.waal@kwrwater.nl

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

KWR

April 2022 ©

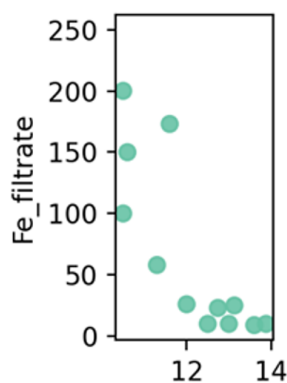
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen,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

Managementsamenvatting

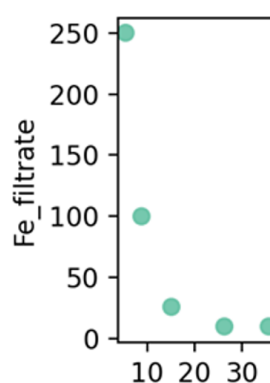
Colloïdaal minimaal: een ijzersterk verhaal!

Auteur(s) Luuk de Waal, Martin Korevaar, Ron Jong.

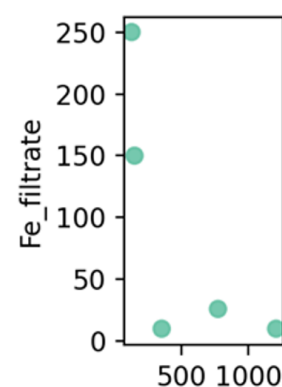
In 2030 willen de Nederlands grondwaterbedrijven drinkwater produceren dat vrij is van colloïdaal ijzer, omdat dit onder andere bruinwaterklachten oplevert bij de klant. Colloïdale deeltjes zijn ijzerdeeltjes die door voor- en nafiltraat schieten. Dankzij de afnemende bruinwaterklachten zal de klanttevredenheid toenemen, daarnaast wordt water bespaard door verminderde spui inspanningen en een verlengde spoelinterval van snelfilters, procestappen volgend op het snelfilter vervuilen minder en chemicaliën gebruik wordt intelligenter.



Temperatuur (°C)



Ratio ionsterkte multivalente kationen t.o.v. TOC



Ratio ionsterkte bivalente kationen t.o.v. ortho-fosfaat

Enkele plots van enkele (gecombineerde) waterkwaliteitsparameters (horizontale as) uitgezet tegen het ijzergehalte in het filtraat van zandfilters op diverse locaties (verticale as) waartussen een correlatie (sterk en/of significant) is aangetroffen

Belang: Productie deeltjes-arm water

Behandeling van grondwater met beluchting gevolgd door zandfiltratie wordt sinds jaar en dag toegepast in de drinkwaterproductie voor de verwijdering van met name ijzer, mangaan, ammonium en methaan. Een combinatie van fysische en biologische processen in snelzandfilters zorgt ervoor dat deze componenten uit het grondwater verwijderd worden, hetgeen resulteert in helder en deeltjes-arm water dat geschikt is voor distribuering middels het drinkwater distributienet.

Aanpak: Statistische correlatieanalyse van gedetailleerde en praktijk-relevante data

In dit project wordt achterhaald wat de oorzaak is van colloïdaal ijzer doorslag bij grondwater snelfilters. Dit geschiedt met een inventarisatie van reeds gegenereerde (praktijk) kennis en vuistregels en door chemische en biologische processen in snelfilters te ontrafelen en te integreren met hydraulische modellen (ontijzering, ontmanganing, nitrificatie en methaanverwijdering).

Resultaten: Zowel bekende als (voorzichtig) nieuwe correlaties tussen voedingswaterkwaliteit en doorslag van ijzerdeeltjes

Conclusies die op dit moment op basis van de statistische analyse van de verwerkte enquête getrokken kunnen worden zijn:

- Gevonden correlaties zijn hoofdzakelijk waterkwaliteit gerelateerd, er zijn weinig bedrijfsvoering-technische relaties naar voren gekomen
- Een aantal van de gevonden relaties komen overeen met eerder BTO onderzoek & literatuur (onder andere een correlatie tussen ijzerverwijdering en calcium, silica, fosfaat en natuurlijk organisch materiaal)
- Enkele (voorzichtige) nieuwe inzichten zoals:
daling in ion-sterkte na oxidatie,
verhouding bivalente kationen t.o.v. totaal organisch koolstof, verhouding ortho-fosfaat t.o.v. bivalente kationen en silica

Om vals-positieve correlaties uit te sluiten, zal de huidige dataset onderliggend aan de uitgevoerde statistische analyse verder moeten worden uitgebreid. Geadviseerd wordt om het vervolgonderzoek te starten met een inventarisatie van beschikbare en makkelijk te ontsluiten waterkwaliteit data van snelfilters. Indien deze data niet of onvoldoende beschikbaar is, kan deze aangevuld worden met een uitgebreide analyse van een 3-4-tal voeding- en filtraatmonsters tijdens een periode van stabiele bedrijfsvoering.

Toepassing: Terugbrengen aantal bruinwater klachten en benodigde inspanning voor spui-acties

Operationele problemen bij de zandfiltratie leiden in veel gevallen dus tot een hogere troebelheid van het uitgaande reinwater, met toenemende kans op bruinwaterklachten en hogere spui-frequenties tot gevolg. Het ontwikkelen van fundamenteel inzicht in het snelfiltratie proces is daarom van groot belang.

Het Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Kennis Boven Water: vorming van ijzer-precipitaten in de bovenwaterlaag van snelfilters* (BTO-2022.019).

Het experimentele werk uitgevoerd in deze studie borduurt voort op inzichten uit een voorgaand project, Ferramentum, waarvan de resultaten gepubliceerd zijn in een wetenschappelijk tijdschrift (Vries, Korevaar, de Waal, & Ahmad, 2021).

Inhoud

Rapport	2
Managementsamenvatting	3
Inhoud	5
1 Inleiding	7
2 Visie snelfiltratie/grondwaterzuivering	9
2.1 Omschrijving Visie en doel van het project	9
2.2 Globale omschrijving activiteiten	9
2.2.1 Activiteit 1 Uitvoeren praktijkinventarisatie	9
2.2.2 Activiteit 2 Literatuurstudie, in relatie tot ijzerverwijdering in snelfilters	10
2.2.3 Activiteit 3 Achterliggende theorie begrijpen en daarna vastleggen in een model	10
2.3 Planning Visie Snelfiltratie	10
3 Activiteit 1: Uitvoeren praktijkinventarisatie.	11
3.1 Materialen en methoden	11
4 Resultaten	12
4.1 Verwerking enquêtes	12
4.2 Definitie statistische analyse	13
4.3 Resultaten statistische analyses	14
4.4 Discussie statistische analyses	16
4.5 Voorlopige conclusies statistische analyses	16
4.6 Aanbevelingen	16
5 Referenties	18
I Kennis boven water – experimenteel onderzoek	21
Hypothese & aanpak	25
Materialen & methoden	25
Chemicaliën en waterkwaliteit	25
Samenstelling initiële oplossingen	25
Experimenteel protocol	27
Analyses	27
Resultaten	29
Chemische analyses	29
Fe(II) oxidatiekinetiek	30

Meer informatie

Luuk de Waal, MSc.
T 030-6069551
E Luuk.de.waal@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands



	Conclusie: Onafhankelijke parameters op geobserveerde variatie in experimentele ijzeroxidatiekinetiek	31
	Vervolg-stappen in BTO snelfiltratie ontijzeringsonderzoekslijn	34
II	Achtergrond literatuurstudie	35
	Analysemethoden Fe(II)-analyse	35
	Invloedsfactoren oxidatiekinetiek	35
	Homogene oxidatie	36
	Heterogene oxidatie	36
	Geselecteerde gegevens uit literatuurstudie: watersamenstelling invloed factoren kinetiek (m.u.v. pH)	37
III	Protocol experimenten	55
IV	Protocol met aanpassingen	62
V	Turbiditeitsmetingen Ca hoog en HCO₃ middel experimenten	70
VI	Visie snelfiltratie/grondwaterzuivering	71
VII	Enquête colloïdaal ijzer	75
VIII	Resultaten statistische analyse enquête data	82

1 Inleiding

Behandeling van grondwater met beluchting gevolgd door zandfiltratie wordt sinds jaar en dag toegepast in de drinkwaterproductie voor de verwijdering van met name ijzer, mangaan, ammonium en methaan. Een combinatie van fysische en biologische processen in snelzandfilters zorgt ervoor dat deze componenten uit het grondwater verwijderd worden, hetgeen resulteert in helder en deeltjes-arm water dat geschikt is voor distribueren middels het drinkwater distributienet. Operationele problemen bij de zandfiltratie leiden in veel gevallen dus tot een hogere troebelheid van het uitgaande reinwater, met toenemende kans op bruinwaterklachten en hogere spui-frequenties tot gevolg. Het optimaal bedienen van snelzandfilters is daarom van groot belang. In verschillende BTO onderzoeken naar snelfiltratie heeft KWR sinds 2011 een kennisbank opgebouwd met relevante kennis uit zowel literatuur, praktijk als (empirisch) experimenteel onderzoek (Tabel 1).

Tabel 1: overzicht van verschillende BTO-studies naar ontijzering en ontmanganing. TO = Thematisch onderzoek. BO = Bedrijfsonderzoek

Afkorting	Project(en)	Periode	Onderwerp	Model-studie
K-Fe	Kennisinventarisatie ontijzering en ontmanganing (Hofs, 2011)	2011	Bureaustudie naar onderzoeksrapporten en publicaties rondom ontijzering en ontmanganing in snelfilters	Nee
OKB	BTO Onderste korrel boven [2012-2015] (BO) Ontijzeringsonderzoek [Vitens, 2012-2015, diverse pilots] (Vries & Bertelkamp, 2016b)	2012 - 2015	Modellering van snelfiltratie met focus op homogene oxidatie (empirisch) en heterogene oxidatie (empirisch)	Ja
IJT	(TO) IJzersterke tool (BO) Onderzoek ontijzering boven- en ondergronds (pilot Velddriel) [Vitens] (Vries & Bertelkamp, 2016a)	2016 - 2017	Vervolg op modellering met focus op het uitbrengen van een software-applicatie, bepalen adsorptie verschillende filtermaterialen	Ja
FER	(TO) Ferramentum (Vries et al., 2021)	2018 - 2019	Studie naar coagulatie/precipitatie-effecten op (Fe) deeltjesgrootte in 'gesimuleerd' bovenwater bij verschillende synthetische wateroplossingen (variatie in calcium, alkaliniteit, fosfaat, silicaat, NOM) bij een pH van 7.	Nee
KBW	(TO) Kennis boven water	2020 - 2021	Studie naar oxidatiekinetiek in de bovenwaterstand bij variaties in watersamenstelling, gecontroleerde alkaliniteit en pH=7.	Nee

Wanneer alle verschillende processen die zich afspelen in een nat snelfilter worden beschouwd, wordt duidelijk dat op diverse (deel)processen geen of onvolledig inzicht aanwezig is met betrekking tot de precieze werking (zie Tabel 2). Inzicht in en kennis van deze processen in een zandfilter is nodig om de huidige empirische modellen van een zandfilter op een mechanistisch niveau te brengen waardoor ze toepasbaar worden op iedere lokale waterkwaliteit.

Tabel 2: overzicht van realisaties van verschillende processen die zich afspelen bij snelfiltratie

Onderwerp	Project	Deelproces snelfiltratie	Inachtnaam watersamenstelling	Validatie	Realisatie
Homogene oxidatie	OKB	bovenwater	nee	nee	kalibratie (empirisch)
Homogene oxidatie	KBW	bovenwater	deels	nee	start (onvolledig inzicht)
Heterogene oxidatie	OKB, IJT	filterbed	nee	nee	kalibratie (empirisch)
Methaanvorming	-	filterbed	-	-	-
Coagulatie/precipitatie	FER	bovenwater	ja (deels)	nee	start (empirisch)
Biologische katalyse ontijzering/ontmanging	-	filterbed	-	-	-
Nitrificatie	-	filterbed	-	-	-
Rijping filter	-	filterbed	-	-	-
Colloïde-vorming	-	Bovenwater en snelfilter	-	-	-
Filterbedopbouw, dynamiek drukval	-	filterbed	-	-	-
Data-gebaseerd model van snelfiltratie	-	Bovenwater en snelfilter	-	-	-

In de afgelopen 10 jaar heeft het onderzoek zich met name op de deelprocessen in het bovenwater gefocust. In de bovenwaterlaag worden namelijk de ijzer-deeltjes gevormd die interacteren met het filtermateriaal. De reactie van zuurstof met in grondwater aanwezige componenten in de bovenwaterlaag lijkt een relatief simpel proces, maar schijn bedriegt. Het verkrijgen van mechanistische inzichten door experimentele bestudering van individuele reacties en/of interacties die tijdens het ijzeroxidatie-proces plaatsvinden in de bovenwater blijkt alles behalve eenvoudig te zijn (zie bijlage I en (Vries et al., 2021)). Hoewel fundamentele proceskennis vereist is voor de ontwikkeling van een op mechanistische inzichten gebaseerd model voor snelfiltratie, geeft de meer praktijkgerichte insteek van het bedrijfstakonderzoek aanleiding tot heroverweging van de focus van het onderzoek. Door praktijkervaringen uit de sector met goede, slechte en onverwacht goed of slecht presterende snelfilters in te zetten voor de identificatie van proces-kritische waterkwaliteits- en/of proces-parameters, wordt de focus automatisch gericht op juist die parameters die een substantiële invloed hebben op de ontijzeringsefficiëntie. Door deze praktijkinzichten te onderbouwen met fundamentele inzichten uit de recente wetenschappelijke literatuur en, indien nodig, zelf fundamenteel onderzoek uit te voeren, is de verwachting dat er grotere stappen gemaakt kunnen worden in de optimalisatie van snelfilters.

2 Visie snelfiltratie/grondwaterzuivering

Vanaf 2011 is binnen BTO en BO kennis ontwikkeld op het gebied van ontijzering in snelfilters. Dit heeft bijgedragen aan de verdere optimalisatie van het snelfiltratieproces op diverse productielocaties, waardoor de hoeveelheid afgezet sediment in het distributiesysteem is afgenomen. Ambitie is nu om de oorzaak van colloïdaal ijzer te ontrafelen, door de komende jaren systematisch fundamentele kennis over snelfiltratie te ontwikkelen. Om dit doel te bereiken is door de grondwaterbedrijven Vitens, WMD, Brabant Water, De Watergroep en WML een visie opgesteld.

2.1 Omschrijving Visie en doel van het project

In 2030 willen de Nederlands grondwaterbedrijven drinkwater produceren dat vrij is van colloïdaal ijzer, omdat dit onder andere bruinwaterklachten oplevert bij de klant. Colloïdale deeltjes zijn ijzerdeeltjes die door voor- en nafilter schieten. Door verwijdering van colloïdaal ijzer zullen de bruinwaterklachten afnemen, zal de klanttevredenheid toenemen, daarnaast wordt water bespaard door verminderde spui inspanningen en een verlengde spoelinterval van snelfilters, procestappen volgend op het snelfilter vervuilen minder en chemicaliën gebruik wordt intelligenter. De Visie is beschreven in een presentatie en deze is opgenomen in Bijlage VI.

Het doel van dit project is te achterhalen wat de oorzaak is van colloïdaal ijzer doorslag bij grondwater snelfilters. Dit geschiedt met een inventarisatie van reeds gegenereerde (praktijk) kennis en vuistregels en door chemische en biologische processen in snelfilters te ontrafelen en te integreren met hydraulische modellen (ontijzering, ontmanganing, nitrificatie en methaanverwijdering).

2.2 Globale omschrijving activiteiten

De Visie bestaat uit 3 hoofdonderdelen; (1) uitvoeren praktijkinventarisatie, (2) literatuurstudie in relatie tot ijzerverwijdering in snelfilters en (3) achterliggende theorie begrijpen. In onderstaande drie paragrafen zijn deze onderdelen in meer detail uitgewerkt.

2.2.1 Activiteit 1 Uitvoeren praktijkinventarisatie

Aan de hand van een enquête, per drinkwaterbedrijf het zo nauwkeurig mogelijk vaststellen van de bedrijfsvoering en chemische waterkwaliteit van de snelfiltratie van een aantal productiebedrijven. Daarbij gaat het om locaties waarvan de eerste snelfilters in de zuivering die:

1. Te kampen hebben met notoire doorslag van colloïden (ijzer);
2. Colloïden vrij water produceren;
3. Een aantoonbare verbetering of verslechtering van ijzerverwijdering lieten zien, na procesaanpassingen.

Doel is hierbij om met een statistische bewerking van de enquête resultaten, praktische parameters vast te stellen die direct van invloed zijn op de vorming en filtreerbaarheid van colloïdaal ijzer. Dit resultaat gaat vervolgens gebruikt worden bij activiteit 3.

2.2.2 Activiteit 2 Literatuurstudie, in relatie tot ijzerverwijdering in snelfilters

Een uitgebreide literatuurstudie uitvoeren naar het effect van chemische en biologische processen die plaatsvinden in snelfilters, waarmee het rapport van Bas Hofs wordt geüpdatet en uitgebreid (Hofs, 2011). Basis voor deze literatuurstudie zijn:

1. Praktische rapporten met vuistregels (Reijnen, Van Paassen, Kappelhof, etc.),
2. Rapporten over specifieke processen (Graveland, Sharma, de Vet, Bruijns, Ahmad, etc.),
3. Hydraulische rapporten (o.a. Huisman)
4. Rapporten/artikelen die de relatie met hydro chemische processen beschrijven (Van Beek, Stuyfzand, van der Grift, Wolthers, etc.).

Uiteindelijk doel van deze activiteit is het opstellen van een “Handboek snelfiltratie”.

2.2.3 Activiteit 3 Achterliggende theorie begrijpen en daarna vastleggen in een model

De praktische parameters uit activiteit 1 die direct van invloed zijn op de vorming van colloïdaal ijzer en de processen die in activiteit 2 gevonden zijn, worden in deze activiteit theoretisch onderbouwd. Door eerst activiteit 1 en 2 te doorlopen, kan gericht gezocht worden naar de hoofdmechanismen die een rol spelen bij de vorming van ijzercolloïden. De uitdaging is om efficiënt te zoeken naar processen die er echt te doen bij snelfiltratie en deze waar mogelijk met behulp van reeds aanwezige kennis uit de literatuur fundamenteel te begrijpen en vervolgens vast te leggen in een model. Puzzelstukjes die uiteindelijk missen om het model te completeren worden fundamenteel onderzocht met proeven.

2.3 Planning Visie Snelfiltratie

De uitvoering van de activiteiten die binnen de Visie gedefinieerd zijn, zal naar verwachting circa 10 jaar duren. In Tabel 3 is de planning weergegeven, waaruit blijkt dat activiteiten gelijktijdig uitgevoerd kunnen worden. Binnen het BTO zullen meerdere projecten gedefinieerd worden gedurende de volledige looptijd van de Visie. Voor 2022-2024 zal dit “Colloïdaal minimaal, een ijzersterk verhaal” zijn. Binnen dit project zullen de opbrengsten en planning verder gedetailleerd worden.

Tabel 3: Globale planning Visie Snelfiltratie

	Activiteit 1 Inventarisatie	Activiteit 2 Literatuurstudie	Activiteit 3 Achterliggende theorie begrijpen
2021			
2022			
2023			
2024			
2025- 2030			

In 2021 is gestart met activiteit 1: Uitvoeren praktijkinventarisatie.

3 Activiteit 1: Uitvoeren praktijkinventarisatie.

Doel van de praktijkinventarisatie is het achterhalen van (proces- en/of waterkwaliteit-) parameters die van invloed zijn op de vorming en slechte verwijderbaarheid van ijzercolloïden (black box benadering).

De praktijkinventarisatie zal geschieden aan de hand van een enquêteformulier, dat per geselecteerd productiebedrijf ingevuld is.

3.1 Materialen en methoden

In overleg met de deelnemende bedrijven is de “Enquête colloïdaal ijzer” opgesteld. Deze is opgenomen in Bijlage VII. De enquête wordt ingevuld voor ten minste 3 interessante productielocaties per grondwaterbedrijf, op het gebied van ijzerdoorslag:

- ten minste één locatie met notoire ijzerdoorslag;
- één of meerdere locatie(s) die te maken hebben (gehad) met ijzerdoorslag en waarvan de ijzerdoorslag ontstaan is (of verminderd is) na procesaanpassingen;
- ten minste één locatie waar ijzer goed verwijderd wordt, ondanks dat op basis van praktijkkennis een slechte ontijzering verwacht werd.

Procesaanpassingen uit het (recente) verleden die op deze locaties invloed hebben gehad op de doorslag van ijzer worden verzameld. Voor de onderlinge vergelijking en wetenschappelijke benadering worden het ontwerp, de bedrijfsvoering en de waterkwaliteit van deze snelfilters zo nauwkeurig mogelijk vastgesteld.

De ingevulde enquêtes worden in een Excel file verwerkt, waarbij de classificatie in bovengenoemde 3 “ijzerdoorslag groepen” zichtbaar blijft. Met rekenregels worden nagenoeg alle parameters aan elkaar gerelateerd, waarna met een statistische analyse de significantie van de relaties wordt vastgesteld. Dit is gedaan op twee manieren:

- Correlatie-getal tussen twee parameters aan de hand van Spearman rank correlaties (“Spearman’s rank correlation coefficient,” 2022)). Dit is gedaan met behulp van het python package scipy (Virtanen et al., 2020).
- Significantie van de correlatie met een p-waarde. De p-waarde geeft de kans aan dat twee parameters niet gecorreleerd zijn (nul-hypothese). Dit is ook gedaan met behulp van het python package scipy (Virtanen et al., 2020).

4 Resultaten

4.1 Verwerking enquêtes

In 2021 zijn door de waterbedrijven 16 ingevulde enquêtes met informatie over (i) waterkwaliteit en (ii) ontwerp en bedrijfsvoering geretourneerd. De locaties en classificatie van deze enquêtes is weergegeven in Tabel 4. De volgende wijziging in de bedrijfsvoering heeft plaatsgevonden in de groep “IJzerdoorslag verbeterd/verslechterd na procesaanpassing”:

- Kruidhaars; ontijzering is verbeterd na wijziging oude proceslijn met beluchting en droogfiltratie over marmer, in vacuümontgassing, minimale beluchting en zandfiltratie;
- WPB Budel; ontijzering is verbeterd na ingebruikname nieuwe zuivering en wijziging van filtermateriaal van zand naar marmer;
- WPC Bovelingen; ontijzering is verslechterd na regeneratie van één van de 2 grondwaterputten, bij een licht dalende grondwaterstand.

Tabel 4 Locaties en classificatie van ingevulde enquêtes

Classificatie	Waterbedrijf	Locatie
Notoire ijzerdoorslag	Vitens	Pb Culemborg
		Pb Vechterweerd
	WMD	Zuidwolde
		Ruinerwold
IJzerdoorslag verbeterd/verslechterd na procesaanpassing	Brabant Water	WPB Haaren
	De Watergroep	WPC Haacht
	WMD	Kruidhaars (verbeterd)
	Brabant Water	WPB Budel (verbeterd)
Goede ijzerverwijdering (tegen verwachting in)	De Watergroep	WPC Bovelingen (verslechterd)
	Vitens	Pb Druten
		Pb Zoelen
	Brabant Water	WPB Vlierden
	De Watergroep	WPB Schijndel
		Saint Legere
		WPC Velm
	WML	Breehei

De informatie in de enquêtes is vervolgens verwerkt in een Excel file. Daarbij is aan de waterkwaliteit data van 10 locaties ook REWAB data toegevoegd. Bij de conclusies later in deze paragraaf, is aangegeven of deze gebaseerd zijn op REWAB data of op data uit de enquêtes.

Uit de aangeleverde data zijn (onder andere) de volgende parameters voor de waterkwaliteit berekend:

- Alkaliniteit (mEq/l, mg CaCO₃/l en mg HCO₃/l)
- Ionsterkte (EGV basis in mol/l, cat-ionsterkte enkel bivalent, exclusief en inclusief ijzer, An-ionsterkte)
- Onderlinge (molaire) verhoudingen tussen alle waterkwaliteit parameters (mmol:mmol)

Voor het filtratieproces van belang zijnde berekende ontwerp en bedrijfsvoering gegevens:

- IJzerlast per m² filteroppervlak (g Fe/(m².h)
- Flow-regime voedingsleiding (m/s)
- Stroomsnelheid (m/s) en Reynoldsgetal (Re)
- Filtratiesnelheid (m/h)
- Verblijftijd in bovenwaterlaag en filterbed (minuten)

4.2 Definitie statistische analyse

De bovenstaande waterkwaliteitsparameters (zie ook bijlage VIII) zijn vervolgens vergeleken met 3 ijzer gerelateerde parameters, te weten:

- IJzergehalte filtraat (in bijlage VIII kolom Fe_Filtrate)
- Absolute ijzerverwijdering (in bijlage VIII kolom Fe_ABS-removal)
- Logaritmische ijzerverwijdering (in bijlage VIII kolom Fe_LOG-removal)

De verschillen tussen deze drie ijzer gerelateerde parameters worden uitgelegd in Tabel 5 aan de hand van 3 getallenvoorbeelden.

Tabel 5 Verschillen tussen ijzer gerelateerde vergelijkings parameters

Locatie	IJzergehalte voeding [mg/l]	IJzergehalte filtraat [mg/l]	Absolute ijzer-verwijdering [mg/l]	Logaritmische ijzer-verwijdering [LOG]
#1	10	1	9	1
#2	5	0,5	4,5	1
#3	5	0,05	4,95	2

Uit de vergelijking tussen locatie #1 en #2 in Tabel 5, blijkt dat de logaritmische ijzerverwijdering gelijk kan, terwijl de absolute ijzerverwijdering verschilt. Maar de logaritmische ijzer verwijdering kan ook een factor 2 verschillen, als de absolute ijzerverwijdering nagenoeg gelijk is (voorbeeldlocatie #2 en #3). Met deze aanpak kunnen de relaties tussen de ijzer en proces- en waterkwaliteit grootheden in een breed onderzoeksgebied bepaald worden.

De uiteindelijke vergelijking tussen parameters uit de enquête of berekende waarden en ijzer-gerelateerde parameter geschiedt op basis van:

- Mate van samenhang / correlatiegetal
- Significantie van de gevonden relatie

Waarbij als maatgevend criterium voor een relatie geldt:

- Correlatiegetal >0,7 of significantie < 0,01¹

¹ Een 'harde' drempelwaarde die aangeeft of het verschil tussen twee parameters significant is, is er niet. Vaak wordt een significantie van 0,05 als drempel voor wel/niet significant gebruikt. Om praktische redenen (beperking totale aantal significante correlaties) is voor deze analyse een strengere (arbitraire) grens aangehouden betreft significantie-drempelwaarde. De grens waarbij een correlatie 'valide' is, is ook arbitrair. Vaak wordt een waarde van >0,5 of <-0,5 aangehouden, maar om bovengenoemde reden is hier voor een grens van >,7 en/of <-0,7 (negatieve correlatie) aangehouden.

In dit stadium van het onderzoek zijn per classificatiecategorie onvoldoende enquêtes beschikbaar om een statistische analyse per classificatiecategorie uit te voeren. Daarom zijn bij de statistische analyse alle enquêtes meegenomen.

Ook is het goed om te weten dat de betrokken bedrijven verschillende normen hanteren voor ‘goede ijzerverwijdering’. De kans is daardoor aanwezig dat er een vergelijking wordt gemaakt tussen a) een filter dat in absolute zin een aanzienlijke hoeveelheid ijzer verwijdert maar wel een wat hoger residentieel ijzergehalte in het filtraat heeft met anderzijds b) een filter dat een vrijwel volledige ijzerverwijdering realiseert (polishing filter); de bedrijfsvoering van deze filters sterk zal verschillen. Tevens zijn de classificatiecategorieën in Tabel 4 gebaseerd op waterkwaliteit, en niet op bedrijfsvoering. Het zou meerwaarde hebben als ook een classificatie op basis van bedrijfsvoering zou kunnen plaatsvinden, om “appels met appels” te kunnen vergelijken, maar dat dit is sterk afhankelijk van de input.

4.3 Resultaten statistische analyses

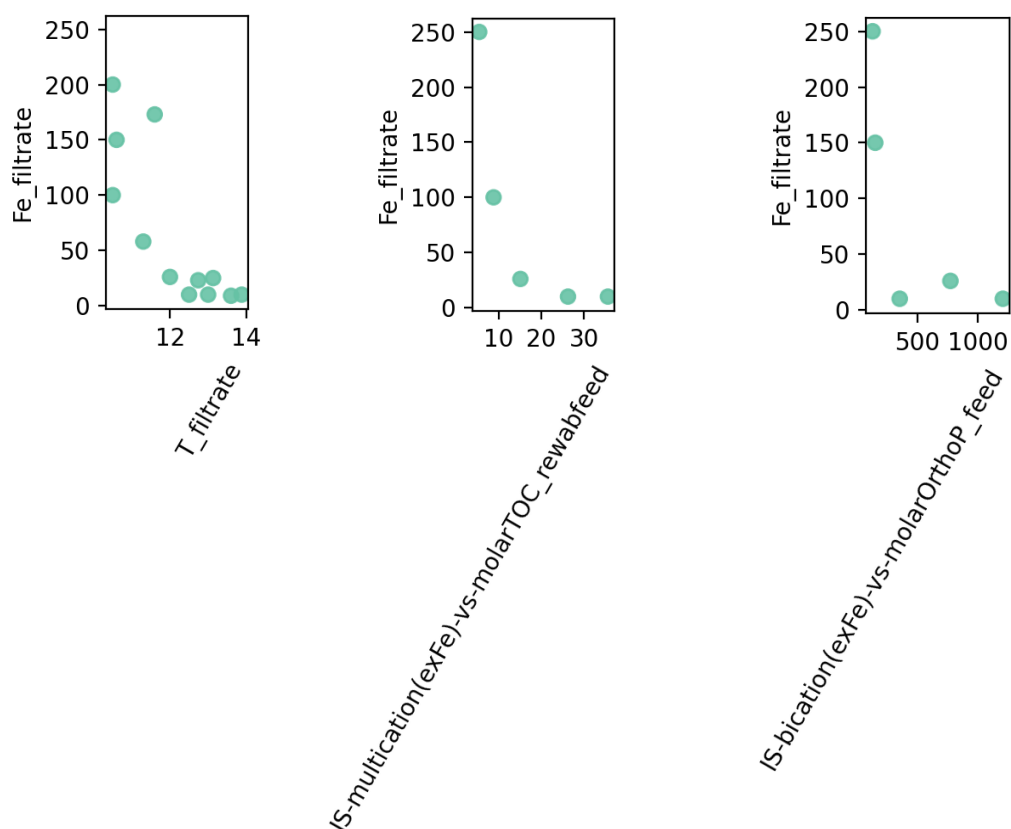
De resultaten met de grootste correlatie of hoogste significantie zijn per categorie weergegeven in bijlage VIII, de uiteindelijke significante relaties zijn samengevat in Tabel 6. Een (+) achter een grootte geeft aan dat deze parameter recht evenredig is met de ijzer verwijdering en bij een (-) is de relatie omgekeerd evenredig.

Tabel 6 Colloïdaal ijzer parameters met de grootste correlatie of hoogste significantie

Categorie	Minder colloïdaal ijzer bij
pH / kalk-koolzuurevenwicht	Agressief koolzuur na beluchting (-) Bicarbonaat/ijzer verhouding (+) Agressief koolzuur voeding (-) (pH) (+)
fosfaat	Molaire ratio ortho-P/Mn (-) Molaire ratio ortho-P/Fe (-) Molaire ratio ortho-P/Mg (-) Molaire ratio ortho-P/Ca (-) Ortho-P ruwwater (-) Molaire ratio Ortho-P/Si (-)
Silicaat	Molaire ratio Si/Mg (-) Molaire ratio Si/Fe (+) (Molaire ratio Si/Mn) (-)
Bedrijfvoering	Temperatuur (+) Beluchting (+) Troebelheid filtraat (-) Filterbedbelasting (-) Aangroei snelheid filtermateriaal (-) (Drukval filterbed na backwash) (-)
Multivalente kationen	Ion-sterkte multivalente kationen / TOC (+) Ion-sterkte multivalente kationen / ortho-P (+) Ijzer na beluchting (-) Mangaan na beluchting (+) Calcium na beluchting (-) Molaire ratio Mn/Fe (+) Molaire ratio Mg/Mn (+) Molaire ratio Ca/Mg (-)

	Ion-sterkte afname door ijzer-oxidatie (-) Molaire ratio Ca/Fe (+)
Ammonium	Ammonium filtraat (-) Molaire ratio NH ₄ /Fe (+)

Als voorbeeld zijn drie correlaties uitgelicht (voorbeeld 1, 2 en 3). Ze zijn met rode rechthoeken gemarkeerd in bijlage VIII. In de categorie bedrijfsvoering is de relatie minder colloïdaal ijzer versus temperatuur(+) uitgelicht (voorbeeld 1). Voor het vaststellen zijn 12 van de 16 datapunten beschikbaar (12 enquêtes zijn ingevuld voor deze parameter), dat is een groot aantal. Het correlatiegetal is hoog (-0,86) en de significantie is goed (groene kleur, <0,001). De onderbouwing van het correlatiegetal is weergegeven in Figuur 4-1. De tweede correlatie is tussen de ijzerverwijdering en de verhouding Ion-sterkte multivalente kationen / TOC (+) (voorbeeld 2). Deze is hoog, -0.97, maar de significantie is lager (0,01 < S < 0,001) doordat het aantal datapunten kleiner is (5 van de 16). Dat geldt ook voor de correlatie tussen de ijzerverwijdering en ion-sterkte multivalente kationen / ortho-P (+) van -0.82 (voorbeeld 3). Ook hier is de significantie lager (S < 0,05) door het kleiner aantal datapunten (5 van de 16). Er is aanvullende data voor de huidige dataset en/of een volledige(re) nieuwe dataset nodig om de gevonden correlaties te valideren. Denk hierbij aan onderlinge correlatie tussen parameters die sterk met het ijzergehalte in het filtraat correleren; zo kunnen juist die parameters die individueel sterk met het ijzergehalte van het filtraat correleren worden geïdentificeerd.



Figuur 4-1 Correlatie tussen ijzer filtraat en temperatuur filtraat, Ion-sterkte multivalente kationen / TOC en Ion-sterkte multivalente kationen / ortho-P

4.4 Discussie statistische analyses

We zijn wijzer geworden van de statistische analyse van de enquêtes waaronder een aantal die corresponderen met inzichten uit de literatuur. Voor het opstellen van een visie met een horizon van 10 jaar inclusief bijkomende onderzoeksinspanning, is een solide, praktijkgerichte en praktijk-relevante basis van essentieel belang. Echter, het aantal in kaart gebrachte locaties/data punten is (voor sommige indicatorparameters) beperkt. Zo blijft bij een zeer sterke correlatie bestaande uit 'slechts' 5 datapunten de significantie relatief laag, en is daarmee de kans op een vals-positieve correlatie nog relatief groot. Wanneer een correlatie gebaseerd op om en nabij de 15 datapunten een acceptabele significantie laat zien, is minder toeval mogelijk.

Bij de start van het opzetten van de enquêtes is gekozen om in classificatie groepen te werken (Tabel 4). Nu is het aantal datapunten per classificaties zodanig klein, dat het nog niet mogelijk is om appels met appels te vergelijken (zelfde classificaties).

4.5 Voorlopige conclusies statistische analyses

Conclusies die op dit moment op basis van de statistische analyse van de verwerkte enquête getrokken kunnen worden zijn:

- Gevonden correlaties zijn hoofdzakelijk waterkwaliteit gerelateerd, er zijn weinig bedrijfsvoering-technische relaties naar voren gekomen
- Een aantal van gevonden relaties komen overeen met eerder BTO onderzoek & literatuur (onder andere: een correlatie tussen ijzerverwijdering en calcium, silica, fosfaat en NOM)
- Enkele (voorzichtige) nieuwe inzichten zoals correlatie tussen ijzerverwijdering en:
 - ion-sterkte daling na oxidatie,
 - verhouding bivalente kationen t.o.v. TOC,
 - verhouding ortho-P t.o.v. bivalente kationen en silica

4.6 Aanbevelingen

De barrière van het kleine aantal datapunten per classificatie groep zou doorbroken kunnen worden door:

- Meer data van voeding (is vaak ook ruw) en filtraat te verzamelen, voor het vaststellen van een goede waterkwaliteit relatie met colloïdaal ijzer;
- Het aantal parameters uit te breiden en/of aanvullende metingen uit te voeren (bijvoorbeeld: H₂S, deeltjes grootte);
- Het aantal vergelijking categorieën uitbreiden.

Wanneer deze adviezen worden opgevolgd, kan er aan de initiële wens voldaan worden om appels met appels te vergelijken.

Geadviseerd wordt om het vervolgonderzoek te starten met een inventarisatie van beschikbare en makkelijk te ontsluiten waterkwaliteit data van snelfilters. Indien deze data niet of onvoldoende beschikbaar is, kan deze aangevuld worden met een uitgebreide analyse van een 3-4-tal voeding- en filtraatmonsters tijdens een periode van stabiele bedrijfsvoering. Uitdaging daarbij is een balans te zoeken tussen een realistische inspanning van de bedrijven en het trekken van zo veel mogelijk conclusies met betrekking tot ontijzering.

Aanvullende classificatie categorieën kunnen dan opgesteld worden, om “appels met appels” te vergelijken. Een nieuwe classificatie categorie zou “effectieve filtratiesnelheid” kunnen zijn, die afhankelijk is van het filteroppervlak, de voedingsflow en korrel/zand grootte (porositeit).

5 Referenties

- Ahmad, A., Rutten, S., Eikelboom, M., de Waal, L., Bruning, H., Bhattacharya, P., & van der Wal, A. (2020). Impact of Phosphate, Silicate and Natural Organic Matter on the Size of Fe(III) Precipitates and Arsenate Co-Precipitation Efficiency in Calcium Containing Water. *Separation and Purification Technology*, 235, 116117. <https://doi.org/10/ggf86k>
- Ahmad, A., & van den Wetering, S. (2018). *Iron removal under variable groundwater quality (KWR 2018.044)*.
- Applebaum, S. B., & Bretschger, M. E. (1934). Removal of Iron and Manganese from Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(9), 925–931. <https://doi.org/10.1021/ie50297a006>
- Barnes, A., Sapsford, D. J., Dey, M., & Williams, K. P. (2009). Heterogeneous Fe(II) Oxidation and Zeta Potential. *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2), 192–198. <https://doi.org/10/dsh56z>
- Buamah, R., Petrusevski, B., & Schippers, J. C. (2009). Oxidation of adsorbed ferrous iron: Kinetics and influence of process conditions. *Water Science and Technology*, 60(9), 2353–2363. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.597>
- Chen, C., Kukkadapu, R., & Sparks, D. L. (2015). Influence of Coprecipitated Organic Matter on Fe²⁺(aq)-Catalyzed Transformation of Ferrihydrite: Implications for Carbon Dynamics. *Environmental Science and Technology*, 49(18), 10927–10936. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02448>
- Cudennec, Y., & Lecerf, A. (2006). The Transformation of Ferrihydrite into Goethite or Hematite , Revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>
- Dunea–Vitens: Sand Filtration. (2021). Retrieved March 1, 2021, from <https://www.nwo.nl/en/researchprogrammes/partnership/partnership-programmas/dunea-vitens-sand-filtration>
- Gautier, J., Grosbois, C., Courtin-Nomade, Floc'h, J. P., & Martin, F. (2006). Transformation of natural As-associated ferrihydrite downstream of a remediated mining site. *European Journal of Mineralogy*, 18(2), 187–195. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0187>
- Ghosh, M. M. (1962). *A study of the rate of oxidation of iron in aerated ground waters*. Retrieved from <https://core.ac.uk/download/pdf/16504188.pdf>
- Hinkle, M. A. G., Wang, Z., Giammar, D. E., & Catalano, J. G. (2015). Interaction of Fe(II) with phosphate and sulfate on iron oxide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158(li), 130–146. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.030>
- Hofs, B. (2011). *Kennisinventarisatie ontijzering (BTO 2011.018)*. Retrieved from www.kwrwater.nl
- Huang, J., & Zhang, H. (2020). Redox reactions of iron and manganese oxides in complex systems. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 14(5). <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1255-8>
- Impact of Phosphate, Silicate and Natural Organic Matter on the Size of Fe(III) Precipitates and Arsenate Co-Precipitation Efficiency in Calcium Containing Water*. (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116117>
- Jobin, R., & Ghosh, M. M. (1972). Effect of Buffer Intensity and Organic Matter on the Oxygenation of Ferrous Iron. *Journal - American Water Works Association*, 64(9), 590–595. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1972.tb02752.x>
- Jones, A. M., Griffin, P. J., Collins, R. N., & Waite, T. D. (2014). Ferrous iron oxidation under acidic conditions - The

- effect of ferric oxide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.020>
- Kaegi, R., Voegelin, A., Folini, D., & Hug, S. J. (2010). Effect of Phosphate, Silicate, and Ca on the Morphology, Structure and Elemental Composition of Fe(III)-Precipitates Formed in Aerated Fe(II) and As(III) Containing Water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5798–5816. <https://doi.org/10/bjndbt>
- King, D. W., Lounsbury, H. a., & Millero, F. (1995). Rates and Mechanism of Fe(II) Iron Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 29(3), 818–824. <https://doi.org/10.1021/es00003a033>
- Knocke, W. R., Benschoten, J. E. Van, Kearney, M. J., Soborski, A. W., & Reckhow, D. A. (1991). *Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide*. 83(6), 80–87.
- Knocke, W. R., Shorney, H. L., & Bellamy, J. D. (1994). Examining the reactions between soluble iron, DOC, and alternative oxidants during conventional treatment. *Journal / American Water Works Association*, 86(1), 117–127. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1994.tb06141.x>
- Lee, G. F., & Stumm, W. (1960). Determination of Ferrous Iron in the Presence of Ferric Iron With Bathophenanthroline. *Journal - American Water Works Association*, 52(12), 1567–1574.
<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1960.tb00631.x>
- Legrand, L., Savoye, S., Chausse, A., & Messina, R. (2000). Study of Oxidation Products Formed on Iron in Solutions Containing Bicarbonate/Carbonate. *Electrochimica Acta*, 46(1), 111–117. <https://doi.org/10/ff9g4s>
- Millero, F. J. (1985). The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2), 547–553. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90046-8)
- Morgan, B., & Lahav, O. (2007). The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution - basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, 68(11), 2080–2084.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.02.015>
- Pullin, M. J., & Cabaniss, S. E. (2003). The effects of pH, ionic strength, and iron-fulvic acid interactions on the kinetics of non-photochemical iron transformations. I. Iron(II) oxidation and iron(III) colloid formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(21), 4067–4077. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00366-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00366-1)
- Rahman, S., & Gagnon, G. A. (2014). Bench-scale evaluation of ferrous iron oxidation kinetics in drinking water: Effect of corrosion control and dissolved organic matter. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 49(1), 1–9.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2013.823803>
- Rose, A. L., & Waite, T. D. (2001). Chemiluminescence of luminol in the presence of iron(II) and oxygen: Oxidation mechanism and implications for its analytical use. *Analytical Chemistry*, 73(24), 5909–5920.
<https://doi.org/10.1021/ac015547q>
- Rose, Andrew L., & Waite, T. D. (2003). Effect of Dissolved Natural Organic Matter on the Kinetics of Ferrous Iron Oxygenation in Seawater. *Environmental Science and Technology*, 37(21), 4877–4886.
<https://doi.org/10.1021/es034152g>
- Spearman's rank correlation coefficient. (2022). Retrieved January 31, 2022, from
https://en.wikipedia.org/wiki/Spearman%27s_rank_correlation_coefficient
- Sung, W., & Morgan, J. J. (1980). Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems. *Environmental Science and Technology*, 14(5), 561–568. <https://doi.org/10.1021/es60165a006>
- Tamura, H., Goto, K., Yotsuyanagi, T., & Nagayama, M. (1974). Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III). *Short Communications*.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(74\)80012-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(74)80012-3)

- Theis, T. L., & Singer, P. C. (1974). Complexation of Iron(II) by Organic Matter and Its Effect on Iron(II) Oxygenation. *Environmental Science and Technology*, 8(6), 569–573. <https://doi.org/10.1021/es60091a008>
- van der Grift, B., Behrends, T., Osté, L. A., Schot, P. P., Wassen, M. J., & Griffioen, J. (2016). Fe hydroxyphosphate precipitation and Fe(II) oxidation kinetics upon aeration of Fe(II) and phosphate-containing synthetic and natural solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 71–90. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.035>
- Virtanen, P., Gommers, R., Oliphant, T. E., Haberland, M., Reddy, T., Cournapeau, D., ... others. (2020). SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nature Methods*, 17(3), 261–272.
- Vries, D., & Bertelkamp, C. (2016a). *BTO Report: Research pilot of rapid filtration at Velddriel: iron, manganese and ammonium removal*. Retrieved from <http://api.kwrwater.nl/uploads/2017/09/BTO-2016.042-Research-pilot-of-rapid-filtration-at-Velddriel.-Iron-manganese-and-ammonium-removal-rev2.pdf>
- Vries, D., & Bertelkamp, C. (2016b). *Iron and manganese removal: recent advances in modelling of the treatment efficiency by rapid sand filtration (BTO 2016.015)*. Retrieved from <http://api.kwrwater.nl/uploads/2018/01/BTO-2016.015-Iron-and-manganese-removal-recent-advances-in-modelling-of-the-treatment-efficiency-by-rapid-sand-filtration.pdf>
- Vries, D., Korevaar, M., de Waal, L., & Ahmad, A. (2021). Impact of ionic composition of groundwater on oxidative iron precipitation. *Water Supply*, 00(0), 1–9. <https://doi.org/10.2166/ws.2021.406>
- Wolthoorn, A., Temminghoff, E. J. M., Weng, L., & van Riemsdijk, W. H. (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(4), 611–622. <https://doi.org/10/fpn7mm>

I Kennis boven water – experimenteel onderzoek

Samenvatting

In 2011 werd binnen het bedrijfstakonderzoek (BTO) het eerste ontijzeringsonderzoek in snelfilters gestart. Sindsdien is er veel voortgang geboekt (i) met fundamentele inzichten in de verschillende snelzandfilter processen en (ii) met mathematische modellen die deze processen beschrijven. Tegelijkertijd werd hierin ook duidelijk dat het fundamenteel inzicht op bepaalde punten nog onvoldoende is om een snelfilter volledig te beschrijven of begrijpen. In dit onderzoek is het voorgaande BTO onderzoek samengebracht en uitgebreid met een beknopte literatuurstudie naar nieuwe inzichten; de literatuurstudie heeft zich beperkt tot de relatie tussen de watersamenstelling en Fe(II) oxidatiekinetiek.

Uit de literatuurstudie blijkt dat de oxidatiesnelheid van Fe(II) in de bovenwaterstand van snelfilters afhankelijk is van veel factoren: complexvorming, ionsterkte van diverse ionen, pH, alkaliniteit, aanwezigheid & concentratie aan oxyanionen, concentratie (opgeloste) zuurstof, samenstelling en concentratie van natuurlijk organisch materiaal (NOM) en de vorming van colloïdale Fe(III)-deeltjes. Bepalende factoren in NOM-vrij water lijken, naast zuurstofgehalte en pH, de rol van **alkaliniteit** en **tweewaardige kationen** (zoals Ca^{2+}) die ionsterkte én complexvorming beïnvloeden. De hypothese voor het experimenteel onderzoek luidt als volgt:

Een hogere bufferintensiteit (als gevolg van de aanwezigheid van bicarbonaationen) bevordert de oxidatie van Fe(II) en dit hangt af van de aanwezige concentratie calcium-, magnesium- en mangaanionen.

Deze hypothese is onderzocht in een serie experimenten waarin, onder gecontroleerde omstandigheden, ijzer-oxidatie en precipitatie plaatsvond in een gesimuleerde bovenwaterlaag van een zandfilter. Door specifieke zouten toe te voegen aan ultrapuur water en de atmosfeer in de reactor te controleren met (een mix van) stikstof en perslucht konden de reactieomstandigheden systematisch worden gevarieerd. De resultaten van de in duplo uitgevoerde ijzer-oxidatie experimenten laten geen eenduidig beeld zien van de invloed van bicarbonaat op de Fe(II) oxidatiekinetiek doordat geduplicateerde experimenten verschillende resultaten leveren; ook de invloed van calciumionen was niet eenduidig aan te tonen. Dit doet vermoeden dat er een onbekende factor is die varieert tussen de verschillende experimenten en een significante invloed heeft op de Fe(II) oxidatiekinetiek. Ondanks een zorgvuldig opgesteld en uitgevoerd experimenteel protocol is deze onbekende factor niet constant gebleven tussen de verschillende experimenten. Hierdoor kunnen eventuele verschillen in Fe(II) oxidatiekinetiek bij verschillende bicarbonaat- en/of calcium-concentraties op basis van deze experimenten niet worden achterhaald.

Voor eventuele toekomstige herhaling van de experimenten zijn er een aantal verfijningen van het protocol mogelijk die deze onbekende factor uitsluiten. Omdat de invloed van de in de perslucht aanwezige organische moleculen (gemeten als TOC) op Fe(II) oxidatiekinetiek niet is uitgesloten, zou bij herhaling van deze experimenten zowel zuiverere perslucht (medicinale lucht) en stikstofgas uit een gas-cilinder gebruikt moeten worden voor de conditionering van de reactor. Daarnaast zou de mogelijke invloed van lokale pH gradiënten ten gevolge van druppel-gewijsde dosering van NaOH gedurende de zuur-producerende oxidatiereactie van Fe(II) met zuurstof beperkt en/of voorkomen kunnen worden middels een betere mixing van het reactorvat. Daarnaast zou ook een verlaging van de molariteit van de loog oplossing toegepast kunnen worden van 0.1M NaOH (huidig protocol) naar 0.05M NaOH. Daarnaast zou voorafgaand aan ieder experiment de reactor met een witte tissue gedrenkt in 1:1 verdunde 30% HCl oplossing schoon te maken, zodat eventuele resterende ijzer(hydr)oxides verwijderd worden.

Introductie

Als eerste stap in het opstellen van een mechanistisch model dat het snelzandfiltratie-proces beschrijft wordt de invloed van waterkwaliteit op oxidatiekinetiek onderzocht omdat de oxidatie de eerste stap is in het ijzerverwijderingsproces. Traditioneel wordt al het ijzer dat niet door een 0.45 μm filter wordt afgevangen gezien als opgelost, en dus tweewaardig, ijzer. Op basis van BTO onderzoek (Vries et al., 2021) is het echter aannemelijk dat, afhankelijk van de watersamenstelling, een deel van het geoxideerde ijzer als colloïden met een diameter $<0.45 \mu\text{m}$ aanwezig kunnen zijn. In deze gevallen is het niet mogelijk om door middel van filtratie de concentratie Fe(II) accuraat te bepalen. Als hiermee de constanten voor ijzeroxidatiekinetiek worden bepaald, zullen die ook onnauwkeurig zijn. Daar is het voor het bepalen van deze constanten van essentieel belang om een analysetechniek te gebruiken die specifiek de Fe(II)-concentratie kan meten.

Met het huidige onderzoek (Kennis Boven Water) wordt kennis opgedaan over ijzer-gerelateerde processen in de bovenwaterlaag van natte snelfilters bij verschillende samenstellingen van het (grond)water. De inzichten bieden een basis voor het vergaren van kennis over verwijderingsmechanismen in het totale snelfiltersysteem, omdat de in de bovenwaterlaag gevormde ijzer-co-precipitaten het startpunt vormen van de processen in het filterbed. Met fundamentele kennis over ijzerverwijderingsmechanismen kan de bedrijfsvoering van snelfilters worden geoptimaliseerd en kunnen oorzaken van slecht functionerende filters effectiever worden bepaald. Door kennis uit de literatuur te bundelen met experimenteel verkregen inzichten en dit vast te leggen in een model dat homogene oxidatiekinetiek van ijzer in de bovenwaterlaag van natte snelfilters beschrijft, wordt deze kennis in een toegankelijke en toepassingsgerichte vorm vastgelegd.

Om de opzet van de experimenten te ondersteunen is er een literatuurstudie uitgevoerd naar invloed van watermatrix op ijzeroxidatie, waarvan de uitkomsten beschreven zijn in hoofdstuk 2 van dit rapport.

Literatuurstudie ijzeroxidatie

In het kader van BTO Kennis Boven Water is een literatuurstudie uitgevoerd middels de SCOPUS database omstreeks mei 2020. Doel van deze literatuurstudie is het in beeld krijgen van *de huidige wetenschappelijke inzichten in de factoren die oxidatiekinetiek van ijzer in (grond)water beïnvloeden*, zodat het experimenteel onderzoek uit Bijlage 250 geënt is op nieuwe inzichten.

Bij de screening van de artikelen is gelet op de volgende aspecten:

- Welke factoren hebben invloed op de kinetiek van ijzeroxidatie?
- Welke concentraties (van Fe(II) en andere ionen) zijn onderzocht?
- Is de kinetiek kwantitatief bepaald?
- Welke analysemethoden zijn gebruikt?

Voor de literatuurstudie zijn drie zoekacties gehanteerd, welke zijn weergegeven in Tabel 7. Vervolgens zijn de artikelen gesorteerd op hun relevantie tot de gebruikte zoekterm; dit is een functionaliteit in de SCOPUS pagina van de zoekresultaten. en zijn de titels gescreend op relevantie met betrekking tot de vier bovengenoemde vragen. Uit deze screening zijn in totaal een drietal artikelen geselecteerd, welke verwerkt zijn in deze literatuurstudie. Deze drie artikelen zijn samengevoegd met de binnen KWR reeds aanwezige literatuurbibliotheek uit voorgaande BTO onderzoeken (zie Tabel 1, met name Onderste korrel boven & Ferramentum). Deze verzameling artikelen vormt de huidige database waarop de hierna volgende bevindingen zijn gebaseerd. Een meer gedetailleerde beschrijving van deze bevindingen is terug te vinden in Bijlage II.

Tabel 7: Zoekacties, het aantal publicaties en selecties.

Zoekterm	Aantal hits	Aantal geselecteerd	Datum
<i>Iron oxidation kinetics overview</i>	57	1 (Morgan & Lahav, 2007)	29-5-2020
<i>Factors influence oxidation kinetics ferrous iron</i>	35	0	29-5-2020
<i>Iron oxidation kinetics</i>	4770 (12410) ²	3 (Huang & Zhang, 2020; Morgan & Lahav, 2007; Rahman & Gagnon, 2014)	29-5-2020

De meest relevante bevindingen uit de literatuurstudie zijn hieronder beknopt en puntsgewijs weergegeven. Voor iedere gevonden parameter relevant voor de oxidatie-kinetiek van ijzer zijn de betreffende artikelen genoemd. In deze opsomming is geen onderscheid gemaakt tussen papers die de oxidatie bepalen aan de hand van filtratie over 0.45 µm of door middel van spectrofotometrische technieken. De literatuurstudie richt zich op homogene ijzeroxidatie, maar het is niet in elk artikel voor elke experiment duidelijk of alleen homogeen of alleen heterogene oxidatie belangrijk is. Initiële oxidatie van Fe(II) zal voor de meeste experimenten homogeen zijn. Maar zodra ijzer neerslaat, kan homogene oxidatie belangrijk(er) worden. Er is geprobeerd dit uit de papers te achterhalen. De specifieke concentraties en watersamenstellingen zijn per paper weergegeven in Bijlage II.

² Gezien het grote aantal hits op deze zoekterm (12410), zijn enkel de artikelen in de categorie 'chemistry' gebruikt (4770). Uit deze subset zijn de titels van de twintig meest relevante, twintig meest geciteerde en twintig meest recente papers gescreend (60 papers in totaal).

- Een toename van ionische sterkte, versnelt de homogene oxidatie kinetiek. (Millero, 1985; Millero et al., 1987, 1991; Millero and Izaguirre, 1989; King, 1998);
- Hogere pH heeft een positief effect op de hydrolyse van Fe(II) en daarmee op de (resulterende) oxidatiesnelheid, met name bij homogene oxidatiekinetiek (Barnes, Sapsford, Dey, & Williams, 2009; Rahman & Gagnon, 2014);
- Het effect van fosfaat op de oxidatiesnelheid (initieel homogeen, vervolgens homo- en heterogeen) van Fe(II) is afhankelijk van de molaire verhouding tussen fosfaat en ijzer (Rahman & Gagnon, 2014). In systemen waar minder dan 0.5 mg/L fosfaat (als PO₄) per mg/L Fe (mol PO₄ / mol Fe < 0.3) aanwezig is, wordt de oxidatiekinetiek van Fe(II) geremd door de aanwezigheid van fosfaat. Omgekeerd geldt voor systemen waar [mol PO₄ / mol Fe] > 0.3, de oxidatiekinetiek van Fe(II) versneld wordt. In drinkwatertoepassingen is de molaire verhouding tussen fosfaat en ijzer over het algemeen kleiner dan 0.3. Heterogene oxidatie wordt beïnvloed door adsorptie van zuurstof-bevattende liganden zoals PO₄. (Barnes et al., 2009; Pullin & Cabaniss, 2003; Wolthoorn, Temminghoff, Weng, & van Riemsdijk, 2004);
- Homogene oxidatie wordt weinig of niet beïnvloed door mangaan, silica en fosfaat (Wolthoorn et al., 2004)
- Homogene oxidatie versnelt bij een hogere intensiteit van een bicarbonaatbuffer maar is alleen bij een bufferintensiteit van boven de $4 \cdot 10^{-3}$ eq/pH relevant. (Applebaum & Bretschger, 1934; Jobin & Ghosh, 1972);
- De invloed van NOM op de oxidatiekinetiek is niet eenduidig. Enerzijds laten sommige auteurs zien dat oxidatie juist kan vertragen (Jobin & Ghosh, 1972; Theis & Singer, 1974; Wolthoorn et al., 2004) in aanwezigheid van NOM, maar zijn daarbij niet duidelijk of dit gaat om homogene of heterogene oxidatie. Andere auteurs (Pullin & Cabaniss, 2003) maken dit onderscheid wel en laten zien dat dat homogene oxidatie wordt versneld doordat de vorming van Fe(II)-DOC complexen reactiever zijn dan vrij Fe(II). Tegelijk wordt de heterogene oxidatie afgeremd doordat adsorptie van DOC aan Fe(3)-neerslag de adsorptie van Fe(II) belemmert;
- Lagere pH waarden van de oplossing verhogen de oplosbaarheid van ijzer(oxy)hydroxides (Barnes et al., 2009; Morgan & Lahav, 2007), en dus de (heterogene) oxidatie kinetiek;
- Mangaan, silica (Jones, Griffin, Collins, & Waite, 2014) en fosfaat (Huang & Zhang, 2020; van der Grift et al., 2016) en fulvine-zuren vertragen kinetiek (Wolthoorn et al., 2004). Dit kan deels worden verklaard door de verminderde adsorptie van Fe(2) op de ijzeroxyhydroxides door competitie;
- Naast de bovengenoemde ionen verminderd de aanwezigheid van sulfaat de co-adsorptie van kationen zoals Fe(2) op ijzeroxiden (Hinkle, Wang, Giammar, & Catalano, 2015). Dit zal zich vertalen naar een verminderde oxidatiekinetiek;
- Bij de bepaling van ijzeroxidatiekinetiek zijn vier analysemethodieken die gebruik maken van verschillende reagentia: Ferrozine, Phenanthroline, Bathophenanthroline en FeLume. Bij een vergelijk van de eerste drie, voorgenoemde analysemethoden blijkt Ferrozine het meest betrouwbaar (Knocke, Shorney, & Bellamy, 1994). FeLume is met name in gebruik voor zeer lage, nanomolaire concentraties aan Fe(II) (King, Lounsbury, & Millero, 1995; A. L. Rose & Waite, 2001);

Deze lijst bevat de belangrijkste relevante bevindingen uit de gescande literatuur met betrekking tot de oxidatiekinetiek van tweewaardig ijzer en het (autocatalytisch) gedrag van het gevormde driewaardige ijzer. Deze lijst is geen uitputtend overzicht, maar geeft handvaten voor het opstellen van een toekomstige literatuurdatabank die gebruikt kan worden om praktijkobservaties te verbinden met mechanistische inzichten uit de literatuur.

Ijzeroxidatie experimenten

Hypothese & aanpak

Uit de literatuurstudie blijkt dat de oxidatiesnelheid van Fe(II) in de bovenwaterstand van snelfilters afhankelijk is van verschillende factoren: ionische sterkte, aanwezigheid van ijzer(hydr)oxide oppervlakken, concentratie van specifieke ionen (zoals bicarbonaat, fosfaat, silica, mangaan), pH en natuurlijk organisch materiaal (NOM). In een recent BTO rapport (Ahmad & van den Wetering, 2018) wordt naast bicarbonaat ook calcium in verband gebracht met de filtreerbaarheid van ijzervlokken in snelzand filters. Verondersteld wordt dat calcium de oppervlaktelading van vers gevormde ijzer-precipitaten neutraliseert, waardoor ijzer colloïden gemakkelijker samenklonteren tot filtreerbare ijzervlokken (*Impact of Phosphate, Silicate and Natural Organic Matter on the Size of Fe(III) Precipitates and Arsenate Co-Precipitation Efficiency in Calcium Containing Water*, n.d.). Bepalende factoren in NOM-vrij water lijken, naast zuurstofgehalte en pH, de rol van **alkaliniteit** en **tweewaardige kationen** (zoals Ca^{2+}) die ionsterkte én complexvorming beïnvloeden (Ahmad et al., 2020).

Op basis van de literatuurstudie ijzeroxidatie en resultaten uit voorgaand onderzoek is de volgende hypothese opgesteld voor het experimentele onderzoek:

Een hogere bufferintensiteit (als gevolg van bicarbonaationen) bevordert de oxidatie van Fe(II) en de mate waarin dit gebeurt wordt beïnvloed door de aanwezige concentratie calcium-, magnesium- en mangaanionen.

Door gestructureerde experimenten uit te voeren bij constante pH, temperatuur, opgeloste zuurstofconcentratie, totale ionische sterkte en concentraties van ijzer, calcium en bicarbonaat is deze hypothese experimenteel getoetst. De uitkomsten van deze experimenten zijn in onderstaande paragrafen beschreven.

Materialen & methoden

Chemicaliën en waterkwaliteit

Alle gebruikte chemicaliën waren van reagenskwaliteit. Stock oplossingen van 22.4 g/L FeSO_4 en 110.8 g/L CaCl_2 zijn gemaakt door de benodigde hoeveelheid $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CAS: 10025-77-1, 97% purity, J.T Baker The Netherlands) en watervrij CaCl_2 (CAS: 10043-52-4, 96% purity, J. T Baker) op te lossen in respectievelijk 0.01 M HCl en 0.1 M HCl oplossing. De 0.01M HCl oplossing voor de FeSO_4 stock is voor minimaal 20 minuten doorborreld met stikstof, om het opgeloste zuurstof uit te drijven. Daarnaast is deze stockoplossing onder 1 bar stikstofdruk bewaard en maximaal 1 week bewaard om significante Fe(II)-oxidatie uit te sluiten. Stockoplossingen van 85.0 g/L NaHCO_3 en 212.3 g/L NaCl zijn gemaakt door de benodigde hoeveelheid NaHCO_3 (CAS: 144-55-8, >99% purity, J.T Baker The Netherlands) en NaCl (CAS: 7647-14-5, 99% purity, J. T Baker The Netherlands) op te lossen in ultrapuur water (Milli-Q, geproduceerd van gedemineraliseerd water met een Veolia Purelab Chorus apparaat). Tijdens de experimenten is de setpunt van de pH gefixeerd op 7.0, waarbij afwijkende pH omstandigheden in het reactorvat gecorrigeerd zijn met dosering van 0.1 M HCl en/of 0.1 M NaOH middels automatisch gestuurde pompen van de controller (ez-Control, Applikon Biotechnology) die verbonden waren met het 5L glazen reactorvat. Deze controller is gebruikt voor het real-time aanpassen, in standhouden en continue loggen (Bioexpert V2 software) van pH, temperatuur, opgeloste zuurstof en de roersnelheid.

Samenstelling initiële oplossingen

Alle experimenten zijn uitgevoerd met 5 liter synthetisch water, zie Tabel 8. In ieder van de experimenten werd een eenzelfde hoeveelheid Fe(II)SO₄ toegevoegd vanuit de stockoplossing. De hoeveelheid bicarbonaat werd gevarieerd tussen 50, 200 en 350 mg/L omdat deze range aan bicarbonaatconcentraties in de praktijk voorkomen in Nederlandse drinkwaterbronnen volgens de betrokken waterbedrijven. Calcium werd gevarieerd tussen 80 en 160 mg/L. Het ontstane verschil in totale ionsterkte door de verschillende concentraties bicarbonaat en calcium is gecompenseerd

door toevoeging van natriumchloride. Hiermee is de totale ionsterkte voor de initiële oplossingen van ieder van de experimenten gefixeerd op 16 mmol/L, gebaseerd op de ionsterkte van het experiment met 160 mg/L Ca en 200 mg/L HCO₃.

Bij een pH van 7 en een DO van 100% is de oxidatie van ijzer veelal grotendeels binnen 5 minuten voltooid (Vries et al., 2021). Binnen dit tijdsbestek is het moeilijk om voldoende monsters te nemen om de oxidatieconstante te bepalen. Bij een lagere zuurstofdruk, zal de oxidatie langzamer verlopen en is er meer tijd om de benodigde monsters te nemen. Daarom is ieder experiment uitgevoerd bij een 50% verzadiging van de oplossing met zuurstof (4.7 mg/L O₂ / 146.9 μmol/L O₂) ten opzichte van atmosferische verzadiging. Dit startpunt werd bereikt door achtereenvolgens:

- het reactorvat geruime tijd te beluchten met perslucht
- de opgeloste zuurstof (of dissolved oxygen DO) sensor te kalibreren op 100% opgeloste zuurstof bij een stabiel sensorsignaal
- het reactorvat te beluchten met een 50%/50% mix³ van pure stikstof (N₂) en perslucht
- het (bijna) volledig afsluiten van het reactorvat van de atmosfeer bij stabilisatie van het DO-sensor signaal op 50% opgeloste zuurstof
- het starten van gas-recirculatie van de headspace (volume headspace >1000 mL) over het gehele reactor-volume (5000 mL)

Tabel 8: Samenstelling van initiële synthetische oplossingen voor Fe(II)-oxidatie experimenten

Experiment	Ijzer	Sulfaat	Calcium	Bicarbonaat	Natrium	Chloride
<i>HCO₃ laag</i>	4.5 mg/L	7.7 mg/L	80 mg/L	50 mg/L	181 mg/L	520 mg/L
	80.6 μmol/L	80.6 μmol/L	1996 μmol/L	819 μmol/L	7888 μmol/L	14663 μmol/L
<i>HCO₃ middel (referentie)</i>	4.5 mg/L	7.7 mg/L	80 mg/L	200 mg/L	193 mg/L	414 mg/L
	80.6 μmol/L	80.6 μmol/L	1996 μmol/L	3278 μmol/L	8412 μmol/L	11681 μmol/L
<i>HCO₃ hoog</i>	4.5 mg/L	7.7 mg/L	80 mg/L	350 mg/L	205 mg/L	308 mg/L
	80.6 μmol/L	80.6 μmol/L	1996 μmol/L	5736 μmol/L	8936 μmol/L	8698 μmol/L
<i>Ca hoog</i>	4.5 mg/L	7.7 mg/L	160 mg/L	200 mg/L	85 mg/L	298 mg/L
	80.6 μmol/L	80.6 μmol/L	3992 μmol/L	3278 μmol/L	3701 μmol/L	8408 μmol/L

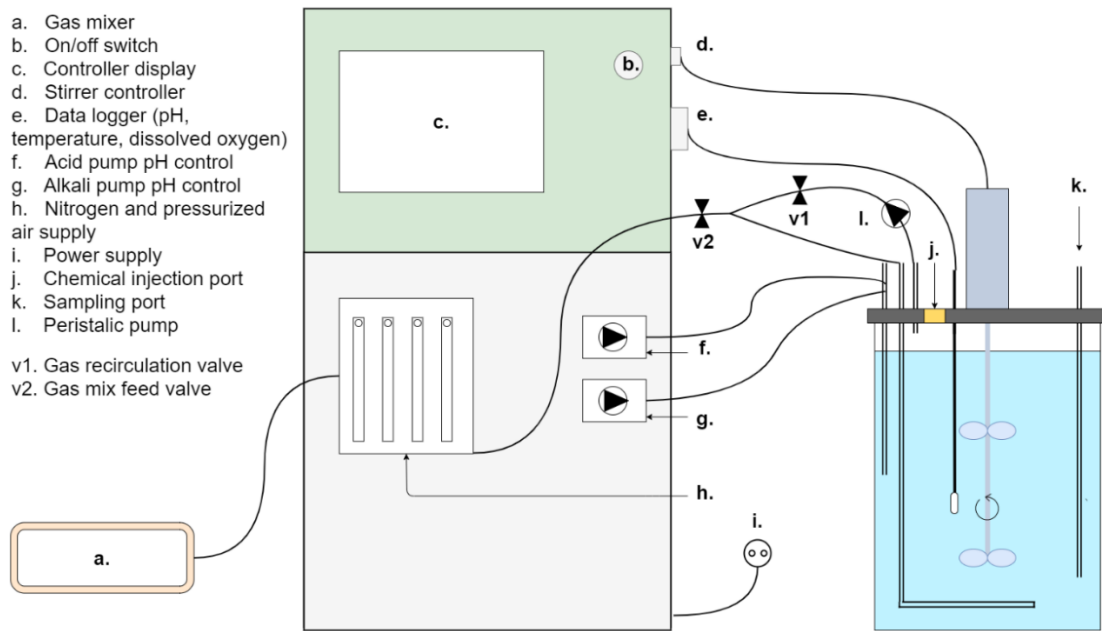
³ Om tot dit gasmengsel te komen is gebruikt gemaakt van een MCQ Instruments Gas Blender 3000 Series - 3 Channel Gas Mixer

Experimenteel protocol

De experimenten zijn in duplo uitgevoerd in een glazen 5L reactorvat welke verbonden was met een controller (ez-Control, Applikon® Biotechnology) (zie Figuur 5-1). Deze controller registreerde de pH, temperatuur, opgeloste zuurstof (Dissolved oxygen, DO) en roersnelheid in het reactorvat en corrigeerde (BioXpertV2 software) de gemeten pH automatisch middels een zuur- en een loog doseerpomp. De benodigde watersamenstelling werd aangemaakt in de schone bioreactor, zonder toevoeging van de FeSO_4 en de NaHCO_3 stockoplossingen. Het water werd belucht met perslucht tot de DO sensor een stabiel signaal gaf (100% saturatie), waarna de DO sensor op 100% gekalibreerd werd. Vervolgens werd er een luchtmengsel aan de reactor toegevoerd van 50% pure stikstof en 50% perslucht. Zodra de DO stabiel was op $50\% \pm 2\%$, werd de gastoevoer tot de reactor afgesloten (klep v2 in Figuur 5-1) en de recirculatie van het headspacevolume over de het reactormengsel gestart (klep v1 in Figuur 5-1). De natriumbicarbonaat stockoplossing werd toegevoegd via de injectiepoort. Door toevoeging van bicarbonaat en roeren onder 80 RPM steeg de pH van de oplossing boven de 7.0. De pH controle werd vervolgens gestart en zodra de pH stabiel op het setpunt van 7.0 was gekomen, werd de bicarbonaat-concentratie gemeten. Als deze in range was van de gewenste waarde werd de FeSO_4 stock gedoseerd en een timer gestart. Na circa 60 seconden na toevoegen van het ijzer werd het eerste Ferrozine sample genomen en kort daarna het ICP-MS sample (direct aangezuurd met $250 \mu\text{L}$ 65% HNO_3 per 50 mL sample, opgeslagen bij 4°C); Het Ferrozine sample zal met behulp van het reagens Ferrozine, bepaald worden hoeveel Fe(II) nog in het water aanwezig is, met het ICPMS wordt bepaald hoeveel ijzer er totaal in het water zit (Fe(II) + Fe(III)). Verspreid over 60 minuten reactietijd zijn er vervolgens drie bicarbonaatsamples en negen Ferrozine samples genomen. Van enkele experimenten zijn TOC samples genomen uit de bulkoplossing na afloop van de oxidatie. Deze samples werden opgeslagen bij 4°C en voor analyse aangezuurd met 30% HCl oplossing door het KWR lab. Alle experimenten zijn bij temperatuur van $19^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ uitgevoerd. Een gedetailleerde, stapsgewijze versie van het gebruikte protocol is terug te vinden in Bijlage III.I.

Analyses

De totale concentratie ijzer, mangaan, calcium, chloride en magnesium zijn aan het begin van ieder experiment gemeten met Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (XSERIES 2, Thermo Fisher Scientific, Nederland). De analyse van DOC in enkele samples werd uitgevoerd met een TOC-VCPH total organic carbon analyzer (Shimadzu Benelux, 's-Hertogenbosch, Nederland). Bicarbonaatconcentraties werden voor de start en gedurende de looptijd van het experiment geanalyseerd volgens een colorimetrische methode (HI-3811, Hanna Instruments) gebruikmakend van HI 775-26 fresh water alkaliniteit reagentia. Voor bepaling van de oxidatiekinetiek van Fe(II) is gebruikt gemaakt van de Ferrozine methode en het standaardprotocol van het KWR lab.



Figuur 5-1: Schematische weergave van de experimentele opstelling gebruikt voor de experimenten

Resultaten

De ijzeroxidatie experimenten zijn in duplo uitgevoerd. Een chronologisch overzicht van hoe de experimenten zijn doorlopen is gegeven in Tabel 9. De HCO₃-laag experimenten (zie Tabel 8) zijn in totaal viermaal uitgevoerd. In de hierop volgende secties zijn de (belangrijkste) resultaten weergegeven.

Tabel 9: Tijds-chronologisch overzicht uitvoering proeven

Datum	25-9-2020	28-9-2020	14-10-2020	22-10-2020	27-10-2020
Experiment	HCO ₃ -laag, HCO ₃ -hoog	HCO ₃ -middel, Ca-hoog	HCO ₃ -laag, HCO ₃ -hoog	HCO ₃ -laag, HCO ₃ -laag	HCO ₃ -middel, Ca-hoog

Chemische analyses

De belangrijkste resultaten van de chemische analyses zijn weergegeven in Tabel 10. De uiteindelijke doseringen komen sterk overeen met de gewenste samenstelling uit Tabel 8, met uitzondering van het HCO₃-laag quadruplo en Ca-hoog duplo experiment. In het HCO₃-laag quadruplo experiment is bewust circa 10% minder FeSO₄ toegevoegd, in de hoop hiermee een experimentele variatie te kunnen verklaren. Het Ca-hoog duplo experiment is het enige experiment waar de afwijking in calcium-concentratie >5% bedraagt ten opzichte van de target-concentratie van 180 mg/L. Voor deze afwijking is geen eenduidige verklaring te geven, aangezien de ijzer- en bicarbonaatdosering wel overeenkomen met het Ca-hoog mono experiment. Het ligt daarmee niet voor de hand dat er in dit experiment structureel iets fout is gegaan, wellicht een onnauwkeurigheid bij de dosering en/of analyse van het ICPMS sample. De overige beperkte afwijkingen van de gemeten watersamenstelling ten opzichte van de targetsamenstelling uit Tabel 8 zijn te verklaren door:

- de noodzaak injectiespuiten te gebruiken bij het toevoegen van de stock-oplossing (vanwege de specifieke atmosfeer in het reactorvat). Deze injectiespuiten zijn voorzien van een indicatieve volume-schaalverdeling, waardoor nauwkeurige toediening in de praktijk lastig realiseerbaar is;
- De afleesfout die gemaakt wordt bij het aanvullen van het reactorvolume tot een totaalvolume van 5L.

Aangezien deze afwijkingen over het algemeen <5% afwijken van de targetconcentratie, worden deze variaties beschouwd als reguliere experimentele afwijkingen.

Tabel 10: overzicht van chemische analyse resultaten samples experimenten. De code n.b. staat voor niet bepaald.

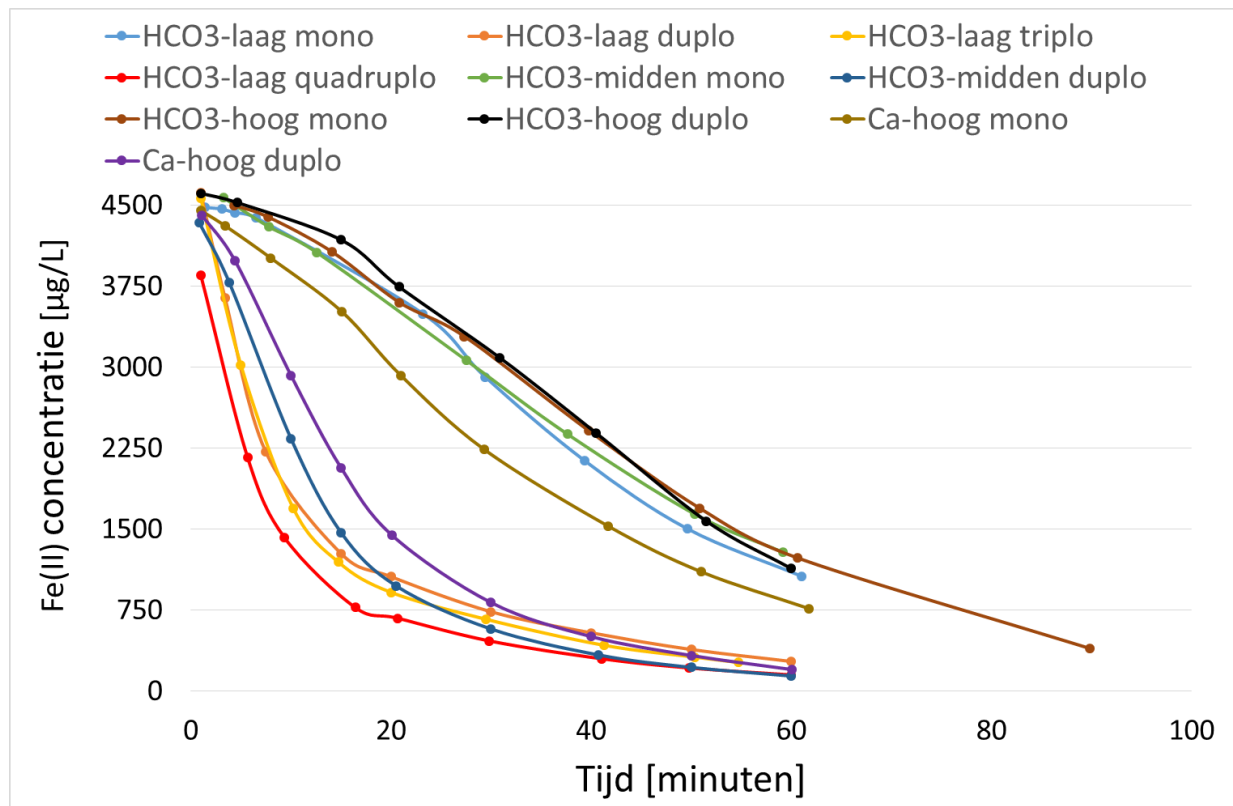
Experiment:	HCO ₃ -laag				HCO ₃ -middel		HCO ₃ -hoog		Ca-hoog	
	Mono	Duplo	Triplo	Quadruplo	Mono	Duplo	Mono	Duplo	Mono	Duplo
Alkaliniteit mg/L (St. dev.)	44 (1)	45 (1)	47 (1)	45 (2)	190 (4)	199 (6)	315 (6)	324 (2)	191 (4)	192 (3)
Fe-totaal µg/L	4795	4880	4615	3920	4680	4295	4670	4680	4670	4455
Mn-totaal µg/L	5	5	4	4	5	4	5	5	5	5
Ca-totaal mg/L	83	85	79	78	83	78	83	82	170	155
Cl-totaal mg/L	550	550	495	490	450	405	360	355	325	295
Mg-totaal mg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TOC mg/L	0.37	0.25	n.b.	n.b.	n.b.	0.28	n.b.	n.b.	0.50	<0.20

Voor een viertal experimenten is er besloten om organisch koolstof (TOC) te analyseren. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Tabel 10 en laten zien dat in de verschillende experimenten er TOC aanwezig is in concentraties net boven de onderste analysegrens (0.2 mg/L) tot circa 0.5 mg/L. De achterliggende reden voor uitvoer van deze extra analyse, namelijk afwijkende kinetiek van ijzeroxidatie tussen duplo-experimenten, wordt in de komende paragraaf nader toegelicht.

Fe(II) oxidatiekinetiek

De met Ferrozine bepaalde Fe(II) concentraties zijn weergegeven in Figuur 5-2 als functie van de tijd. De experimenten zijn minimaal 1 keer herhaald met de watersamenstellingen zoals vermeld in Tabel 10; de labels mono, duplo, triplo en quadruplo staan voor de eerste, tweede, derde en vierde keer dat het experiment is uitgevoerd (in chronologische volgorde). Het experiment met een lage bicarbonaat concentratie zonder calcium (HCO₃-laag) is drie keer herhaald waarbij het eerste experiment gedurende het hele experiment een veel lagere oxidatiesnelheid heeft dan in de andere drie experimenten; de ijzerconcentratie is tot vier keer zo hoog. Het experiment met het middelste bicarbonaat gehalte (HCO₃-midden) is 1 keer herhaald waarbij de duplo een veel hogere oxidatiesnelheid had dan het mono experiment (vergelijkbaar met HCO₃-laag experimenten). Voor de hoge bicarbonaat concentratie geven de mono en duplo wel vergelijkbare resultaten. De ijzerconcentratie is gedurende het hele experiment vergelijkbaar met de lagere oxidatiesnelheid zoals gemeten in de mono experimenten van HCO₃-laag en HCO₃-midden. Voor de experimenten met zowel bicarbonaat als calcium geven de duplo's geen vergelijkbare resultaten; het eerste experiment heeft een langzamere kinetiek (vergelijkbaar met de langzame kinetiek in voorgenoemde experimenten) en de duplo heeft een snellere ijzeroxidatie (vergelijkbaar met de snellere oxidatie in voorgaande experimenten).

Zo rijst het beeld van twee types resultaten, een snellere en een langzamere oxidatie, waarbij duplo's (triplos en quadruplos) verdeelt zijn over de twee types.



Figuur 5-2: Gemeten Fe(II) concentraties gedurende de experimenten

Discussie

Uit de resultaten van de HCO_3^- -laag, HCO_3^- -midden en Ca-hoog experimenten komt geen eenduidig beeld naar voren betreffende de Fe(II) oxidatiekinetiek. Voordat er conclusie kunnen worden getrokken over invloed van bicarbonaat of calcium moet eerst worden opgehelderd wat de oorzaak is van het grote verschil tussen de duplo's; dit verschil is immers groter dan het verschil tussen de resultaten binnen een type resultaat (snelle of langzame oxidatie). Deze resultaten doen vermoeden dat er een onbekende factor is die verschilt tussen de verschillende experimenten en een significante invloed heeft op de Fe(II) oxidatiekinetiek. Eventuele effecten van de verschillende bicarbonaat- en/of calciumconcentraties op de Fe(II) oxidatiekinetiek zijn op basis van deze experimenten niet te achterhalen. Dit resultaat lag niet in de lijn der verwachtingen gezien de al opgebouwde ervaring met de experimentele procedure in vorige projecten (Vries et al., 2021); de systematische opzet van de experimenten en de eenvoudige watersamenstelling. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat de effecten in deze lab-studie niet één op één vertaald kunnen worden naar praktijkwater (denk bijvoorbeeld aan: verschillende ionsterkte, pH, temperatuur, aanwezigheid van NOM, Si, P in praktijkwater). Om het individuele effect van bicarbonaat en calcium op de oxidatiekinetiek van ijzer echter zo direct en nauwkeurig mogelijk te kunnen meten, is gekozen om gebruik te maken van een zo eenvoudig mogelijke watersamenstelling. In onderstaande tekst worden eerst de waterkwaliteitsanalysegegevens en de bioreactor loggerdata besproken om zo puntsgewijs de verschillende hypothesen te bespreken die het verschil tussen de duplo's kunnen verklaren.

Conclusie: Onafhankelijke parameters op geobserveerde variatie in experimentele ijzeroxidatiekinetiek

Uit analyse van de gelogde gegevens van de bioreactor blijkt dat het initiële DO percentage voor alle experimenten $49\% \pm 2\%$ was en het DO percentage na 60 minuten reactietijd gemiddeld $60\% \pm 5\%$ was. Het gemiddelde DO percentage gedurende de gehele oxidatieperiode van alle experimenten was $54\% \pm 2\%$. De DO sensor werd bij de start van ieder experiment op 100% gekalibreerd met een met de atmosfeer verzadigde oplossing. De betrouwbaarheid van deze kalibratie werd gecheckt aan de hand van het gemeten zuurstofpercentage wanneer de oplossing in evenwicht was gekomen met 50%/50% gasmengsel van pure stikstof en perslucht. De resulterende startwaarde van de DO (50%) was daarmee voor ieder experiment gelijk. De toename van de DO gedurende het experiment kan verklaard worden vanwege de monsternamen. Tijdens monsternamen neemt het volume af (en wordt daarmee een onderdruk gecreëerd) en wordt er vanuit de atmosfeer lucht aangezogen in de reactor. Er treedt menging op met het initieel 50%/50% gasmengsel van pure stikstof en perslucht, waardoor de partiële druk van zuurstof toeneemt met het totaal uitgenomen monstervolume. Deze stijging in de gasfase vertaalt zich (vanwege de recirculatie van de headspace door het reactormengsel) door in een toename van de DO concentratie met de tijd. Het is niet aannemelijk dat verschillen in exacte DO tussen de experimenten een verklaring zou zijn voor de geobserveerde experimentele variatie.

Uit de meetwaarden van de chemische analyses (zie Tabel 10) blijkt dat de experimentele variaties in de watersamenstelling ten opzichte van de doelsamenstelling beperkt zijn. Daarnaast zijn de onderlinge variaties tussen de mono en duplo experimenten over het algemeen beperkt tot <5% onderlinge afwijking. Uitzondering hierop is het HCO₃-laag quadruplo experiment, waar bewust gekozen is voor een verlaagde Fe-dosering om zo Ca/Fe en HCO₃/Fe verhouding groter te maken. In het Ca hoog duplo experiment week de calcium concentratie >5% af van het Ca hoog mono experiment, waarvan niet uitgesloten kan worden dat dit het verschil in homogene oxidatiekinetiek van Fe(II) verklaard: heel aannemelijk is dat echter niet, gezien de variatie in de overige experimenten.

Daarnaast blijkt uit analyse van de gelogde gegevens van de bioreactor dat de oplossing-pH werd gefixeerd op 7.0 en varieerde met maximaal ± 0.2 pH eenheid tijdens de oxidatie. De gemiddelde pH gedurende 60 minuten oxidatie van alle experimenten was 6.94 ± 0.04 pH eenheid. In tabel 7 staan de SI waarden voor calciet voor de gebruikte watersamenstellingen en ook de pH waarvoor de SI boven 0 uitkomt bij dezelfde watersamenstellingen. Te zien is dat voor de HCO₃ hoog en Ca hoog, de pH waarbij SI > 0 is binnen de pH range valt gemeten gedurende de experimenten (7 ± 0.2). Er kan dus calciet zijn neergeslagen in die experimenten. Dat neerslag kan als nucleatiekern hebben gediend voor ijzerprecipitatie en zo heterogene oxidatie kan bevorderen. Omdat de pH niet zo scherp wordt gestuurd, kan dit de variatie tussen duplo's verklaren van de HCO₃ en Ca hoog experimenten. Maar het verklaart het verschil tussen duplo's van de andere experimenten niet.

Tijdens het doseren van de natronloog en zoutzuur door de pH-controller kan er lokaal bij de doseerpunt een veel hogere (of lagere) pH zijn dan in de bulk van de vloeistof; de pH van het loog en zuur van de controller zijn circa 13 en 1, respectievelijk). In het geval van een lokaal hogere pH zal daar de oxidatie van ijzer sneller zijn; homogene ijzeroxidatie is immers een functie van de pH. Ook kan daar lokaal calciet neerslaan (Tabel 11) wat als nucleatiekern kan dienen voor ijzerprecipitatie en zo heterogene oxidatie bevorderen. De roerders (80 rpm) zullen er wel voor zorgen dat deze pH-gradiënten maar kort duren, maar het kleine beetje extra calciet- en/of ijzernerseslag dat door deze pH-verhoging wordt gevormd kan wel dienen katalysator in verder ijzeroxidatie; dit auto katalytische effect van ijzeroxidatie wordt ook wel heterogene oxidatie genoemd. Een aanbeveling voor validatie van deze hypothese klopt is de roersnelheid te verhogen tot een zo hoog mogelijke snelheid waarbij er geen cavitatie optreedt achter de roerbladen. Aanbevolen wordt om een roersnelheid van ten minste 200 RPM te gebruiken bij dit toekomstige onderzoek. Daarnaast zou ook een verlaging van de molariteit van de loog oplossing toegepast kunnen worden van 0.1M NaOH (huidig protocol) naar 0.05M NaOH. Merk op dat door halvering van de molariteit van het loog de hoeveelheid oplossing die toegediend zal worden verdubbeld. Vanwege verdunningseffecten in de (met initieel) 5000 mL gevulde reactor te voorkomen, wordt een verdere verlaging van de molariteit (<0.05M) van het loog niet aanbevolen.

Tabel 11: Saturatie-index van calciet zoals berekend met PhreeqC voor de verschillende experimentele watersamenstellingen (Tabel 8) Ook is de minimale pH berekend waarvoor de SI boven 0 uitkomt

Experiment	HCO ₃ laag	HCO ₃ middel (referentie)	HCO ₃ hoog	Ca hoog
Saturatie index bij pH = 7	-0,97	-0,36	-0,27	-0,04
pH waarbij Saturatie index > 0	7,9	7,3	7,2	7,04

Een chronologische beschouwing van de resultaten (zie Tabel 9) gaf geen aanwijzing voor de geobserveerde experimentele variatie. Het blijft echter opvallend dat de eerste 4 experimentele runs een geleidelijke afname van Fe(II) concentratie lieten zien, er bij de eerste duplo tests zowel geleidelijke als snelle afname van Fe(II) concentratie werd gemeten en de laatste 4 experimenten allemaal snelle afname lieten zien. Het HCO₃ midden (referentie) en Ca hoog experiment zijn op 27-10-2020 echter in tweemaal uitgevoerd, waarvan van beide experimenten maar één run is opgenomen in de data. Door een foute dosering in de Ferrozine reagentia waren de resultaten van de niet-opgenomen data onbetrouwbaar en daarmee onbruikbaar. Vanuit turbiditeitsmetingen (zie Bijlage V) en visuele observaties gedurende deze experimenten is echter duidelijk dat zowel het niet-gerapporteerde Ca hoog experiment en het HCO₃ middel (referentie) experiment een geleidelijke afname van Fe(II) laten zien in vergelijking met de gerapporteerde duplo-experimenten. Dit geeft dus aan dat op dezelfde dag, met dezelfde stocks en dezelfde experimentele procedure de variatie in gemeten oxidatiekinetiek significant kunnen zijn bij het gebruikte experimentele protocol (zie Bijlage III.I). Het is daarom niet aannemelijk dat verschillen in uitvoerdatum van de experimenten een verklaring is voor de geobserveerde experimentele variatie (bijvoorbeeld door verschillen in temperatuur en/of verschillen in de hoeveelheid en/of aanwezigheid (nanocrystallijne) ijzer(hydr)oxide deposities aan het reactormateriaal tussen experimentele dagen onderling en/of mate van (organische) verontreiniging(en) in de persluchtleidingen.

Hypothese(s) betreft parameters die de geobserveerde experimentele variatie kunnen verklaren

Uit de meetwaarden van de chemische analyses (zie Tabel 10) blijkt dat de verschillen in gemeten TOC concentraties tussen de verschillende experimenten relatief gezien groot zijn: in de set HCO₃ laag experimenten is het onderlinge verschil in TOC concentratie een factor 1.5 en in de set Ca hoog experimenten zelfs een factor 2.5. Absoluut gezien zijn de gemeten TOC concentraties echter erg laag, namelijk <0.50 mg C/L als TOC. Vanuit Ferramentum (Vries et al., 2021) is bekend dat TOC concentraties van 2 mg/L een vertragend effect op de kinetiek van colloïdvorming hebben. Een tragere colloïdvorming kan de hoeveelheid beschikbare oppervlak voor heterogene oxidatie beperken, hetgeen een beperkende invloed kan hebben op de totale Fe(II) oxidatiekinetiek. Uit de literatuurstudie (zie Bijlage 0) blijkt echter dat verschillende typen TOC verschillende effecten teweeg kunnen brengen, zowel voor homogene- als heterogene oxidatiekinetiek. Terwijl in het Ferramentum project het TOC van Vitens (HumVI) werd gebruikt, kwam TOC in deze experimenten (onbedoeld) uit een andere bron. De meest voor de hand liggende verklaringen voor de aanwezigheid van TOC in de experimenten zijn de met compressorolie vervuilde de perslucht(leiding) en/of een verontreiniging van het stikstofgas en/of stikstofleiding. Waar het ook vandaan komt, opvallend is wel dat zowel in de Ca-hoog en HCO₃ laag experimenten een lagere TOC concentratie correspondeert met een snellere oxidatiekinetiek van Fe(II). Echter, voor de set HCO₃ middel experimenten correspondeerde een lagere TOC concentratie met een geleidelijk tot snelle oxidatiekinetiek van Fe(II). Er zijn echter geen Ferrozine-data beschikbaar is om dit te onderbouwen (foute dosering Ferrozine reagentia, zie bijlage 0 – Discussie, laatste alinea). Meer onderzoek zou hiervoor nodig zijn.

Tussen de experimenten werd de reactor schoongemaakt met een 0.2 g/L oplossing van oxaalzuur voor ten minste 5 minuten om ijzerresten te verwijderen. Bij zichtbare geel-kleurige aanslag (Fe(hydr)oxiden) werd een handmatige reiniging met 30% HCl toegepast. Visueel was de reactor bij aanvang van een nieuw experiment altijd schoon, maar het is bekend dat nanodeeltjes ijzer(hydr)oxide op de glazen reactorwand en/of de roestvrijstalen reactor delen mogelijk voor versnelde heterogene oxidatie kunnen zorgen; deze nanodeeltjes kunnen zo klein zijn dat ze niet visueel waarneembaar zijn. Aangezien de pH van een 0.2 g/L oxaalzuuroplossing zo rond de 2-3 lag, valt niet volledig uit te sluiten of alle ijzer(hydr)oxide neerslag verwijderd werd alvorens een nieuw experiment werd uitgevoerd. Aanbevolen wordt om voorafgaand aan ieder experiment de reactor met een witte tissue gedrenkt in 1:1 verdunde 30% HCl oplossing schoon te maken, zodat eventuele resterende ijzer(hydr)oxides verwijderd worden.

Aanbevelingen

Aanbevolen wordt om aanvullende systematische experimenten uit te voeren om de invloedrijke factor te identificeren die sterk bepalend is voor de oxidatiekinetiek van tweewaardig ijzer in de hierboven beschreven experimenten. De aanbevelingen uit genoemd onder het kopje ‘Hypothese(s) betreft parameters die de geobserveerde experimentele variatie kunnen verklaren’ kunnen voor dit doel gebruikt worden, welke verwerkt zitten in het aangepaste experimentele protocol (zie Bijlage IV, uitsluiten invloed nanocrystallijne ijzerdepositie, uitsluiten van TOC verontreinigingen in de gasdosering, verhogen roersnelheid, verlagen molariteit natronloogdosering en betere verdeling natronloogdosering in reactor). Wanneer deze aanpak reproduceerbare resultaten oplevert, kan de invloedrijke factor (of invloedrijke factoren) gemakkelijk worden geïdentificeerd, hetgeen voor praktijk-toepassingen waardevolle informatie kan opleveren. Om de mogelijke invloed van TOC op Fe(II) oxidatiekinetiek uit te sluiten, wordt aanbevolen om zowel zuiverere perslucht (medicinale lucht) en stikstofgas uit een gas-cilinder te gebruiken voor de conditionering van de reactor.

Het wordt aanbevolen om middels een experimenteel reproduceerbaar protocol voor ijzer-oxidatie experimenten de invloed van calcium en bicarbonaat op de oxidatiekinetiek van tweewaardig ijzer verder te onderzoeken. Het geobserveerde positieve effect van bicarbonaat en (voornamelijk) calcium dosering op de ontijzering in praktijkfilters (Ahmad & van den Wetering, 2018) is tot op heden niet onderbouwd met mechanistische kennis. Kennis over de (meest) invloedrijke factoren op de oxidatiereactie van ijzer in de bovenwaterlaag van filters kan van direct belang zijn voor een optimalere bedrijfsvoering van deze filters.

Aangezien de reactor tijdens de ijzeroxidatie een (nagenoeg) gesloten systeem is, is de loogdosering maatgevend voor de snelheid van de zuur-producerende oxidatiereactie van tweewaardig ijzer. Door de loog-dosering logger te resetten voordat het twee-waardige ijzer wordt toegevoegd en de oxidatie-reactie start, kan de hoeveelheid gedoseerd loog gedurende het experiment indicatief worden gevolgd. Door het gewicht van de loog-doseervat te registreren gedurende het experiment zou het gedoseerd volume nog nauwkeuriger kunnen worden bepaald. Door de gedoseerde hoeveelheid loog te registreren tijdens het experiment, kan vrij nauwkeurig inzicht verkregen worden op de precieze oxidatiekinetiek, in aanvulling op / ter ondersteuning van de Ferrozine meetmethode.

Vervolg-stappen in BTO snelfiltratie ontijzeringsonderzoekslijn

Gezien:

- de meerdere opties voor de identiteit van de invloedrijke factor op ijzeroxidatie in de bovenwaterlaag van snelfilters
- het grote aantal papers dat in de afgelopen 10 jaar gepubliceerd is rondom het onderwerp ontijzering en het parallel-lopende NWO onderzoek voor Vitens en Dunea naar zandfiltratie (“Dunea–Vitens: Sand Filtration,” 2021)
- de wens om zoveel mogelijk de meest invloedrijke factoren op het ontijzeringsproces als geheel te onderzoeken

is in overleg met de projectgroep besloten om voorafgaand aan verder mechanistisch onderzoek de verschillende onderzoek factoren zoveel mogelijk te prioriteren. Een praktijkinventarisatie van boven- en onder presterende snelfilters in combinatie met een literatuurstudie waar de recente literatuur op relevantie zal worden gescreend moet dit overzicht bieden waarna gericht aandacht aan bepaalde onderwerpen kan worden gegeven. Deze inventarisatie en screening zijn gerapporteerd in dit rapport, hoofdstuk 2.

II Achtergrond literatuurstudie

Analysemethoden Fe(II)-analyse

Naast de factoren die van invloed zijn op de kinetiek van ijzeroxidatie, zijn de geselecteerde artikelen gescreend op de gebruikte analysemethode voor Fe(II) analyse. In de verkende literatuur zijn een viertal analysemethoden genoemd voor bepaling van Fe(II):

- Ferrozine (Chen, Kukkadapu, & Sparks, 2015; Knocke et al., 1994)
- Phenanthroline (Jones et al., 2014; Tamura, Goto, Yotsuyanagi, & Nagayama, 1974)
- Bathophenanthroline (Jobin & Ghosh, 1972; Lee & Stumm, 1960)
- FeLume (King et al., 1995; Andrew L. Rose & Waite, 2003)

In één van de papers worden de ferrozine, phenanthroline en bathophenanthroline analysemethoden genoemd en hebben de auteurs de drie analysemethoden vergeleken (Knocke et al., 1994). Deze auteurs concluderen dat de ferrozine analysemethode reproduceerbaarder was en betere Fe(II) recovery behaalde in vergelijking met de bathophenanthroline methode (Lee & Stumm, 1960) en de phenanthroline methode (Tamura et al., 1974). De ferrozine methode is om deze reden en omdat het KWR lab ervaring had met deze analysemethode gebruikt voor de Fe(II) bepalingen tijdens de experimenten.

De FeLume analysemethode meet totaal Fe(II) middels een geautomatiseerde op luminol chemiluminescentie gebaseerde methode die continue kan worden uitgevoerd (Andrew L. Rose & Waite, 2003). Deze analysemethode wordt toegepast voor samples met nanomolaire concentraties tweewaardig ijzer (King et al., 1995; A. L. Rose & Waite, 2001).

Invloedsfactoren oxidatiekinetiek

Op basis van de informatie uit de geselecteerde artikelen, volgt dat er drie manieren zijn beschreven waarop ionen invloed kunnen uitoefenen op de oxidatie van metalen in een waterige oplossing (Millero, 1985; Wolthoorn et al., 2004):

- Beïnvloeding van oxidatie door het zogenaamde 'primaire zout-effect', hetgeen het netto effect is van de lading van ionen, de ion sterkte en de ionische samenstelling van de oplossing
- Het effect van pH hetgeen de hydrolyse van tweewaardig ijzer sterk beïnvloed en daarmee de (resulterende) oxidatiesnelheid
- Specifieke ionische interacties zoals ion-paren, complex-vorming en/of katalytische interacties kunnen het primaire zout-effect beïnvloeden of zelfs overheersen betreft de oxidatiekinetiek van tweewaardig ijzer.

Omdat de oxidatie van ijzer afhankelijk van de specifieke omstandigheden homogeen, heterogeen en/of gecombineerd (homogeen & heterogeen) plaats kan vinden, is de invloed van ionen per type ijzeroxidatie beschouwd.

Homogene oxidatie

Wat betreft homogene oxidatie is bekend dat door een toenemende totale ionsterkte van de oplossing de oxidatiesnelheid van Fe(II) verlaagd wordt, onafhankelijk van specifieke interacties tussen Fe(II)- en anionen (Pullin & Cabaniss, 2003; Sung & Morgan, 1980; van der Grift et al., 2016). Verder geldt hoe hoger de pH van de oplossing, hoe sneller de oxidatie van Fe(II) verloopt wanneer zuurstof als oxidator wordt gebruikt (Barnes et al., 2009; Rahman & Gagnon, 2014). Hoe hoger de alkaliniteit van het water des te sneller de oxidatie van Fe(II) over het algemeen plaatsvindt (Applebaum & Bretschger, 1934; Jobin & Ghosh, 1972). Opgeloste organische stof (DOC), met name de stoffen die hydroxy- en carboxyl-groepen bevatten zoals humuszuren en tanninezuren vertragen de oxidatiesnelheid van Fe(II) (Jobin & Ghosh, 1972; Theis & Singer, 1974). Er zijn ook echter gevallen bekend waarin de aanwezigheid van NOM de Fe(II) oxidatie juist versnelt (Pullin & Cabaniss, 2003; Andrew L. Rose & Waite, 2003). Het ligt dus aan de specifieke samenstelling van het water en het organisch materiaal wat het effect is van DOC op de homogene oxidatiekinetiek van ijzer (Andrew L. Rose & Waite, 2003; Wolthoorn et al., 2004). Ionen als fosfaat (veel voorkomende oxyanionen van fosfaat zijn H_2PO_4^- en HPO_4^{2-} , hierna genoemd als PO_4) (van der Grift et al., 2016), mangaan (bijvoorbeeld Mn^{2+} en Mn^{3+} , hierna genoemd Mn), silicaat (veel voorkomende oxyanionen van silicaat zijn H_4SiO_4 or H_3SiO_4^- , hierna genoemd als SiO_4) hebben geen of een beperkt positief effect op de homogene oxidatiekinetiek van ijzer (Wolthoorn et al., 2004).

Colloïdaal gevormd Fe(III) uit Fe(II) kan de oxidatiesnelheid waarmee nieuw Fe(II) oxideert tot Fe(III) versnellen (Barnes et al., 2009; Pullin & Cabaniss, 2003; Wolthoorn et al., 2004). Dit effect wordt toegeschreven aan de zuurstof-bevattende liganden, zoals hydroxylgroepen aan de oppervlakte van de colloïdale ijzerdeeltjes, welke een grotere stabiliserende werking hebben voor Fe(III) in vergelijking met Fe(II). Ook fosfaat, silicaat en opgeloste organische stoffen staan erom bekend zich te kunnen hechten aan de oppervlakte van vers gevormde ijzer(hydr)oxiden (Wolthoorn et al., 2004). Adsorptie van deze componenten kan de oppervlaktelading en morfologie van deze ijzeroxiden beïnvloeden (Wolthoorn et al., 2004).

Heterogene oxidatie

Wat betreft heterogene oxidatie is bekend dat de totale ionsterkte van de oplossing invloed heeft op de coagulatie van bolvormige deeltjes (Kaegi, Voegelin, Folini, & Hug, 2010) en een toename in totale ionsterkte een verlaging van formatie van colloïdaal ijzer teweeg brengt (Pullin & Cabaniss, 2003). Verder is bekend dat de totale ionsterkte van een oplossing invloed heeft op de ontwikkeling van ferrihydriet-kristalliniteit van ijzer(hydr)oxiden in waterige oplossing (Gautier, Grosbois, Courtin-Nomade, Floc'h, & Martin, 2006).

Lagere pH waarden van de oplossing vermindert de formatie van colloïdaal ijzer (Pullin & Cabaniss, 2003). De aanwezigheid van fulvic acid (een vorm van opgeloste organische koolstof) vermindert de formatie van colloïdaal ijzer (stabiliseert Fe(III)), hoewel de oxidatiesnelheid van Fe(II) naar Fe(III) toeneemt door de vorming van snel-reagerende fulvic acid – Fe(II) complexen in vergelijking met heterogene oxidatie van Fe(II) op gevormde Fe(III) oppervlakken in afwezigheid van fulvic acid (Pullin & Cabaniss, 2003). Ook voor heterogene oxidatie van ijzer hebben fosfaat (Huang & Zhang, 2020), mangaan, silicaat (Jones et al., 2014) en/of fulvic acid een vertragende invloed op de oxidatiekinetiek (Wolthoorn et al., 2004).

Geselecteerde gegevens uit literatuurstudie: watersamenstelling invloed factoren kinetiek (m.u.v. pH)

Tabel 12: Resultaten literatuurverkenning gesorteerd naar publicatie

Factor met invloed op oxidatiekinetiek ijzer	Gebruikte analysetechniek ijzer	Waterkwaliteitsparameters die invloed hebben	Bepaling oxidatieconstante	Referentie
<p>Sulfate and phosphate, oxoanions common in natural systems, affect iron oxide growth and dissolution processes, the adsorption behavior of divalent cations, and iron oxide phase transformations. Phosphate adsorption decreases the reductive dissolution of ferrihydrite by dissimilatory iron reducing bacterium (Borch et al., 2007), suppresses the reductive dissolution of goethite (Stumm, 1993) and hematite (Stumm, 1997) by H₂S, and inhibits the ligand promoted dissolution of lepidocrocite by Ethylenediaminetetraacetic acid (Stumm, 1997). Sulfate can alter Fe(III) oxide nucleation and precipitation processes, affecting Fe(III) oxide formation under acid drainage conditions (Majzlan and Myneni, 2005). Despite clear evidence in previous research for Fe(II) oxidation upon adsorption on iron oxide surfaces, this work shows that Fe(II) also displays macroscopic and molecular-scale behaviors associated with divalent (i.e., non-oxidative) cation adsorption. Previous studies indicate that sulfate increases Cd(II) adsorption onto goethite and ferrihydrite, Cu(II) adsorption onto goethite and ferrihydrite, Pb(II) adsorption onto goethite and ferrihydrite, and Zn(II) adsorption onto goethite and ferrihydrite.</p> <p>Phosphate has also been found to enhance cation adsorption onto iron oxide surfaces, such as Cd(II) and Zn(II). This paper describes an investigation of the coadsorption behavior of Fe(II) and two oxoanions common in natural systems, phosphate and sulfate, on hematite and goethite.</p>	<p>nvt.</p>	<p>SO₄, PO₄⁻, ..</p> <p>pH: 3.0 – 9.0 with interval of 0.5 pH unit</p> <p>Fe: 0, 0.1 mM, 1.0 mM</p> <p>SO₄: 0, 0.1 mM, 1.0 mM</p> <p>PO₄: 0, 0.1 mM, 1.0 mM</p>	<p>nee</p>	<p>(Hinkle et al., 2015)</p>
<p>Also, in 1961, Stumm and Lee⁸ investigated the oxygenation of ferrous iron in bicarbonate solutions and reported that the rate of Fe(II) oxygenation, besides being first order with respect to the concentration of both Fe(II) and O₂, was second order with respect to the OH⁻ ion concentration. Alkalinity has been reported by a number of investigators to have an effect on the oxygenation rate of ferrous iron. Applebaum reports that high alkalinity and high solids generally favored oxygenation of ferrous iron.⁵ Longley states that high alkalinity favored oxygenation of ferrous iron.⁶</p>	<p>For the determination of ferrous iron, however, the method outlined by Stumm and Lee¹⁴ and</p>	<p>HCO₃, humic acid</p> <p>=±= 1C, and 0.202 atm, respectively. The alkalinity level was varied from 3 X 10-</p>	<p>Conclusions This research has shown that the buffer intensity of a water has a definite influence on the oxygenation of Fe(II) at values higher than 4.0 X 10⁻³ eq/pH. A new Fe(II) oxygenation rate law has been proposed for highly buffered bicarbonate solutions:</p> $\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -k [\text{Fe(II)}] [\text{OH}^-]^{\beta} [\rho_{\text{O}_2}]^{\beta/2}$	<p>(Applebaum & Bretschger, 1934; Ghosh, 1962; Jobin</p>

<p>Oxygenation studies performed on natural ground waters by Ghosh led to the conclusion that pH and alkalinity were the determining factors in the rate of iron oxygenation.⁷ In this research, an attempt has been made to correlate the rate of ferrous iron oxygenation with the buffer intensity of oxygenated iron-bearing waters rather than their alkalinities. It is felt that buffer intensity is a more meaningful parameter than alkalinity as it can be directly correlated with pH. The effect of the organic matter on the rate of ferrous iron oxygenation has also been investigated in this research. Various investigators have found that iron is hard to remove from water containing organic matter. This research has shown that the buffer intensity of a water has a definite influence on the oxygenation of Fe(II) at values higher than 4.0 X 10⁻³ eq/pH. Organic materials, especially those that have hydroxy and carboxylic functional groups, such as humic and tannic acids, may significantly retard the overall Fe(II) oxygenation rate</p>	<p>modified by Ghosh¹⁵ was used.</p> <p>Ref 14 and 15 gaan over de Bathophenanthroline methode.</p>	<p>4 eq/1 (me/ cm³) to 4.07 X 10⁻² eq/1 and the corresponding values of buffer intensity varied from 1.32 X 10⁻⁴ to 1.52 X10⁻² eq/pH, respectively.</p> <p>Another set of batch experiments using synthetic waters was performed to delineate the effect of organic chelators on the rate of oxygenation of Fe(II). In these experiments, the pH, alkalinity, buffer intensity, and temperature, and the partial pressure of oxygen of the test solutions were kept constant at 6.8 ± 0.05, (2.4 =h 0.2) X 10⁻³ eq/1, 1 X 10⁻³ eq/pH, 25C =t 1C, and 0.202 atm, respectively. The organic compounds used in this study were humic acid (a product of Calbiochem, Calif.) and tannic acid with a molecular weight of 1,702 (a product of Fisher Scien- tific Co.), at concentrations varying from 0 to 150 mg/1.</p>	$\beta = \frac{2.3 \{ [H^+] + [OH^-] + C_T (\alpha_1 (\alpha_0 + \alpha_2) + 4 \alpha_2 \alpha_0) \}}{C_T}$ (10) <p>where β = buffer intensity, eq/pH $C_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ $\alpha_0 = \frac{[H_2CO_3]}{C_T}$ $\alpha_1 = \frac{C_T}{[HCO_3^-]}$; $\alpha_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{C_T}$</p> $\ln K = -0.96 + 0.514 \ln \beta$ (11)	<p>& Ghosh, 1972)</p>
---	--	--	--	---------------------------

<p>We investigated Fe(III)-precipitates formed from Fe(II) oxidation in water at pH 7 as a function of dissolved Fe(II), As(III), phosphate, and silicate in the absence and presence of Ca. The temporal interplay between Fe(II) oxidation (largely controlled by the O₂ partial pressure and solution pH), Fe(III) polymerization (highly pH dependent), aggregation of polymeric units, and coagulation of spherical particles (dependent on factors such as ionic strength, concentration of Fe(II) and interacting solutes, and shear velocity)</p> <p>In this project, we studied Fe(III)-precipitates formed by spiking Fe(II) at various concentrations to oxic solutions containing variable amounts of phosphate and silicate and buffered to pH 7 by either Ca/Mg-bicarbonate or Na-bicarbonate. Experiments were performed at concentrations typically found in reducing groundwaters in Bangladesh. In selected experiments, also As(III) was spiked to the solutions.</p> <p>We found that different types of short-range-ordered Fe(III)-precipitates form at near-neutral pH. In the absence of phosphate at Si/Fe ratio <0.1, lepidocrocite (Lp) formed. The presence of dissolved silicate at Si/Fe ratios of 0.1–0.5 in the absence of phosphate led to the formation of mainly 2-line ferrihydrite (2L-Fh) with both, edge- and cornersharing linkages of Fe-octahedra.</p> <p>An increase in the Si/Fe ratio to 0.5 resulted in the formation of hydrous ferric oxide (HFO-Si) with mainly edge-sharing linkage of Fe-octahedra. The high affinity of phosphate for Fe(III) resulted in the predominant precipitation of Fe(III)–phosphate as long as dissolved phosphate was present, with Fe(III) polymerization limited to small oligomers. In Ca-containing solutions, Ca uptake by Fe(III)–Ca-phosphate involved the linkage and coagulation of negatively-charged Fe(III)–phosphate oligomers via Ca–O–777P bonds.</p>		<p>Fe(II), As(III), PO₄, SiO₄, Ca</p> <p>Fe (2 – 30 mg/L)</p> <p>Si (2 -20 mg/L)</p> <p>P (2 – 20 mg/L)</p> <p>As (0.5 mg/L)</p> <p>pH = 7 (buffered with Na-bicarbonate)</p>	<p>nee</p>	<p>(Kaegi et al., 2010)</p>
<p>Oxidation layers formed on iron in deaerated bicarbonate:carbonate solutions at potentials in the active range were investigated through electrochemical techniques, FTIR and scanning electron microscopy. It has been shown that the formation of either</p>		<p>Bicarbonate concentration, temperature, pH</p>	<p>nee</p>	<p>(Legrand, Savoye, Chausse, &</p>

<p>compound was strongly dependent on the concentration, temperature and pH of solutions.</p> <p>For low bicarbonate and carbonate concentration, GR1(CO3) is the compound whose formation is favored, whatever the temperature. The literature dealing with the oxidation of iron in solutions containing bicarbonate reports the formation of FeII complexes [1–3] such as FeHCO3, Fe(HCO3)2 or Fe(CO3)2 2 to explain the concentration dependent dissolution rate of Fe.</p> <p>In their studies, the generation of FeIII species is described as resulting from the partial oxidation of Fe(OH)2 by dissolved oxygen. In our study, the fact that the formation of this species is promoted by pH increase suggests that Fe(OH)2 is generated on the surface prior to GR1(CO3). However, this assumption would imply that a solid state reaction occurs, i.e. oxidation of FeII in Fe(OH)2 lattice with CO3 2 intercalation [15].</p>		<p>Sodium bicarbonate: 0.05 – 1 mol/L</p> <p>NaCl: 0.1 mol/L</p> <p>pH 8.5 – 9,8</p>		<p>Messina, 2000)</p>																																																												
<p>Flow injection analysis was used to study the effect of a fulvic acid on the kinetics of iron(II) oxidation and iron colloid formation under conditions approximating fresh natural waters. While iron(II) oxidation in high-carbonate inorganic solutions is predicted well by a recently proposed homogeneous model, it overestimates the oxidation rate in low-carbonate solutions, possibly due to the formation of an intermediate iron(II) colloid or surface species. Results in fulvic acid solutions are consistent with the formation of an iron(II)–fulvic acid complex at both pH 6.0 and 8.0 which accelerates the overall oxidation rate relative to inorganic solutions. However, iron(III) complexation by fulvic acid greatly slows the formation of iron colloids, stabilizing dissolved iron(III). Decreased pH and increased ionic strength slow and decrease iron colloid formation. Evidence of a kinetic control on the distribution of iron(III) between organically complexed and colloidal forms is presented.</p> <p>Ionic strength also affects the iron(II) oxidation rate, independent of specific iron(II)-anion interactions. In general, increasing salt concentration decreases the observed rate (Millero, 1985; Millero et al., 1987, 1991; Millero and Izaguirre, 1989; King, 1998).</p>	<p>3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p,p-disulfonic acid (ferrozine)</p> <p>A previously described flow injection analysis (FIA) system based on the colorimetric analysis of iron using ferrozine was used to measure total iron(II) and dissolved iron as a function of time from mixing the iron with the pH buffered</p>	<p>The purpose of the research presented here is to investigate</p> <p>(1) the effects of fulvic acid, pH, and ionic strength on the kinetics of iron(II) oxidation,</p> <p>(2) the effects of initial iron redox state (iron(II) vs iron(III)), pH, and ionic strength on the kinetics of iron colloid formation in the presence of fulvic acid</p> <p>and (3) the interaction between the kinetics of</p>	<p>(Pullin & Cabaniss, 2003)</p>	<p>Table 1. The iron(II) oxidation model species formation constants, oxidation rate constants, and predicted contribution of each species to the overall oxidation rate.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Species</th> <th rowspan="2">log K[*]</th> <th rowspan="2">log rate constant for oxidation by O₂[†]</th> <th colspan="4">Predicted % contribution of each species to the overall iron(II) oxidation rate</th> </tr> <tr> <th>pH 8.0, low I</th> <th>pH 8.0, high I</th> <th>pH 6.0, low I</th> <th>pH 6.0, high I</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe²⁺</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>FeOH⁺</td> <td>-6.9</td> <td>-2.62</td> <td>0.8</td> <td>0.8</td> <td>47.7</td> <td>49.3</td> </tr> <tr> <td>Fe(OH)₂⁰</td> <td>-20.61</td> <td>7.72</td> <td>75.4</td> <td>72.9</td> <td>47.4</td> <td>47.0</td> </tr> <tr> <td>FeHCO₃⁺</td> <td>-6.35</td> <td>1.9</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>3.6[‡]</td> <td>2.0[‡]</td> </tr> <tr> <td>FeCO₃⁰</td> <td>-12.46</td> <td>-1.4</td> <td>1.5[†]</td> <td>1.0[†]</td> <td>0.9[†]</td> <td>0.7[†]</td> </tr> <tr> <td>Fe(OH)₂⁺</td> <td>-24.44</td> <td>5.22</td> <td>8.4</td> <td>11.1</td> <td>—</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>FeCO₃OH⁺</td> <td>-22.17</td> <td>4.0</td> <td>13.9</td> <td>14.2</td> <td>—</td> <td>—</td> </tr> </tbody> </table> <p>[*] Ionic strength = 0, temperature = 25°C, taken from King (1998). [†] 0.1 M of total Fe. [‡] Assumes that the rate constants for FeHCO₃⁺ and FeCO₃⁰ (aq) are equal to their maximum values.</p> <p>1990). The activities and the rate constants were used to calculate the overall iron(II) oxidation rate constant according to:</p> $\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k[\text{O}_2] \sum_{i=1}^n k_i [\text{Fe(II)}_i] \quad (6)$ <p>where n is the total number of species, k is the iron(II) based (Table 1), and k_i is the second order rate constant for the reaction of species i with O₂ (King, 1998). The O₂ is atmospheric equilibrium at 25°C was taken from the literature (Dixon and Kester, 1980). Ionic strength was assumed to have no effect on [O₂] over the range examined. Because [O₂] was much greater than the initial [Fe(II)] in our experiments, it was assumed to be constant over time (pseudo-first order conditions). Predicted iron(II) concentration was calculated as a function of time using the overall rate constant and the dissolved [O₂].</p>	Species	log K [*]	log rate constant for oxidation by O ₂ [†]	Predicted % contribution of each species to the overall iron(II) oxidation rate				pH 8.0, low I	pH 8.0, high I	pH 6.0, low I	pH 6.0, high I	Fe ²⁺	—	—	—	—	—	—	FeOH ⁺	-6.9	-2.62	0.8	0.8	47.7	49.3	Fe(OH) ₂ ⁰	-20.61	7.72	75.4	72.9	47.4	47.0	FeHCO ₃ ⁺	-6.35	1.9	—	—	3.6 [‡]	2.0 [‡]	FeCO ₃ ⁰	-12.46	-1.4	1.5 [†]	1.0 [†]	0.9 [†]	0.7 [†]	Fe(OH) ₂ ⁺	-24.44	5.22	8.4	11.1	—	—	FeCO ₃ OH ⁺	-22.17	4.0	13.9	14.2	—	—
Species	log K [*]	log rate constant for oxidation by O ₂ [†]	Predicted % contribution of each species to the overall iron(II) oxidation rate																																																													
			pH 8.0, low I	pH 8.0, high I	pH 6.0, low I	pH 6.0, high I																																																										
Fe ²⁺	—	—	—	—	—	—																																																										
FeOH ⁺	-6.9	-2.62	0.8	0.8	47.7	49.3																																																										
Fe(OH) ₂ ⁰	-20.61	7.72	75.4	72.9	47.4	47.0																																																										
FeHCO ₃ ⁺	-6.35	1.9	—	—	3.6 [‡]	2.0 [‡]																																																										
FeCO ₃ ⁰	-12.46	-1.4	1.5 [†]	1.0 [†]	0.9 [†]	0.7 [†]																																																										
Fe(OH) ₂ ⁺	-24.44	5.22	8.4	11.1	—	—																																																										
FeCO ₃ OH ⁺	-22.17	4.0	13.9	14.2	—	—																																																										

<p>The formation of the thermodynamically stable mineral phase can take hours to months depending on the temperature, pH, and background electrolyte composition (Schwertmann and Cornell, 1991; Cornell and Schwertmann, 1996; Schwertmann et al., 1999).</p> <p>Colloidal iron formed during iron(II) oxidation may, in turn, affect the rate of further iron(II) oxidation. Studies which have examined the effect of iron (hydr)oxide surfaces on the iron(II) oxidation rate generally report that iron(II) sorption accelerates its oxidation, although only at total iron concentrations exceeding 50 mol/L (Tamura et al., 1976b; Sung and Morgan, 1980; Wehrli, 1990). This effect is attributed to the tendency of oxygen-containing ligands, such as surface hydroxyl groups, to stabilize iron(III) over iron(II) (Luther, 1990; Luther et al., 1992).</p> <p>We interpret the observed decay curve (Fig. 1a) as initially slow oxidation (by the homogeneous mechanism) followed by fast oxidation of the intermediate. This faster reacting species is assumed to be iron(II) bound to the surface of amorphous iron(III) hydroxide particles formed during the oxidation process. This “autocatalysis” mechanism has been previously observed to accelerate iron(II) oxidation (Tamura et al., 1976b; Sung and Morgan, 1980; Wehrli, 1990), although at higher total iron concentrations 50 mol/L) than used here.</p> <p>The presence of SRFA (Suwannee River fulvic acid—SRFA) greatly increased the rate of oxidation at both pH values (6.0 and 8.0) (Fig. 3). This suggests that a relatively fast reacting iron(II)–fulvic acid complex formed, providing a faster pathway for oxidation than the surface catalysed oxidation mechanism observed in its absence, thereby shifting the control of the oxidation rate to a homogeneous process.</p> <p>It is clear from our data that iron(II)-organic complexes can both form and control the iron(II) oxidation rate under conditions similar to those present in a variety of surface waters (5 mg/L DOC, pH 6–8, saturated O₂).</p>	<p>solutions (Pullin, 1999; Pullin and Cabaniss, 2001). An iron(II)-specific permutation of the FIA method was used to measure iron(II) oxidation in iron–fulvic acid mixtures and control solutions without fulvic acid (Pullin and Cabaniss, 2001). Briefly, the method injects an aliquot of sample into a pH 6 buffered stream of water, which is then mixed with ferrozine. After a 25 s reaction time (at 25°C), the resulting iron(II)-ferrozine complex is then measured by absorbance at 562 nm, as a peak in time. Standardization used pH 2.0 nitric acid solutions of iron(II) from ferrous ammonium sulfate to create a linear regression between</p>	<p>iron(II) oxidation and iron(III) colloid formation.</p> <p>pH (6.0 & 8.0)</p> <p>fulvic acid: 10 mg/L (circa 5 mg/L C)</p> <p>10 µmol/L Fe</p>		
---	--	---	--	--

	<p>FIA peak height and iron(II) concentration. Unlike the Fe(II) chemiluminescence methods (Voelker and Sulzberger, 1996), this method is not affected by high concentrations of organic matter (Pullin and Cabaniss, 2001).</p>			
<p>We have investigated the kinetics of Fe(II) oxygenation in seawater in the presence of a variety of natural organic materials obtained from vegetation near Moreton Bay, Queensland. Natural organic matter (NOM) was observed mostly to accelerate Fe(II) oxygenation, but in some cases oxidation was retarded.</p>	<p>Concentrations of total Fe(II) (i.e., inorganic and organically complexed species) were determined using FeLume (20), an automated luminol chemiluminescence-based method, in continuous mode (22). The system was calibrated directly from the experimental data by extrapolation of the first approximately 30 s of data after steady-flow conditions were reached to time zero, via a loglinear plot.</p>	<p>NOM (14 – 146 mg/L) Fe (0.0 – 3.8 μmol/L) pH (4,3 – 7, 8)</p>	<p>Yes</p> <p>Hence, the total Fe(II) concentration is given by</p> $[\text{Fe(II)}]_t = [\text{Fe(II)}]_0 \left(\frac{k_{\text{Fe(II)}} - k_{\text{Fe(II)}}}{k_{\text{Fe(II)}} + k_{\text{Fe(II)}} - k_{\text{Fe(II)}}} \exp(-k_{\text{Fe(II)}} t) + \frac{k_{\text{Fe(II)}}}{k_{\text{Fe(II)}} + k_{\text{Fe(II)}} - k_{\text{Fe(II)}}} \exp(-k_{\text{Fe(II)}} t) \right) \quad (10)$ <p>The resulting solution is clearly not pseudo-first-order in the general case, as observed in the experimental data. There</p>	<p>(Andrew L. Rose & Waite, 2003)</p>

	Calibration curves were prepared using a loglog plot, which produced a linear relationship in all cases.			
Retardation of Fe(II) oxidation by complexation with tannic acid. Iron, in both the ferrous and ferric forms, can be stabilized in an aqueous environment by dissolved organic matter in amounts in excess of that predicted by simple thermodynamic and kinetic considerations. Ferrous iron is capable of forming complexes with organic matter and, as such, is resistant to oxidation even in the presence of dissolved oxygen. The relative strength of such complexes is illustrated by the ferrous-tannate complex that has a stability constant of approximately 10^4 .	Ferrous iron was monitored during these tests using a modification of the bathophenanthroline procedure of Lee and Stumm (1960).	pH 7.0, 9.5, 10.8 Fe: 0.5 mmol/L Tannic acid: 0.1, 0.5 en 1.0 mmol/L		(Theis & Singer, 1974)
Millero (1985) distinguished 3 ways in which ions can affect the oxidation of metals in aquatic media: (i) the oxidation of metals is affected by the primary salt effect, which is the net effect of ionic charge, ionic strength and composition of the solution; (ii) the pH affects the degree of hydrolysis of Fe(II) and thereby the (overall) oxidation rate (Wehrli, 1990); (iii) specific ionic interactions resulting in ion-pairs, complexes or catalytic interactions can affect and even override the primary salt effects on the oxidation of Fe(II). With regard to common components of groundwater like PO₄ (e.g. H₂PO₄ or HPO₄²⁻, denoted further as a sum term PO₄), Mn (e.g. Mn²⁺, denoted further as a sum term Mn), silicate (e.g. H₄SiO₄ or H₃SiO₄ denoted further as a sum term SiO₄) and dissolved organic C (DOC) it can be expected that specific ionic interaction will affect the oxidation of Fe(II). Specific ionic interactions can affect the oxidation rate in 3 different ways. First, it is reported that ions like PO₄, SiO₄ and Mn increase the homogeneous oxidation rate of Fe(II) (Schenk and Weber, 1968; Tamura et al., 1976a; Davison and De Vitre, 1992). DOC may either retard (Theis and Singer, 1974; Krishnamurti and Huang, 1991; Santana-Casiano et al., 2000) or accelerate the homogeneous oxidation process (Liang et al., 1993b; Santana-Casiano et al., 2000). Second, the product of the oxidation process is a freshly formed and therefore reactive	[FeII] _t , output and [FeTot] _t , output were analysed using the 1,10-phenanthroline method (Clesceri et al., 1989). [FeII] _t , output was analysed immediately after sampling by passing the effluent from column III directly into volumetric flasks containing a buffered 1,10-phenanthroline solution. Consequently, the colour reagent fixed	pH 7.3 Fe 100 µM PO ₄ 74 µM SiO ₄ 50 µM DOC (TOC) 4.6 mg/L Mn 23 µM Ca 2 mM	Ja	(Wolthoorn et al., 2004)

Fe(hydr)oxide surface. This Fe(hydr)oxide surface specifically adsorbs Fe(II) and Mn(II) (Zhang et al., 1992; Sharma et al., 1999; Choi et al., 2001; Jeon et al., 2001) and catalyses the oxidation process of these reduced species (Hem, 1977; Sung and Morgan, 1981; Davies and Morgan, 1989; Sharma et al., 1999). Also anions like PO4 and SiO4 adsorb readily to Fe(hydr)- oxides (Manning and Goldberg, 1996; Geelhoed et al., 1997; Davis et al., 2002). Third, several researchers concluded that Si and DOC can alter the morphology and surface charge of the Fe(hydr)oxides (Mayer and Jarrell, 1996; Davis et al., 2001).

When subsurface aeration is applied to an anaerobic groundwater system with pH>7, Fe(II) is oxidised heterogeneously. The heterogeneous oxidation of Fe(II) can result in the in situ formation of Fe colloids. To study this, the effect of substances commonly found in groundwater (e.g. PO4, Mn, silicate and fulvic acid) on the heterogeneous oxidation process was measured. **The heterogeneous oxidation of Fe(II) becomes retarded when PO4, Mn, silicate or fulvic acid is present in the ground water in addition to Fe(II).** Phosphate and fulvic acid retarded the oxidation process most.

[Fe(II)]t, output at the moment the sample left the column system. The volume of the samples was measured by weighing the volumetric flasks before and after sampling.

Table 1
Description of the parameters of the groundwater processed at Nieuw-Lekkerland (The Netherlands) (data published by courtesy of Hydron Zuid-Holland)

Component	Average value at Nieuw-Lekkerland ^a
Fe	50 µM
PO ₄	37 µM
Mn	10 µM
SiO ₄	25 µM
DOC	2.3 mg l ⁻¹ ^b
Ca	2 mM
HCO ₃	3.8 mM
Mg	0.46 mM
Na	2.4 mM
K	0.11 mM
SO ₄	0.58 mM
EC	73.2 mS m ⁻¹
I	0.02 M
pH	7.29
redoxpotential	-200 mV

^a The groundwater level is 8.5 m below sea level. Depth of well is 17.5-29.5 m below sea level. The average temperature of groundwater is 11.9 °C.
^b Measured as TOC.

Composition of the anaerobic groundwater in column I, and the aerobic synthetic solution in column II before mixing. The pH of both the anaerobic and aerobic solutions is 7.3									
[Fe(II)] column I	[PO ₄] column I	[Mn] column I	[SiO ₄] column I	[DOC] ^c column I	[O ₂] column II	[Fe(II)] column II	[PO ₄] column II	[Mn] column II	[SiO ₄] column II
100 µM	—	—	—	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	74 µM	—	—	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	—	23 µM	—	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	—	—	50 µM	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	—	—	—	4.6 mg C l ⁻¹	—	250 µM	—	—	—
100 µM	74 µM	—	—	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	—	23 µM	—	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	74 µM	—	—	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	—	—	50 µM	—	—	250 µM	—	—	—
100 µM	—	—	—	4.6 mg C l ⁻¹	—	250 µM	—	—	—

^c DOC is added as fulvic acid.

Composition groundwater	k ₁ (min ⁻¹)	95% confidence interval k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (µmol ⁻¹ min ⁻¹)	95% confidence interval k ₂ (µmol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Fe	0.075	[0.064-0.086]	0.039	[0.036-0.041]	0.98
Fe + PO ₄	0.076	[0.065-0.088]	0.041	[0.038-0.043]	0.98
Fe + Mn	0.087	[0.094-0.100]	0.015	[0.013-0.016]	0.97
Fe + SiO ₄	0.088	[0.064-0.073]	0.032	[0.030-0.035]	0.99
Fe + FA	0.108	[0.091-0.126]	0.029	[0.023-0.036]	0.97
Fe + PO ₄ + Mn	0.097	[0.071-0.081]	0.019	[0.016-0.022]	0.96
Fe + PO ₄ + Mn + SiO ₄	0.099	[0.095-0.099]	0.024	[0.023-0.025]	1.00
Fe + PO ₄ + Mn + SiO ₄ + FA	0.090	[0.077-0.102]	0.021	[0.021-0.028]	0.92

Calculated homogeneous and autocatalytic oxidation rate constants (k₁ respectively k₂), the 95% confidence interval and the regression coefficient. The experiment were performed in the glovebox (T was between 20 and 24 °C, I was 0.02 M, pH was 7.23-7.02)

<p>Similar to MnO₂, the oxidation of iron oxides is also considered as surface-related (LaKind and Stone, 1989; Zhang and Huang, 2007; Zhang et al., 2019). Therefore, the addition of metal ions, ligands and second metal oxides can influence the surface properties of iron oxides and thus their reaction kinetics. Sulfate, phosphate and Ca²⁺ at low concentrations ([sulfate] < 0.1 mmol/L, [phosphate] = 0.001–1 mmol/L, and [Ca²⁺] = 0.01–10 mmol/L) exhibited a negligible effect on the oxidative reactivity of goethite, but decreased the oxidative reactivity at high concentrations ([sulfate]>1 mmol/L) (LaKind and Stone, 1989). Such an inhibitory effect is because these ligands and metal ions might block the surface reactive sites toward the contaminants. This result is different from a later study on the effect of phosphate on the oxidative degradation of anthraquinone-2,6-disulfonate (AH₂DS) by hematite (Liu et al., 2007). Here, phosphate was demonstrated to significantly inhibit the oxidative reactivity of hematite due to its strong complexation with hematite (Liu et al., 2007).</p>				<p>(Huang & Zhang, 2020)</p>
<p>This article describes research to quantify the kinetics of Mn(II) and Fe(II) oxidation by Potassium permanganate and chlorine dioxide; illustrates the effect of reduced metal ion concentration, pH, temperature, and the presence of dissolved organic carbon (DOC) on these kinetics</p>				<p>(Knocke, Benschoten, Kearney, Soborski, & Reckhow, 1991)</p>
<p>These results indicate that the rate of oxidation of adsorbed Fe²⁺ at pH 7 and 8 is much higher than at pH 5 and 6. However the difference is much smaller than expected based on kinetics of ferrous oxidation in aqueous solution.</p>	<p>5-8</p>			<p>(Buamah, Petrusevski, & Schippers, 2009)</p>

<p>Kinetics of homogeneous Fe(II) oxidation are known to be highly pH dependent (Stumm and Lee,1961; Singer and Stumm,1968;Tamura et al.,1976a; Sung and Morgan,1980; Davison and Seed,1983;Millero, 1985; Millero et al., 1987) which is due to the parallel oxidation of the Fe(II) species, Fe²⁺, FeOH⁺ and Fe(OH)₂(aq) in which reaction rates increase with increasing pH and hydrolysis of the Fe(II) ion (Millero,1985; Wehrli,1990). The reaction rate can be described by the composite rate law as devised by King (1998) as follows where $\alpha_{Fe(II)}$ is the ionic fraction of each Fe(II) species in the solution and a function of the ionic media, k_i is the second order rate constant for oxidation by oxygen in M⁻¹s⁻¹ and the factor 4 reflects the stoichiometry of Fe(II) oxidation by oxygen.</p>	<p>Fe(II) was determined spectrophotometrically using a PerkinElmer Lambda EZ150 UV-Vis spectrophotometer. The 1,10-phenanthroline method as described by Tamura et al. (1974) was used in which interference caused by dissolved Fe(III) (up to a concentration of 2500 mg L⁻¹) is masked with an excess of NH₄F. Absorption in the 520 nm wavelength was measured through 1 cm path length disposable polystyrene cuvettes and a calibration curve was constructed from dilutions of a secondary 10 g L⁻¹ Fe(II) standard solution. The Fe(II) standard was itself calibrated by titration</p>	<p>Experimental reaction conditions</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Run</th> <th>Fe(II)⁰ mg L⁻¹</th> <th>Fe(III)⁰ mg L⁻¹</th> <th>NaHCO₃ mg L⁻¹</th> <th>pH</th> <th>Mean O₂(aq) mg L⁻¹</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>10</td> <td>0</td> <td>500</td> <td>5.59</td> <td>8.5</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>10</td> <td>0</td> <td>500</td> <td>6.59</td> <td>8.40</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>10</td> <td>0</td> <td>500</td> <td>7.40</td> <td>8.5</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>10</td> <td>0</td> <td>500</td> <td>6.40</td> <td>8.54</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>10</td> <td>200</td> <td>500</td> <td>6.43</td> <td>8.24</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>10</td> <td>200</td> <td>1000</td> <td>6.52</td> <td>8.33</td> </tr> </tbody> </table> <p>* As Fe(III) (oxy)hydroxide, lepidocrocite.</p>	Run	Fe(II) ⁰ mg L ⁻¹	Fe(III) ⁰ mg L ⁻¹	NaHCO ₃ mg L ⁻¹	pH	Mean O ₂ (aq) mg L ⁻¹	1	10	0	500	5.59	8.5	2	10	0	500	6.59	8.40	3	10	0	500	7.40	8.5	4	10	0	500	6.40	8.54	5	10	200	500	6.43	8.24	6	10	200	1000	6.52	8.33	<p>Fig. 2 compares the reaction profiles (concentration against time) for homogeneous and heterogeneous Fe(II) oxidation in the presence of 8.5 mg L⁻¹ O₂ at 25 °C, pH 6.5 and with 200 mg L⁻¹ Fe(III) (oxy) hydroxide solids in the heterogeneous runs. With the concentration of solids used in this study, heterogeneous oxidation is observed to be an order of magnitude faster than homogeneous oxidation with pseudo first order rate constants at pH 6.5 being 1.9×10⁻⁴ s⁻¹ and</p>	<p>(Barnes et al., 2009)</p>
Run	Fe(II) ⁰ mg L ⁻¹	Fe(III) ⁰ mg L ⁻¹	NaHCO ₃ mg L ⁻¹	pH	Mean O ₂ (aq) mg L ⁻¹																																									
1	10	0	500	5.59	8.5																																									
2	10	0	500	6.59	8.40																																									
3	10	0	500	7.40	8.5																																									
4	10	0	500	6.40	8.54																																									
5	10	200	500	6.43	8.24																																									
6	10	200	1000	6.52	8.33																																									
<p>In heterogeneous suspensions, Fe(III) (oxy)hydroxide mineral surfaces are well known to catalyse the oxidation of Fe(II). However, the mechanisms behind the observed catalytic behaviour, unlike with homogeneous oxidation, are not fully understood.</p>																																														

	<p>against the primary standard potassium dichromate to the ferroin end point (Parkand Dempsey, 2005; APHA et al., 1995). Standard curves were produced and a linear dependence was observed between absorbance and concentration up to a Fe(II) analytical concentration of 7.3 mg L⁻¹equating to a solution composition (after correcting for sample dilution by analytical reagents) of 13 mg L⁻¹.</p> <p>The pH of the reaction mixture was controlled using a HCO₃⁻/CO₂buffer system (Tamura et al., 1980; Sung and Morgan, 1980; Tufekciand Sarikaya, 1996) and pH could be maintained consistently</p>		<p>2.5×10⁻³ s⁻¹ respectively. Experimental homogeneous rates are in good agreement with the rate predicted using the rate law devised by King (1998) as illustrated in Fig. 3 which shows the pseudo first order rate constants determined in this study against pH.</p>	
--	---	--	--	--

Experimental results


Experiment		Observed	Total
1	k ₁	4.1 × 10 ⁻³	
2	k ₂	1.68 × 10 ⁻³	
3	k ₃	1.68 × 10 ⁻³	
4	k ₄	0.2 × 10 ⁻³	
5	k ₅	1.1 × 10 ⁻³	0.7
6	k ₆	2.1 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³
	k ₇	1.1 × 10 ⁻³	0.6
	k ₈	1.2 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³

Where k₁ is the half life in s and k is either k₁ or k₂ in s⁻¹.

	<p>within ± 0.05 pH units by bubbling a mixture of N_2, O_2 and CO_2 by means of a Pyrex sintered glass tube, through the reaction mixture. Each gas flow rate was controlled using a variable area flow meter. Initial sodium bicarbonate solutions were prepared by dissolving weighed amounts of $NaHCO_3$ in 1 L of deionised water.</p> <p>Dissolved oxygen concentrations were maintained within ± 0.5 $mg\ L^{-1}$ ($\pm 6\%$) of the target O_2 concentration of 8.5 $mg\ L^{-1}$ ($2.65 \times 10^{-4} M$) via gas bubbling.</p>			
<p>Crystallization increases with time and the solid phase obtained is dependent on temperature and pH. Obviously, high temperature favours the formation of the oxide hematite $\alpha\text{-Fe}_2O_3$. Low and high values of pH (2–5 and 10–14) favour the formation</p>	nee	nee	nee	(Cudennec & Lecerf, 2006)

<p>of goethite α-FeOOH, while obtaining hematite is favoured at neutral pH (values around 7).</p>				
<p>In this study, the kinetics of Fe(II) oxidation in the presence of the iron oxyhydroxides ferrihydrite, Si-ferrihydrite, schwertmannite, lepidocrocite and goethite are investigated over the pH range 4–5.5. Heterogeneous rate constants derived from kinetic modeling were normalized to the concentration of adsorbed Fe(II) and deviated by no more than 13.8% at pH 4.5, 5 and 5.5, indicating that oxidation is proportional to the concentration of adsorbed Fe(II). The role of reactive oxygen species, such as hydrogen peroxide, the hydroxyl radical and superoxide, towards the overall oxidation of Fe(II) was examined but found to have only a minor impact on Fe(II) oxidation when compared to the effect of heterogeneous oxidation.</p> <p>The presence of silica within the ferrihydrite matrix not only decreased the adsorption of Fe(II) but also reduced the rate of catalyzed oxidation, most likely through an inhibition of the electron transfer process or the formation of an Fe(II) surface species with silica that has a slower rate of heterogeneous oxidation.</p>	<p>The pH of the Fe(II) solution prevented oxidation over the time scales of interest yet did not induce significant pH change when added to the buffered experimental solutions. A 5 mM phenanthroline stock solution containing 5 mM of fluoride was prepared to pH 2 using concentrated HNO₃.</p>	<p>pH 4 – 5.5</p>	<p>Ja</p> <p>Heterogeneous rate constants derived from kinetic modeling were normalized to the concentration of adsorbed Fe(II) and deviated by no more than 13.8% at pH 4.5, 5 and 5.5, indicating that oxidation is proportional to the concentration of adsorbed Fe(II). Average rate constants were found to be: 2.12 ± 0.20, 1.30 ± 0.09, 1.69 ± 0.22, 1.20 ± 0.08 and 0.68 ± 0.09 M⁻¹ s⁻¹ for ferrihydrite, goethite, lepidocrocite, schwertmannite and Si-</p>	<p>(Jones et al., 2014)</p>

			<p>ferrhydrite, respectively.</p> <p>cies (Wolff and Stumm, 1959). The rate of Fe(II) oxidation in the presence of Fe oxides can be described by the expression given in Eq. (4)</p> $-d[Fe(II)]/dt = -(k + k' [Fe(III)]/[Fe(II)]) [Fe(II)] \quad (4)$ <p>Where k is the rate constant for the homogeneous oxidation reaction and k' is the rate constant of heterogeneous oxidation (Tamura et al., 1976). These rate constants are determined by:</p> $k = k_2(O_2)[OH^-]^2 \quad (5)$ <p>and</p> $k' = k_1(O_2)[K]/[H^+] \quad (6)$ <p>Where k_2 and k_1 are, respectively, the second order oxidation rate constants for aqueous Fe(II) and Fe(II) adsorbed onto the Fe oxide, and K is the equilibrium constant for the adsorption of Fe(II) onto the Fe oxide (Tamura et al., 1976). The adsorption of Fe(II) onto the Fe oxide surface is affected by both the pH and the mineral species (Tamura et al., 1976, 1980). Barry et al. (1994) also found a strong correlation between the surface area of sediment and the rate of Fe(II) oxidation in acidic lakes (pH 4.5-5.8), with the first order adsorption rate constant varying by up to three orders of magnitude depending on the surface area of the working material. Many other parameters such as solution composition and ionic strength are also known to affect the sorption of Fe(II) onto the surface of Fe oxides (Morel and Hering, 1993). As different surface complexes are expected to form</p>	
<p>DO, Temp, stirring speed</p>	<p>Small temp rise during oxidation no effect on rate. Below stoichiometric need for iron oxidation: DO significant effect on kinetics. Above stoichiometric amount: no effect DO on kinetics. Slow mixing after aeration did not affect oxidation kinetics of iron. pH of water after aeration (EQ-pH) and alkalinity have significant effect on ferrous iron oxidation kinetics. Model valid for pH 7.48 – 7.78 and</p>		<p>(Ghosh, 1962)</p>	

	<p>alkalinity 354 to 610 mg/L as CaCO3.</p> 			
<p>pH</p>	<p><<4 – 8>></p>	<p>Fe: 0.5 mM/L (circa 28 mg Fe/L)</p>	<p>Ja</p> <p>cal observations of the rate in relation to pH. Stumm and Morgan (1996) present the following kinetic equation for the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ with O_{2(g)} as the electron acceptor:</p> $-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k_1[Fe^{2+}][OH^-]^2 p_{O_2} \quad (1)$ <p>This empirical equation was derived by curve fitting techniques from data obtained from the oxidation of ferrous solutions of no more than 0.3 mM (i.e. 28 mg Fe/L), and at pH values between -4 and 6. In Fig. 1 it can be seen that</p> <p>According to Eq. (1) the oxidation rate is first order with respect to PO₂ and [Fe²⁺] and second order for [OH⁻]. The following rate equation given by Milero (1985) which separates the individual species found in aqueous Fe(II) solution is useful for the purposes of understanding the oxidation rate in relation to pH.</p> $-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = (k_1[Fe^{2+}] + k_2[Fe(OH)^+]) [Fe(OH)_2] DO \quad (2)$ <p>where: k₁, k₂, k₃ and k₄ are oxidation rate constants (time⁻¹).</p> <p>In Eq. (2) the value of dissolved oxygen concentration (DO) is used instead of PO₂ since it is in fact DO which participates in the oxidation reaction and the DO concentration will vary for a given PO₂ for a variety of reasons such as temperature, ionic strength and the oxygen consumption rate of the solution (Milero et al., 1987).</p> <p>Fe(OH)_{2(aq)}⁰. Based on the studies of Lowson (1982) and Milero (1985) the following explicit rate equation for soluble ferrous species oxidation can be written. Note that no rate constant has been reported for the oxidation of Fe(OH)_{2(aq)}⁰, probably due to empirical limitations, however the concentration of this species is exceptionally low at pH values >= pH 10 and thus from a practical standpoint this rate constant is of a lesser importance. Also note that the rate constants in Eq. (7) should probably be considered only with respect to their order of magnitude, rather than as accurate quantities.</p> $-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \left(\frac{6 \times 10^{-4} \cdot Fe(II)}{1 + \frac{10^6}{K_1} + \frac{K_2[Fe^{2+}]}{10^6} + \frac{K_3[Fe^{2+}]}{10^6}} + \frac{1.7 \cdot Fe(II)}{1 + \frac{10^6}{K_1} + \frac{K_2[Fe^{2+}]}{10^6} + \frac{K_3[Fe^{2+}]}{10^6}} + \frac{4.3 \times 10^3 \cdot Fe(II)}{1 + \frac{10^6}{K_1} + \frac{K_2[Fe^{2+}]}{10^6} + \frac{K_3[Fe^{2+}]}{10^6}} \right) \quad (7)$ <p>where -d[Fe(II)]/dt is the rate of ferrous oxidation in mole Fe(II) per litre per min. Rate constants were determined with P_{O₂} = 0.2 bar.</p> <p>The effect of ionic strength and temperature on Eq. (7) is determined correspondingly by adjusting the equilibrium constants by the Debye equation (based on the Debye-Huckel approach) and the Van't Hoff equation (Benjamin, 2002).</p>	<p>(Morgan & Lahav, 2007)</p>
<p>This study conclusively demonstrated that the lowest Fe(II) oxidation rate constant was obtained under low pH conditions (pH ≤ 6.5), with chlorine doses less than 2.2 mg/L and with a phosphate-to-Fe(II) mole ratio ≈ 0.3 in the iron water systems.</p>		<p>pH 5.5 – 8.5</p> <p>Fe: 0.4 – 3 mg/L (0.72 × 10⁻⁵ M – 5.37 × 10⁻⁵ M)</p>	<p>The kinetics of Fe(II) oxidation by oxygen (O₂) in laboratory systems have been first established by Stumm and Lee (1960) and the general rate law was found to be:</p> $-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k_1[Fe(II)]P_{O_2}[OH^-]^2 \quad (5)$ <p>At constant pH and P_{O₂}, Eq. 5 reduces to a first-order reaction⁽¹⁾</p> $-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k_1'[Fe(II)] \quad (6)$ <p>The pseudo-first-order rate constant, k₁, can be determined using the experimental data for the dissolved reaction periods (the slope of a linear plot of ln[Fe(II)]/Fe(II)₀ vs time). The pseudo-first order kinetics for Fe(II) ions are also exhibited in the presence of inorganic/organic anions and DOM⁽²⁾⁽³⁾.</p>	<p>(Rahman & Gagnon, 2014)</p>

This study elucidated that **changing the pH values from a lower (pH 6.5) to a higher level (pH 8.5) decreased the Fe²⁺ oxidation rate constants 42.5%**. The study examining Fe(II) oxidation kinetics by oxygen revealed that the k values were increased with the increase of pH from 5.5 to 8.5, which indicated the reactions were a complex function of the solution pH, [6,20] with an apparent hydroxide ion dependency. [21]

changing the phosphate dosages from 0 mg/L to 1.5 mg/L decreased the overall rate constants of Fe(II) oxidation 22.7% (Table 2). In general, it has been reported that higher dosages of phosphate increase Fe(II) oxidation rate. [8,12,14] Using a lower phosphate dosage of 1.5 mg-PO₄/L (1.6 × 10⁻⁵MPO₄), which is more typical of drinking water distribution systems, this study showed that iron oxidation rate constants were decreased compared with the control systems (in absence of phosphate) (Fig. 3).

The results from this study demonstrate that the oxidation of Fe(II) ions is one of the main reaction mechanisms to reduce the disinfectant residuals in iron water systems. These findings are in general agreement to the reported results published in literature, [16,41,42] which acknowledge that **chlorine** could be chemically reduced by the corrosion products (i.e. Fe(II) ions in iron pipe drinking water distribution systems), and also

Participating in iron oxidation process.

However, this study exhibited that Fe(II) ions were oxidized much faster at the initial stage, within a few minutes, when the designated chlorine dosage (2.2 mg/L) was introduced into the system. **After this the oxidation rate for chlorine, along with oxygen, was very close to the oxidation rate for oxygen alone.** Previous studies have similarly demonstrated that Fe(II) ions react with HOCl much faster than other oxidants. The results of this study revealed that the Fe(II) oxidation rates for the chlorine concentrations of 2.2 to 2.7 mg/L plus oxygen were very close to the oxidation rate for oxygen alone (Fig. 6). However, when the chlorine concentration was increased to 4.7 mg/L, a big difference was observed: an increase in the Fe(II) oxidation rate in the same reaction systems. It was also observed that after the reaction period

PO₄: 0.5 – 20 mg/L

Table 1. Design matrix and experimental results for iron oxidation rate constants, k (min⁻¹)

Run	Composition of water	pH (min)		PO ₄ (mg/L)		Chlorine (mg/L)		k (min ⁻¹)
		6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	
1	Fe(II) + O ₂	6.5	8.5	0	0	0	0	0.0085
2	Fe(II) + O ₂ + PO ₄	6.5	8.5	0	1.5	0	0	0.0171
3	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
4	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
5	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
6	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
7	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
8	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
9	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
10	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
11	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
12	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
13	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
14	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085
15	Fe(II) + O ₂ + PO ₄ + Cl ₂	6.5	8.5	0	1.5	2.2	2.7	0.0085

<p>of 35 min, the Fe(II) concentration in the solution was almost zero when using chlorine dosages of 4.7 and 5.7 mg/L in the same reaction systems (Fig. 6). This study revealed that an incremental increase of the chlorine to Fe(II) mole ratio by a factor of ~ 2.5 resulted in an increased oxidation rate constant by a factor of ~ 10 (Table 3).</p> <p>The factorial design approach for this study revealed that 2.85 mg/L of DOM in synthetic water systems was not statistically significant ($\alpha = 0.05$, $P = 0.788$) in changing the rate constants of the Fe(II) oxidation process. The statistical analysis illustrated that the designated DOM concentration accounted for only a 0.19% reduction of overall rate constants' values in the Fe(II) oxidation process</p>				
<p>In general, Fe(II) oxidation proceeded slower in the presence of PO₄ but the decrease of the PO₄ concentration during Fe(II) oxidation due to the formation of Fe hydroxyphosphates caused additional deceleration of the reaction rate. The progress of the reaction could be described using a pseudo-second-order rate law with first-order dependencies on PO₄ and Fe(II) concentrations. After PO₄ depletion, the Fe(II) oxidation rates increased again and the kinetics followed a pseudo-first-order rate law. The first-order rate constants after PO₄ depletion, however, were lower compared to the Fe(II) oxidation in a PO₄-free solution. Hence, the initially formed Fe hydroxyphosphates also affect the kinetics of continuing Fe(II) oxidation after PO₄ depletion.</p> <p>The kinetics of Fe(II) oxidation and precipitation of Fe oxyhydroxides has been investigated intensively (e.g. Stumm and Lee, 1961; Sung and Morgan, 1980; Davison and Seed, 1983; Millero, 1985), but there is a limited number of studies that addressed the kinetics of Fe(II) oxidation in presence of PO₄ (Tamura et al., 1976; Mitra and Matthews, 1985; Cumplido et al., 2000; Wolthoorn et al., 2004; Mao et al., 2011). These studies indicate that the presence of PO₄ affects the kinetics of Fe(II) oxidation. Phosphate accelerates the oxidation of dissolved Fe(II) (Tamura et al., 1976; Mitra and Matthews, 1985; Mao et al., 2011). Tamura et al. (1976) found that the rate of oxidation of micromolar Fe(II) could be expressed as a function of the concentration of H₂PO₄. Conversely, Mitra and Matthews (1985) concluded that HPO₄²⁻ was the sole phosphate species controlling the Fe(II) oxidation rate. Mao et al. (2011) found that</p>	<p>Iron(II) and total-Fe were measured in separate sub-samples using the ferrozine method from Viollier et al. (2000). In the total-Fe subsample, Fe(III) was reduced to Fe(II) using a hydroxylamine hydrochloride solution. The Fe(II) concentrations were measured spectrophotometrically with ferrozine at 562 nm (ShimadzuUVSpectrophotometer, UV-1800) against standard series in a range between 0 and</p>	<p>PO₄ High ionic strength -> reduction of reaction rate (Sung and Morgan, 1980)</p>		<p>(van der Grift et al., 2016)</p>

<p>the aqueous phosphate complex FePO_4 was the most important Fe(II) species contributing to the oxidation kinetics of nanomolar Fe(II) at circumneutral pH. Cumplido et al. (2000) showed that the rate of Fe(II) oxidation in presence of Fe oxyhydroxides phases accelerates with increasing PO_4 concentrations. Oxidation of adsorbed Fe(II) slows down in heterogeneous systems upon addition of PO_4 as shown by Wolthoorn et al. (2004).</p> <p>In earlier work on Fe(II) oxidation in presence of PO_4 it was reported that dissolved PO_4 accelerates the oxidation of aqueous Fe(II) in homogenous systems (Tamura et al., 1976; Mitra and Matthews, 1985; Mao et al., 2011) but slows down oxidation of adsorbed Fe(II) in heterogeneous systems (Wolthoorn et al., 2004). The acceleration of homogenous Fe(II) oxidation in the presence of PO_4 may be an explanation for the less pronounced or not noticeable initial stage with retarded Fe(II) oxidation rates during our experiments with (P/Fe)ini ratios greater than zero. The general trend in our experiments is, however, that Fe(II) oxidation rates are lower in the presence of PO_4 than in PO_4-free solutions. Based on the consideration that heterogeneous oxidation is the dominant pathway for Fe(II) oxidation after the initial phase, our observations agree with those of Wolthoorn et al. (2004). That is, PO_4 reduces the rate of surface catalysed Fe(II) oxidation which is the dominant mechanism for Fe(II) oxidation after the initial stage of experiments in the presence as well as in the absence of PO_4. Hence, the general trend that addition of PO_4 slows down Fe(II) oxidation rates could be ascribed to a weaker catalytic effect of Fe hydroxyphosphates compared to Fe oxyhydroxides.</p>	<p>100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ obtained with $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) in 0.5 mol L⁻¹ HCl. The Fe(III) concentrations were calculated from the differences between total-Fe and Fe(II) concentrations. The detection limit of the spectrophotometric method was 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The 95% confidence interval of the calibration line varied between 1.2 and 2.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$, leading to an uncertainty of the measured concentration that ranged between 55% at the detection limit and 1.4% in the middle of the calibration range.</p>			
--	--	--	--	--

III Protocol experimenten

III.I Uitgevoerd protocol

	Time (<i>min</i>)	Short description	Add solution	Sample from solution	Detailed description
preparation	nvt	Add solution(s)	5 L MQ water		<p>Flush the MQ device by tapping 5L of MQ water in the reactor vessel. First flush, then fill the long sample tube with MQ from the reactor and use the clamp to keep the MQ inside.</p> <p>Use the MQ device to get 4.5L MQ and fill the reactor.</p> <p>Add CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂, NaCl stock solutions to the bioreactor (so except FeSO₄ and NaHCO₃ stocks). Manually adjust water level to the 5L mark on reactor using MilliQ.</p>
		Initialize and create reduced oxygen and stable pH conditions in the bioreactor			<p>Click "Applicon Bioreactor software" on desktop, then choose a user name (Luuk), mode = cultivation, Fermentor no. 2. Click "Run", "New", Organism = Experiment Name, Access interval = 1 min, Data = Experiment number and start data collection.</p> <p>Calibrate the temperature sensor with iced water and water around 40 degrees Celcius (measure with calibrated handheld temperature meter).</p> <p>Calibrate pH probe when required (weekly calibration), use calibrated temperature probe to measure temperature of IUPAC buffer solutions. Check if pH PID settings are P=50, I = 0, D=0, cycle time of 2 seconds and dead zone of 0,05.</p> <p>Check if DO probe tip is filled with sufficient DO probe electrode filling solution (0.4% KCl + 0.8% KOH solution).</p> <p>Insert pH probe, temperature probe, redox probe and DO probe. Fill temperature probe hole with MQ. Make fresh 0.1M NaOH and 0.1M HCl dosing solution, add it to the vial on the bioreactor and turn on the N₂ purge for these bottles to prevent</p>

				<p>dissolution of atmospheric CO₂ in the basic solution (pH = 13) and blow out of oxygen.</p> <p>Flush the acid and base tubing and put tubing into holder. Check the volume of acid and base in each bottle (>100 mL). Reset dose monitor by clicking menu -> dose monitor -> reset.</p> <p>Check the N₂ and compressed air valves and make sure the pressure delivered is <3 bars and the connection to the gas mixer is valid. Then open the N₂ and compressed air valves. Turn on the MCQ GB3000 gas mixer, <u>set</u> the gas flowrate to 2000 sccm (2L/min) and set the percentage compressed air (oxygen) to 100%.</p> <p>Start stirring at 300 rpm. Open the reactor to the atmosphere by opening the valve in the reactor lit. Tighten the screws on the reactor lit to make sure all the air goes out valve in the reactor lit.</p> <p>Aerate with 100% compressed air at 2L/min flow (2000 sccm) until the DO sensor value is stable. Check and if necessary remove any air bubbles stuck below the DO sensor by partial disassembly of the DO probe from the lit and shaking. Perform 1-point calibration at 100% DO when O₂ is stable. Modify the gas mixture composition on the MCQ GB3000 gas mixer to 100% N₂ and 0% compressed air. Start the gas recirculation pump. Increase the gas flow to 2L/min (2000 sccm) and increase stirring speed to 300 RPM. When DO reaches a value of 60%, modify the gas mix to 50% compressed air and 50% N₂. When DO reaches a stable value between 49% and 51% (this can take between 10 and 20 minutes), decrease the stirring speed to 80 rpm. Make sure the ICPMS sample bottle has been pre-filled with acid solution, Ferrozine sample bottles have been properly labelled and Fe(II) injection needle have been filled (->keep Fe-stock bottle under N₂ pressure).</p>
-5	Finalize synthetic groundwater matrix and reach stable pH, DO and			<p>Take a picture of the stable DO-decrease on bioreactor screen with experiment number. Close the gas feed from the bioreactor by setting the air valve to 0% and simultaneous click the stop button on the gas mixer. Then directly close the reactor</p>

		alkalinity conditions.			<p>from the atmosphere by closing the valve in the reactor lit.</p> <p>Decrease the total gas recirculation flowrate as much as possible but not lower than 550 mL/min. Check if stirring speed is 80 rpm. Dose the sodium bicarbonate stock solution. Wait for pH adjustment, then start pH control (setpoint: 7.0). Check if pH is stable at 7.0 and DO is stable at 45-50%, then flush 100 mL through the sampling tube</p>
		Sampling Hanna alkalinity		20 mL unfiltered in capped eppendorf tube	<p>Select Alkalinity (not 'Alkalinity Marine'!!) as a method in the Hanna photometer and fill a vial with 10 mL sample using a 5 mL pipette Note: slowly press and release pipet as turbulence at the pipet tip could cause degassing of the sample. Clean the vial with a fresh tissue and then insert to perform the zero measurement. Add 1 mL of alkalinity reagent to the sample using a 1 mL pipette, invert the sample vial five times and then, when air bubbles are escaped, measure the sample. Write down the value immediately, before the device goes into sleep mode.</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Check whether the alkalinity corresponds to the theoretical alkalinity of the experiment.</p>
		Sampling (turbidity)		10 mL unfiltered (+ flushing)	<p>Take a turbidity sample from the sampling port of the reactor using the fixed sample tube, dry the vial with a fresh tissue, let the vial stand for 30 seconds, then measure turbidity. Check if the small numbers on the screen do not deviate much. When deviation occurs, let it stand longer to give air a change to escape from the sample.</p>
	0	Reduced species addition	iron stock		<p>Start timer at the very moment the Fe-stock is added to the reactor.</p> <p>Write down actual time (computer clock) and elapsed time (bioexpert software) of Fe-stock addition.</p>

	1	Sampling (Ferrozine) #1		Fill to 50 mL Ferrozine sample vial	<p>Sample to monitor (oxidation) kinetics. Fill the pre-filled (buffer, acid, ferrozine) measuring cylinder to some degree but BELOW 50 mL. Attention: do not allow liquid to get back into reactor (so keep effluent tube lower compared to the water level in the reactor) and pre-flush the sampling tube for at least 15 seconds before taking real sample! Write down the exact time (MM:SS) at which the sample is added to the Ferrozine sample bottle!</p> <p>After sample taking, immediately invert the sample vial once to make sure all Fe(II) can react with the reagens.</p>
	As soon as possible after first Ferrozine sample #2	Sampling (ICP) Fe, Ca, Cl, Mn, Mg		50mL unfiltered; 250 µL 65% HNO ₃	<p>Sample for later analysis with ICP</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample!</p> <p>Add 250 µL 65% HNO₃ solution to each sample. Store at 4 degrees Celcius.</p>
	5 min (duplo)	Sampling (Ferrozine)		Fill to 50 mL Ferrozine sample vial	<p>Priority list:</p> <p>As the purple color of Ferrozine samples become less pronounced, look at the remaining experimental time and decide how to spread the 10 Ferrozine samples.</p> <p>Take turbidity measurements when possible, min 3 and max 6 per experiment.</p> <p>Take 2 alkalinity measurements during the experiment, and take 1 at the very end. Together with the starting sample, these four measurements should tell whether the alkalinity was stable or not. If large deviations occur (>20 mg/L CaCO₃).</p>
	10 min				
	15 min				
	20 min				
	30 min				
	35 min	Sampling Hanna alkalinity		20 mL unfiltered in capped eppendorf tube	
	40 min	Sampling (Ferrozine)			Ferrozine samples:
	50 min	Sampling (Ferrozine)			Sample to monitor (oxidation) kinetics. Fill the pre-filled (buffer, acid, ferrozine) measuring cylinder to some degree but BELOW 50 mL. Attention: do not

	60 min	Sampling (Ferrozine)			<p>allow liquid to get back into reactor (so keep effluent tube lower compared to the water level in the reactor) and pre-flush the sampling tube for at least 15 seconds before taking real sample! Write down the exact time (MM:SS) at which the sample is added to the Ferrozine sample bottle!</p> <p>After sample taking, immediately invert the sample vial once to make sure all Fe(II) can react with the reagens.</p> <p>Alkalinity measurements:</p> <p>Select Alkalinity (not 'Alkalinity Marine'!!) as a method in the Hanna photometer and fill a vial with 10 mL sample using a 5 mL pipette Note: slowly press and release pipet as turbulence at the pipet tip could cause degassing of the sample. Clean the vial with a fresh tissue and then insert to perform the zero measurement. Add 1 mL of alkalinity reagent to the sample using a 1 mL pipette, invert the sample vial five times and then, when air bubbles are escaped, measure the sample. Write down the value immediately, before the device goes into sleep mode.</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Check whether the alkalinity corresponds to the theoretical alkalinity of the experiment.</p> <p>Turbidity measurements:</p> <p>Note the exact time of sampling and take a turbidity sample from the sampling port of the reactor using the fixed sample tube, dry the vial with a fresh tissue, let the vial stand for two minutes, then measure turbidity. Check if the small numbers on the screen do not deviate much. When deviation occurs, let it stand longer to give air a change to escape from the sample.</p>
--	--------	----------------------	--	--	---

	61	Sampling alkalinity		20 mL unfiltered in capped eppendorf tube	<p>Select Alkalinity (not 'Alkalinity Marine'!!) as a method in the Hanna photometer and fill a vial with 10 mL sample using a 5 mL pipette Note: slowly press and release pipet as turbulence at the pipet tip could cause degassing of the sample. Clean the vial with a fresh tissue and then insert to perform the zero measurement. Add 1 mL of alkalinity reagent to the sample using a 1 mL pipette, invert the sample vial five times and then, when air bubbles are escaped, measure the sample. Write down the value immediately, before the device goes into sleep mode.</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Check whether the alkalinity corresponds to the theoretical alkalinity of the experiment.</p>
	62	Sampling (turbidity)		10 mL unfiltered (+ flushing)	Note the exact time of sampling and take a turbidity sample from the sampling port of the reactor using the fixed sample tube, dry the vial with a fresh tissue, let the vial stand for two minutes, then measure turbidity. Check if the small numbers on the screen do not deviate much. When deviation occurs, let it stand longer to give air a change to escape from the sample.
	65	Stop pH control			Stop pH controller on the bioreactor and write down the amount of acid and base added to the experiment (configuration -> dose monitor -> acid pump / base pump).
	END	Data collection			On BioXpert software click "End", "Yes", then export: "File", "Export", "Data", Change time interval to On-line (1), File name = Experiment number.

	END	Clean-up			Empty the reactor, then fill the reactor with 6L of MQ water and add approximately 1 gram of oxalic acid. Place the reactor internals (sensors, stirring wheel, etc) in the solution, start stirring at 300 rpm for 5 minutes. During this time, bubble with N ₂ gas for at least 10 seconds, to blow out water accumulated in the bubble piping. If any yellow color appears on the reactor components or the reactor glass, use 50% diluted 30% HCl to clean it. Flush the reactor wall to rinse off the iron deposits, and clean the reactor components with a towel drenched in this 50% diluted 30% HCl solution.
--	-----	----------	--	--	---

IV Protocol met aanpassingen

	Time (min)	Short description	Add solution	Sample from solution	Detailed description
preparation	nvt	Add solution(s)	5 L MQ water		<p>Clean the reactor with a towel wetted in 1:1 diluted 35% HCL solution to remove all iron deposits on the reactor wall and reactor components. Rinse the reactor components and reactor vessel with MilliQ 3 times and fill the reactor with 6L of MilliQ. Add 100 mL of 35% HCl. Fill the sample tube with this solution. Then, let the reactor stir at 300 RPM for at least 30 minutes in this solution (0.2M HCl). Flush the sample tube for 1 minute. Then again rinse the reactor components and the reactor vessel 3 times with MilliQ and flush the sampletube as well with MilliQ water.</p> <p>Use the MQ device to get 4.5L MQ and fill the reactor.</p> <p>Add CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂, NaCl stock solutions to the bioreactor (so except FeSO₄ and NaHCO₃ stocks). Manually adjust water level to the 5L mark on reactor using MilliQ stored in clean glassware.</p>
		Initialize and create reduced oxygen and stable pH conditions in the bioreactor			<p>Make fresh 0.05M NaOH and 0.05M HCl dosing solution for every experiment, add it to the vial on the bioreactor and turn on the N₂ purge for these bottles to prevent dissolution of atmospheric CO₂ in the basic solution (pH = 13) and blow out of oxygen.</p> <p>Click "Applicon Bioreactor software" on desktop, then choose a user name (Luuk), mode = cultivation, Fermentor no. 2. Click "Run", "New", Organism = Experiment Name, Access interval = 1 min, Data = Experiment number and start data collection.</p> <p>Calibrate the temperature sensor with iced water and water around 40 degrees Celcius (measure with calibrated handheld temperature meter).</p> <p>Calibrate pH probe when required (weekly calibration), use calibrated temperature probe to measure temperature of IUPAC buffer solutions.</p>

				<p>Check if pH PID settings are P=50, I = 0, D=0, cycle time of 2 seconds and dead zone of 0,05.</p> <p>Check if DO probe tip is filled with sufficient DO probe electrode filling solution (0.4% KCl + 0.8% KOH solution).</p> <p>Insert pH probe, temperature probe, redox probe and DO probe. Fill temperature probe hole with MQ.</p> <p>Flush the acid and base tubing and put tubing into holder. Check the volume of acid and base in each bottle (>100 mL). Reset dose monitor by clicking menu -> dose monitor -> reset.</p> <p>Check the N₂ and medicinal air pressure reducer valves and make sure the pressure delivered is <3 bars and the connection to the gas mixer is valid. Then open the N₂ and medicinal air valves. Turn on the MCQ GB3000 gas mixer, <u>set</u> the gas flowrate to 2000 sccm (2L/min) and set the percentage medicinal air (21% O₂, 79% N₂) to 100%.</p> <p>Start stirring at 300 rpm. Open the reactor to the atmosphere by opening the valve in the reactor lit. Tighten the screws on the reactor lit to make sure all the air goes out valve in the reactor lit.</p> <p>Aerate with 100% compressed medicinal air at 2L/min flow (2000 sccm) until the DO sensor value is stable. Check and if necessary remove any air bubbles stuck below the DO sensor by partial disassembly of the DO probe from the lit and shaking. Perform 1-point calibration at 100% DO when O₂ is stable. Modify the gas mixture composition on the MCQ GB3000 gas mixer to 100% N₂ and 0% compressed air. Start the gas recirculation pump. Set the gas flow to 2L/min (2000 sccm) and set stirring speed to 300 RPM. When DO reaches a value of 60%, modify the gas mix to 50% compressed medicinal air and 50% N₂. Wait for DO to reach a stable value between 49% and 51% (this can take between 10 and 20 minutes). Make sure the ICPMS sample bottle has been pre-filled with acid solution, Ferrozine sample bottles have been properly labelled and Fe(II) injection needle have</p>
--	--	--	--	--

					been filled (->keep Fe-stock bottle under N ₂ pressure).
	-5	Finalize synthetic groundwater matrix and reach stable pH, DO and alkalinity conditions.			<p>Take a picture of the stable DO-decrease on bioreactor screen with experiment number. Close the gas feed from the bioreactor by setting the air valve to 0% and simultaneous click the stop button on the gas mixer. Then directly close the reactor from the atmosphere by closing the valve in the reactor lit.</p> <p>Decrease the total gas recirculation flowrate as much as possible but not lower than 550 mL/min. Check if stirring speed is 300 rpm. Dose the sodium bicarbonate stock solution. Wait for pH adjustment to a value above 7 or a stable value below 7, then start pH control (setpoint: 7.0). Check if pH is stable at 7.0 and DO is stable at 45-50%, then flush 100 mL through the sampling tube</p>
		Sampling Hanna alkalinity		20 mL unfiltered in capped eppendorf tube	<p>Select Alkalinity (not 'Alkalinity Marine'!!) as a method in the Hanna photometer and fill a vial with 10 mL sample using a 5 mL pipette Note: slowly press and release pipet as turbulence at the pipet tip could cause degassing of the sample. Clean the vial with a fresh tissue and then insert to perform the zero measurement. Add 1 mL of alkalinity reagent to the sample using a 1 mL pipette, invert the sample vial five times and then, when air bubbles are escaped, measure the sample. Write down the value immediately, before the device goes into sleep mode.</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Check whether the alkalinity corresponds to the theoretical alkalinity of the experiment.</p>
		Sampling (turbidity)		10 mL unfiltered (+ flushing)	Take a turbidity sample from the sampling port of the reactor using the fixed sample tube, dry the vial with a fresh tissue, let the vial stand for 2 minutes, invert 3 times gently, wipe glass with clean tissue, then measure turbidity. Check if the small numbers on the screen do not deviate much. When deviation occurs, let it stand longer to give air a change to escape from the sample.

		Dose monitor HCl / NaOH reset			Check the amount of HCL and NAOH added to the system for pH correction. Make sure the pH is stable and no dosing of acid/base is still ongoing. Then, write the added volume values down. Then reset the dose monitor on the bioreactor by clicking menu -> dose monitor -> reset.
	0	Reduced species addition	iron stock		Check if stirring speed is still 300 RPM. Start timer at the very moment the Fe(II)-stock is added to the reactor. Write down actual time (computer clock) and elapsed time (bioexpert software) of Fe-stock addition.
	1	Sampling (Ferrozine) #1		Fill to 50 mL Ferrozine sample vial	Sample to monitor (oxidation) kinetics. Fill the pre-filled (buffer, acid, ferrozine) measuring cylinder to some degree but BELOW 50 mL. Attention: do not allow liquid to get back into reactor (so keep effluent tube lower compared to the water level in the reactor) and pre-flush the sampling tube for at least 15 seconds before taking real sample! Write down the exact time (MM:SS) at which the sample is added to the Ferrozine sample bottle! After sample taking, immediately invert the sample vial once to make sure all Fe(II) can react with the reagens.
	As soon as possible after first Ferrozine sample #2	Sampling (ICP) Fe, Ca, Cl, Mn, Mg		50mL unfiltered; 250 µL 65% HNO ₃	Sample for later analysis with ICP Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Add 250 µL 65% HNO ₃ solution to each sample. Store at 4 degrees Celcius.
	5 min (duplo)	Sampling (Ferrozine)		Fill to 50 mL Ferrozine sample vial	Priority list: As the purple color of Ferrozine samples become less pronounced, look at the remaining experimental time and decide how to spread the 10 Ferrozine samples. Note value of dose monitor throughout oxidation as much as possible
	10 min				
	15 min				
	20 min				
	30 min				

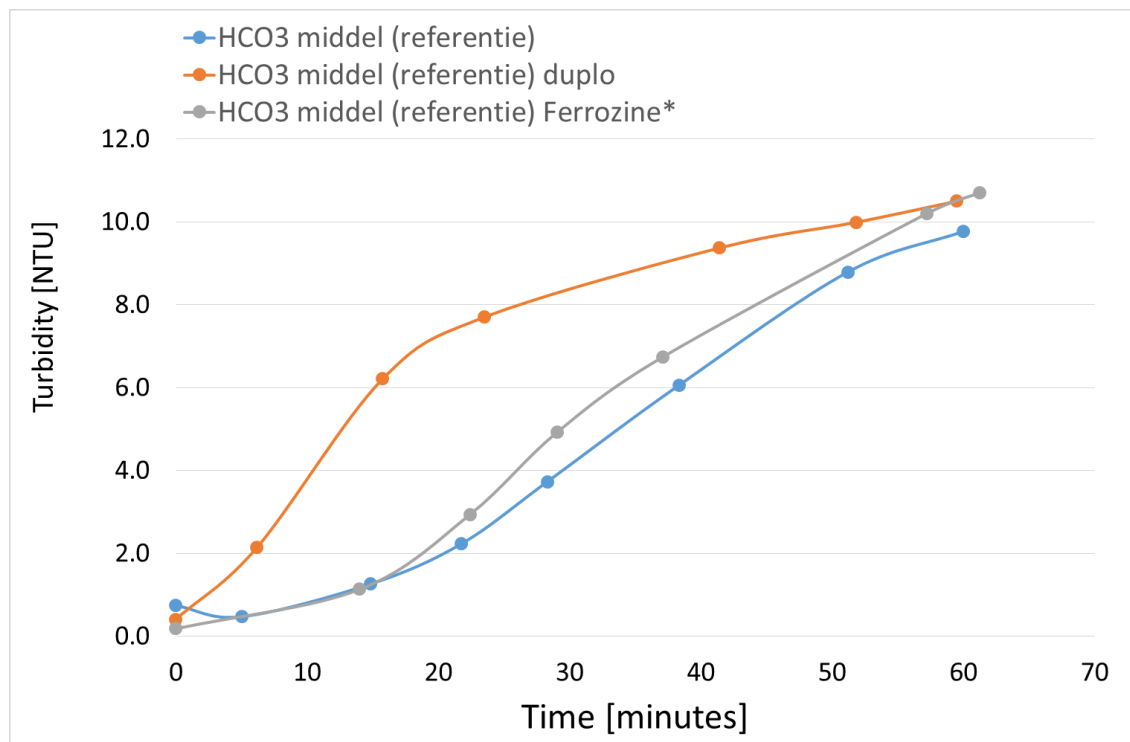
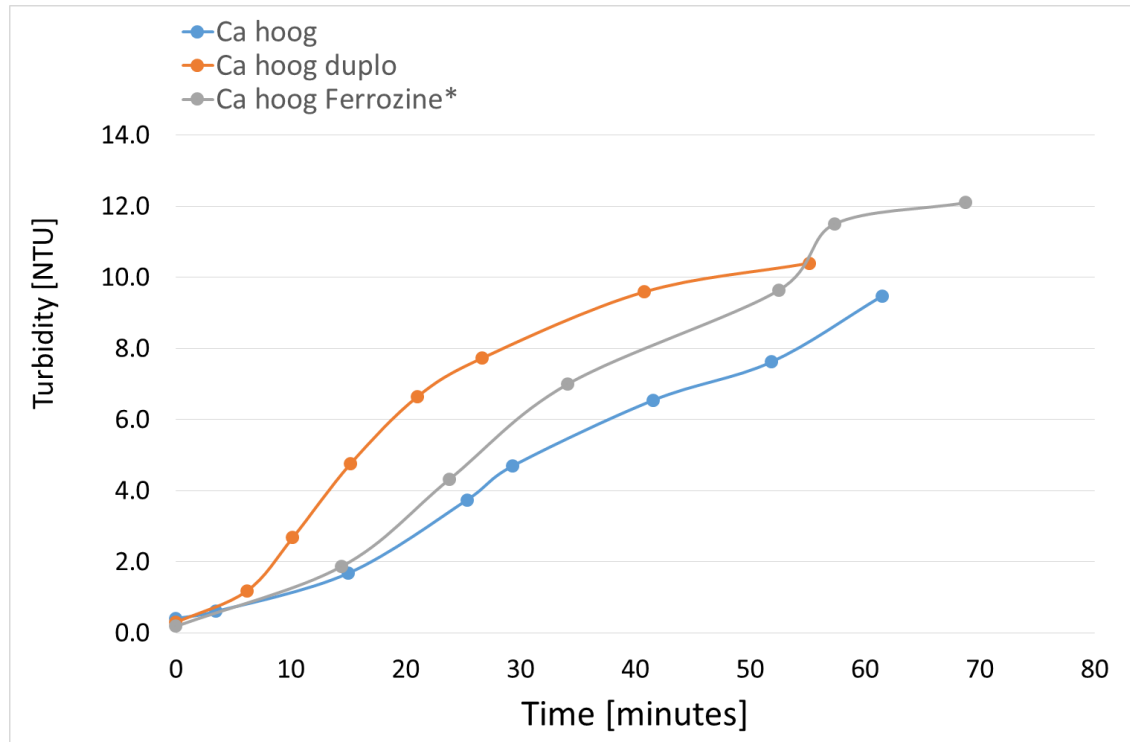
	35 min	Sampling Hanna alkalinity		20 mL unfiltered in capped eppendorf tube	Take turbidity measurements when possible, min 3 and max 6 per experiment. Take 2 alkalinity measurements during the experiment, and take 1 at the very end. Together with the starting sample, these four measurements should tell whether the alkalinity was stable or not. If large deviations occur (>20 mg/L CaCO ₃).
	40 min	Sampling (Ferrozine)			
	50 min	Sampling (Ferrozine)			

	60 min	Sampling (Ferrozine)			<p>Ferrozine samples:</p> <p>Sample to monitor (oxidation) kinetics. Fill the pre-filled (buffer, acid, ferrozine) measuring cylinder to some degree but BELOW 50 mL. Attention: do not allow liquid to get back into reactor (so keep effluent tube lower compared to the water level in the reactor) and pre-flush the sampling tube for at least 15 seconds before taking real sample! Write down the exact time (MM:SS) at which the sample is added to the Ferrozine sample bottle!</p> <p>After sample taking, immediately invert the sample vial once to make sure all Fe(II) can react with the reagens.</p> <p>Alkalinity measurements:</p> <p>Select Alkalinity (not 'Alkalinity Marine'!!) as a method in the Hanna photometer and fill a vial with 10 mL sample using a 5 mL pipette Note: slowly press and release pipet as turbulence at the pipet tip could cause degassing of the sample. Clean the vial with a fresh tissue and then insert to perform the zero measurement. Add 1 mL of alkalinity reagent to the sample using a 1 mL pipette, invert the sample vial five times and then, when air bubbles are escaped, measure the sample. Write down the value immediately, before the device goes into sleep mode.</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Check whether the alkalinity corresponds to the theoretical alkalinity of the experiment.</p> <p>Turbidity measurements:</p> <p>Note the exact time of sampling and take a turbidity sample from the sampling port of the reactor using the fixed sample tube, dry the vial with a fresh tissue, let the vial stand for two minutes, then measure turbidity. Check if the small numbers on the screen do not deviate much. When deviation</p>
--	--------	----------------------	--	--	--

					occurs, let it stand longer to give air a change to escape from the sample.
	61	Dose monitor			Check the total amount of HCl/NaOH added to the system for the oxidation reaction. Write down the final values.
	62	Sampling alkalinity		20 mL unfiltered in capped eppendorf tube	<p>Select Alkalinity (not 'Alkalinity Marine'!!) as a method in the Hanna photometer and fill a vial with 10 mL sample using a 5 mL pipette Note: slowly press and release pipet as turbulence at the pipet tip could cause degassing of the sample. Clean the vial with a fresh tissue and then insert to perform the zero measurement. Add 1 mL of alkalinity reagent to the sample using a 1 mL pipette, invert the sample vial five times and then, when air bubbles are escaped, measure the sample. Write down the value immediately, before the device goes into sleep mode.</p> <p>Attention: do not allow liquid to get back into reactor and pre-flush the sampling tube before taking real sample! Check whether the alkalinity corresponds to the theoretical alkalinity of the experiment.</p>
	62	Sampling (turbidity)		10 mL unfiltered (+ flushing)	Note the exact time of sampling and take a turbidity sample from the sampling port of the reactor using the fixed sample tube, dry the vial with a fresh tissue, let the vial stand for two minutes, invert 3 times gently, wipe glass with clean tissue, then measure turbidity. Check if the small numbers on the screen do not deviate much. When deviation occurs, let it stand longer to give air a change to escape from the sample.
	65	Stop pH control			Stop pH controller on the bioreactor and write down the amount of acid and base added to the experiment (configuration -> dose monitor -> acid pump / base pump).
	END	Data collection			On BioXpert software click "End", "Yes", then export: "File", "Export", "Data", Change time interval to On-line (1), File name = Experiment number.

	END	Clean-up			Empty the reactor, then fill the reactor with 6L of MQ water and add 100 mL 36% HCl solution. Place the reactor internals (sensors, stirring wheel, etc) in the solution, start stirring at 300 rpm for 5 minutes. During this time, bubble with N ₂ gas for at least 10 seconds, to blow out water accumulated in the bubble piping. If any yellow colour appears on the reactor components or the reactor glass, use 50% diluted 30% HCl to clean it. Flush the reactor wall to rinse off the iron deposits, and clean the reactor components with a towel drenched in this 50% diluted 30% HCl solution.
--	-----	----------	--	--	--

V Turbiditeitsmetingen Ca hoog en HCO₃ middel experimenten



VI Visie snelfiltratie/grondwaterzuivering

In deze bijlage is de versie van de Visie snelfiltratie/grondwaterzuivering opgenomen die gepresenteerd en besproken is tijdens het voortgangsoverleg van de Begeleidingsgroep Kennis Boven Water op 13 juli 2021. Dit is de laatste versie die verschenen is in 2021.

Opstellers van de Visie zijn: Simon Dost (WMD), Stephan van de Wetering (Brabant Water), Frank Schoonenberg (Vitens), Ben Cools (de Watergroep), Alexander Roling (WML), en Ron Jong, Luuk de Waal, Martin Korevaar, Erwin Beerendonk (KWR).

13 juli 2021

Visie snelfiltratie/ grondwaterzuivering

Ron Jong
Ben Cools, Simon Dost, Alexander Roling,
Frank Schoonenberg, Stefan van de Wetering,
Erwin Beerendonk, Martin Korevaar, Luuk de Waal

Bedrijfstakonderzoek

KWR
Bridging Science to Practice

Visie (concept)

In 2030 willen de Nederlandse grondwaterbedrijven drinkwater produceren dat vrij is van colloïdaal ijzer.

Definitie colloïdaal ijzer:

Ijzerdeeltjes die door voor- en nafilter schieten.

**Colloïdaal minimaal;
eenijzersterkerhaal!**

2

Visie (concept)

In 2030 willen de Nederlandse grondwaterbedrijven drinkwater produceren dat vrij is van colloïdaal ijzer.

Definitie colloïdaal ijzer:

Ijzerdeeltjes die door voor- en nafiltra schieten.

KWR



Colloïdaal minimaal;
eenijzersterkerhaal!

2

Visie (concept)

Eindresultaat:

- Geen bruinwaterklachten.
- Toename klanttevredenheid.
- Verminderen spui inspanningen.
- Verlengen spoelinterval snelfilters.
- Afname waterverlies (> spoelinterval en < spuiverliezen).
- Processtappen volgend op snelfilters vervuilen minder.
- Voldoen aan toekomstige ontwikkelingen waterkwaliteit.
- Intelligentere chemicaliën gebruik.

KWR



Colloïdaal minimaal;
eenijzersterkerhaal!

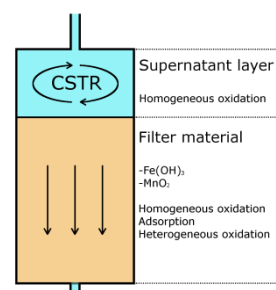
4

Visie (concept)

Achterhalen van de oorzaak van colloïdale deeltjes doorslag bij grondwater snelfiltratie.

1. Inventarisatie van reeds gegeneerde (praktijk) kennis en vuistregels.
2. Chemische en biologische processen in snelfilters ontrafelen en integreren met hydraulische modellen (ontijzing, ontmanging, nitrificatie en methaanverwijdering)

KWR



5



Raamwerk (concept)

KWR

Activiteit 1: Inventarisatie

Doel: Achterhalen van parameters die direct van invloed zijn op de vorming en slechte verwijderbaarheid van colloïden (black box benadering).

- Per grondwaterbedrijf 2 notoire locaties met doorslag van colloïden (ijzer en/of mangaan) selecteren.
- Procesaanpassingen inventariseren die op deze locaties in het verleden invloed hebben gehad op de doorslag van ijzer.
- Ontwerp, bedrijfsvoering en waterkwaliteit van deze snelfilters zo nauwkeurig mogelijk vaststellen.

6



Raamwerk (concept)

KWR

Activiteit 2: Literatuurstudie in relatie tot ijzerverwijderingsfilters

Doel: Opstellen van een "Handboek snelfiltratie"

- Beschrijven van het effect van chemische en biologische processen die plaatsvinden in snelfilters (Hofs = basis).
- Praktische rapporten (Reijnen, Van Paassen, Kappelhof, etc.), literatuur over specifieke processen (Graveland, Sharma, de Vet, Bruijns, Ahmed, etc.), hydraulische rapporten (o.a. Huisman), relatie met geohydrologische processen (Van Beek, Stuyfzand, vd Grift etc.).
- Nadruk zal op verwijderen colloïdalen komen te liggen.

7



Raamwerk (concept)

KWR

Activiteit 3: Achterliggende theorie begrijpen

Doel: Efficiënt ontrafelen van fundamentele onderbouwing

- Theoretisch onderbouwen van opbrengsten uit activiteit 1 en activiteit 2.
- Door eerst activiteit 1 en 2 te doorlopen, kan gericht gezocht worden naar de hoofdmechanismen die een rol spelen bij de vorming van colloïden (prioritering).
- Puzzelstukjes die missen fundamenteel onderzoeken met proeven.

8



Raamwerk (concept)

KWR

Activiteit 3 Achterliggende theorie begrijpen

Doel: Efficiënt ontrafelen van fundamentele onderbouwing

- Theoretisch onderbouwen van opbrengsten uit activiteit 1 en activiteit 2.
- Door eerst activiteit 1 en 2 te doorlopen, kan gericht gezocht worden naar de hoofdmechanismen die een rol spelen bij de vorming van colloïden (prioritering).
- Puzzelstukjes die missen fundamenteel onderzoeken met proeven.

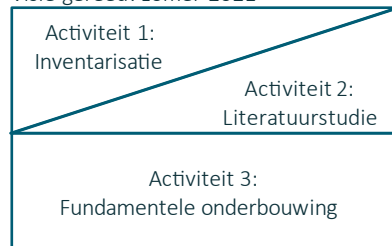
8



Planning (concept)

KWR

Visie gereed: zomer 2021



Colloïdaal minimaal;
een ijzersterk verhaal!

Missie voltooid: 2030

9



Activiteiten 2021

KWR

Activiteit 1: Inventarisatie uitvoeren

Activiteit 2 Literatuurstudie, in relatie tot ijzerverwijdering in snelfilters

Gelijktijdig met Activiteit 1, Activiteit 2 starten

10

VII Enquête colloïdaal ijzer

Visie

In 2030 willen de Nederlandse grondwaterbedrijven drinkwater produceren dat vrij is van colloïdaal ijzer omdat colloïdaal ijzer een belangrijke bron is voor bruinwaterklachten en spuifrequenties verhoogt.

Om invulling te geven aan deze Visie worden ervaringen uit de praktijk (activiteit 1), kennis uit de literatuur (activiteit 2) en analyse/integratie (activiteit 3) voorzien in het lopende ontijzerings-onderzoek (Kennis Boven Water).

In de volgende paragrafen zullen per procesonderdeel de mogelijk van belang zijnde procesparameters geïnterpreteerd worden. Er is voor een Word document gekozen, om de invuller de gelegenheid te geven om overbodige informatie weg te strepen en om aanvullende informatie op te nemen.

Gelieve per locatie 1 word-document zo volledig mogelijk in te vullen, zodat de gegevens per locatie geordend blijven.

Activiteit 1: Inventarisatie

Doel

Achterhalen van (proces- en/of waterkwaliteit-) parameters die van invloed zijn op de vorming en slechte verwijderbaarheid van ijzer colloïden (black box benadering).

Aanpak

- Inventarisatie van 3 (mag ook meer) interessante productielocaties per grondwaterbedrijf, op het gebied van ijzer doorslag:
 - ten minste één locatie met notoire ijzerdoorslag;
 - één of meerdere locatie(s) die te maken hebben (gehad) met ijzerdoorslag en waarvan de ijzerdoorslag ontstaan is (of verminderd is) na procesaanpassingen;
 - ten minste één locatie waar ijzer (tegen de verwachtingen in) goed verwijderd wordt.
- Procesaanpassingen uit het (recente) verleden inventariseren die op deze locaties invloed hebben gehad op de doorslag van ijzer.
- Voor de onderlinge vergelijking en wetenschappelijke benadering het ontwerp, de bedrijfsvoering en de waterkwaliteit van deze snelfilters zo nauwkeurig mogelijk vaststellen.

Procesachtergrond

Ruw water

Met deze vragen wordt vastgesteld of het water strikt anaeroob bij de beluchting aankomt of dat er al ontijzering in de winput of in de ruwwaterleiding plaatsvindt.

<i>Parameter</i>	<i>Eenheid</i>	<i>Antwoord</i>
<i>Diepte winputten</i>	m	
<i>Filter setting</i>	Van m tot m	
<i>Aantal winputten op betreffende filter</i>	#aantal	
<i>Volumestroom per winput</i>	m ³ /h	
<i>Mengwater van meerdere putten?</i>	ja/nee	
<i>Meerdere puttenvelden?</i>	ja/nee	
<i>Water strikt anaeroob?</i>	ja/nee	
<i>IJzer afzetting in ruw water leiding?</i>	ja/nee	
<i>Regeneratie interval putten</i>	jaar	
<i>Ruwwater leiding altijd onder druk?</i>	ja/nee, zo ja hoeveel kPa	
<i>Vermeldenswaardige aanvullingen</i>		

Beluchting

Het ruwe water arriveert bij de beluchting. Deze kan geïntegreerd zijn met het snelfilter. Er is voor gekozen om de beluchting als een aparte stap te beschrijven.

<i>Parameter</i>	<i>Eenheid</i>	<i>Antwoord</i>
<i>Type beluchting</i>	sproeier, cascade, venturi, compressor	

Indien van toepassing:

<i>Aantal sproeiers per filter</i>	#aantal	
<i>Type sproeier</i>	-	
<i>Spuit richting</i>	opwaarts / neerwaarts	
<i>Valhoogte</i>	cm	
<i>Meslengte cascade</i>	cm	
<i>Aantal trappen cascade</i>	#aantal	
<i>Totale valhoogte cascade</i>	cm	
<i>Drukval venturi</i>	kPa/m	
<i>Type compressor</i>	zuiger / membraan / vaan / schroef / centrifugaal	

Algemeen:

<i>Lucht / water verhouding</i>	x : y	
<i>Debiet water</i>	m ³ /uur	
<i>Schoonmaak interval</i>	maanden	
<i>Lucht doorstroming</i>	upflow / downflow / diagonaal	(meerdere keuzes mogelijk)
<i>Loopt sproeinnet leeg bij stilstand</i>	ja/nee	
<i>Locatie beluchting</i>	boven snelfilter / aparte ruimte	
<i>Afstand beluchting - snelfilter</i>	n.v.t. / m	
<i>binnendiameter leiding</i>	mm	

<i>Is de leiding helemaal gevuld met water?</i>	ja/nee	
<i>Verblijftijd in leiding</i>	seconden	
<i>Pompfase aanwezig na beluchting</i>	ja/nee	
<i>Vermeldenswaardige aanvullingen</i>		

Snelfiltratie

In deze paragraaf wordt de constructie van het snelfilter geïnventariseerd.

<i>Parameter</i>	<i>Eenheid</i>	<i>Antwoord</i>
Constructie:		
<i>Constructiemateriaal</i>	Beton / staal	
<i>Type</i>	open / gesloten	
<i>Watertoevoer / waterverdeling</i>	goot / sproeiers boven filter, cascade	
<i>Vorm</i>	rond / rechthoekig	
<i>Maten</i>	m	
<i>Oppervlak</i>	m ²	
<i>Spoeldootype</i>	KSH D1, Krause, ?	
<i>Beddikte</i>	enkellaags m, dubbellaags m per materiaal	
<i>Filtermateriaal</i>	type en korrelgrootte mm	
<i>Bovenwaterstand regeling</i>	systeemtype	
Proces:		
<i>Filtratiesnelheid</i>	vast m/h, variatie (m/h – m/h)	

<i>Bovenwaterstand</i>	geregeld m, variatie (m – m)	
<i>Drukval na spoelen</i>	kPa	
<i>Drukval voor spoelen</i>	kPa	
<i>Groeit filtermateriaal aan?</i>	ja/nee, zo ja, hoeveel cm/jaar bedhoogte verhoging?	
<i>Linguist diagram gemeten?</i>	ja/nee, voor en/of na spoelen?	
<i>Bij drukfilter: kopdruk</i>	kPa	
<i>Opzet spoelprogramma</i>	stappen, tijdsduur en snelheden	
<i>Spoelinterval</i>	uur	
<i>Vermeldenswaardige aanvullingen</i>		

Waterkwaliteit na elke stap

Het gaat om de kwaliteit van het ruwe water, het water na beluchting en het effluent van het filter. Te inventariseren parameters zijn (indien beschikbaar):

<i>Parameter</i>	<i>Eenheid</i>	<i>Ruwwater</i>	<i>Na beluchting</i>	<i>Effluent filter</i>
<i>pH (gemeten op locatie)</i>	-			
<i>Temperatuur</i>	°C			
<i>Zuurstof</i>	mg O ₂ /L			
<i>Ijzer</i>	mg Fe/L			
<i>Mangaan</i>	µg Mn/L			
<i>DOC</i>	mg DOC/L			
<i>TOC</i>	mg TOC/L			
<i>Calcium</i>	mg Ca/L			

<i>Fosfaat</i>	mg ortho-P/L			
<i>Fosfaat</i>	mg PO ₄ /L			
<i>Fosfaat</i>	mg P/L			
<i>Silicaat</i>	mg SiO ₂ /L			
<i>Silicaat</i>	mg Si/L			
<i>Magnesium</i>	mg Mg/L			
<i>Alkaliniteit</i>	mg HCO ₃ /L			
<i>Alkaliniteit</i>	mg CaCO ₃ /L			
<i>Alkaliniteit</i>	mEq/L			
<i>Troebelheid</i>	FNU			
<i>Troebelheid</i>	FTU			
<i>Troebelheid</i>	NTU			
<i>Geleidbaarheid</i>	μS/cm			
<i>Geleidbaarheid</i>	mS/m			
<i>Methaan</i>	mg CH ₄ /L			
<i>Ammonium</i>	mg NH ₄ /L			
<i>Zwavelwaterstof</i>	mg H ₂ S/L			
<i>Agressief CO₂</i>	mg CO ₂ /L			
<i>Deeltjes</i>				
<i>MFI 0.45μm</i>	s/L ²			
<i>Redox-potentiaal</i>	mV			

Indien (enigszins recente) LC-OCD analyse beschikbaar is, deze ook meesturen.

Indien waterkwaliteit gemeten over de bedhoogte bekend is, deze ook meesturen.

Distributie net

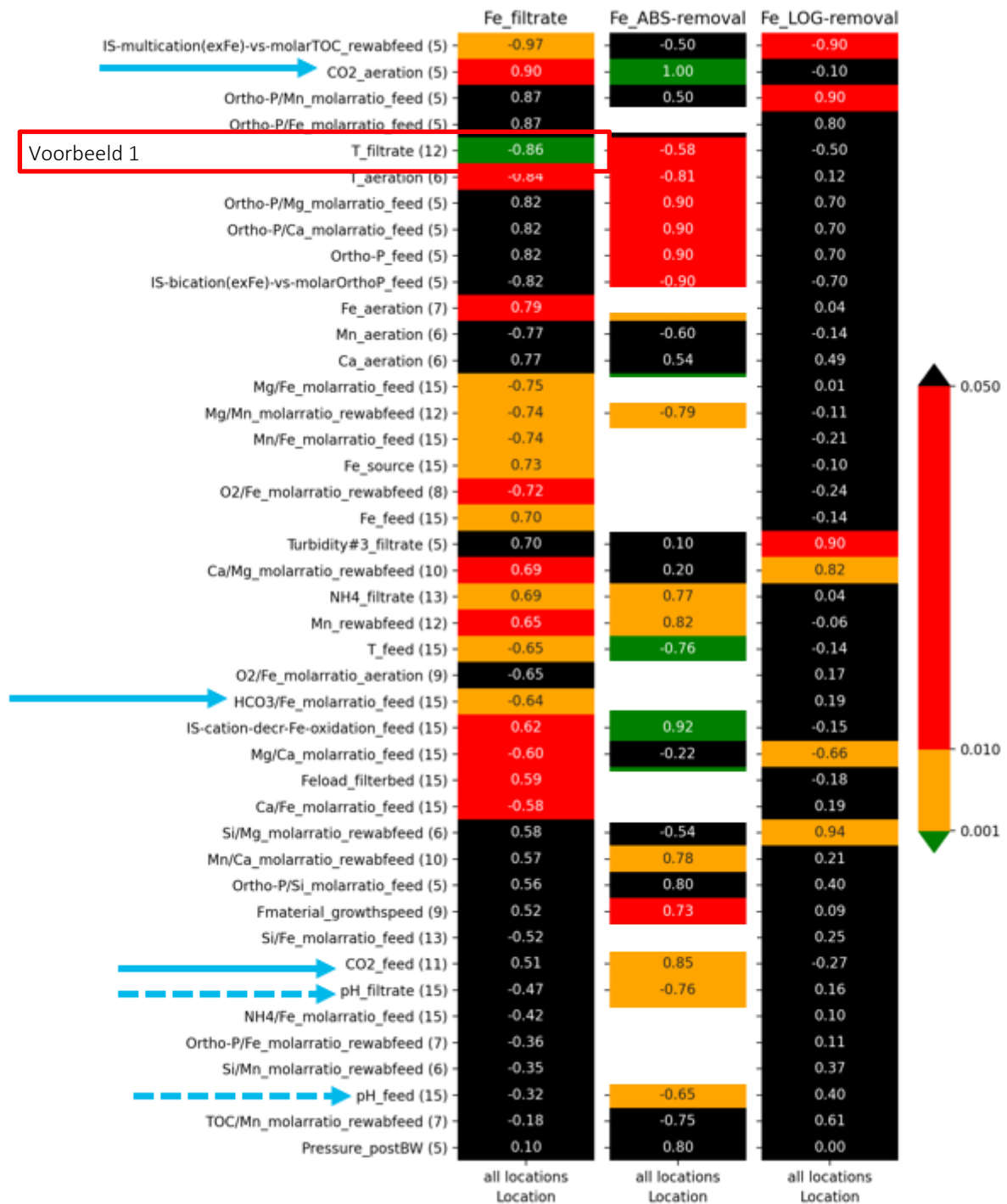
In deze paragraaf wordt een indruk verkregen van de situatie in het distributienet.

Beschrijf in enkele zinnen hoe de situatie in het distributienet er voor het betreffende pompstation uitziet.

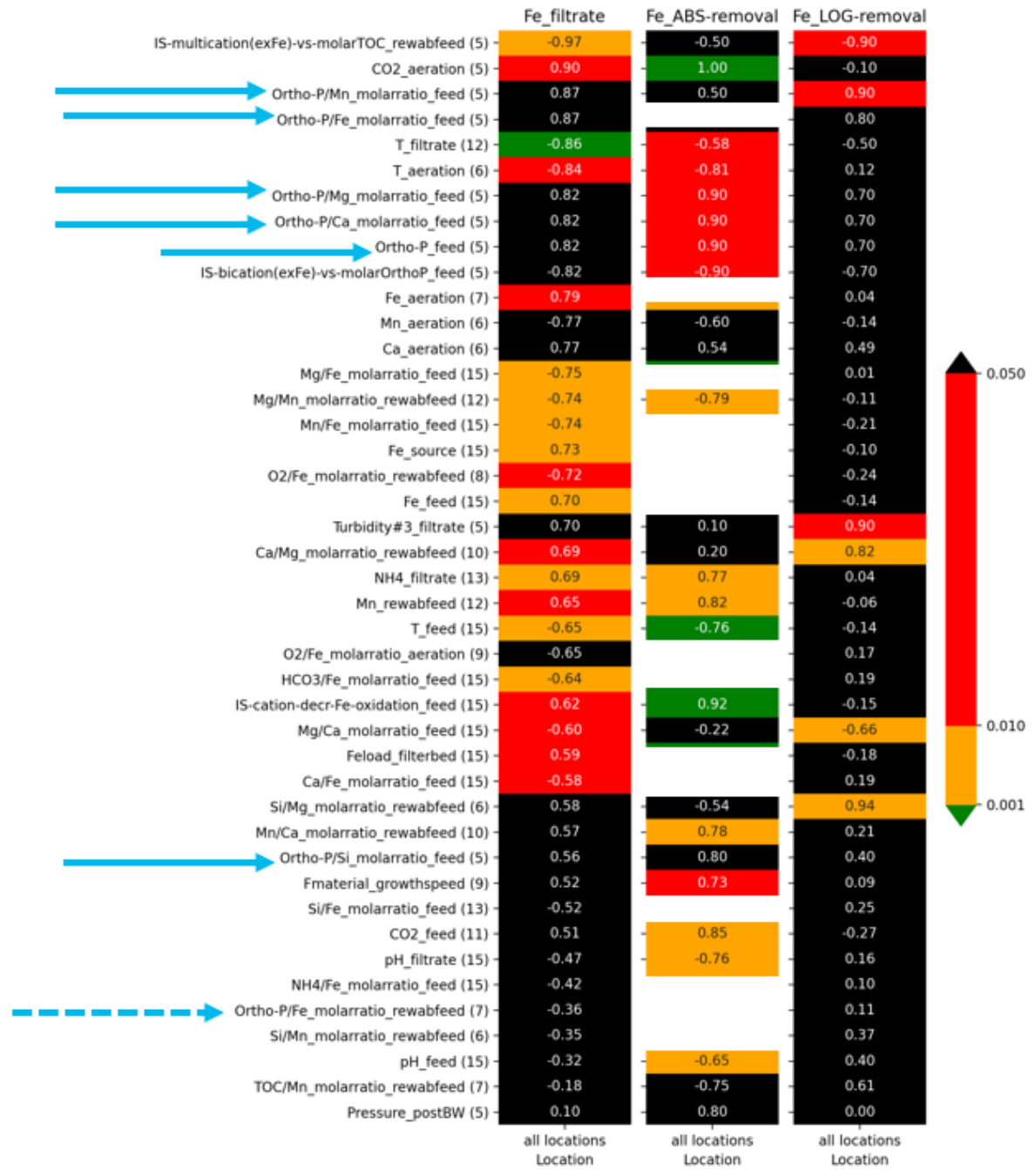
Denk aan: aantal km aangesloten distributienet, spui frequentie, aantal bruinwaterklachten, spui verliezen, biologische stabiliteit en overige vermeldenswaardige aanvullingen:

VIII Resultaten statistische analyse enquête data

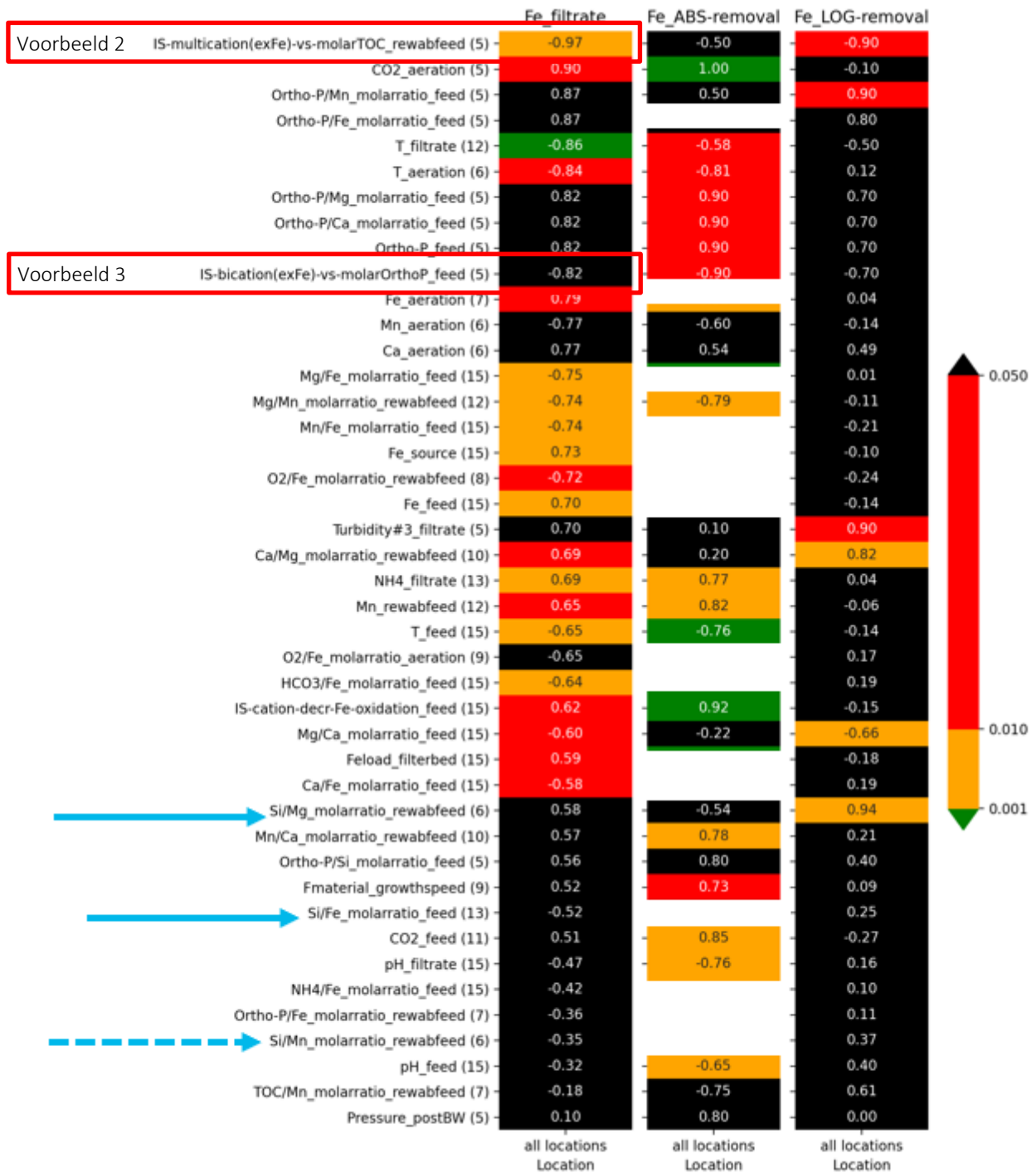
Categorie: pH / kalk-koolzuurevenwicht



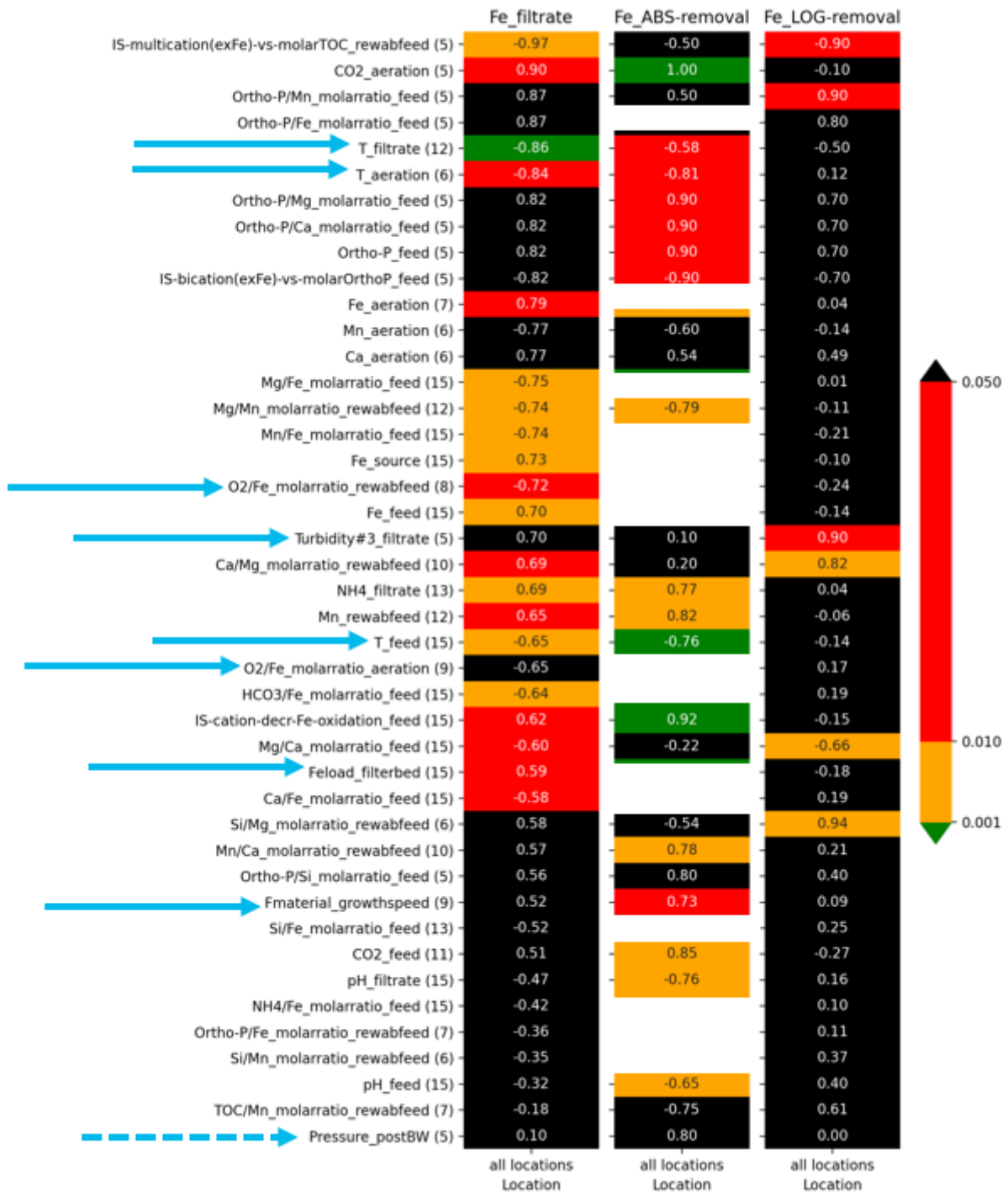
Categorie: fosfaat



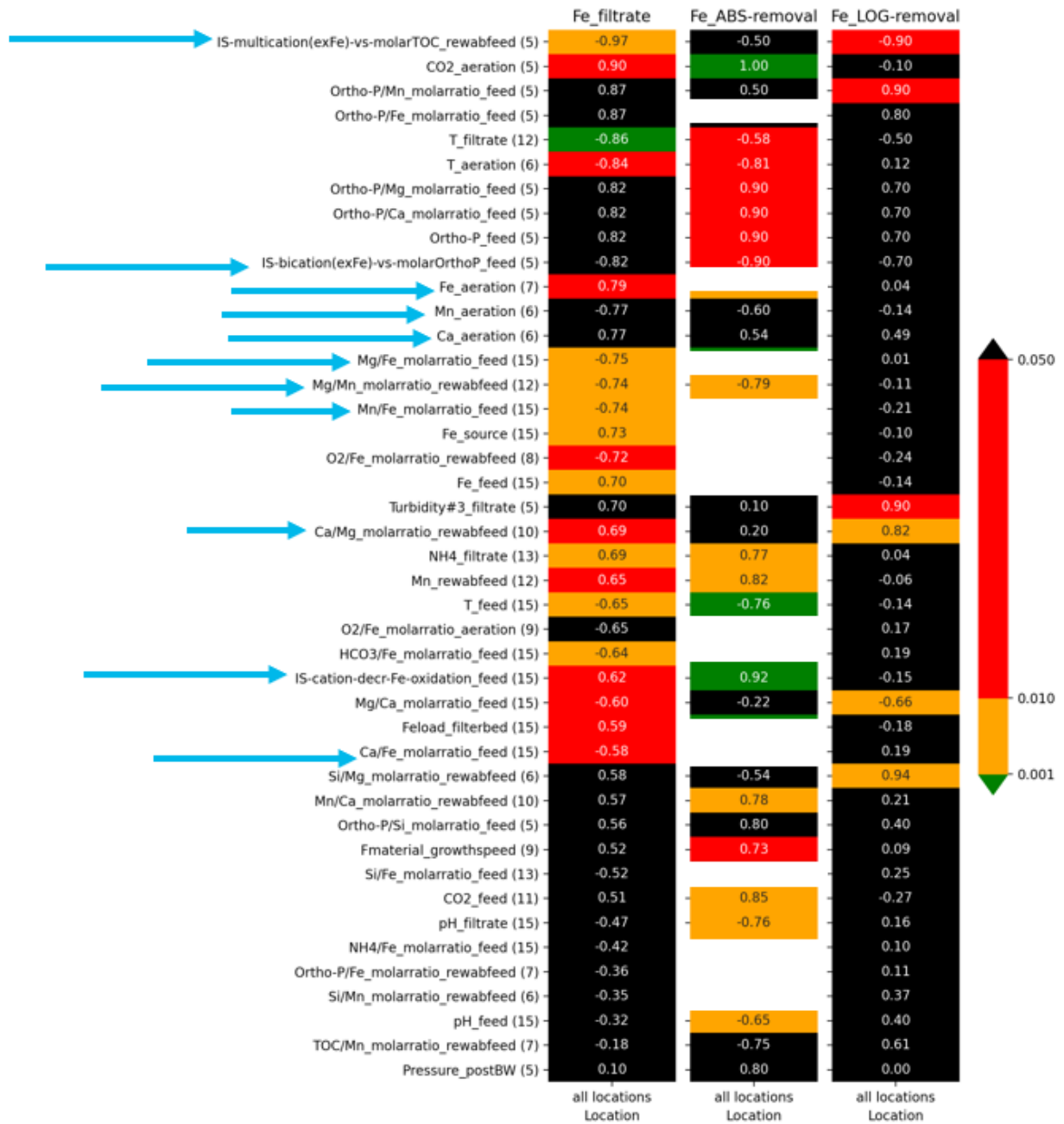
Categorie: silicaat



Categorie: bedrijfsvoering



Categorie: multivalente kationen



Categorie: ammonium

