



KWR 2022.122 | December 2022

**Micronutriënten in de
kringloop - WP2
Mangaan als
micronutriënt**

Samenwerkingspartners WP2



Rapport

Micronutriënten in de kringloop - WP2 Mangaan als micronutriënt

KWR 2022.122 | December 2022

Opdrachtnummer

403685

Projectmanager

Frank Oesterholt

Opdrachtgever

TKI

Auteurs

Nienke Koeman, Ron Jong

Kwaliteitsborger

Frank Oesterholt

Verzonden naar

Alle projectpartners TKI micronutriënten in de kringloop

Deze activiteit is mede gefinancierd met PPS-financiering uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken en Klimaat en de resultaten zijn openbaar.

Werkwijzen, rekenmodellen, technieken, ontwerpen van proefinstallaties, prototypen en door KWR gedane voorstellen en ideeën alsmede instrumenten, waaronder software, die in het onderzoeksresultaat zijn opgenomen, zijn en blijven het eigendom van KWR. Ook alle rechten die voortvloeien uit intellectuele- en industriële eigendom, alsmede de auteursrechten, blijven bij KWR berusten en derhalve eigendom van KWR.

Keywords

mangaan, resource recovery, hergebruik, drinkwaterslib

Jaar van publicatie
2022

Meer informatie

dr. ir. Nienke Koeman
T
E nienke.koeman@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

The logo for KWR (Knowledge and Water Research Institute) consists of the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font.

December 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.

Samenvatting

Nutriënten zijn essentiële elementen die organismen nodig hebben om cruciale fysiologische functies te behouden (Kader). Acht van de veertien essentiële elementen voor planten en zestien van de tweeëntwintig essentiële elementen voor dieren zijn micronutriënten. Bij de drinkwaterproductie uit grondwater wordt mangaan uit het voedingswater verwijderd, vrijwel altijd samen met het aanwezige ijzer. Het komt beschikbaar via het spoelwater uit zandfilters en is aanwezig in het filtergrind. Werkpakket 2 van het project TKI micronutriënten in de kringloop heeft als doel om te onderzoeken of mangaan (Mn) afkomstig uit de drinkwatersector, te benutten is als meststof, of voor andere toepassingen geschikt te maken is. Binnen dit werkpakket is het potentieel aan mangaanwinning uit de drinkwaterbereiding bekeken, en zijn de mogelijkheden om dit toepasbaar te maken als meststof in de praktijk onderzocht.

Mangaan toepassingen

Er is wereldwijd veel vraag naar mangaan. Dat is zowel in legeringen voor de productie van staal, als in Mn(II) en Mn(IV) voor verschillende toepassingen. Mangaan wordt voornamelijk gewonnen in India, Zuid Amerika en Georgië. In Europa is geen mangaanproductie. Bedrijven die mangaan gebruiken als grondstof staan open voor nieuwe (circulaire) bronnen van mangaan.

Mangaan wordt gewonnen als erts, en vaak wordt een zuiverheid van >60% vereist voor gebruik. In toepassingen, bijvoorbeeld als meststof voor planten, wordt het vaak toegepast in combinatie met andere ionen, zoals ijzer of calcium.

Drinkwaterproductie

Mangaan wordt gewonnen uit spoelwaterslib van de drinkwaterproductie als mangaandioxide (MnIV). Het huidige waterijzer is een mengsel van het filterspoelwaterslib uit het voorfilter en uit het nafilter. Door het slib uit deze twee filters apart op te vangen, is de zuiverheid van het mangaan uit het nafilter bij de meeste locaties veel hoger dan in het gemengde slib. Het valt echter op dat er grote verschillen zijn tussen de verschillende productielocaties. De kwaliteit van het slib van het nafilter is mogelijk onvoldoende op enkele locaties om aan kwaliteitseisen m.b.t. zware metalen te voldoen voor onder meer nutriëntenwetgeving en diervoederwetgeving. Dat moet nader onderzocht worden met aanvullende analyses. De concentratie mangaan ten opzichte van ijzer is bij sommige locaties wel een aandachtspunt. Het voordeel van het gebruik van mangaan uit drinkwaterslib, is dat het een lokaal verkrijgbaar product is. Doordat het een reststroom is, is het mogelijk ook een duurzamer product dan mangaanerts.

Kosten

De globale kostenbeschouwing geeft aan dat het zo gevormde product een factor 2 tot 5 duurder is dan het mineraal op de wereldmarkt.

Aan waterijzer wordt momenteel vaak een polyelectrolyt toegevoegd, om de vlokvorming te bevorderen. Vaak is dat polyacrylamide. Of dat dit vlokmiddel een effect heeft op de bewerking van het waterijzer, en de toepassing van het mangaan, is niet onderzocht. Mocht besloten worden verder te gaan met mangaan uit waterijzer, of met het slib uit het nafilter, is het goed om dat ook mee te nemen in het onderzoek. Het heeft de resultaten van de

analyses niet beïnvloed omdat die gedaan zijn direct in het filterspoelwater, dat wil zeggen voor de vlokvorming en de bezinkvijvers.

Aanbevelingen

De verschillen in zuiverheid tussen drinkwaterlocaties is groot. Het is aan te bevelen om te onderzoeken wat deze verschillen veroorzaakt, en of het mogelijk is om daar wat aan te doen. Wanneer het lukt om een groter deel van het ijzer in het voorfilter te verwijderen, en een groter deel van het mangaan in het nafilter, heeft dat een positieve invloed op de zuiverheid van het slib in het nafilter.

Het filtergrind bevat relatief veel mangaan. Dit is neergeslagen op een zandkorrel. Er kan onderzocht worden hoe dit van de zandkorrel 'afgeschraapt' kan worden en zo een mangaanrijk poeder te verkrijgen. Een andere optie is om te onderzoeken of het zand als entmateriaal voor de mangaanprecipitatie, vervangen kan worden door entmateriaal van mangaan, bijvoorbeeld mangaandioxidekorrels. Voordeel is dat er dan een korrel ontstaat die voor het grootste deel uit mangaan bestaat.

Mangaan is gebruikelijk beschikbaar in mangaanerts als Mn(IV) en de bewerking tot Mn(II) (reductie) kost veel energie, en daardoor veel geld. Mangaan uit drinkwaterslib is aanwezig als Mn(IV) als natte slurry. Om dit te drogen tot een bruikbaar Mn(IV) product lijkt meer te kosten dan de waarde van mangaanerts. Echter, in het ruwe water is mangaan aanwezig als Mn(II) en pas in het zandfilter wordt Mn(II) initieel biologisch en vervolgens autokatalytisch omgezet in Mn(IV). Er wordt aanbevolen om te onderzoeken of mangaan uit het ruwe water kan worden gewonnen. De concentraties zijn dan laag, en het scheiden van ijzer(II) is mogelijk lastig, maar het levert wel een waardevol product op.

Inhoud

Samenwerkingspartners WP2	2
Rapport	3
Samenvatting	4
Mangaan toepassingen	4
Drinkwaterproductie	4
Kosten ⁴	
Aanbevelingen	5
Inhoud	6
1 Inleiding	8
1.1 Aanleiding	8
1.2 Micronutriënten en gewasgroei	9
1.3 Mangaan en drinkwaterproductie	9
1.4 Mangaan als product	9
1.5 Leeswijzer	10
2 Mangaan toepassingen	11
2.1 Inleiding	11
2.2 Bedrijven actief in de mangaanverkoop	11
2.3 Mangaanproducten	11
2.3.1 Kwaliteitseisen	12
2.4 Mangaan in de agro-industrie	13
2.4.1 Mangaan als meststof in de land- en tuinbouw	13
2.4.2 Mangaan in diervoeder	14
2.4.3 Overige eisen agro-industrie	15
3 Mangaan in drinkwaterslib	16
3.1 Mangaan in huidige drinkwaterproductie	16
4 Inventarisatie en analyse van spoelwaterslib en filtergrind	17
4.1 Samenstelling en volumes van waterijzer (huidige productie)	17
4.2 Potentievolle locaties voor mangaanwinning	19
4.2.1 Locaties MWD	19
4.2.2 Locaties Brabant Water	19
4.2.3 Locaties Vitens	21
5 Analyses filtergrind en filterspoelwater	23

5.1	Geselecteerde locaties voor monstername	23
5.2	Monstername en analyseparameters	24
5.3	Samenstelling filtergrind Noordbargeres	26
5.4	Samenstelling filterspoelwater	27
5.4.1	Zware metalen	34
5.4.2	Fosfaat	35
5.5	Conclusies resultaten bemonstering filtergrond en spoelwater	36
6	Kostenevaluatie	36
7	Conclusies en aanbevelingen mangaan uit filterspoelwater	38
7.1	Conclusies	38
7.2	Aanbevelingen	38
7.3	Vervolg onderzoek in dit project (Q3 2022- Q4 2023)	39
7.4	Conclusies vervolgonderzoek n.a.v. overleg september 2022	40
8	Referenties	41
I	Samenstelling filterspoelwater	43
II	Onderzoeksopties uitgewerkt	44

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Nutriënten zijn essentiële elementen die organismen nodig hebben om cruciale fysiologische functies te behouden (Kader). Acht van de veertien essentiële elementen voor planten en zestien van de tweeëntwintig essentiële elementen voor dieren zijn micronutriënten. Door de intensivering van de wereldwijde voedselproductiesystemen worden grote hoeveelheden micronutriënten gewonnen uit reserves in de aardkorst, hetzij rechtstreeks, hetzij als bijproducten. De drijfveren voor een circulaire nutriënteneconomie zijn talrijk, maar de meeste zijn gebaseerd op een mogelijke toekomstige schaarste aan nutriënten of een gebrek aan toegang tot nutriënten.

In 2012 werd al gewaarschuwd voor een mogelijk tekort aan micronutriënten in een rapport van het Centre for World Food Studies, TNO en NMI; *“Alhoewel blijkt dat er geen onmiddellijk tekort dreigt aan de besproken micronutriënten, is zorg op zijn plaats. Net als in het geval van fosfaat gaat het bij micronutriënten om materialen die -anders dan bij diverse industriële*

toepassingen—een niet-vervangbare rol hebben voor het leven op aarde” (Udo de Haes et al., 2012). De inschatting in dit rapport van de toekomstige schaarste aan nutriënten mist wellicht nauwkeurigheid, de belangrijkste boodschap is dat de afhankelijkheid van de landbouw van de aanvoer van niet-hernieuwbare nutriënten uit natuurlijke bronnen niet duurzaam is en een toekomstig risico kan vormen.

Omdat mensen micronutriënten consumeren via voedsel, bevat het door ons geproduceerde organisch afval aanzienlijke hoeveelheden van de schaarse micronutriënten (Maurya, 2012). Daarnaast bevatten huishoudelijke en industriële lozingen ook micronutriënten die hergebruikt kunnen worden in voedselproductiesystemen (de Buijzer, Roest, Kooij, & Witkamp, 2017). Om circulaire voedselsystemen te bevorderen is het daarom belangrijk om rekening te houden met de mogelijkheid van terugwinning van micronutriënten uit verschillende afvalbronnen.

Kader 1. Essentiële nutriënten voor de groei en ontwikkeling van gewassen en dieren

Planten hebben 14 voedingselementen (N, P, K, Mg, Ca, S, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Cl, Ni) nodig in specifieke hoeveelheden voor groei en ontwikkeling, naast kooldioxide (CO₂), water (H₂O) en fotosynthetische actieve straling (zonlicht). De hoeveelheden variëren van 0,01 tot ongeveer 1 kg per ha per jaar voor micronutriënten (Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Ni) en van 10 tot 500 kg per ha per jaar voor macronutriënten (N, P, K, Mg, Ca, S, Cl) (Marschner, 2012). Voor het behoud van lichaamsfuncties en voor (her) productie hebben dieren zo'n 22 voedingselementen nodig (N, P, K, Mg, Ca, S, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Cl, Co, Na, Se, I, Cr, Ni, V, Sn, As, F) in specifieke hoeveelheden naast water, koolhydraten, aminozuren (proteïne), zuurstof en vitamines (McDonald P., 2011; Suttle, 2010; Thompson & Amoroso, 2011). De opgenomen hoeveelheden zijn afhankelijk van het voedingselement, diersoort, lichaamsgewicht en management, en variëren van 1 tot 50 mg per kg voer voor micronutriënten (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Co, Se, I, Cr, Ni, V, Sn, As, F) en van 0,1 tot 50 g per kg voer voor macronutriënten (N, P, K, Mg, Ca, S, Na, Cl). (McDonald P., 2011).

1.2 Micronutriënten en gewasgroei

Planten nemen essentiële micronutriënten op uit de voorraad die in de bodem aanwezig is. Bij regelmatige afvoer via geoogst product en zonder aanvulling van micronutriënten kan op termijn de bodem uitgeput raken.

Voor gewasgroei is de beschikbaarheid van een micronutriënt voor opname door de wortels belangrijker dan de totale aanwezigheid in de bodem. Een micronutriënt is niet in alle oxidatiestanden of verbindingen beschikbaar voor een plant. De totale hoeveelheid in de bodem kan daarmee hoger zijn dan de beschikbare hoeveelheid. Een te lage beschikbaarheid leidt tot verminderde gewasgroei, soms nog zonder zichtbare gebreksverschijnselen die pas optreden bij grotere tekorten. Aan de andere kant kan een te hoge beschikbaarheid leiden tot toxiciteit en opbrengstderving (Alloway, 2008). Voor Nederland zijn er zorgen over de afname van de beschikbaarheid van micronutriënten in de bodem, zoals beschreven in het recente advies van de Raad voor Leefomgeving en Infrastructuur (RLI, 2020) en gebaseerd op beschikbaarheidsanalyses door Eurofins.

Nutriënten kunnen een rol spelen bij de weerbaarheid van planten tegen ziekten. Dordas (2008) beschrijft in een review per nutriënt (N, P, K, Ca, Mn, Zn, B, Fe, Cl) het effect op weerbaarheid van planten.

Mangaangebrek bij gewasteelt komt regelmatig voor in Nederland, en bij mangaangebrek wordt in de praktijk vaak een bladbemesting uitgevoerd, o.a. bij de gewassen aardappel en suikerbiet. Mangaan wordt tegelijkertijd in significante hoeveelheden verwijderd bij drinkwaterproductie, en de vraag is in hoeverre dit geschikt (te maken) is als meststof.

Werkpakket 2 van het project TKI micronutriënten in de kringloop heeft als doel om te onderzoeken of mangaan (Mn) afkomstig uit de drinkwatersector, te benutten is als meststof, of voor andere toepassingen geschikt te maken is. Binnen dit werkpakket is het potentieel aan mangaanwinning uit de drinkwaterbereiding bekeken, en zijn de mogelijkheden om dit toepasbaar te maken als meststof in de praktijk onderzocht.

1.3 Mangaan en drinkwaterproductie

Bij de drinkwaterproductie uit grondwater wordt mangaan uit het voedingswater verwijderd, vrijwel altijd samen met het aanwezige ijzer. De concentratie mangaan t.o.v. ijzer is meestal zeer laag. Over het algemeen is de concentratie mangaan een factor 10-15 lager dan het aanwezige ijzer, uitzonderingen nagelaten. Zo zijn er ook een aantal (kleine) productielocaties waar enkel mangaan in het grondwater aanwezig is. Ook op productielocaties waar ondergrondse ontijzering wordt toegepast is de hoeveelheid mangaan in het slib vaak relatief hoog.

Tot op heden wordt de bedrijfsvoering van zandfilters bij het gros van de drinkwater productielocaties afgestemd op maximaliseren van de verwijderingsefficiëntie en minimalisatie van spoelwaterverlies. De valorisatie van mangaan-rijke reststromen zou een stimulans zijn voor gescheiden verwijdering van mangaan en ijzer, hetgeen hoogwaardigere toepassingen van het spoelwaterslib mogelijk maakt. Bij veel grondwaterzuiveringen staan twee in serie geschakelde zandfilters. De eerste dient voor ontijzering, de tweede voor ontmanganing en ammoniumverwijdering. Binnen dit werkpakket is onderzocht of het gescheiden opvangen van het spoelwater van beide filters, kan resulteren in meer kansen voor mangaanhergebruik. Door de spoelwaterstromen gescheiden op te vangen van beide filters, krijg je een ijzerrijk slib en een mangaanrijk slib. Daarnaast is (in een ander project) onderzoek gedaan naar de behandeling van het concentraat van een omgekeerde osmose, die gevoed wordt met anaeroob grondwater. Ook hier wordt oxische zandfiltratie toegepast, hetgeen dit onderzoek relevant maakt voor toepassing bij drinkwaterzuiveringslocaties waar deze moderne zuiveringstechniek wordt toegepast

1.4 Mangaan als product

Voor het mangaan zijn behalve als micronutriënt in de agro/agrifoodsector ook mogelijk andere toepassingen voorhanden, zoals in cosmetica, als mangaanoxidefiltratieproduct, in watergedragen zink-mangaan batterijen en

zonnecellen. Dit project onderzoekt de verschillende toepassingsmogelijkheden van mangaan, en de eisen die gesteld worden aan de grondstoffen hiervoor.

1.5 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 zijn verschillende mangaantoepassingen beschreven, deels met de kwaliteitseisen die gesteld worden aan de grondstoffen. De huidige drinkwaterbehandeling waarbij ijzer- en mangaanrijk slib wordt geproduceerd (waterijzer) is beschreven in hoofdstuk 3. Hierbij is ook de beschikbare data van het waterijzer van verschillende drinkwaterproductielocaties geïnventariseerd. In hoofdstuk 4 is geïnventariseerd welke drinkwaterproductielocaties van de drie deelnemende drinkwaterbedrijven in dit project, mogelijk geschikt zijn voor het verwerken van mangaanrijke slibstromen. Hoofdstuk 5 geeft vervolgens de analyses van filterspoelgrind, en van filterspoelwater van de geselecteerde locaties. In hoofdstuk 6 is een beknopte kostenevaluatie beschreven. Hoofdstuk 7 geeft conclusies over de toepasbaarheid van mangaan uit de drinkwatersector, en geeft aanbevelingen voor vervolg.

2 Mangaan toepassingen

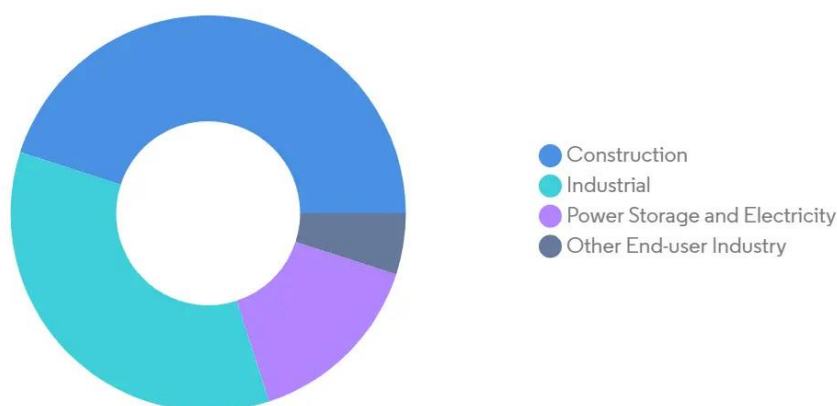
2.1 Inleiding

Mangaan wordt gewonnen uit mangaanerts. De gebieden met de grootste mijnen van mangaanerts zijn Zuid Afrika, Zuid en Midden Amerika, India en Georgië (Poortershaven, 2022).

Mangaan wordt toegepast in legeringen, als elektrolytisch mangaandioxide, als elektrolytische mangaanmetalen en in andere kleinere toepassingen. De sectoren waarin het vooral wordt toegepast zijn de bouw, de industrie, de energieopslag in batterijen en in andere sectoren zoals de agro-industrie.

Er wordt veel mangaan gebruikt in de bouw, met name in staal. Meer dan 90% van de mangaanerts wordt gebruikt bij de productie van staal, in de vorm van legeringen. De belangrijkste regio's hiervoor zijn India, China en de Verenigde Staten. Een andere belangrijke markt is die van de batterijen en elektrische voertuigen (Figuur 2-1).

Manganese Market, Volume Share (%), by End-use Sector, Global, 2021



Source: Mordor Intelligence



Figuur 2-1: mangaan markt, volumeaandeel per sector (intelligence, 2022)

2.2 Bedrijven actief in de mangaanverkoop

Er zijn verschillende bedrijven die een groot deel van de mangaanmarkt beheersen. De grootste spelers zijn Mesa Minerals Limited, Assore Limited (Assmang Proprietary Limited), Sibelco (ook in NL en België actief), Anglo American PLC, Ningxia Tianyuan Manganese Industry Group Co. Ltd. Voor de periode van 2022 – 2027 is de verwachting dat de mangaanmarkt groeit met meer dan 4%. (intelligence, 2021, 2022)

2.3 Mangaanproducten

Mangaanerts bevat voornamelijk mangaandioxide (MnO_2) en daarnaast mangaancarbonaat ($MnCO_3$). In drinkwaterslib is mangaan aanwezig als MnO_2 . Mangaan is dan ook zowel in drinkwaterslib als in erst vooral aanwezig als Mn^{4+} . Om van daaruit te komen tot Mn^{2+} producten moet een reductiestap worden toegepast. Dit is een energie-intensieve bewerking. Tabel 2-1 geeft een overzicht van mangaanvormen die worden toegepast in verschillende sectoren.

Tabel 2-1: overzicht van mangaanvormen die worden toegepast in verschillende sectoren.

Product Markt	Mangaan-sulfaat (MnSO ₄),	mangaan-oxide (MnO),	mangaan-nitraat (Mn(NO ₃) ₂)	mangaan-dioxide (MnO ₂),	Mn ₃ O ₄	EMD GK-L (LMO Grade Electrolytic Manganese Dioxide)	Mangaan-carbonaat (Mn(CO ₃) ₂)	Mn ₂ O ₃
Elektrovalentie mangaan	II	II	II	IV	IV	IV	IV	IV
Agro (plant en dier)	x	x	x	x				
Batterij	x				x	x	x	
Bakstenen en dakpannen	X			x				
electronica			x	x	x		x	x
waterbehandeling				x	x			

Het bedrijf Sibelco heeft interesse in MnO₂ en Mn₃O₄ als filtermateriaal voor waterbehandeling, als oxidatiemiddel in chemische toepassingen, als kleurstof in glasproductie en keramiek en voor de productie van glaswol (Sibelco, 2022).

2.3.1 Kwaliteitseisen

Aleen voor gebruik als filtratiemateriaal voor drinkwatertoepassingen geldt een kwaliteitsnorm conform EN13752. Voor andere toepassingen wordt vaak een grondstof gebruikt die als hoofdcomponent mangaan heeft, maar waarin ook nog andere metalen, zoals ijzer of aluminium aanwezig zijn.

Op dit moment wint Sibelco een mangaanrijk erts dat wordt gemalen en gezeefd, en vervolgens verwerkt. Tabel 2-2 geeft de samenstelling weer van producten die Sibelco levert voor de genoemde toepassingen.

Tabel 2-2: samenstelling van producten die Sibelco levert voor de genoemde toepassingen

	Drinkwaterfiltratie (%)	Glaswol productie en glasproductie (%)	Kleurstof in keramiek (%)	Gieterij/glas/keramiek (%)
Mn-totaal				52
MnO ₂ -equivalent	81,4	75 MnO ₂ -equivalent	69	82
Al ₂ O ₃	4,82	8		5.2
Fe ₂ O ₃	4,77	7		5
SiO ₂	4,33	5	4,3	3.3
CaO			5,8	0.16
SO ₃			1,5	
Kristallijn water				13

2.4 Mangaan in de agro-industrie

Een van de sectoren waar mangaan wordt toegepast is de agro-industrie. Het wordt gebruikt in diervoeder maar ook als meststof in de land- en tuinbouw.

2.4.1 Mangaan als meststof in de land- en tuinbouw

Mangaan is alleen beschikbaar voor planten als tweewaardig mangaan: Mn^{2+} . Dus bijvoorbeeld als MnO of $MnSO_4$. Hoewel mangaansulfaat ($MnSO_4$) beter beschikbaar is voor opname in de plant en dier, wordt de voorkeur in de verwerking vaak gegeven aan mangaanoxide (MnO). Mangaansulfaat is hygroscopisch, wat de verwerking lastiger maakt dan het droge MnO . Een eerste grove inschatting van de vraag naar mangaan voor gebruik als plantenmeststof is 225 ton Mn /jaar in Nederland. Dat is gebaseerd op 1,82 miljoen hectare landbouwgrond, waarbij 0,10 kg MnO /(ha*jaar) (grasland) of 0,23 kg/(ha*jaar) (overig) wordt afgevoerd en dus weer aangevuld moet worden met behulp van meststoffen (Paauw, 2002) (WUR, 2022). In Tabel 2-3 is de berekening opgenomen.

Tabel 2-3: eerste grove inschatting van de vraag van de land- en tuinbouw in Nederland.

Areaal cultuurgrond	Oppervlakte	Mangaan-afvoer	Mangaan-behoefte
Grasland	0,98 mln ha	0,10 kg MnO /(ha*jaar)	75.960 kg Mn /jaar
Akkerbouw	0,53 mln ha	0,23 kg MnO /(ha*jaar)	94.323 kg Mn /jaar
Groenvoeder	0,21 mln ha	0,23 kg MnO /(ha*jaar)	36.951 kg Mn /jaar
Open tuinbouw	0,09 mln ha	0,23 kg MnO /(ha*jaar)	16.531 kg Mn /jaar
Totaal	1,82 mln ha		223.766 kg Mn /jaar

Mangaanoxide (MnO) wordt door verschillende bedrijven in Europa verhandeld. Het bedrijf Poortershaven verhandelt ongeveer 1.000 ton/jaar, voor de diervoederindustrie. De grootste speler in Europa is het bedrijf Prince, wat naar schatting 5.000 ton/jaar verhandelt voor diverse toepassingen. De inschatting is dat er in Europa ongeveer 10.000 ton/ jaar MnO verhandeld wordt. Het bedrijf Prince koopt erts in en reduceert het mangaandioxide en mangaancarbonaat in het erts tot mangaanoxide. Dit is een energie intensief proces bij hoge temperatuur (>950°C). Veel mijnbouwbedrijven reduceren het mangaan dichtbij de mijnlocatie, en verkopen het mangaanoxide aan Europese bedrijven die het verder verhandelen (Poortershaven, 2022).

Poortershaven verkoopt een product wat voor minimaal 60% uit mangaanoxide bestaat. Daarnaast zijn er kwaliteitseisen volgens de EU verordening 2017/1490 voor mangaanproducten bedoeld voor in diervoeder (Commissie, 2017) .

Het mangaanoxide wordt afgenomen door onder andere firma Van Iperen voor de productie van meststoffen. Zij leveren onder andere mangaannitrat als vloeibare meststof. Deze meststoffen moeten voldoen aan de EU verordening bemestingsproducten (UNIE, 2019). De meststoffen die Van Iperen levert, bestaan uit 40-60% mangaannitrat, en 40-60% water. Op basis van de verordening moeten ze minimaal 2% aan micronutriënten bevatten. Daarnaast zijn er kwaliteitseisen aan het gehalte zware metalen. Contaminanten in een anorganische micronutriëntenmeststof mogen de in Tabel 2-4 genoemde grenswaarden niet overschrijden

Tabel 2-4: grenswaarden voor enkele zware metalen in anorganische micronutriënten meststoffen (UNIE, 2019)

Contaminant	Grenswaarden van contaminanten uitgedrukt in mg, in verhouding tot het totale gehalte aan micronutriënten uitgedrukt in kg (mg/kg totale gehalte aan micronutriënten, d.w.z. boor (B), kobalt (Co), koper (Cu), ijzer (Fe), mangaan (Mn), molybdeen (Mo) en zink (Zn))
-------------	---

arseen (As)	1 000
cadmium (Cd)	200
lood (Pb)	600
kwik (Hg)	100
nikkel (Ni)	2 000

Mangaansulfaat wordt door het bedrijf ICL toegepast in granulaire mix meststoffen zoals Agrostep en Micromax Premium, die 5-10 % mangaansulfaat bevatten. De hoofdmeststof is echter magnesium of ijzer.

Agrostep is een magnesiummeststof en Micromax Premium is een ijzermeststof met de samenstellingen zoals vermeld in Tabel 2-5:

Tabel 2-5: samenstelling Agrostep en Micromax Premium, meststoffen van ICL

	Agrostep	Micromax Premium
Naam van chemische stof	Gewicht %	Gewicht %
Magnesiumsulfaat: MgSO ₄	40-65	
Magnesiumoxide: MgO	10-25	
Ijzeroxide: Fe ₂ O ₃	10-25	
Mangaansulfaat mono hydraat MnSO₄+1H₂O	5-10	5-10
Ijzersulfaat: FeSO ₄ +1H ₂ O	5-10	40-65
Calciumsulfaat anhydrous: CaSO ₄	1-5	
Mangaanoxide: MnO	1-5	
Zinkoxide: ZnO	1-5	
Calciumcarbonaat:CaCO ₃	1-5	
Koperoxide: CuO	0.1-1	
Kopersulfaat: CuSO ₄		1-5
Zinksulfaat: ZnSO ₄ +1H ₂ O		1-5
Borax, Na ₂ B ₄ O ₇ +10H ₂ O		1-5

Beide meststoffen bevatten naast mangaan ook ijzerverbindingen die ook in het waterijzer van de drinkwatersector aanwezig zijn.

2.4.2 Mangaan in diervoeder

Voor diervoeder gelden ook kwaliteitseisen. Poortershaven verkoopt een product voor de diervoederindustrie wat voor minimaal 60% uit mangaan bestaat. Het wordt in diervoeding toegepast als nutritioneel additief (3b502) en is geregistreerd onder de subgroep verbindingen van sporenelementen. Het bevat gemiddeld >77,5% MnO, <2%MnO₂. Daarnaast zijn er eisen aan zware metalen en dioxines (zie Tabel 2-6):

Tabel 2-6: eisen aan zware metalen en dioxines voor Mangaanoxide bedoeld voor diervoeder (3b502)

		Legal disapproval limits	Legal action limits	Within internal limits
Arsenic (As)	mg/kg	100		100

Cadmium (Cd)	mg/kg	30		30
Kwik (Hg)	mg/kg			0,2
Lood (Pb)	mg/kg	200		200
Dioxine	ng/kg	1	0,5	0,5
Dioxin like PCB's	ng/kg		0,35	0,35
Sum of dioxin and DL PCB's	ng/kg	1,5		1,5
Non dioxin like PCB's	µg/kg	10		10

2.4.3 Overige eisen agro-industrie

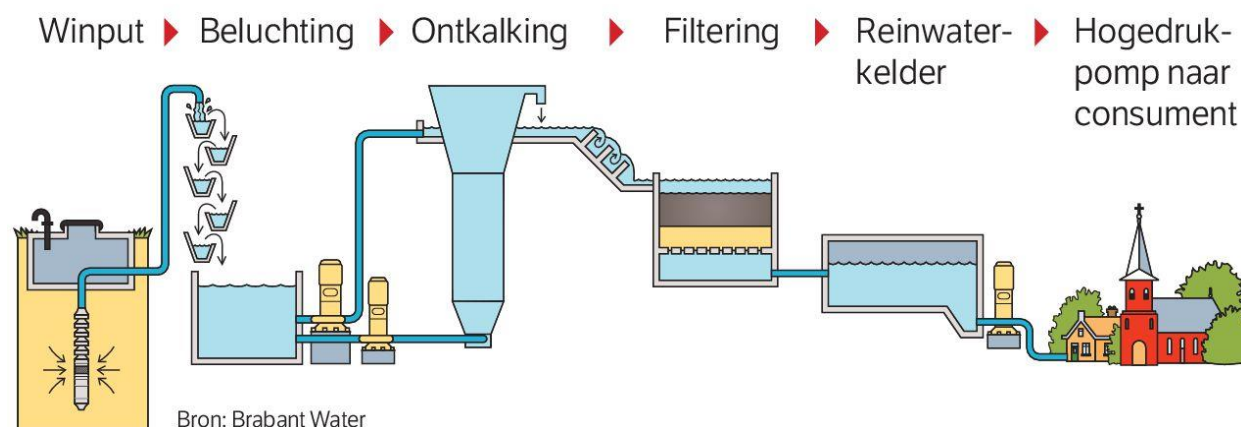
Het mangaanrijke slib bevat naast mangaan ook andere elementen waaronder fosfaat. Dit betekent dat als het wordt ingezet als meststof er ook fosfaat wordt meegedoseerd. Voor fosfaat geldt een wetgeving met maximaal te doseren hoeveelheden, en agrariërs moeten een fosfaatboekhouding bijhouden. De fosfaatgebruiksnorm is 40.000 g/ha/jr voor akkerland en 80.000-120.000 g/ha/jr voor grasland.

3 Mangaan in drinkwaterslib

3.1 Mangaan in huidige drinkwaterproductie

Mangaan kan vrijkomen bij de productie van drinkwater. Wanneer grondwater wordt gewonnen, kan het ruwe water rijk zijn aan metalen, waaronder ijzer en mangaan. Mangaan is in het grondwater aanwezig als 2-waardig $Mn(II)$ ofwel Mn^{2+} , ijzer is ook aanwezig als 2-waardig Fe^{2+} . Deze metalen worden in het productieproces verwijderd door oxidatie, waarbij mangaan wordt geoxideerd tot 4-waardig Mn^{4+} en ijzer tot 3-waardig Fe^{3+} . In Figuur 3-1 is een schematische weergave gegeven van drinkwaterproductie uit grondwater. Bij de beluchting vindt er oxidatie van de metalen plaats, die vervolgens gaan coaguleren en worden verwijderd in de zandfilters. Bij veel drinkwaterwinlocaties is er één beluchtingsstap en één filter. Alle metalen (voornamelijk ijzer en mangaan) worden daar in één filtratiestap verwijderd. De zandkorrels kunnen ook bijdragen aan de verwijdering door te fungeren als kern voor coagulatie waarna er groei van de kristallen plaatsvindt op het zand. Dit proces is vooral van belang bij verwijdering van mangaan.

Schematische weergave van het proces van drinkwaterwinning



Figuur 3-1: voorbeeld van een schematische weergave van drinkwaterproductie uit grondwater

Een deel van de locaties heeft een dubbele beluchting en filtratie. Doelstelling is dat met de eerste beluchting en filtratie voornamelijk ijzer wordt verwijderd. De oxidatie en coagulatie van ijzer is namelijk een relatief snel verlopend proces. Het ijzer reageert direct met het zuurstof en vormt ijzeroxide-deeltjes. In het tweede filter wordt dan vervolgens het grootste deel van het mangaan verwijderd. Mangaanoxidatie is een minder snel proces. Het verwijderen van mangaan gebeurt deels door biologische oxidatie, en deels oxideert het op/met de reeds gevormde mangaanoxide-deeltjes, of zet het af op de zandkorrels (de Moel, Verberk, & van Dijk, 2005).

De filters worden regelmatig teruggespoeld om de gevormde deeltjes te verwijderen, en zo de filtratiecapaciteit van de filters hoog te houden. Daarnaast wordt het filtergrind regelmatig (gedeeltelijk) verwijderd, indien aangroei hiervan plaatsvindt. Het filterspoelwater, en het filtergrind, zijn relatief rijk aan ijzer en mangaan. Op dit moment wordt het filterspoelwater van voor- en nafilter gezamenlijk verzameld en afgevoerd als een slib. Dit gecombineerde slib wordt waterijzer genoemd. Wanneer er gekozen wordt voor de verwaarding van mangaan, kan het interessant zijn om de filterspoelwaters van voor- en nafiltes, apart op te vangen. Zo kan het mangaanrijke slib, wat voornamelijk in het nafilter aanwezig zal zijn, gescheiden blijven van het mangaanarme slib uit het voorfilter. Dit vergt wel aanpassingen op de drinkwaterproductielocatie, zeker indien geen dubbele spoelwaterverwerking aanwezig is.

4 Inventarisatie en analyse van spoelwaterslib en filtergrind

Om een beeld te krijgen van het aanbod van mangaan bij de drinkwaterbedrijven, zijn verschillende analyses gedaan. Ten eerste zijn de data beoordeeld van het ijzerslib en filtergrind van de afgelopen jaren, zoals verzameld door AquaMinerals, (Paragraaf 4.1). Daarnaast is samen met de in dit project participerende drinkwaterbedrijven (WMD via WLN) bekeken welke locaties potentie hebben voor het winnen van mangaan voor hergebruik (Paragraaf 4.2). Hierbij is het uitgangspunt dat op locaties met dubbele filtratie slib kan worden verkregen met een relatief hoog mangaangehalte in het slib uit de nafilts zoals toegelicht in Hoofdstuk 3. Op basis van deze inventarisatie is een selectie gemaakt voor monsternamen. Monsters van het filterspoelwater zijn vervolgens geanalyseerd op verschillende parameters zoals ijzer- en mangaangehalte (Hoofdstuk 5).

4.1 Samenstelling en volumes van waterijzer (huidige productie)

De filters van de drinkwaterproductie worden regelmatig teruggespoeld. In dit filterspoelwater slaan de neergeslagen metalen neer, bijvoorbeeld mangaan (als mangaandioxide), ijzer (als ijzer(III)oxide) en ook zware metalen. Dit slib wordt waterijzer genoemd, of filterspoelwaterslib.

AquaMinerals zamelt al heel lang het ijzerspoelwaterslib van een groot aantal drinkwaterproductielocaties in Nederland in. Zo is voor veel drinkwaterproductielocaties in Nederland bekend hoeveel slib er wordt geproduceerd en met welke concentratie mangaan. Op basis van de data van afvoer van slib en filtermateriaal van AquaMinerals is een inschatting gemaakt over het aanbod van mangaan uit drinkwaterproductie, zie Tabel 4-1.

Tabel 4-1: afvoer van mangaan via ijzerkalkslib, waterijzer en filtergrind van alle drinkwaterproductielocaties waarbij AquaMinerals de afvoer regelt.

	Hoeveelheid Mn per jaar (gemiddeld over een periode van 16 jaar) (kg)		Hoeveelheid Mn per jaar van locaties met frequente afvoer (min 1x/3 jaar, gemiddeld over een periode van 16 jaar) (kg)	
	alle bedrijven	alleen Brabant Water, WMD, Vitens	alle bedrijven	alleen Brabant Water, WMD, Vitens
via ijzerkalkslib	7.169	4.110	6.597	3.584
via waterijzer (vloeibaar en steekvast)	70.604	42.867	47.681	23.866
via filtermateriaal	60.220	46.189	40.519	30.571
Totaal	137.994	93.166	94.797	58.201

Op basis van de gegevens in Tabel 4-1 is te zien dat het waterijzer en filtermateriaal de stromen zijn waarin het meeste mangaan te vinden is. Het ijzerkalkslib wordt verder buiten beschouwing gelaten. Gemiddeld volume over 16 jaar is een onderschatting want de Vlaamse locaties worden pas sinds enkele jaren via AquaMinerals afgevoerd, maar deze zijn wel uitgemiddeld over 16 jaar. Het volume via filtermateriaal is ook een onderschatting want lang niet van alle locaties zijn analyseresultaten bekend en in het verleden is veel niet via AquaMinerals gegaan.

De top 12 locaties met de hoogste mangaanproductie van Brabant Water, Vitens en WMD, in waterijzer (=slib uit filterspoelwater) zijn opgenomen in Tabel 4-2:

Tabel 4-2: productie mangaan uit vloeibaar waterijzer (in kg) van de top 10 mangaan producerende drinkwaterproductie locaties in 2021 (of 2019 (Schijndel)) van Brabant Water, Vitens en WMD, en twee locaties met hoge productie steekvast waterijzer

Waterleidingbedrijf	Locatie	kg mangaan in 2021 (of 2019-voor de locatie Schijndel)	
Vitens	Laren	640	Vloeibaar waterijzer
Brabant Water	Vessem	672	Vloeibaar waterijzer
WMD	Hoogeveen	718	Vloeibaar waterijzer
Brabant Water	Schijndel	773	Vloeibaar waterijzer
Vitens	Groenekan	784	Steekvast waterijzer
Vitens	Wierden	859	Vloeibaar waterijzer
Brabant Water	Roosendaal	1169	Vloeibaar waterijzer
Brabant Water	Nuland	1302	Vloeibaar waterijzer
Vitens	Noordbergum	1609	Vloeibaar waterijzer
Brabant Water	Eindhoven	4096	Vloeibaar waterijzer
Vitens	Spannenburg	5153	Vloeibaar waterijzer
Brabant Water	Dorst	6384	Steekvast waterijzer
	Totaal 12 locaties	24159	

Naast het waterijzer wordt ook filtergrind afgevoerd. De top 8 locaties van de deelnemende drinkwaterbedrijven wat betreft afvoer van filtergrind zijn weergegeven in Tabel 4-3.

Tabel 4-3: locaties waarbij relatief veel mangaan wordt afgevoerd via filtergrind van de drie in dit project deelnemende drinkwaterbedrijven

Waterleiding bedrijf	Pompstation	Gemiddelde Mn afvoer via filtergrind (kg/jaar)	Reststof
Vitens	Terwisscha	800	Filtergrind
Brabant Water	Eindhoven	880	Filtergrind
Vitens	Druten	980	Filtergrind
Vitens	Bremerberg	1080	Filtergrind
Vitens	Engelsewerk	1204	Filtergrind
Vitens	Fledite	1402	Filtergrind
WMD	Kruidhaars	1910	Filtergrind
Vitens	Noordbergum	2460	Filtergrind
Totaal		22276	

4.2 Potentievolle locaties voor mangaanwinning

In overleg met experts van de drinkwaterbedrijven (WMD: Jantinus Bruins; Brabant Water: Stephan van de Wetering; Vitens: Martijn Olde Weghuis, najaar 2021) zijn een aantal locaties nader in beeld gebracht. De toelichting bij de locaties is als volgt:

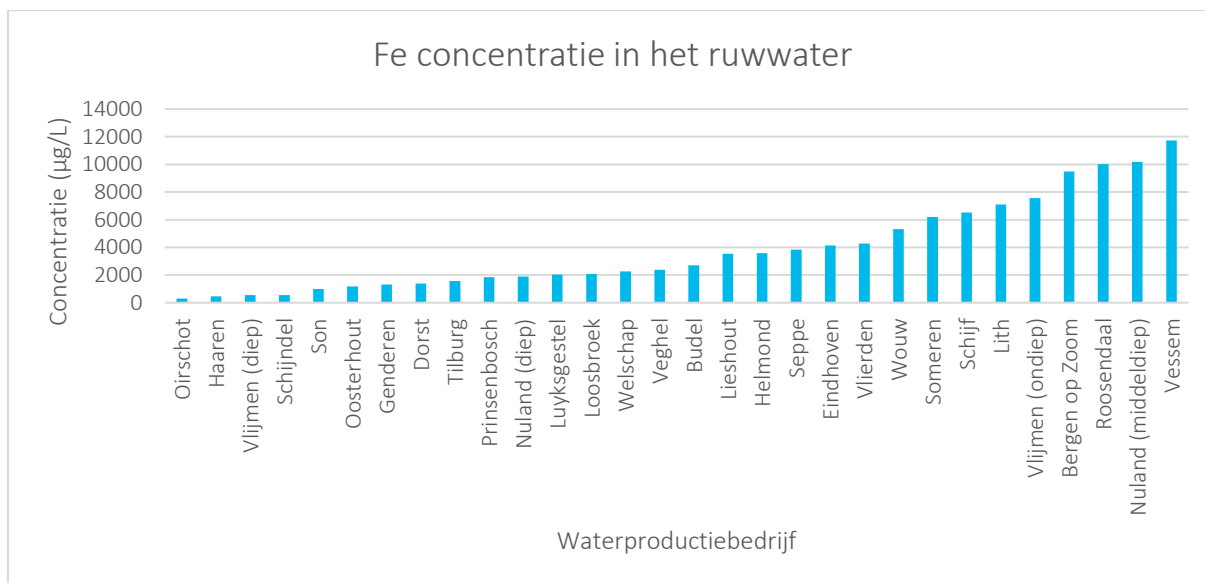
4.2.1 Locaties MWD

Het gaat hier om drie relevante productielocaties

- Productielocatie Kruidhaars: Mn in ruw water is 0,3 - 0,4 mg/l; verwijdering Mn < 10% in voorfilters. Mogelijk geschikt.
- Productielocatie Noordbargeres: Mn in ruw water is 0,45 - 0,6 mg/l; verwijdering Mn < 60 – 90 % in voorfilters. Mogelijk geschikt.
- Productielocatie Valtherbos: Mn in ruw water is ca.0,5 - 0,9 mg/l; verwijdering Mn < 10 % in voorfilters. Mogelijk geschikt, maar ontijzering in nafilts relatief hoog; ca. 10 tot 30 % van 12- 20 mg/l in ruw water.

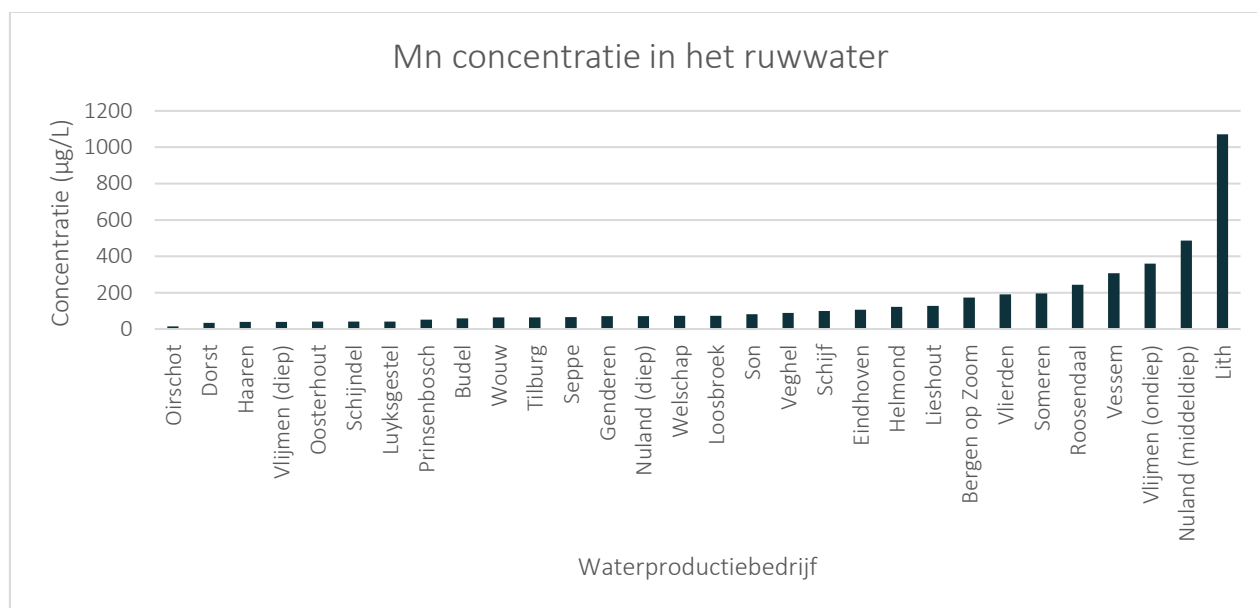
4.2.2 Locaties Brabant Water

In de locaties waar mangaan verwijderd wordt, is over het algemeen ook ijzer aanwezig in het ruwe water, wat verwijderd wordt in de filters. Dit kan samen met het mangaan in het filterspoelwaterslib terecht komen. In Figuur 4-1 is een overzicht weergegeven van de gemiddelde ijzerconcentraties in het ruwwater van alle waterproductiebedrijven van Brabant Water.



Figuur 4-1: gemiddelde Fe concentratie in het ruwwater van alle waterproductiebedrijven van Brabant Water

In Figuur 4-2 is een overzicht weergegeven van de gemiddelde mangaanconcentraties in het ruwwater van alle waterproductiebedrijven van Brabant Water.



Figuur 4-2: gemiddelde Mn concentratie in het ruwwater van alle waterproductiebedrijven van Brabant Water

De concentratie ijzer in het ruwe water is gemiddeld een factor 10 hoger dan de mangaanconcentratie in het ruwe water. De verhouding ijzer:mangaan kan per locatie verschillen maar de mangaanconcentraties lopen van 14-1071 µg/l terwijl de ijzergehaltes in het ruwe water lopen van 304-11734 µg/l.

De locaties met een hoog mangaangehalte en/of een hoge mangaanproductie (ton/jaar) zijn hieronder verder toegelicht.

- **Eindhoven**, is nu nog dubbele filtratie maar wordt gerenoveerd en veranderd naar enkele filtratie. Mogelijk wordt deze locatie interessant door de grote onttrekkingsvergunning van 28,5 miljoen m³/jaar, wat een grote hoeveelheid aan Mn zou kunnen betekenen (onderstaande gegevens zijn nog van de huidige situatie).
 - Spoelwater met een Fe : Mn verhouding van **56% : 44%**.
 - In de voorfilters wordt **20% Mn** t. o. v. het ruwwater toegevoegd door KMnO₄-dosering.
 - In theorie maximaal **3,42 ton Mn/jaar** uit spoelwater na filters te winnen.
- **Lith**, mogelijk interessant vanwege te winnen tonnage Mn/jaar uit spoelwater.
 - Spoelwater met een Fe : Mn verhouding van **87% : 13%**.
 - In theorie maximaal **4,27 ton Mn/jaar** uit spoelwater te winnen.
 - Carry over van onthardingsreactoren.
- **Nuland (middeldiep)**, mogelijk interessant vanwege redelijke Fe : Mn verhouding, te winnen tonnage Mn/jaar uit spoelwater en lage Mn verwijdering in de voorfilters.
 - Spoelwater met een Fe : Mn verhouding van **62% : 38%**.
 - In de voorfilters wordt **± 15% Mn** t. o. v. het ruwwater verwijderd.
 - In theorie maximaal **1,84 ton Mn/jaar** uit spoelwater nafilts te winnen.
- **Someren**, mogelijk interessant vanwege zeer goede Fe : Mn verhouding in spoelwater.
 - In de voorfilters wordt al **± 75% Mn** t. o. v. het ruwwater verwijderd.
 - In theorie maximaal **0,190 ton Mn/jaar** uit spoelwater nafilts te winnen.
- **Veghel**, mogelijk interessant vanwege goede Fe : Mn verhouding in spoelwater.
 - Spoelwater met een Fe : Mn verhouding van **49% : 51%**.
 - In de voorfilters wordt al **± 73% Mn** t. o. v. het ruwwater verwijderd.
 - In theorie maximaal **0,37 ton Mn/jaar** uit spoelwater na filters te winnen.
 - Carry over van onthardingsreactoren.
- **Vessem**, mogelijk interessant vanwege goede Fe : Mn verhouding in spoelwater.
 - Spoelwater met een Fe : Mn verhouding van **47% : 53%**.

- In de voorfilters wordt al **± 97% Mn** t. o. v. het ruwwater verwijderd.
- In theorie maximaal **1,94 ton Mn/jaar** uit spoelwater te winnen.
- **Welschap**, mogelijk interessant vanwege redelijke Fe : Mn verhouding in spoelwater en lage Mn verwijdering in de voorfilters.
 - Spoelwater met een Fe : Mn verhouding van **66% : 34%**.
 - In de voorfilters wordt al **± 24% Mn** t. o. v. het ruwwater verwijderd.
 - In theorie maximaal **0,28 ton Mn/jaar** uit spoelwater na filters te winnen.

4.2.3 Locaties Vitens

Bij Vitens is ook gekeken naar locaties waar de productie hoog is (Tabel 4-4), de concentratie mangaan in het ruwwater hoog is (Tabel 4-5), of de verhouding ijzer: mangaan gunstig lijkt (Tabel 4-6).

Tabel 4-4: top 10 locaties Vitens met hoogste potentie voor mangaanproductie in ton Mn per jaar

#	winning	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	onttrek king (Mm ³ /jaar)	Mn/Fe (-)	Potentiële Mn productie (Ton/jaar)
113	Pb. Spannenburg\WG Spannenburg WS1	0,547	12,02	9,85	0,05	5,39
39	Pb. Engelse Werk (Zwolle)\WG Engelse Werk WS4 (Middeldiep)	1,018	7,22	4,81	0,14	4,90
95	Pb. Spannenburg\WG Oudega WS1	0,441	12,30	9,85	0,04	4,34
133	Pb. Wierden\WG Wierden WS2	0,960	5,80	2,82	0,17	2,71
38	Pb. Engelse Werk (Zwolle)\WG Engelse Werk WS3 (Middeldiep)	0,446	2,19	4,81	0,20	2,15
36	Pb. Engelse Werk (Zwolle)\WG Engelse Werk WS1 (Schellerdijk)	0,446	10,95	4,81	0,04	2,15
134	Pb. Wierden\WG Wierden WS3	0,715	9,00	2,82	0,08	2,02
90	Pb. Noordbergum\WG Noordbergum WS1 (slimme put)	0,333	13,66	5,19	0,02	1,73
45	Pb. Noordbergum\WG Garyp-Nybeets WS1	0,299	10,52	5,19	0,03	1,55
37	Pb. Engelse Werk (Zwolle)\WG Engelse Werk WS2 (Schellerdijk)	0,309	4,75	4,81	0,07	1,49

PB = Productiebedrijf, WG = wingebied. Elk wingebied heeft een andere ruwwaterkwaliteit. WS = Waterstreng.

Tabel 4-5: top 10 locaties Vitens met hoogste Mn. in ruwwater (in mg/l)

#	winning	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	onttrek king (Mm ³ /jaar)	Mn/Fe (-)	Potentiële Mn productie (Ton/jaar)
119	Pb. Vechterweerd\WG Vechterweerd WS2	1,336	8,96	0,72	0,15	0,96
118	Pb. Vechterweerd\WG Vechterweerd WS1	1,034	8,27	0,72	0,13	0,74
39	Pb. Engelse Werk (Zwolle)\WG Engelse Werk WS4 (Middeldiep)	1,018	7,22	4,81	0,14	4,90

76	Pb. Laren\WG Laren WS1	0,990	4,84	0,72	0,20	0,71
133	Pb. Wierden\WG Wierden WS2	0,960	5,80	2,82	0,17	2,71
120	Pb. Vechterweerd\WG Vechterweerd WS3	0,892	7,26	0,72	0,12	0,64
137	Pb. Witharen\WG Witharen WS3 (PB15)	0,806	12,16	1,84	0,07	1,48
29	Pb. Druten\WG Druten WS2 (jong)	0,804	6,31	1,20	0,13	0,97
134	Pb. Wierden\WG Wierden WS3	0,715	9,00	2,82	0,08	2,02
28	Pb. Druten\WG Druten WS1 (brak)	0,641	6,67	1,20	0,10	0,77

Tabel 4-6: top 10 locaties Vitens hoog mangaan t.o.v. ijzer

#	winning	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	onttrek king (Mm ³ /j aar)	Mn/Fe (-)	Potentiële Mn productie (Ton/jaar)
24	Pb. Doorn\WG Doorn WS1	0,139	0,00	0,22	69,54	0,03
53	Pb. Harderwijk\WG Harderwijk WS1	0,081	0,00	1,77	20,30	0,14
23	Pb. Dinxperlo\WG Dinxperlo WS1	0,009	0,00	0,70	12,47	0,01
112	Pb. Soestduinen\WG Soestduinen WS1	0,032	0,01	3,07	5,81	0,10
16	Pb. Corle\WG Corle WS1	0,091	0,02	0,86	4,57	0,08
58	Pb. t Klooster (Hengelo)\WG Hengelo WS1	0,022	0,01	1,93	3,29	0,04
26	Pb. Driebergen\WG Driebergen WS1	0,063	0,02	0,27	3,08	0,02
1	Hb. Aalten\WG Aalten WS2	0,033	0,01	0,32	2,75	0,01
54	Pb. Harderwijk\WG Harderwijk WS2	0,002	0,00	1,77	2,06	0,00

5 Analyses filtergrind en filterspoelwater

5.1 Geselecteerde locaties voor monstername

Op basis van de gegevens in hoofdstuk 4 is met de waterbedrijven die participeren in dit werkpakket besloten om op de in Tabel 5-1 genoemde acht locaties monsters te gaan nemen. Het doel van deze monsterneming is om de samenstelling van het filterspoelwater van het voor- en nafiltraat apart te kunnen analyseren, en om daarmee te kunnen beoordelen of het slib mogelijk geschikt is voor verschillende toepassingen. Hetzelfde geldt voor het filtergrind. Doordat de reststromen van voor en nafiltraat nu gezamenlijk worden ingezameld, is er weinig kennis van de samenstelling van de aparte stromen, en de geschiktheid hiervan voor toepassingen. De resultaten hiervan zijn beschreven vanaf paragraaf 5.2.

Tabel 5-1: overzicht van monsterlocaties binnen het project. De gebruikte data zijn gemiddeldes van meerdere jaren, aangeleverd door de drinkwaterbedrijven. VF=Voorfiltratie, NF=nafiltraat

			Ruw water Mn	Ruw water Fe	Onttrekking	Ruwwater Mn/Fe	Theoretische Mn prod	Verhouding na voorfilter
	Pb.	Filtratie	mg/l	mg/l	(Mm ³ /jaar)		ton Mn/jaar	Mn/Fe
WMD	Noordbargeres	VF en NF	0,45		0,67		0,3	
WMD	Valtherbos	VF en NF	0,5		0,80		0,4	
BW	Lith	VF	1,071	7,10	3,99	0,151	4,27	
BW	Nuland	VF en NF	0,478	10,185	3,85	0,047	1,84	
BW	Vessem	VF en NF	0,308	11,734	6,30	0,026	1,94	
Vitens	Spannenburg	VF en NF	0,47	11,8	9,85	0,040	5,39	3,7
Vitens	Engelse werk middel-diep	VF en NF	0,487	4,33	4,81	0,112	2,15	4,1
Vitens	Holten	VF en NF	0,75	7,30	2,5	0,103		0,66

Noordbargeres en Valtherbos zijn wat kleinere locaties maar de concentraties mangaan in het ruw water zijn hoog. Lith is gekozen als enige locatie met enkelvoudige filtratie. Deze locatie heeft een relatief hoge mangaanconcentratie in het ruwe water, en is daarom mede interessant. Bij Nuland en Vessem zijn de concentratie mangaan in het ruwe water relatief hoog, maar de ijzerconcentratie ook. Spannenburg en Engelse Werk zijn beide grote locaties. Bij Spannenburg is de concentratie ijzer in het ruw water, en ook na het eerste filter vrij hoog. Holten is een meer 'gemiddelde locatie'. Als de mangaanproductie hiervan interessant is, biedt dat perspectief voor vele andere locaties.

Van Noordbargeres zijn zowel monsters van het filterspoelwater als van het filtergrind genomen. Van de overige locaties zijn alleen monsters genomen van het filterspoelwater.

Naast informatie over de concentraties en ontrekkingen is voor de geselecteerde locaties ook geïnventariseerd of membraanfiltratie aanwezig is en of ondergrondse ontijzering of ontharding plaatsvindt.

Tabel 5-2: Expertinschatting van locaties waarbij relatief veel en zuiver mangaan gewonnen kan worden

Grondwater-productielocatie	Membraan filtratie aanwezig?	Ondergrondse ontijzering?	Marmerfiltratie / ontharding aanwezig?	Herkomst spoelwater	Enkelvoudige of dubbele filtratie (voor + na)?
Naam locatie	Ja / Nee, UF, NF, RO?	Ja / Nee	Ja / Nee	Rein, voorfiltrat, ruw	In geval van dubbele filtratie: wel / geen ontijzering in nafiliter?
Kruidhaars	Nee	nee	Ja, in VF	Rein	Ja, max. 10% van 10 mg/l Fe in ruw
Noordbargeres	Nee	nee	Nee	Rein	Minder dan 5% van 15 mg/l Fe in ruw
Valtherbos	Nee*	Nee	Ja, in VF	Rein	Ja, ontijzering in nafiliter relatief hoog; ca. 10 tot 30 % van 12-20 mg/l in ruw water
Eindhoven	Nee	Nee	Nee	Rein	Dubbele filtratie
Lith	Nee	Nee	Ja, ontharding	Rein	Enkelvoudige filtratie
Nuland (middeldiep)	Nee	Nee	Nee	Rein	Dubbele filtratie
Vessem	Nee	Nee	Ja, marmerfiltratie	Rein	Dubbele filtratie
Spannenburg	RO op deelstroom	Nee	Nee	Voor en nafiliter	Dubbel – ontijzering beperkt in nafiliter
Holten	nee	Nee	Nee	Voor en nafiliter	Dubbel ontijzering beperkt in nafiliter
Engelse werk	RO op deelstroom	Nee	Nee	Voor en nafiliter	Dubbel ontijzering beperkt in nafiliter

* Valtherbos heeft wel een UF voor spoelwaterhergebruik.

5.2 Monsternamen en analyseparameters

De monsters van filterspoelwater zijn genomen door operators van de drinkwaterproductielocaties. Er zijn representatieve monsters genomen van minimaal 10 L. Tijdens een spoelbeurt zijn er debietsproportionele monsters genomen. Van het filtergrind is een steekmonster genomen bij de locatie Noordbargeres. De monsters zijn daarna geanalyseerd bij Eurofins.

De monsters van het filterspoelwater zijn geanalyseerd op de parameters conform Tabel 5-3. Als voorbereiding zijn de monsters gefiltreerd over een filter met een fijnheid van 0,45 µm.

Tabel 5-3: analyseparameters filterspoelwater

indamprest

Aluminium (Al) - totaal

barium (Ba) totaal

Calcium (Ca) totaal

Ijzer (Fe) totaal

magnesium (Mg) totaal

mangaan (Mn) totaal

Nikkel (Ni) totaal

Calcium (Ca) opgelost

magnesium (Mg) opgelost

mangaan (Mn) opgelost

fosfor opgelost

totaal fosfaat als P

Het filtergrind is geanalyseerd op de parameters conform Tabel 5-4

Tabel 5-4: analyseparameters filtergrind

droge stof

inerte bestanddelen

inerte bestanddelen

aluminium (Al)

arseen (As)

Barium (Ba)

Cadmium (Cd)

calcium (Ca)

chrom (Cr)

fosfor as P₂O₅

ijzer (Fe)

kobalt (Co)

koper (Cu)

kwik (Hg) niet vluchtig

lood (Pb)

magnesium (Mg)

mangaan (Mn)

molybdeen (Mo)

nikkel (Ni)

zink (Zn)

minerale olie (florisil clean-up)

naftaleen

fenantreen

anthraceen

floranteen

benzo(a)antraceen

chryseen

benzo(k)flouranteen

benzo(a)pyreen

benzo (ghi)peryleen

indeno(1,2,3-cd)pyreen

som PAK (10)

extraheerbaar organisch halogeen (EOX)

chemisch zuurstof verbruik CZV

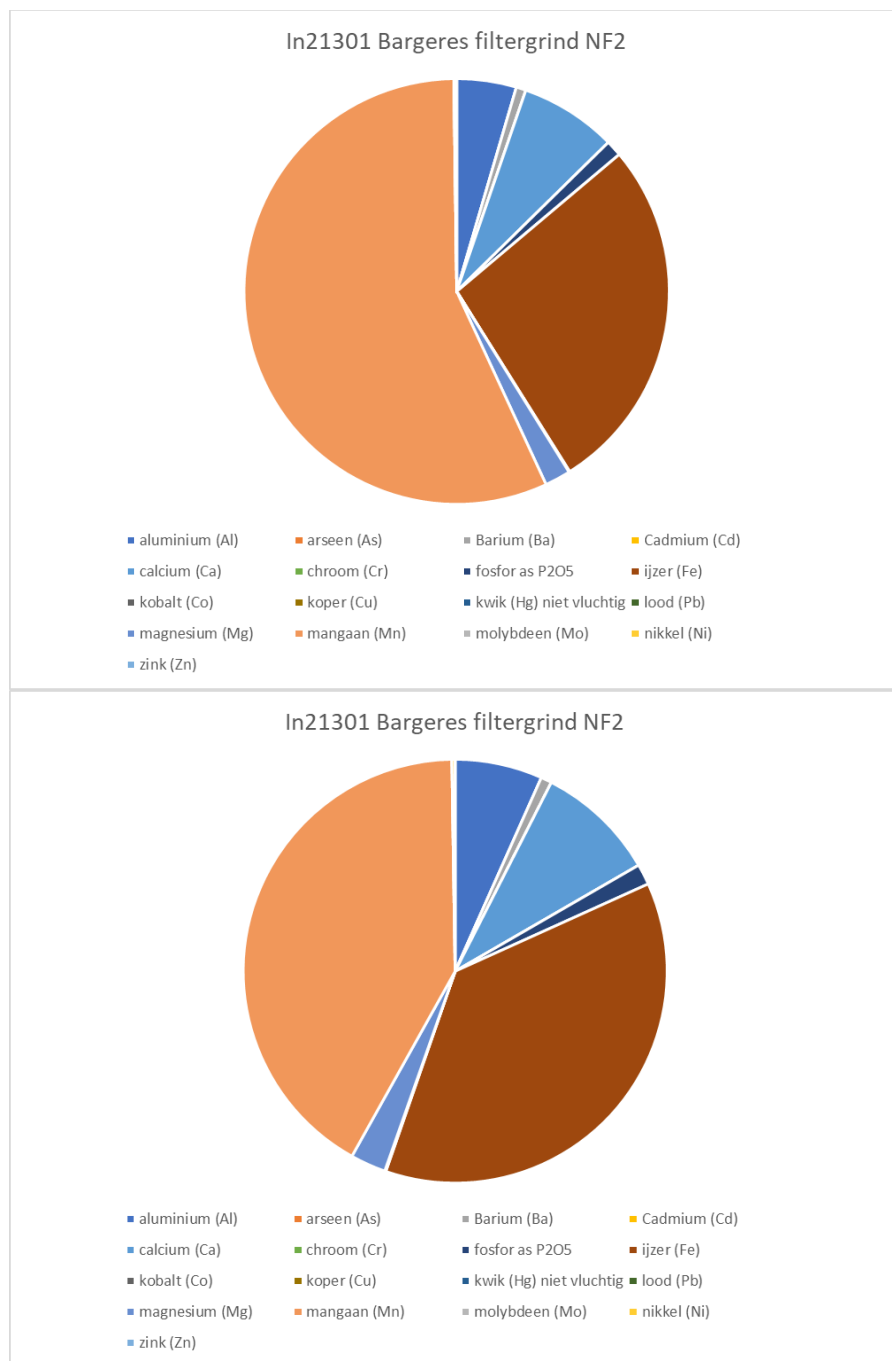
organisch koolstof

organische stof

5.3 Samenstelling filtergrind Noordbargeres

Bij Noordbargeres zijn twee monsters genomen van het filtergrind uit een nafilter. Het eerste monster had een droge stof gehalte van 77,3% en het tweede van 86,8%. Het filtergrind van het eerste monster bestaat voor 94,2% uit inerte bestanddelen, en van het tweede monster voor 93,7%. Dat zal voornamelijk silicaand zijn. De overige bestanddelen zijn hieronder uitgesplitst. Bij beide monsters heeft mangaan het grootste aandeel. In het eerste monster voor 57% van de niet-inerte bestanddelen, in het tweede monster voor 42%. Het tweede component is ijzer met respectievelijk 27 en 37%, zie Figuur 5-1.

In de periode 2013-2021 is er gemiddeld 83 ton filtergrind afgevoerd, met 0,8 – 2,6% mangaan. Dat betekent 660 – 2150 kg mangaan per jaar. Dit filtergrind wordt afgevoerd wanneer er behoorlijk wat aangroei is van metalen. Het filtergrind was op het moment van monsternamen niet maximaal aangegroeid. Er is een monster genomen op een willekeurig moment, dat wil zeggen niet per se het moment waarop het grind normaal gesproken afgevoerd zou worden als reststroom. Het is daarom waarschijnlijk dat het aandeel aan inerte bestanddelen groter is dan in de reststroom gevonden zou worden.



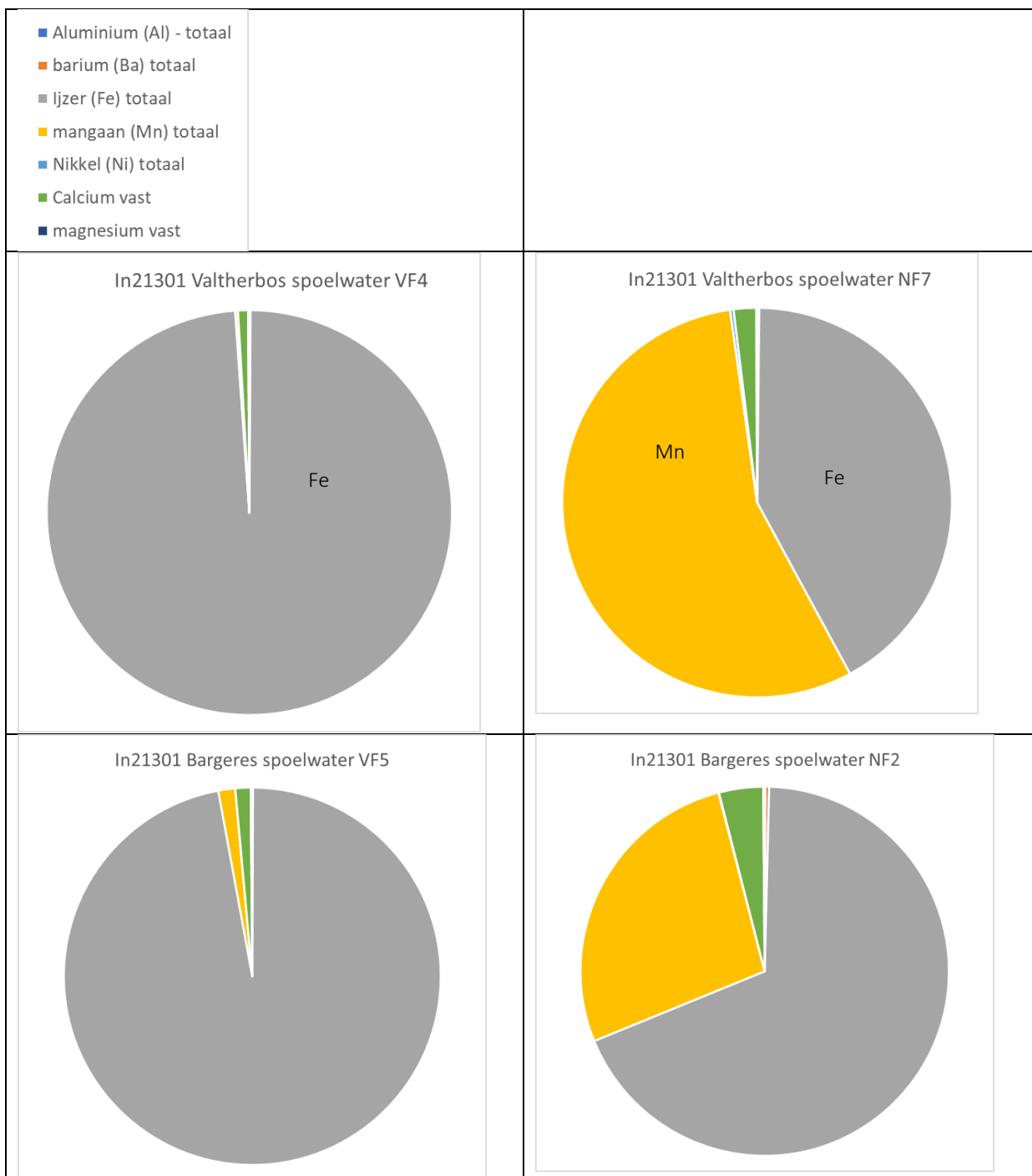
Figuur 5-1: Samenstelling van (het inerte deel van) filtergrind van twee steekmonsters van het nafilter van de locatie NoordBargeres.

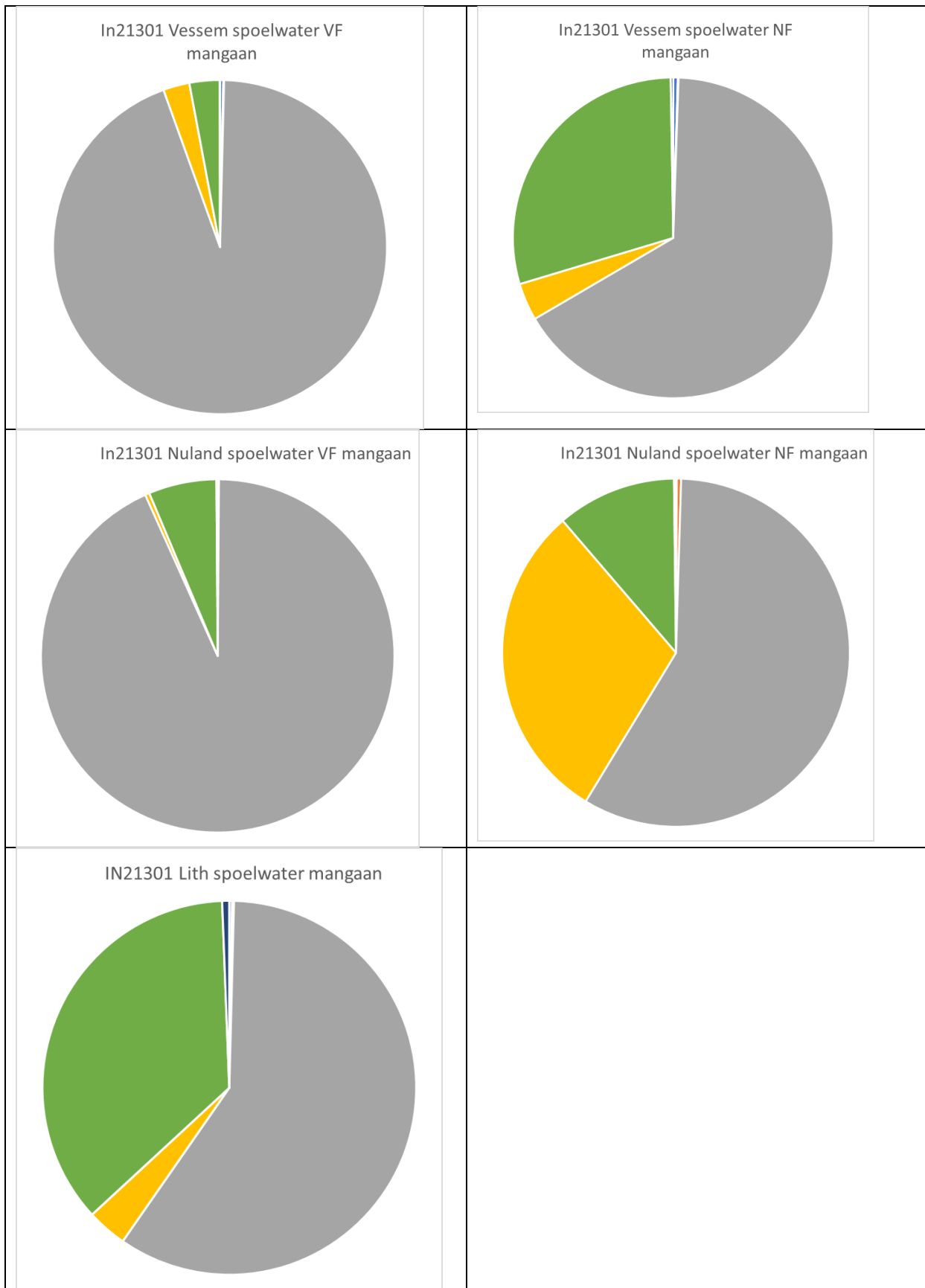
Gezien het hoge aandeel mangaan ten opzichte van andere ionen is filtergrind uit het nafilter mogelijk interessant voor verdere verwerking, zeker als de metalen van het grind gescheiden kunnen worden.

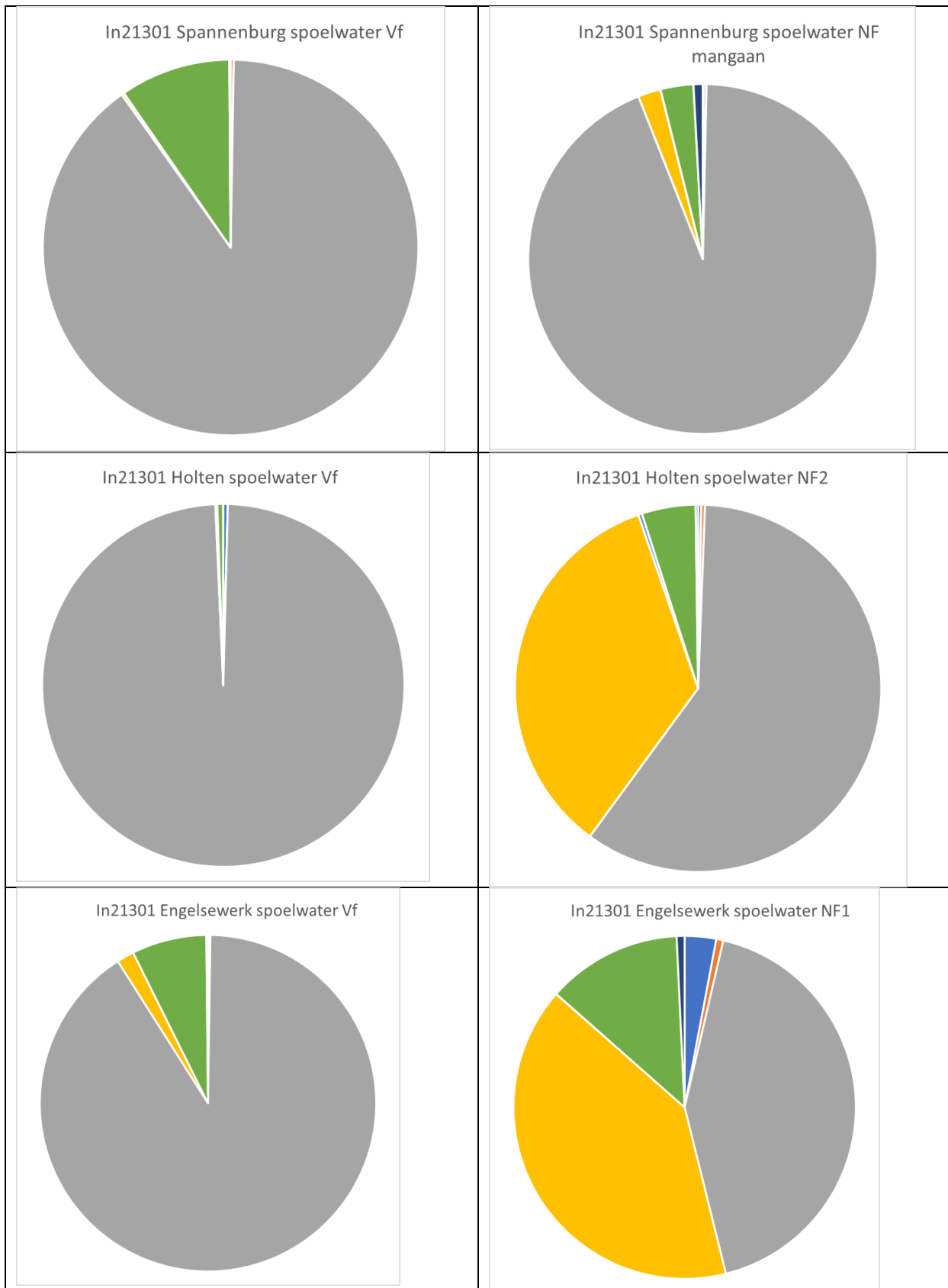
5.4 Samenstelling filterspoelwater

Op de geselecteerde locaties is het filterspoelwater van zowel het nafilter als het voorfilter bemonsterd en geanalyseerd. De analyseresultaten zijn opgenomen in Bijlage I. De resultaten zijn als gewichtspercentage (m/m %) voor de verschillende elementen grafisch weergegeven in Figuur 5-2.

Voorfilter	Nafilter
------------	----------



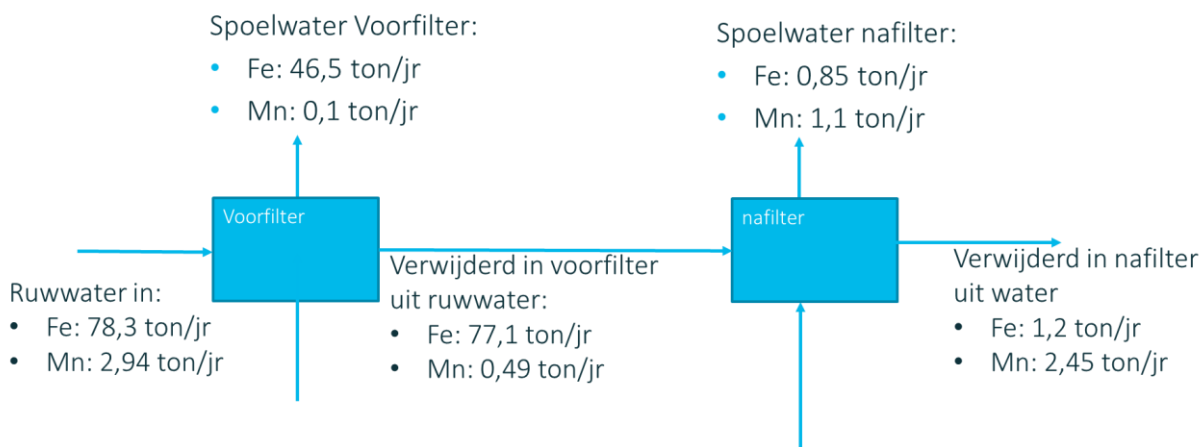




Figuur 5-2: Filterspoelwater samenstelling van voor- en nafilts van bemonsterde pompstations

In het spoelwater van de voor- en nafilts zijn de voornaamste componenten ijzer en mangaan. Naast ijzer en mangaan is calcium de belangrijkste component. Het aandeel mangaan in het nafilts is bij vijf van de zeven pompstations significant hoger dan in het voorfilter.

Met behulp van de debieten, kunnen ook massabalansen gemaakt worden. Als voorbeeld is in Figuur 5-3 de massabalans voor Valtherbos uitgewerkt:



Figuur 5-3: massabalans op basis van ruw water data Valtherbos

In het ruwwater is 78,3 ton/jr ijzer aanwezig. Na het voorfilter is er in het water nog 1,2 ton/jr aanwezig. Dat is verwijderd via het voorfilter. Bij het terugspoelen van het voorfilter wordt slechts 46,5 ton/jr aan ijzer uitgespoeld. Het overige ijzer is dan afgezet op het zand, en wordt een (aantal) keer per jaar verwijderd als filtergrind. Voor mangaan geldt dat er in het voorfilter 0,49 ton/jr wordt verwijderd, waarvan slechts 0.1 ton/jr in het spoelwater terecht komt.

Voor Valtherbos geldt inderdaad dat het aandeel mangaan in het spoelwater van het nafilts aanzienlijk hoger is dan in het voorfilter. Uitgaande van de gehalten mangaan in het ruwwater, wordt 2,94 ton mangaan per jaar verwijderd. In het waterijzer wordt slechts een deel daarvan teruggevonden. Gemiddeld over een periode van 16 jaar werd er 0,6 ton mangaan/jaar in het waterijzer teruggevonden. Berekend op basis van de eenmalige analyse wordt wel meer teruggevonden, namelijk 1,2 ton/jaar. In beide gevallen is dat een stuk lager dan er verwijderd wordt uit het ruwwater. Het deel wat wel verwijderd wordt, maar niet wordt teruggevonden in het waterijzer zal zich afzetten op het filtergrind. Daarvan zijn voor deze locatie echter geen data bekend.

Op dit moment wordt het filterspoelwater van de voor- en nafilts gezamenlijk opgevangen en het slib wordt gezamenlijk verwerkt (waterijzer). De vraag is of het zinvol is om deze twee stromen apart op te vangen. Wanneer de zuiverheid van de stromen toeneemt, kan dat voordelen bieden bij de toepassing van de stroom.

Tabel 5-5: Mangaan in het nafilts ten opzichte van het huidige waterijzer

Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4	Kolom 5
Locatie	aandeel mangaan in nafilts tov totaal mangaan in waterijzer (gemengd voor- en nafilts)	aandeel mangaan in spoelwater van nafilts	aandeel mangaan in waterijzer (gemengd voor- en nafilts)	Mangaan concentratie in spoelwater van nafilts
	% (kg/kg)	g Mn/kg ds	g Mn/kg ds	mg Mn/l
Valtherbos	92	223	3	89
Bargeres	48	77	2,5	21

Vessem	3	16	14	53
Nuland	90**	123	17	340
Lith	1 filter		67	310
Spannenburg	97	7	4,2	27
Holten	94	180	40	990
Engelse werk	45	104	11	38

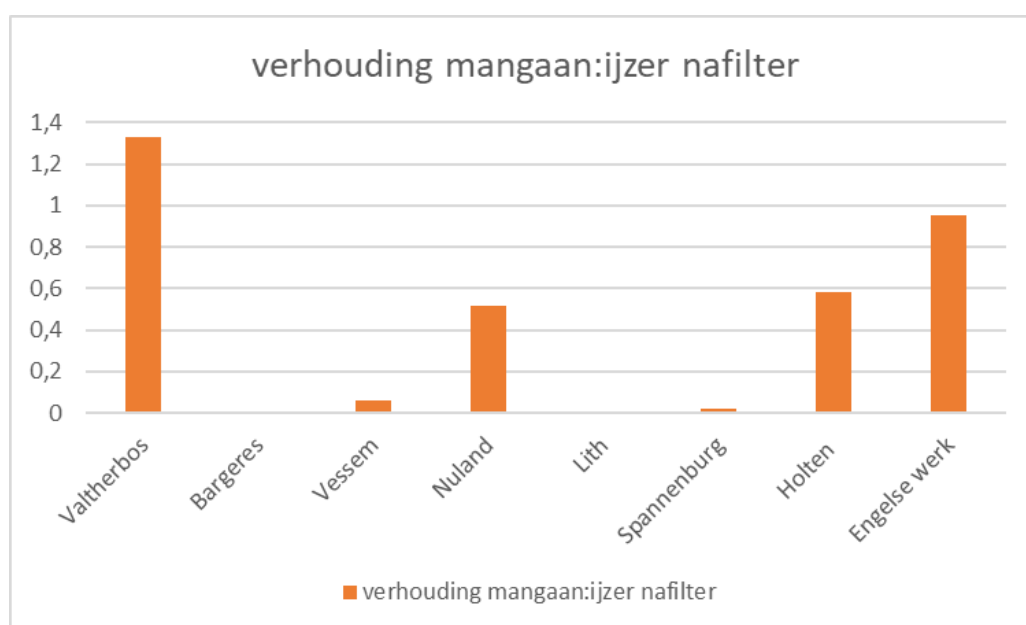
** Bij Nuland wordt KMnO_4 gedoseerd tussen het voorfilter en nafilter. Daarmee wordt de vracht in het nafilter hoger dan oorspronkelijk in het ruwe water aanwezig was.

Bij een aantal zuiveringen komt het grootste deel van het mangaan in het spoelwater van het nafilter terecht (Tabel 5-5 kolom 2). Er is echter wel veel verschil tussen de locaties. Zo wordt bij de locatie Valtherbos 92% van het verwijderde mangaan, in het nafilter verwijderd. Bij de locatie Vessem is dat slechts 3%. Op die locatie wordt het merendeel al in het voorfilter verwijderd.

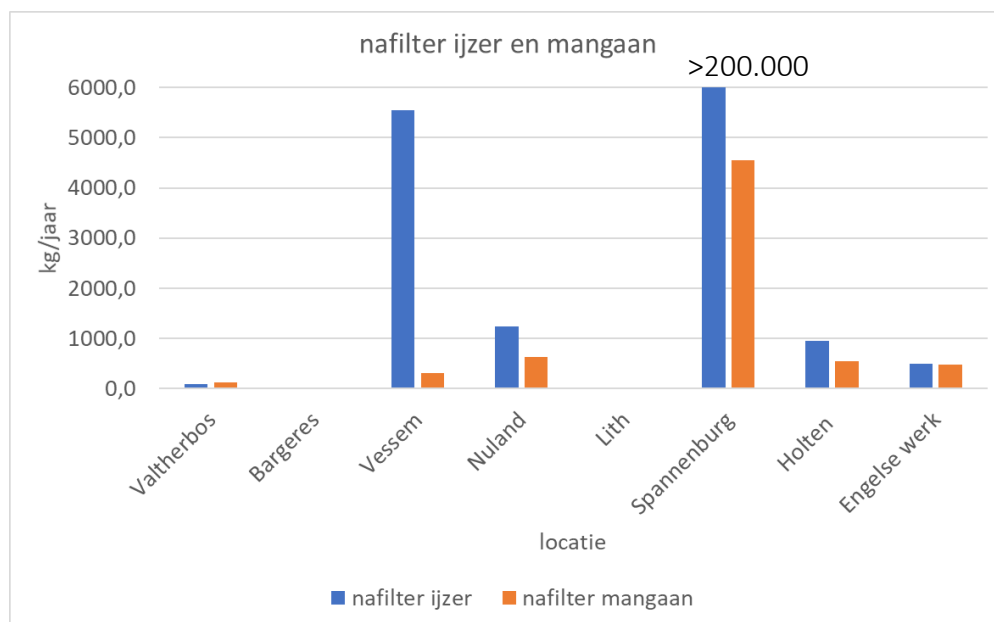
Het aandeel van mangaan in het spoelwater van het nafilter is over het algemeen veel hoger dan in waterijzer (vergelijk kolom 3 met kolom 4 in Tabel 5-5). Dat komt doordat het merendeel van het ijzer vaak al in het voorfilter verwijderd wordt. Ook hier zijn er grote verschillen tussen locaties. Bij Valtherbos is het verschil tussen het nafilter (223 g Mn/kg ds) en het totale waterijzer (3 g g Mn/kg ds) erg groot. Bij Vessem is het verschil vrij klein (16 g Mn/kg ds in het nafilter tov 14 g Mn/kg ds in het totale waterijzer).

Hoewel de mangaanconcentratie in filterspoelwater (redelijk) laag is (laagste is Bargerres met 21 mg/l, zie kolom 5 in Tabel 5-5), is het aandeel mangaan in het slib van het nafilter bij een deel van de locaties redelijk hoog (tot 22% m/m).

Ijzer is het meest voorkomende element naast mangaan. Ondanks dat het merendeel van het ijzer in het voorfilter verwijderd wordt, resteert nog een substantiële hoeveelheid die in het nafilter verwijderd wordt. Doordat de concentratie ijzer in het ruwe water over het algemeen veel hoger is dan de concentratie mangaan, is zelfs bij een hoge verwijdering van ijzer in het voorfilter, in het nafilter nog relatief veel ijzer aanwezig ten opzichte van mangaan. Dat is ook terug te zien in het filterspoelwater in de verhouding mangaan:ijzer (Figuur 5-3). Die is met uitzondering van Valtherbos bij alle locaties minder dan 1, wat betekent dat er meer ijzer dan mangaan aanwezig is. Dat is ook af te leiden uit de jaarlijkse (mogelijke) productie van ijzer en mangaan uit het nafilter (Figuur 5-5).



Figuur 5-4: verhouding mangaan:ijzer in het filterspoelwater van het nafilter.



Figuur 5-5: vracht ijzer en mangaan in filterspoelwater van het nafilter

Om het mangaanrijke slib te kunnen verwerken tot een eindproduct, stellen de verwerkers eisen aan de kwaliteit. Een van de eisen van het bedrijf Van Iperen is dat het aandeel mangaan kationen minimaal 50% is ten opzichte van het totale aantal kationen (m/m). In Tabel 5-6 is onderzocht in hoeverre aan deze eis wordt voldaan op de onderzochte locaties.

Tabel 5-6: Mn %(m/m) t.o.v. kationen totaal

Mn %(m/m) t.o.v. kationen totaal			
	spoelwater voorfilter	spoelwater nafilter	totaal spoelwater (waterijzer)
Valtherbos	0	58	1
Bargerres	1	29	1
Vessem	3	4	3
Nuland	0	30	4
Lith			12
Spannenburg	0	2	1
Holten	0	35	7
Engelse werk	2	40	2

Het mangaanpercentage in het spoelwater van het nafilter is veel hoger dan in waterijzer maar voldoet op de meeste locaties (m.u.v. Valtherbos) niet aan de eis van 50 % gew-% van totale hoeveelheid kationen (Tabel 5-6). Ook is het nog niet aanwezig als Mn^{2+} zoals nodig is voor toepassing in meststoffen of diervoeding, maar aanwezig als Mn^{4+} . Daarin zal dus ook nog een bewerkingsstap gedaan moeten worden.

5.4.1 Zware metalen

Voor toepassing in diervoeders en meststoffen worden ook kwaliteitseisen gesteld aan het gehalte zware metalen in de uitgangsstof. Tabel 5-7 geeft de maximaal toelaatbare concentraties van een aantal zware metalen, gebaseerd op EC/2017/1490 - 3b502 Manganese oxide 60% (Commissie, 2017).

Tabel 5-7: maximaal toelaatbare concentraties van een aantal zware metalen, gebaseerd op EC/2017/1490 - 3b502 Manganese oxide 60%

Legal disapproval limit		
Arseen	mg/kg ds	Max 100
Cadmium	mg/kg ds	Max 30
Kwik	mg/kg ds	Internal limit: 0,02
Lood	mg/kg ds	Max 20

Deze zware metalen zijn niet gemeten in het filterspoelwater. Aluminium, barium, en nikkel zijn wel gemeten in zowel het voor- als het nafilter. In Tabel 5-8 zijn voor de onderzochte locaties de gemeten concentraties voor deze metalen weergegeven.

Tabel 5-8: concentraties aluminium, barium en nikkel in het filterspoelwater van het voorfilter en nafilter

	Aluminium (Al) - totaal		barium (Ba) totaal		Nikkel (Ni) totaal	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	voorfilter	nafilter	voorfilter	nafilter	voorfilter	nafilter
Valtherbos	224	95	93	393	11	804
Bargeres	<rg	116	<rg	568	16	75
Vessem	1389	1829	306	314	9	34
Nuland	143	267	373	1500	<rg	3
Lith	1050		750		8	
Spannenburg	23	351	1250	838	<rg	17
Holten	1608	1429	80	1661	14	1696
Engelse werk	139	5000	292	1107	1	34

Voor de andere zware metalen zijn voor het waterijzer wel data beschikbaar van AquaMinerals uit de afgelopen jaren. Dit zijn de concentraties die in het totale waterijzer terechtkomen. Er is niet gemeten in het afzonderlijke filterspoelwater van het voorfilter of het nafilter. Uitgaande van een worst case scenario dat alle metalen in het nafilter terecht komen is een theoretische maximale concentratie berekend. Dit is gedaan om na te gaan of deze metalen in het slib in potentie een probleem kunnen vormen bij toepassing van het mangaan in meststoffen of als diervoeder. Het is niet waarschijnlijk dat alle zware metalen in het nafilter terecht komen. Hoewel nikkel vooral verwijderd wordt in het nafilter (wordt vooral gekoppeld bij relatief hoge pH (> 8) aan geoxideerd Birnessite (mangaanoxide)), zien we bij aluminium en nikkel al dat een deel verwijderd ook wordt in het voorfilter. Daarnaast is het bekend dat arseen vaak neerslaat samen met ijzer (coprecipitatie), en voornamelijk in het voorfilter verwijderd wordt (Ahmad, 2020).

Tabel 5-9: theoretisch berekende concentraties zware metalen in het geval alle zware metalen in het nafilter terecht komen

	Locatie Nafilter	Valtherbos	Bargeres	Vessem	Nuland	Spannenburg	Holten	Engelse werk
As	mg/kg ds	527,8	34,0	51,0	10,4	0,5	11,0	1236,4
Ba	mg/kg ds	1039,7	2773,0	2375,1	361,8	715,2	223,7	7272,5
Cd	mg/kg ds	2,4	2,1	3,2	0,1	0,1	3,6	1,3
Cr	mg/kg ds	40,0	106,7	190,0	14,3	3,3	12,7	207,8
Co	mg/kg ds	104,0	32,0	174,2	0,8	1,0	302,3	19,5
Cu	mg/kg ds	20,0	53,3	19,8	1,3	1,6	21,2	32,5
Hg	mg/kg ds	0,2	1,5	0,2	0,0	0,0	0,1	0,3
Pb	mg/kg ds	40,0	106,7	39,6	2,5	3,3	3,0	64,9
Mo	mg/kg ds	6,0	16,0	5,9	0,4	0,5	0,5	128,6
Zn	mg/kg ds	239,9	575,9	166,3	5,1	6,5	241,8	129,9

De getallen die rood gearceerd zijn, zijn boven de maximaal toelaatbare concentratie zoals gegeven in Tabel 5-7. As>100, Cd>30, Hg>0,02, Pb>20.

De concentraties arseen kunnen in Valtherbos en Vessem in theorie hoger worden dan de maximaal toegestane concentratie voor toepassing in diervoeders. Er is echter bekend dat arseen coprecipiteert met ijzer. De verwachting is dan ook dat dat voornamelijk in het voorfilter terecht komt. De concentraties kwik en lood kunnen op meerdere locaties hoger komen dan de maximaal toegestane concentratie. Cadmium lijkt voor alle locaties onder de maximaal toegestane concentratie te blijven. Nadere analyses zullen moeten uitwijzen waar deze metalen terecht komen, en wat dan de daadwerkelijke concentratie in het spoelwater van het nafilter wordt. Voor de overige zware metalen bestaat, voor zover bekend bij KWR, geen limiterende concentratie.

In het waterijzer zoals dat nu gewonnen wordt (niet in tabel weergegeven **Error! Reference source not found.**), is arseen alleen op de locaties Engelse Werk hoger dan de maximaal toegestane concentratie (310 mg A/kg ds). Kwik is op de locaties Holten (0,1 mg Hg/mg ds in vloeibaar waterijzer en 0,07 mg Hg/kg in steekvast waterijzer) en Noordbargeres (0,7 mg Hg/mg ds) te hoog. Lood is op alle locaties onder de maximaal toegestane concentratie, evenals cadmium.

5.4.2 Fosfaat

Het mangaanrijke slib bevat naast mangaan ook andere verbindingen waaronder fosfaat. Dit betekent dat als het wordt ingezet als meststof er ook fosfaat wordt meegedoseerd. Voor fosfaat geldt wetgeving ten aanzien van de maximaal te doseren hoeveelheden, en agrariërs moeten een fosfaatboekhouding bijhouden.

In het filterspoelwater is de bijdrage van fosfaat 0,06 – 1% als percentage van de indamprest, en 0,15 – 4,4 % van het totaal macro-ionen. Bij vijf van de zeven locaties met dubbele filtratie, is de concentratie fosfaat in het spoelwater van voorfilter hoger dan in het spoelwater van het nafilter, terwijl het nafilterspoelwaterslib meer mangaan bevat. De verhouding mangaan:fosfaat verschilt tussen de verschillende drinkwaterlocaties. Zo is de verhouding mangaan:fosfaat in filterspoelwater van het nafilter in Valtherbos 262 en in Spannenburg 3.

Wanneer het slib uit het filterspoelwater gebruikt wordt als mangaanmeststof, zal er zoveel gedoseerd worden als er wordt afgevoerd via de plant. Voor akkerland is dat gemiddeld 230 g/ha/jaar, voor grasland is dat 100 g/ha/jaar.

Het fosfaat wordt dan meegedoseerd. Hoewel er in de praktijk misschien een mengsel gemaakt wordt van filterspoelwaterslib van diverse locaties, is in Tabel 5-10 berekend wat de uiterste meegedoseerde hoeveelheid fosfaat is, bij gebruik van spoelwaterslib uit het nafilter. Wanneer er 230 g/ha/jr mangaanoxide uit spoelwaterslib van het nafilter van Valtherbos wordt gedoseerd aan akkerland, wordt er 1 g/ha/jr fosfaat meegedoseerd. De fosfaatgebruiksnorm is 40.000 g/ha/jr voor akkerland. De meegedoseerde hoeveelheid fosfaat is ruim 0,0025% van de gebruiksnorm. Wanneer mangaan vanuit het nafilter bij Spannenburg wordt gedoseerd aan grasland, is wordt er 0,14% van de fosfaatgebruiksnorm gebruik.

Tabel 5-10: meegedoseerde hoeveelheid fosfaat bij dosering van mangaanmeststof uit filterspoelwater

		Akker	Gras
Afvoer MnO (Paauw, 2002)	gr/ha/jr	230	100
Fosfaatgebruiksnorm	g/ha/jr	40.000	80.000-120.000
Meedoseren van fosfaat Valtherbos	g/ha/jr	1	0
Meedoseren van fosfaat Spannenburg	g/ha/jr	57	25

5.5 Conclusies resultaten bemonstering filtergrond en spoelwater

Uit de analyses van de monsters bleek dat, zoals verwacht, het aandeel mangaan in het slib van het filterspoelwater toeneemt in het nafilter ten opzichte van het voorfilter. De variatie tussen de locaties is echter groot. De concentratie mangaan in het slib varieert van 7 g/kg ds (Spannenburg) tot 223 g/kg ds (Valtherbos) Het deel wat in het nafilter verwijderd wordt, varieert ook sterk. Zo komt in Vessem slechts 3% van het mangaan in het nafilter eruit, terwijl dat in Spannenburg 97% is. Wat de operationele verschillen tussen deze locaties zijn die het verschil in slibkwaliteit kunnen verklaren is nog niet onderzocht.

De kwaliteit van het slib van het nafilter is mogelijk onvoldoende op enkele locaties om aan kwaliteitseisen m.b.t. zware metalen te voldoen voor onder meer nutriëntenwetgeving en diervoederwetgeving. Dat moet nader onderzocht worden met aanvullende analyses.

Het fosfaat wat mogelijk meegedoseerd wordt wanneer het slib van het nafilter wordt ingezet in de akkerbouw of grasteelt, is verwaarloosbaar ten opzichte van de fosfaatgebruiksnorm.

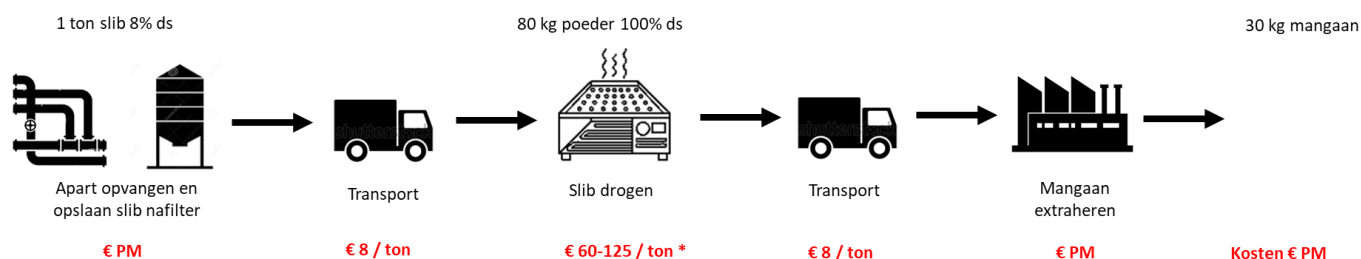
Het filtergrind bevat relatief veel mangaan ten opzichte van andere ionen. Het kan de moeite waard zijn om te onderzoeken hoe deze laag van de zandkorrel verwijderd kan worden voor hergebruik.

De concentratie mangaan ten opzichte van ijzer is bij sommige locaties wel een aandachtspunt.

6 Kostenevaluatie

Wanneer mangaan uit slib beschikbaar gemaakt moet worden voor andere toepassingen, zijn er verschillende stappen te nemen, zoals schematisch weergegeven in Figuur 6-1. Ten eerste moet het slib worden opgevangen. Dit heeft dan een droge stof gehalte, wat wordt geschat op 8%. Dit is het droge stof percentage van het huidige ijzerslib. Wanneer voorfilter en nafilter gescheiden worden, kan het droge stofgehalte in het nafilterspoelwater mogelijk anders zijn. Vervolgens moet het slib getransporteerd en gedroogd worden.

- De kosten van transport zijn in 2022 8€/ton (bron: AquaMinerals).
- De kosten voor drogen zijn niet bekend. Op basis van een droge stof gehalte van 8%, moet er 920 kg water per ton slib worden verwijderd om volledig te drogen. Op basis van 2,5 MJ/liter verwijderd water (efficiënt drogen), 920 kg water en een energieprijis van 25 euro/GJ zijn de kosten voor drogen 60 €/ton. Er zijn echter ook schattingen van 125 €/ton, waarbij het slib volledig wordt gedroogd tot poeder. Het kan zijn dat het voor de toepassing of verdere verwerking niet nodig is dat er volledig gedroogd wordt, en dat de kosten dan lager uitvallen. Mangaandioxide en mangaanoxide worden echter meestal verkocht als poeder.
- Na het drogen zal er weer transport plaatsvinden naar een locatie waar het gedroogde mangaan wordt verwerkt tot een eindproduct.
- Afhankelijk van de benodigde vorm van het mangaan (mate van reductie) kan dit ook een energie intensief proces zijn. Daarnaast kan het mogelijk zijn dat het slib niet zuiver genoeg is, en er een extra stap nodig is.



Figuur 6-1: mangaanketen

Hierbij zijn alleen de operationele kosten benoemd. Wanneer er besloten wordt om het slib van het nafilter apart op te vangen van het voorfilter, wat gunstig is voor de zuiverheid, komen er ook nog investeringskosten bij voor een aparte opvang, leidingwerk, etc.

De kosten van het transporteren en drogen van 1 ton waterijzer zijn 68-133 euro. Dat levert dan 80 kg vaste stof. Het kost dan minimaal 0,85 €/kg, of **850 €/ton droge stof**. De droge stof bevat dan 0,3-4% mangaan als het huidige waterijzer wordt gebruikt, of 0,7 – 22,3 % mangaan wanneer het slib van nafilter wordt gebruikt.

De kosten van mangaandioxide op de wereldmarkt (70% zuiver) zijn een factor 2-4x zo laag. Mangaandioxide (>70% zuiver) kost 360 €/ton (Indiamart, 2022; Made-in-China, 2022)

De huidige opbrengst van het onbewerkte ijzermangaanslib (waterijzer) zijn 15-30 €/ton voor het natte slib met een droge stof gehalte van 8%. Omgerekend naar ton droge stof is dat 187,5-375 €/ton ds (ongedroogd).

Pas wanneer de opbrengst van het gedroogde slib hoger is dan de kosten hiervan + de opbrengst van het huidige slib, dus totaal (850+187,5 =)937,5 €/ton ds, dan is het interessant om het slib te gaan drogen. Dat lijkt op dit moment niet het geval, aangezien mangaan uit erts een stuk goedkoper is.

Het reduceren van mangaan is een energie-intensief proces. Mangaanoxide is daarom ook duurder dan mangaandioxide.

7 Conclusies en aanbevelingen mangaan uit filterspoelwater

7.1 Conclusies

Er is wereldwijd veel vraag naar mangaan. Dat is zowel in legeringen voor de productie van staal, als in Mn(II) en Mn(IV) voor verschillende toepassingen. Mangaan wordt voornamelijk gewonnen in India, Zuid Amerika en Georgië. In Europa is geen mangaanproductie. Bedrijven die mangaan gebruiken als grondstof staan open voor nieuwe (circulaire) bronnen van mangaan.

Mangaan wordt gewonnen als erts, en vaak wordt een zuiverheid van >60% vereist voor gebruik. In toepassingen, bijvoorbeeld als meststof voor planten, wordt het vaak toegepast in combinatie met andere ionen, zoals ijzer of calcium.

Mangaan wordt gewonnen uit spoelwaterslib van de drinkwaterproductie als mangaandioxide (MnIV). Het huidige waterijzer is een mengsel van het filterspoelwaterslib uit het voorfilter en uit het nafilter. Door het slib uit deze twee filters apart op te vangen, is de zuiverheid van het mangaan uit het nafilter bij de meeste locaties veel hoger dan in het gemengde slib. Het valt echter op dat er grote verschillen zijn tussen de verschillende productielocaties. De kwaliteit van het slib van het nafilter is mogelijk onvoldoende op enkele locaties om aan kwaliteitseisen m.b.t. zware metalen te voldoen voor onder meer nutriëntenwetgeving en diervoederwetgeving. Dat moet nader onderzocht worden met aanvullende analyses. De concentratie mangaan ten opzichte van ijzer is bij sommige locaties wel een aandachtspunt. Het voordeel van het gebruik van mangaan uit drinkwaterslib, is dat het een lokaal verkrijgbaar product is. Doordat het een reststroom is, is het mogelijk ook een duurzamer product dan mangaanerts.

De globale kostenbeschouwing geeft aan dat het zo gevormde product een factor 2 tot 5 duurder is dan het mineraal op de wereldmarkt.

Aan waterijzer wordt momenteel vaak een polyelectrolyt toegevoegd, om de vlokvorming te bevorderen. Vaak is dat polyacrylamide. Of dat dit vlokmiddel een effect heeft op de bewerking van het waterijzer, en de toepassing van het mangaan, is niet onderzocht. Mocht besloten worden verder te gaan met mangaan uit waterijzer, of met het slib uit het nafilter, is het goed om dat ook mee te nemen in het onderzoek. Het heeft de resultaten van de analyses niet beïnvloed omdat die gedaan zijn direct in het filterspoelwater, dat wil zeggen voor de vlokvorming en de bezinkvijvers.

7.2 Aanbevelingen

De verschillen in zuiverheid tussen drinkwaterlocaties is groot. Het is aan te bevelen om te onderzoeken wat deze verschillen veroorzaakt, en of het mogelijk is om daar wat aan te doen. Wanneer het lukt om een groter deel van het ijzer in het voorfilter te verwijderen, en een groter deel van het mangaan in het nafilter, heeft dat een positieve invloed op de zuiverheid van het slib in het nafilter.

Het filtergrind bevat relatief veel mangaan. Dit is neergeslagen op een zandkorrel. Er kan onderzocht worden hoe dit van de zandkorrel 'afgeschraapt' kan worden en zo een mangaanrijk poeder te verkrijgen. Een andere optie is om te onderzoeken of het zand als entmateriaal voor de mangaanprecipitatie, vervangen kan worden door entmateriaal van mangaan, bijvoorbeeld mangaandioxidekorrels. Voordeel is dat er dan een korrel ontstaat die voor het grootste deel uit mangaan bestaat.

Mangaan is gebruikelijk beschikbaar in mangaanerts als Mn(IV) en de bewerking tot Mn(II) (reductie) kost veel energie, en daardoor veel geld. Mangaan uit drinkwaterslib is aanwezig als Mn(IV) als natte slurry. Om dit te drogen tot een bruikbaar Mn(IV) product lijkt meer te kosten dan de waarde van mangaanerts. Echter, in het ruwe water is mangaan aanwezig als Mn(II) en pas in het zandfilter wordt Mn(II) initieel biologisch en vervolgens autokatalytisch omgezet in Mn(IV). Er wordt aanbevolen om te onderzoeken of mangaan uit het ruwe water kan worden gewonnen. De concentraties zijn dan laag, en het scheiden van ijzer(II) is mogelijk lastig, maar het levert wel een waardevol product op.

7.3 Vervolg onderzoek in dit project (Q3 2022- Q4 2023)

Hoewel het mogelijk lijkt om mangaan uit het spoelwaterslib bij de drinkwaterproductie verder op te werken tot een product, zijn er mogelijk nog andere posities in het drinkwaterproductieproces waar mangaan gewonnen en opgewerkt kan worden tot een product (Tabel 7-1). Hierbij kunnen verschillende producten ontstaan die met name verschillen in de elektrochemische toestand van mangaan (Mn(0), Mn(II) en Mn(IV)). Deze producten hebben allemaal verschillende voor- en nadelen.

Tabel 7-1: voor en nadelen van verschillende vormen van mangaan

Product	Voordeel	Nadeel
Mn (IV)	Vast product, te produceren via bekende processen	Lage waarde, opwerking (tot Mn(II) kost veel energie
Mn(II)	Hoge waarde, aanwezig in ruw water dus alleen selectieve scheiding nodig	Opgelost product, wat ten koste kan gaan van de opbrengst van drinkwater, instabiel in aanwezigheid van biologie (oxideert tot Mn(IV))
Mn(0)	Vast product	Reductie van Mn(II) leidt mogelijk ook tot reductie van andere (zware) metalen die aanwezig zijn in het ruwe water

Op dit moment wordt mangaan gewonnen uit grondwater als Mn(IV) (zie Figuur 7-1). De zuiverheid hiervan is echter beperkt. Deze kan verbeterd worden wanneer de ontijzering en ontmanging in de filters beter geoptimaliseerd worden met als doel een betere scheiding van ijzer en mangaan. Een aanpassing van het huidige proces is misschien wel mogelijk, maar maakt geen onderdeel uit van dit project. Er lopen verschillende andere onderzoeksprojecten waarbij KWR en drinkwaterbedrijven betrokken zijn, die zich richten op een betere verwijdering van ijzer door zandfilters.

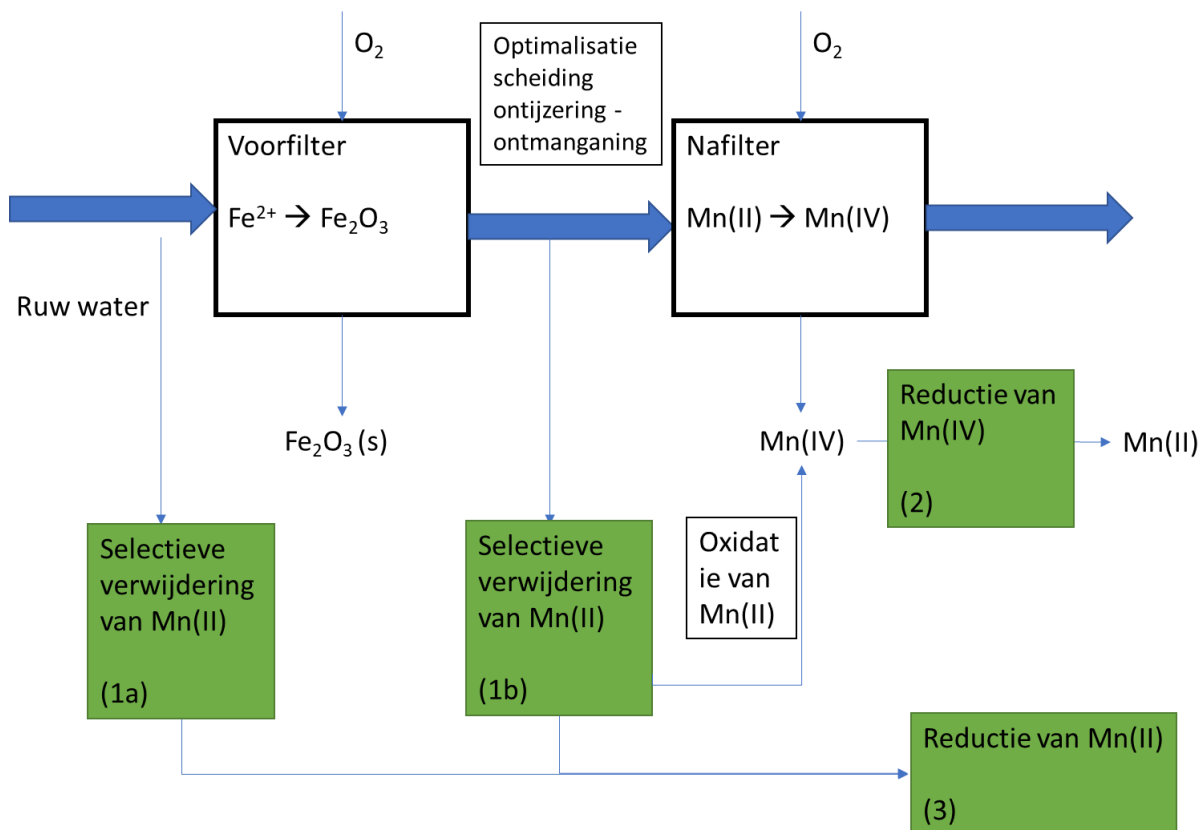
Stel dat het eerste zandfilter dusdanig geoptimaliseerd wordt dat hier enkel ontijzering plaatsvindt middels beperkte beluchting en/of (op locaties waar maar 1 zandfilter staat) er ondergrondse ontijzering toegepast zou kunnen worden: in deze gevallen zit er nog Mn(II) in het filtraat van het eerste zandfilter. Uiteraard kan dit mangaan geoxideerd worden in het nafiltraat maar dan met een hogere zuiverheid dan momenteel wordt verkregen. Mn(IV) kan dan na terugwinning uit het slib met de input van (veel) energie weer omgezet kan worden naar Mn(II). Dit is de waardevolle(re) vorm van mangaan. Doordat Mn(IV) vast is, kan na reductie een product met een hoge Mn(II) concentratie ontstaan.

Wanneer het mangaan selectief wordt verwijderd uit het ruwe water (1A in Figuur 7-1) of na het voorfilter (1B), is het aanwezig als Mn(II). De selectieve verwijdering van Mn(II) dient nog wel verder onderzocht te worden (onderzoeksoptie 1a/ab).

Mangaan wordt nu al verwijderd als Mn(IV). Bij reductie van waterijzer ontstaat zowel gereduceerd ijzer (Fe^{2+} , opgelost), als gereduceerd mangaan (Mn(II), opgelost). Omdat Mn(II) een hoge waarde heeft, zeker als de

zuiverheid hoog is, zou het gunstig zijn om het mangaan selectief te reduceren waarbij wel Mn(II) ontstaat maar zo min mogelijk Fe^{2+} . Het (selectief) reduceren van Mn(IV) is onderzoeks optie 2.

Wanneer Mn(II) wordt verwijderd, is het een opgelost product. Er kan ook gekozen worden voor de reductie hiervan zodat een vast product ontstaat (onderzoeks optie 3). De onderzoeks opties zijn verder toegelicht in Bijlage II.



Figuur 7-1: huidige drinkwaterproductie versimpeld schematisch weergegeven met de mogelijke opties tot onderzoek: 1 Selectieve verwijdering van Mn(II) in aanwezigheid van veel ijzer (1a) of na ontijzering (1b), 2: reductie van Mn(IV) naar Mn(II), 3 reductie van Mn(II) naar Mn(0)

7.4 Conclusies vervolgonderzoek n.a.v. overleg september 2022

In september 2022 heeft de projectgroep besloten dat ten behoeve van de opties selectieve verwijdering van mangaan(II) (optie 1a en 1b in Figuur 7-1) en van mangaanreductie uit waterrijzer (optie 2 in Figuur 7-1) een uitgebreider literatuuronderzoek zal worden verricht, en een kostenschätzung wordt gemaakt alvorens te beslissen over een vervolg waarbij mogelijk experimenteel onderzoek wordt verricht. De opties zijn verder toegelicht in bijlage II.

8 Referenties

- Aghaie, M., Giahi, M., & Zawari, M. (2010). Manganese(II) Ion-Selective Membrane Electrode Based on N-(2-picolinamido ethyl)-Picolinamide as Neutral Carrier. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(10), 2980-2984. doi:10.5012/BKCS.2010.31.10.2980
- Ahmad, A. (2020). *Arsenic removal by iron based co-precipitation: Mechanisms in groundwater treatment*. (PhD), Wageningen University,
- Alguacil, F. J., & Lopez, F. A. (2021). Separation Iron(III)-Manganese(II) via Supported Liquid Membrane Technology in the Treatment of Spent Alkaline Batteries. *Membranes (Basel)*, 11(12). doi:10.3390/membranes11120991
- UITVOERINGSVERORDENING (EU) 2017/1490 van de Commissie van 21 augustus 2017 tot verlening van een vergunning voor mangaan(II)chloride-tetrahydraat, mangaan(II)oxide, mangaan(II)sulfaat-monohydraat, mangaanchelaat van aminozuren, gehydrateerd, mangaanchelaat van eiwithydrolysaten, mangaanchelaat van glycine, gehydrateerd, en dimangaanchloridetrihydroxide als toevoegingsmiddelen voor diervoeding voor alle diersoorten (Voor de EER relevante tekst.), (2017).
- de Buijzer, E. R., Roest, K., Kooij, P., & Witkamp, G. J. (2017). *Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegas: ICP-MS methode ontwikkeling* (KWR 2017.066). Retrieved from Nieuwegein: <https://livelink.kwrwater.nl/livelink/livelink.exe/open/55388520>
- de Moel, P. J., Verberk, J. Q. J. C., & van Dijk, J. C. (2005). *Drinkwater, principes en praktijk*. Den Haag: Sdu Uitgevers.
- Gupta, V. K., Jain, A. K., & Maheshwari, G. (2007). Manganese (II) selective PVC based membrane sensor using a Schiff base. *Talanta*, 72(1), 49-53. doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.09.030>
- Indiamart. (2022). Manganese Dioxide (70-72%). Retrieved from <https://www.indiamart.com/proddetail/manganese-dioxide-70-72-19760735448.html>
- intelligence, M. (2021). *GLOBAL MANGANESE MARKET (2021-2026)*. Retrieved from
- intelligence, M. (2022). *MANGANESE MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2022 - 2027)*. Retrieved from <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/manganese-market>
- Jonge, M. d., Schoonenberg, F., Vries, D., & Hartog, N. (2018). IJzer- en mangaanverwijdering bij bereiding van drinkwater uit grondwater: praktijk en modellering. *H2O*.
- Liu, B., Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Li, G., & Jiang, T. (2019). Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 286-303. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.016>
- Lu, J., Dreisinger, D., & Glück, T. (2014). Manganese electrodeposition — A literature review. *Hydrometallurgy*, 141, 105-116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.002>
- Made-in-China. (2022). High Quality Manganese Dioxide with Good Price for Industrial Grade and Electron Grade. Retrieved from <https://ditaichem.en.made-in-china.com/product/eszEwtfdEYWN/China-High-Quality-Manganese-Dioxide-with-Good-Price-for-Industrial-Grade-and-Electron-Grade.html>
- Magorien, R. D. (1944). The Electrodeposition of Iron-Manganese Alloys. In *Bachelors Theses and Reports, 1928 - 1970* (pp. 194).
- Marschner, P. (2012). Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition). In P. Marschner (Ed.), *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition)* (pp. 645-651). San Diego: Academic Press.
- Maurya, N. S. (2012). Is human excreta a waste? *International Journal of Environmental Technology and Management*, 15(3-6), 325-332. doi:10.1504/ijetm.2012.049231
- McDonald P., E., R. A., Greenhalgh, J. F. D., Morgan, C. A., Sinclair, L. A., Wilkinson, R. G. (2011). *Animal Nutrition. Seventh Edition; Prentice Hall, Pearson*. Harlow England.
- Nayl, A. A., Ismail, I. M., & Aly, H. F. (2011). Recovery of pure MnSO₄·H₂O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3), 116-123. doi:<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.05.003>
- Ong, D. C., de Luna, M. D. G., Pingul-Ong, S. M. B., & Kan, C.-C. (2018). Manganese and iron recovery from groundwater treatment sludge by reductive acid leaching and hydroxide precipitation. *Journal of Environmental Management*, 223, 723-730. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.052>
- Paauw, J. G. M. (2002). *Het belang van magnesium-, mangaanen zwavelbemesting* (PPO-projectrapport nr. 1125238). Retrieved from <https://edepot.wur.nl/120276>
- Poortershaven, A. v. d. S.-. (2022, 2-6-2022). [kwaliteit en productie van mangaan].

- Sibelco. (2022). Sibelco - manganese. Retrieved from <https://www.sibelco.com/>
- Suttle, N. F. (2010). *Mineral Nutrition of Livestock*. (4th Edition ed. ed.): CABI International.
- Thompson, B., & Amoroso, L. (2011). *Combating Micronutrient Deficiencies: Food-Based Approaches*.
- Udo de Haes, H. A., Voortman, R. L., Bastein, T., Bussink, D. W. W., Rougoor, C. W., & Weijden, W. J. v. d. (2012). *Schaarste van micronutriënten in bodem, voedsel en minerale voorraden*. Retrieved from
- Verordening (EU) 2019/1009 van het Europees Parlement en de Raad van 5 juni 2019 tot vaststelling van voorschriften inzake het op de markt aanbieden van EU-bemestingsproducten en tot wijziging van de Verordeningen (EG) nr. 1069/2009 en (EG) nr. 1107/2009 en tot intrekking van Verordening (EG) nr. 2003/2003 (2019).
- Wang, L., & Lin, S. (2019). Mechanism of Selective Ion Removal in Membrane Capacitive Deionization for Water Softening. *Environmental Science & Technology*, 53(10), 5797-5804. doi:10.1021/acs.est.9b00655
- WUR. (2022). Agrimatie - informatie over de agrosector, Agrarisch grondgebruik (1.000 ha), 2000-2020. Retrieved from <https://www.agrimatie.nl/ThemaResultaat.aspx?subpubID=2232&themaID=2286&indicatorID=2911>

I Samenstelling filterspoelwater

	dw bed rijf	WM D	W MD	WM D	W MD	BW	BW	BW	BW	BW	Viten s	Vite ns	Viten s	Vite ns	Viten s	Vite ns
	loc atie	Valtherbos	Valtherbos	Bargerres	Bargerres	Vessem	Vessem	Nuland	Nuland	Lith	Spannenburg	Spannenburg	Holten	Holten	Engelse werk	Engelse werk
		voorf ilter	nafi lter	voorf ilter	nafi lter	voorf ilter	nafil ter	voorf ilter	nafilte r	1 filter	voorf ilter	nafil ter	voorf ilter	nafil ter 2	voorf ilter	nafil ter 1
param eter						gefilt erd over 0,45 um	gefil terd over 0,45 um	gefilt erd over 0,45 um	gefilter d over 0,45 um	gefil terd over 0,45 um	gefilt erd over 0,45 um	gefil terd over 0,45 um	gefilt erd over 0,45 um	gefil terd over 0,45 um	gefilt erd over 0,45 um	gefil terd over 0,45 um
indam prest	mg /l	670	560	400	440	1800	350 0	5100	3000	200 00	1200 0	370 0	5100	560 0	7200	560
Alumi nium (Al) - totaal	mg /l	0,15	0,0 53	<0,0 5	0,0 51	2,5	6,4	0,73	0,8	21	0,27	1,3	8,2	8	1	2,8
bariu m (Ba) totaal	mg /l	0,06 2	0,2 2	0,04 6	0,2 5	0,55	1,1	1,9	4,5	15	15	3,1	0,41	9,3	2,1	0,62
Calciu m (Ca) totaal	mg /l	60	56	44	53	100	490	210	210	330 0	680	220	36	170	170	77
Ijzer (Fe) totaal	mg /l	240	67	74	53	740	930	2100	660	530 0	5100	120 0	2100	170 0	1200	40
magne sium (Mg) totaal	mg /l	3,8	4,2	6,9	7,7	9,2	12	9,6	7,8	69	17	17	5,7	13	12	9,7
manga n (Mn) totaal	mg /l	0,52	89	1,1	21	20	53	8,9	340	310	13	27	3,6	990	22	38
Nikkel (Ni) totaal	mg /l	0,00 72	0,4 5	0,00 64	0,0 33	0,01 6	0,12	<0,0 05	0,01	0,15	<0,0 05	0,06 4	0,07 1	9,5	0,00 73	0,01 9
Calciu m (Ca) opgelo	mg /l	58	59	45	56	77	76	70	84	58	140	39	25	34	75	65

st																
magnesium (Mg) opgelost	mg /l	3,8	4,1	7	7,8	9	8,5	7	5,7	14	11	11	5,5	7	9,9	9
mangaan (Mn) opgelost	mg /l	0,33	10	1,1	3,2				0,2459 30031							
Calcium vast	mg /l	2	-3	-1	-3	23	414	140	126	324 2	540	181	11	136	95	12
magnesium vast	mg /l	0	0,1	-0,1	-0,1	0,2	3,5	2,6	2,1	55	6	6	0,2	6	2,1	0,7
mangaan vast	mg /l	0,19	79	0	17, 8	20	53	8,9	339,75 407	310	13	27	3,6	990	22	38

II Onderzoeksopties uitgewerkt

II.1 Selectieve verwijdering van Mn(II) (onderzoeksoptie 1a en 1b in Figuur 7-1)

Mangaan is in ruw water aanwezig als Mn(II). Pas bij de beluchting ontstaat geoxideerd mangaan. Wanneer mangaan al in het ruwe water wordt teruggewonnen als Mn(II) is dat een waardevol product. De kosten van deze winning mogen gelijk zijn aan de kosten van erts+reductie. Het winnen van mangaan uit ruw water is niet gebruikelijk. Uit literatuuronderzoek blijkt dat het mogelijk is om mangaan via capacitieve elektrodes door een selectief membraan te verwijderen uit een waterige stroom (Aghaie, Giah, & Zawari, 2010; Gupta, Jain, & Maheshwari, 2007). Of dit ook mogelijk is voor mangaan uit ruw water van drinkwaterbronnen, moet onderzocht worden (1A in Figuur 7-1).

Bij een aantal drinkwaterproductielocaties wordt ondergronds ijzer verwijderd (Jonge, Schoonenberg, Vries, & Hartog, 2018). Mangaanoxidatie vindt bij dit proces minimaal plaats. Dat betekent dat het water na de ondergrondse ontijzering nog rijk is aan gereduceerd mangaan. Wanneer dit verwijderd kan worden, hoeft de selectiviteit van mangaan ten opzichte van ijzer lager te zijn dan wanneer het uit het totale ruwe water gewonnen zou worden. Selectieve verwijdering van Mn(II) zou ook toegepast kunnen worden na het voorfilter, op locaties waar nu een dubbel filter aanwezig is (1B in Figuur 7-1). Naast mangaan zijn ook nog andere kationen zoals calcium en magnesium aanwezig. Het mangaan wordt bij voorkeur gewonnen zonder deze andere kationen.

De volgende activiteiten worden voorgesteld

- Literatuuronderzoek:

- Welke technieken zijn beschikbaar voor (selectief) verwijderen van mangaan(II) uit waterige stromen? (bijvoorbeeld capacitieve deionisatie met een selectief membraan, ionenwisseling met een selectief hars, pertractie (Alguacil & Lopez, 2021)).
- Welke parameters spelen daarbij een rol die invloed hebben op de selectiviteit, kosten (materiaal en energiegebruik) en capaciteit?
- Hoe komt het mangaan weer beschikbaar? In welke vorm, concentratie en met welke methode? Is dit te beïnvloeden naar gelang het gewenste eindproduct?
- Op welk niveau van toepassing (TRL niveau) zijn de geselecteerde methodes?
- Wat is de inschatting van de toepasbaarheid op ruw drinkwater?
- Expert consultatie: Welke aanpassingen zijn nodig in de drinkwaterwinning om het geselecteerde systeem te implementeren? Is het vooral toepasbaar bij locaties waar al ondergrondse ontijzering plaatsvindt, of is het voor andere locaties ook geschikt? Indien het wordt toegepast na het voorfilter, moeten er dan nog aanpassingen gedaan worden aan het voorfilter? Door bij het voorfilter beperkte beluchting toe te passen, of de doorlooptijd in het filter kort te houden, zal de (biologische) mangaanoxidatie in het voorfilter minimaal zijn.
- Laboratoriumonderzoek: Naar aanleiding van het literatuuronderzoek en de expertconsultatie wordt gekozen voor laboratoriumonderzoek met één technologie. Met synthetische en praktijkstromen zal vastgesteld worden of de geselecteerde technologie (capacitieve deionisatie met selectieve membranen/ ionenwisseling met selectieve harsen/ pertractie) toepasbaar is voor de winning van mangaan uit ruw water. Hierbij zal de focus vooral gericht zijn op de maximale scheiding van mangaan ten opzichte van ijzer en andere multivalente kationen (magnesium, calcium en zware metalen).
 - CDI:
 - Synthetische stroom waarbij ratio Fe:Mn gevarieerd wordt (3-4 ratio's) bij vaste langsstroomsnelheid, en waarbij de langsstroomsnelheid gevarieerd wordt (3 snelheden) bij vaste ratio Fe:Mn. Met en zonder (selectief) membraan (methode vergelijkbaar met (Wang & Lin, 2019). Alle experimenten in duplo → 18-24 experimenten
 - CDI: Experiment met praktijkstroom waarbij 2 omstandigheden worden gekozen waarbij de verwijdering en selectiviteit maximaal zijn (zoals gebleken uit de experimenten met de synthetische stroom).
 - IEX:
 - Selectie van 2-3 mangaan-selectieve harsen.
 - Eerst worden isothermen gemaakt om de selectiviteit voor mangaan vast te stellen. Hierbij worden twee synthetische oplossingen gebruikt met verschillende Fe:Mn ratio's.
 - Bij één Fe:Mn ratio wordt een vaste hoeveelheid synthetische oplossing over een kolom gerecirculeerd. Doel is om ook hier de selectiviteit voor mangaan vast te stellen, en het rendement van de verwijdering te bepalen. Ook kan de kolom teruggespoeld worden en wordt onderzocht hoe en in welke concentratie mangaan weer beschikbaar komt.
 - Pertractie:
 - Na het literatuuronderzoek zal een membraantype en extractant geselecteerd worden waarmee mangaan verwijderd kan worden uit een waterige stroom.
 - Extractietesten bij verschillende verhoudingen extractant: water.
 - Daarna wordt een pertractietest gedaan waarbij de langsstroomsnelheid gevarieerd wordt, en eventueel andere bepalende parameters, en de invloed daarvan op de selectiviteit van de verwijdering wordt vastgesteld.
- Geringe kostenschatting van het proces bij de geselecteerde procesomstandigheden, gebaseerd op kosten voor de installatie en energie. Andere kosten zoals aanpassingen in de zuivering worden hierin niet meegenomen.

II.II Mangaanreductie uit waterijzer (onderzoeksoptie 2 in Figuur 7-1)

Het drogen van mangaanhoudend slib kost meer dan de huidige kosten voor mangaanerts. Dit ois gebleken uit een ruwe kostenschatting die AquaMinerals heeft gemaakt (zie presentatie juni 2022). Het project hercauwer (Hergebruik van coagulant uit waterijzer (HerCauWer) - KWR (kwrwater.nl)) geeft aanleiding om te kijken naar een andere manier om tot mangaanzouten te komen.

Mangaan kan uitgeloozd worden met behulp van zwavelzuur en waterstofperoxide onder relatief milde omstandigheden. Dit kan ook vanuit slib van drinkwaterproductie waarbij mangaan(II) relatief meer gewonnen wordt dan ijzer(II) (Nayl, Ismail, & Aly, 2011; Ong, de Luna, Pingul-Ong, & Kan, 2018). De toevoeging van waterstofperoxide lijkt de verwijdering van mangaan meer te stimuleren dan de verwijdering door ijzer. Ook andere stoffen kunnen mangaan preferentieel reduceren terwijl het ijzer niet gereduceerd wordt. Zo kan er gedacht worden aan inorganische reductanten zoals CaS, organische stoffen zoals oxaalzuur en sterke zuren zoals salpeterzuur (Liu et al., 2019).

Uit het Hercauwer-project bleek dat zowel mangaan als ijzer verwijderd worden al wordt mangaan relatief meer verwijderd, bij minder lage pH. De ijzerconcentraties zijn echter veel hoger in het ijzerslib dus het gereduceerde mengsel zal dan nog steeds erg veel ijzer bevatten. H₂O₂ kan de verwijdering van mangaan wel positief beïnvloeden. Misschien kan dan eerst bij iets hogere pH, bijvoorbeeld 2 al mangaan verwijderd worden, en bij pH 1 dan ijzer. Het zal lastig zijn om de optimale omstandigheden te bepalen en die zijn erg locatie specifiek.

De volgende activiteiten worden voorgesteld:

- Literatuurstudie waarbij wordt bepaald in welke range van omstandigheden (pH en H₂O₂ dosering) de beste mangaan en ijzer verwijdering plaatsvindt, en welke andere stoffen een selectieve reductie kunnen bewerkstelligen.
- Bekerglasexperimenten waarbij wordt geprobeerd om een tweestapsproces te ontwikkelen waarbij eerst mangaan en dan ijzer wordt verwijderd door reductie bij een lage pH en toevoeging van waterstofperoxide.
- Bekerglasexperimenten waarbij andere stoffen getest worden voor de selectieve reductie van mangaan.
- Geringe kostenschatting van het proces bij de geselecteerde procesomstandigheden, gebaseerd op kosten voor de installatie en energie. Andere kosten zoals aanpassingen in de zuivering worden hierin niet meegenomen.

II.III Reductie van Mn(II)

Wanneer Mn(II) gereduceerd kan worden naar Mn(0), dan ontstaat een vast product. Voordeel daarvan is dat het makkelijk af te scheiden is. Een manier om Mn(II) te reduceren is door middel van elektrodepositie.

Onzuiverheden van zware metalen (bijv. Ni en Co) worden samen met mangaan afgezet en katalyseren het oplossen van mangaan en vervolgens waterstofontwikkeling, wat resulteert in een laag mangaan-stroomrendement (Lu, Dreisinger, & Glück, 2014). Het toevoegen van sommige stoffen zoals seleniet, selenaat en sulfiet kan de zuiverheid ten goede komen en het stroomrendement vergroten.

De volgende activiteiten worden voorgesteld:

- Literatuurstudie waarin wordt onderzocht wat de waarde is van Mn(0), onder welke omstandigheden mangaan(II) het meest optimaal gereduceerd wordt, en wat het effect kan zijn van ijzer en andere onzuiverheden. Ook wordt onderzocht onder welke omstandigheden ijzer en mangaan als legering zullen neerslaan ((Magorien, 1944))
- Lab experimenten waarbij zowel uit synthetisch ruw water, synthetisch ruw water na ontijzering als uit ruw praktijkwater een korte test wordt uitgevoerd naar elektrodepositie van mangaan. Hierbij wordt

onderzocht onder welke omstandigheden (potentiaal, stroomdichtheid) mangaan depositie plaatsvindt, en wat daarbij het stroomrendement is. Ook de invloed van ijzer op de zuiverheid van het ontstane mangaan wordt onderzocht.

- Geringe kostenschatting van het proces bij de geselecteerde procesomstandigheden, gebaseerd op kosten voor de installatie en energie. Andere kosten zoals aanpassingen in de zuivering worden hierin niet meegenomen.