



KWR 2023.091 | November 2023

**Micronutriënten in de  
kringloop – WP2  
Mangaanwinning uit  
ruw grondwater bij de  
drinkwaterproductie**

Korte technologie inventarisatie



## Samenwerkingspartners



# Colofon

## Micronutriënten in de kringloop – WP2 Mangaanwinning uit ruw grondwater bij de drinkwaterproductie

KWR 2023.091 | November 2023

### Opdrachtnummer

403685

### Projectmanager

Frank Oesterholt

### Opdrachtgever

TKI WT, TKI AF

### Auteur

Nienke Koeman

### Kwaliteitsborgers

Frank Oesterholt, Emile Cornelissen

### Verzonden naar

alle projectpartners

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, drinkwaterzuivering, pertractie, elektrochemische reductie, ionenwisseling, capacatieve deionisatie

Jaar van publicatie  
2023

### Meer informatie

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

# KWR

November 2023 ©

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

In werkpakket 2 van het TKI-project 'Micronutriënten in de kringloop' wordt onderzocht of het mogelijk is om mangaan wat als Mn(IV) vrijkomt in het ijzerslib bij de filtratie als onderdeel van de productie van drinkwater, nuttig in te zetten in de agrarische sector, of eventueel bij andere toepassingen. Uit een eerste onderzoek bleek dat de waarde van mangaan voor een groot deel bepaald wordt door de elektrochemische staat van het mangaanion. Mangaan is bijvoorbeeld beschikbaar voor planten en dieren wanneer het aanwezig is in de mangaan(II)-vorm. Mangaan is in ruw grondwater (dus voorafgaand aan de zuivering) ook aanwezig als Mn(II). In dit rapport is een korte inventarisatie gemaakt van technologieën om mangaan rechtstreeks te winnen uit het ruwe water. Daarnaast is een simpele berekening uitgevoerd van opbrengst van het mangaan dat zo wordt gewonnen.

In het ruwe water is zowel ijzer als mangaan aanwezig. Chemisch gezien lijken deze twee stoffen sterk op elkaar waardoor selectieve scheiding van mangaan niet makkelijk is.

De volgende technologieën zijn in dit rapport besproken: capacatieve deïonisatie, ionenwisseling, emulsiepertractie, ultrafiltratie met behulp van polymeren, elektrodepositie. Bij de eerste vier wordt het mangaan verwijderd als Mn(II) terwijl het bij de laatste wordt gereduceerd tot vast Mn(0).

Capacatieve ionisatie is weliswaar een commercieel beschikbare technologie, maar om mangaan selectief te verwijderen, moet een mangaan selectief membraan toegevoegd worden. Deze membranen zijn nog in ontwikkeling.

Ionenwisseling is een bekend proces in de drinkwaterbereiding. Het wordt voornamelijk toegepast als onthardingsstap. Er bestaan harsen die gericht zijn op het verwijderen van zware metalen. Deze zijn echter niet selectief voor mangaan. Bij toepassing van ionenwisseling tussen het voor- en nafiltraat, is de verhouding ijzer: mangaan een stuk gunstiger dan in het ruwe water, al zit er nog steeds vaak meer ijzer dan mangaan in het water. De toepassing van ionenwisseling na het voorfilter lijkt echter een kansrijkere toepassing dan in het ruwe water. Emulsiepertractie wordt veel gebruikt in de metaalindustrie voor het terugwinnen van metalen uit afvalwaterstromen. Er zijn extractanten die ingezet kunnen worden voor selectieve verwijdering van mangaan. Het nadeel is dat dit organische oplosmiddelen zijn die niet toegepast kunnen worden in de voedingsmiddelenindustrie en de drinkwaterbereiding. Dit lijkt de toepassing van deze technologie voor de mangaanwinning uit ruw grondwater in de weg te staan.

Ultrafiltratie met behulp van polymeren is sterk in ontwikkeling. Er zijn verschillende polymeren bekend die gebruikt kunnen worden om mangaan te verwijderen. Of deze selectief zijn voor mangaan ten opzichte van ijzer is niet bekend. Deze stoffen kunnen alleen gebruikt worden wanneer zij ook zonder complex te vormen met het metaal, niet door het membraan heen gaan. Anders eindigen ze in het drinkwater, wat uiteraard niet gewenst is. Elektrodepositie voor de verwijdering van opgeloste metalen is een bestaande technologie. De metalen worden gereduceerd aan een elektrode. De standaard reductiepotentiaal van mangaan is echter veel lager dan die van ijzer. Ijzer zal daardoor eerder gereduceerd worden dan mangaan. Dit kan weliswaar door het controleren van de omstandigheden, en het toevoegen van een ligand op de elektrode wel gestuurd worden, maar toch is het zeer waarschijnlijk dat er een onzuivere neerslag ontstaat.

De kosten van waterbehandeling zijn 0,5 - 3 €/m<sup>3</sup> bij gebruik van commercieel beschikbare (niet mangaan-selectieve) technologieën zoals ionenwisseling of capacatieve deïonisatie. Wanneer innovatieve materialen gebruikt worden om de selectiviteit voor mangaan te verhogen, zullen deze kosten nog hoger liggen. De opbrengst van Mn(II) is 20 - 50 €/kg. Door de lage concentratie mangaan in ruw water (0,01 - 0,5 mg/l) is de opbrengst slechts enkele centen/m<sup>3</sup>. De opbrengst van mangaan bij Pb Spannenburg is bijvoorbeeld 0,0005 - 0,0547 €/m<sup>3</sup>. Bij een mangaanprijs van 1 - 100€/kg Voor Pb. Doorn zijn de opbrengsten nog lager doordat de concentratie mangaan in ruw water lager is. Conclusie is dat de opbrengsten minimaal een factor 10 lager zijn dan

de benodigde waterbehandelingskosten. Het verwijderen van mangaan uit het ruwe water heeft namelijk een extra stap, en vervangt geen zuiveringsstap. Het verwijderen van mangaan uit het ruw grondwater kan overigens op andere plekken in de waterzuivering voordelen opleveren, zoals het minder verstopten van speeldoppen in de filters, en het optimaliseren van het nfilter voor ammoniumverwijdering. Die opbrengsten zijn niet berekend. De eindconclusie luidt dat, hoewel het technologisch mogelijk is om mangaan te verwijderen uit ruw water, aanbevolen wordt om hier niet op in te zetten. Deze aanbeveling is gebaseerd enerzijds op de beperkte opbrengsten van mangaan (per m<sup>3</sup>) en anderzijds op de benodigde inspanning qua technologie die naar grote waarschijnlijkheid daar niet tegen opweegt.

# Inhoud

<b>Samenwerkingspartners</b>	<b>2</b>
<b>Colofon</b>	<b>3</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>4</b>
<b>Inhoud</b>	<b>6</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>8</b>
1.1 IJzer en mangaan	8
1.2 Mangaan in de grondwaterzuivering	9
<b>2 Verwijdering van mangaan uit ruw water</b>	<b>10</b>
2.1 Capacitieve deïonisatie	10
2.1.1 Wat is capacitieve deïonisatie:	10
2.1.2 Selectieve verwijdering van ionen	11
2.1.3 Kosten CDI	12
2.1.4 Conclusie CDI voor selectieve verwijdering van mangaan uit ruw water	12
2.2 Ionenwisseling met een selectieve hars.	13
2.2.1 Wat is ionenwisseling	13
2.2.2 Selectieve verwijdering van ionen	14
2.2.3 Kosten van ionenwisseling	14
2.2.4 Conclusie ionenwisseling voor selectieve verwijdering van mangaan uit ruw water	14
2.3 Emulsie Pertractie	15
2.3.1 Wat is emulsie pertractie	15
2.3.2 Selectieve verwijdering van ionen met behulp van emulsiepertractie	16
2.3.3 Kosten van pertractie	16
2.3.4 Conclusie emulsie pertractie voor selectieve verwijdering van mangaan uit ruw water	16
2.4 Membraanfiltratie	16
2.4.1 Wat is membraanfiltratie	16
2.4.2 Selectieve verwijdering van ionen met behulp van membraanfiltratie	17
2.4.3 Kosten van membraanfiltratie	17
2.4.4 Conclusie van membraanfiltratie	17
2.5 Elektrodepositie	17
2.5.1 Wat is elektrodepositie?	17
2.5.2 Selectieve verwijdering van Mn(II) ionen	18
2.5.3 Kosten van elektroplating	18
2.5.4 Conclusie elektrodepositie	19
2.6 Overzicht verwijderingsmethodes	19

<b>3</b>	<b>Kosten – baten analyse</b>	<b>21</b>
3.1	Inleiding	21
3.2	Potentiële opbrengst mangaan(II) uit ruw water.	21
3.2.1	Koppelkansen	22
3.2.2	Concentraat van omgekeerde osmose	22
<b>4</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>23</b>
	<b>Referentielijst</b>	<b>23</b>



# 1 Inleiding

In werkpakket 2 van het TKI-project 'Micronutriënten in de kringloop' wordt onderzocht of het mogelijk is om mangaan wat vrij komt bij de productie van drinkwater, nuttig in te zetten is in de agrarische sector, of bij andere toepassingen. Uit een eerste onderzoek bleek dat de waarde van mangaan voor een groot deel bepaald wordt door de elektrochemische staat van het mangaanion (Koeman-Stein & Jong, 2022). Mangaan is bijvoorbeeld beschikbaar voor planten en dieren wanneer het aanwezig is in de mangaan(II)-vorm. Mangaan is in ruw grondwater ook aanwezig als Mn(II). Tijdens de drinkwaterproductie wordt het water belucht waardoor mangaan, samen met ijzer, oxideert, neerslaat en middels zandfilters verwijderd wordt uit het water. Het is dan beschikbaar als het vaste MnO<sub>2</sub>. Daarbij is het mangaan aanwezig als Mn(IV). Het omzetten van Mn(IV) naar het waardevolle Mn(II) is een energie intensief proces en daardoor kostbaar. In overleg met de betrokken projectpartners is daarom besloten om aanvullend te onderzoeken wat de mogelijkheden zijn om mangaan rechtstreeks te winnen uit het ruwe water. In dit rapport is een korte inventarisatie gedaan van technologieën waar dit mee kan. Daarnaast is een simpele berekening uitgevoerd van opbrengst van het mangaan dat zo wordt gewonnen.

## 1.1 IJzer en mangaan

IJzer en mangaan zijn beide aanwezig in ruw grondwater. In de meeste grondwater-winslocaties is ijzer in veel hogere concentraties aanwezig dan mangaan, vaak grofweg een factor tien hoger. Om het mangaan goed te kunnen toepassen is het voordeliger wanneer het een redelijk zuiver product is. Voor toepassing als meststof is een verhouding 1:1 van Mn:Fe geschikt. Bijmengen van een zuiverdere grondstof (bijvoorbeeld uit erts) aan een minder zuivere grondstof (uit waterijzer) kan dit ook opleveren. Het is daarom van belang dat de gekozen technologie selectief is voor mangaan ten opzichte van ijzer. IJzer en mangaan lijken chemisch gezien relatief veel op elkaar, en het is daarom lastig om selectief te zijn. Tabel 1-1 geeft de massa en mogelijke oxidatiestaat van mangaan en ijzer aan.

Tabel 1-1 massa en oxidatiestaat van ijzer en mangaan:

	IJzer (Fe)	Mangaan (Mn)
Massa (Mw, g/mol)	55,845	54,938
Oxidatiestaat	+2, +3	+2, +3, +4, +7

Toch zijn er ook verschillen. Zo verloopt de oxidatie van ijzer (Fe(II)) met zuurstof relatief snel en direct terwijl de oxidatie van mangaan (Mn(II)) langzaam verloopt waarbij de oxidatie deels biologisch en deels autokatalytisch plaatsvindt. Een ander verschil is de reductiepotentiaal waarbij de reductie van mangaan en ijzer (van Mn(II) naar Mn(0), en van Fe(II) naar Fe(0)) plaatsvindt. Deze verschillen kunnen gebruikt worden bij de selectie van technologieën die mangaan selectief kunnen verwijderen.

De standaard reductiepotentiaal t.o.v. een standaard waterstof elektrode (SHE) wordt weergegeven in Tabel 1-2.

Tabel 1-2: standaard reductiepotentiaal (SHE) van enkele reacties met ijzer en mangaan.

Halfreactie	Standaard reductie potentiaal vs. SHE (V) (chemistry, 2023)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.037
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	-1.17
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0.95

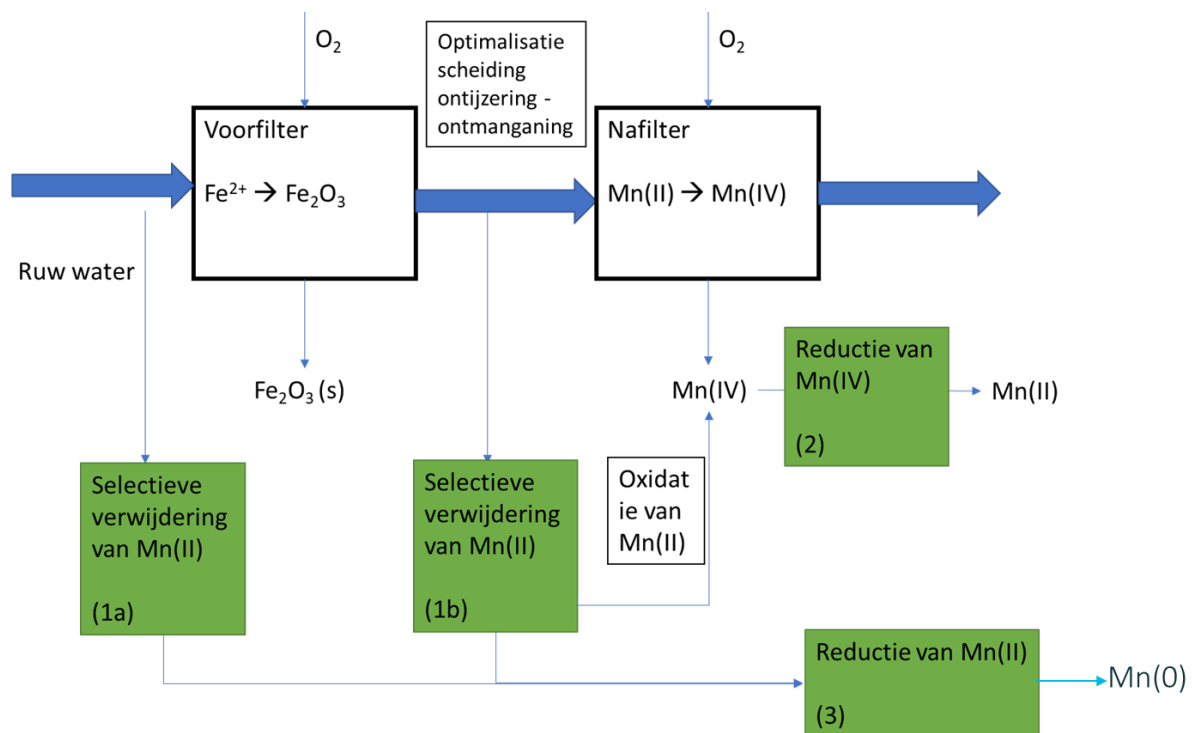
## 1.2 Mangaan in de grondwaterzuivering

Mangaan kan op verschillende plekken in de grondwaterzuivering verwijderd worden. Momenteel gebeurt het in de zandfilters, waarbij vaak in het voorfilter ijzer in grote mate en mangaan in mindere mate wordt verwijderd. Vervolgens wordt in een nafilter het restant ijzer en het grootste deel van het mangaan verwijderd. Er zijn ook zuiveringslocaties waarbij slechts één zandfilter gebruikt wordt waar zowel ijzer als mangaan verwijderd wordt. Figuur 1-1 is een schematische weergave van een grondwaterzuivering, waarbij een aantal plaatsen is aangegeven waar mangaan verwijderd kan worden.

Wanneer de behandeling zich richt op het verwijderen van Mn(II), dan kan dat vóór het (eerste) zandfilter (optie 1a). Indien er ook een nafilter aanwezig is, zal het merendeel van het mangaan nog niet geoxideerd zijn in het voorfilter, en kan er ook tussen het voorfilter en het nafilter Mn(II) verwijderd worden (optie 1b). Het teruggewonnen Mn(II) kan vervolgens verder gereduceerd worden tot Mn(0) (optie 3) wat als voordeel heeft dat het mogelijk stabiel is dan Mn(II), en ook meer toepassingsmogelijkheden heeft. Daarnaast is een vast product soms makkelijker af te scheiden en te bewerken dan een opgelost product.

Bij terugwinning van mangaan uit het ruwe water, moet een relatief groot volume behandeld worden met een relatief lage concentratie. Het filterspoelwater heeft een veel kleiner volume en bevat relatief hoge concentraties mangaan. Het terugwinnen van mangaan uit spoelwater (optie 2) betekent echter wel dat het om geoxideerd mangaan gaat (Mn(IV)) en dat er een reductiestap nodig is om het waardevolle Mn(II) te krijgen.

Bij selectieve verwijdering van Mn(II) is het belangrijk dat alles onder anaerobe omstandigheden wordt uitgevoerd om te voorkomen dat er toch oxidatie, en vervolgens precipitatie, plaatsvindt.



Figuur 1-1: schematische weergave van verwijdering van ijzer en mangaan in de drinkwaterzuivering, en de mogelijke verwijderingen van mangaan.

## 2 Verwijdering van mangaan uit ruw water

Voor de verwijdering van mangaan uit ruw water is een inventarisatie in de literatuur gedaan. Hieronder is een aantal technologische opties uitgewerkt voor behandeling van ruw water voor de (selectieve) verwijdering van  $Mn(II)$ . Per technologie is eerst het werkingsprincipe beschreven, dan de verwijdering gericht op mangaan, en dan is een indicatie van de kosten gegeven.

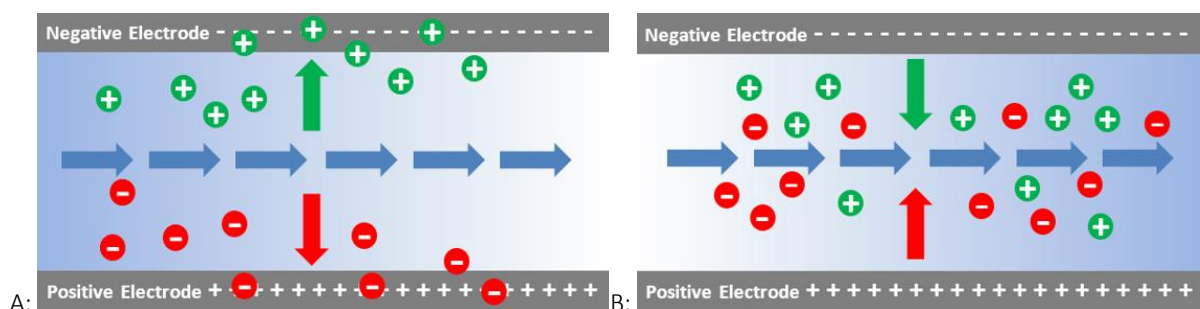
### 2.1 Capacitieve deïonisatie

#### 2.1.1 Wat is capacitieve deïonisatie:

Capacitieve deïonisatie (CDI) is een proces waarbij geladen deeltjes uit water verwijderd worden met behulp van een elektrisch potentiaalverschil (elektrische drijvende kracht op de ionen) tussen elektroden die vaak van poreuze koolstof zijn gemaakt. Eén elektrode die positief geladen is adsorbeert anionen (negatief geladen ionen) en de andere elektrode die negatief geladen is adsorbeert kationen (positief geladen ionen).

De verwijderingsselectiviteit van capacitieve deïonisatieprocessen wordt bepaald door de samenstelling van de voeding (bijv. ionische lading, gehydrateerde straal en initiële concentratie van ionen), operationele omstandigheden (bijv. aangelegde spanning) en elektrode-eigenschappen (bijv. poriegrootte, poriegrootteverdeling en structuur).

Het proces wordt batchgewijs bedreven. Wanneer de elektronen geadsorbeerd zijn, wordt de stroomrichting omgedraaid waardoor de lading van de elektrodes tegengesteld wordt, wat ervoor zorgt dat de ionen desorberen. Op die manier ontstaat een geconcentreerde stroom met ionen. Zie Figuur 2-1 voor een schematische uitleg.



Figuur 2-1: A: capacitieve deionisatie (CDI). De lading op de elektrodes zorgt voor adsorptie van ionen in de elektrodes. B: door de lading op de elektrodes om te draaien, desorberen de ionen

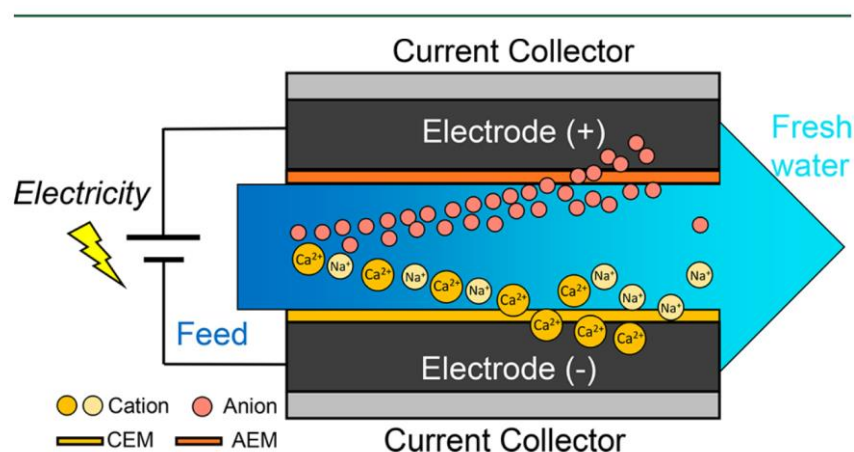
De afwezigheid van hydraulische druk betekent dat, in tegenstelling tot drukgedreven membraanprocessen, de operationele kosten lager zijn en vervuiling beter kan worden beheerst. Bovendien is er een relatief lage spanning nodig ( $< 1,8$  V), wat aanzienlijke voordelen geeft omdat het resulteert in een lage energiebehoefte met een aanzienlijke waterterugwinning (er vindt geen watersplitsing plaats bij deze lage spanning).

### 2.1.2 Selectieve verwijdering van ionen

Door het toevoegen van een ionselectief membraan, kan er een selectiviteit optreden voor de verwijdering van specifieke ionen. Er kan een zogenaamd ionenwisselmembraan worden toegevoegd aan de configuratie zoals geschetst in de vorige paragraaf. Hierbij wordt een onderscheid gemaakt tussen een anion wisselmembraan (AEM) en een kationwisselmembraan (CEM). Dit wordt MCDI (membraan capacitieve deionisatie) genoemd. Doordat de membranen een sterkere affiniteit hebben voor twee- of driewaardige dan voor eenwaardige ionen, is het mogelijk om bijvoorbeeld natrium van calcium te scheiden. In Figuur 2-2 is dit schematisch weergegeven. De selectiviteit wordt beïnvloed door de stroomdichtheid, de hydraulische retentietijd, en de samenstelling van de voeding. De selectiviteit (Ca over Na) neemt af bij toenemende stroomdichtheid, bij toenemende hydraulische retentietijd (HRT). De selectiviteit neemt toe bij een hogere concentratie calcium t.o.v. natrium (Ca: Na= 1:20 lagere selectiviteit dan Ca:Na=15:20).

Mangaan en ijzer zijn in het anaerobe ruwe water beide aanwezig als tweewaardige ionen. Daarnaast zijn ook de massa en straal van de atomen heel vergelijkbaar. Mangaan heeft een molaire massa van 54,9 g/mol, ijzer van 55,8 g/mol. Aghaie et al. (2010) hebben een mangaanselectief membraan ontwikkeld om mangaan in een oplossing te kunnen detecteren (Aghaie, Giahi, & Zawari, 2010). Dit membraan is op basis van N,N'-bis(2'-pyridinecarboxamide)-1,2-ethane (bpenH2). Hierbij was de detectie van mangaan selectief ten opzichte van andere tweewaardige ionen zoals magnesium en koper. Er is echter niet onderzocht of het ook selectief was ten opzichte van ijzer. Aglan et al. (2021) hebben ook een stof ontwikkeld: Schiff base N-salicylidene-o-aminophenol die op een platinum draad kon worden gecoat waarbij mangaan selectief gedetecteerd kon worden ten opzichte van andere kationen (Aglan, Mahmoud, Rashad, & Saleh, 2021). Ook Gupta et al. (2007) ontwikkelden een mangaan(II) selectieve PVC gebaseerde membraan sensor (Gupta, Jain, & Maheshwari, 2007). Door dit soort selectieve coatings aan te brengen op een CDI elektrode, kan mangaan selectief geadsorbeerd worden, waarna het in een geconcentreerde stroom verwijderd kan worden. Het mangaan komt beschikbaar met een tegenion, als Mn(II), bijvoorbeeld mangaanchloride, afhankelijk van welke tegenionen in het grondwater aanwezig zijn. De toepassing van dit soort coatings in de drinkwaterproductie zal wel uitgebreid getest moeten worden omdat de materialen niet in het drinkwater terecht mogen komen.

CDI is commercieel beschikbaar maar de coating met de mangaanspecifieke membranen niet en deze specifieke toepassing zal daarom nog verder ontwikkeld moeten worden.



Figuur 2-2: MCDI, waarbij een ionenwisselingsmembraan op de elektrodes zijn aangebracht. Door de snellere passage van meerwaardige dan eenwaardige ionen door het membraan, wordt calcium selectief verwijderd ten opzichte van natrium.

### 2.1.3 Kosten CDI

De kosten van CDI worden door meerdere factoren bepaald. De belangrijkste factor is de materiaalkosten zoals kosten voor elektrodes en membranen. De levensduur van deze componenten bepaalt daarmee voor een groot deel de kostprijs (Liu, Shanbhag, Bartholomew, Whitacre, & Mauter, 2021). Daarnaast is de prijs van elektriciteit een heel belangrijke factor. CDI kan al vanaf 0,35 €/m<sup>3</sup> worden ingezet voor de ontzilting van brak water (jan 2021, (Watertechnologie, 2021)). De energieprijzen zijn echter sinds januari 2021 sterk gestegen (van ongeveer 0,06 naar 0,65 €/kWh in jan 2023 en 0,356 op 1 september 2023 (Energievergelijk, 2023)). Uit een modelberekening van Liu et al. (Liu et al., 2021) bleek dat wanneer de elektriciteitsprijzen toenamen van 0,05 naar 0,2 \$/kWh, de kosten voor CDI toenamen met 60-100%, afhankelijk van de configuratie (CDI/ MCDI/ flow electrode CDI). Dat zou betekenen dat de kosten voor ontzilting toenemen tot ongeveer 1,75 €/m<sup>3</sup> bij de energieprijzen van januari 2023.

De concentratie mangaan in grondwater is veel lager dan de zoutconcentratie in brakwater. Daarmee kan de elektrische efficiëntie weliswaar lager zijn (geleidbaarheid is medebepalend voor de elektrische efficiëntie) maar het energieverbruik zal ook lager zijn door de lagere concentratie ionen. Wanneer het lukt om mangaan selectief te verwijderen, kan het benodigde stroomverbruik daardoor aanzienlijk lager zijn dan bij ontzilting van brak water. Aangezien de stroomkosten een groot deel uitmaken van de totale kosten, zal dit gunstig uit kunnen pakken. Op dit moment is een mangaanselectief membraan nog niet commercieel beschikbaar. Het is om die reden lastig om de kosten voor verdere ontwikkeling en productie van een dergelijk membraan goed in te schatten. Maar dit betekent wel dat de kosten hoger zullen zijn dan die van commercieel beschikbare membranen.

### 2.1.4 Conclusie CDI voor selectieve verwijdering van mangaan uit ruw water

Met behulp van CDI kan mangaan verwijderd worden uit ruw grondwater. CDI is op commerciële schaal beschikbaar en wordt reeds toegepast voor ontzouting van zeewater. Om mangaan selectief te verwijderen ten opzichte van andere ionen, met name ijzer, zal CDI aangepast moeten worden. Door het toepassen van een ionenwissel membraan (CEM), kan een selectiviteit worden verkregen voor tweewaardige over eenwaardige ionen. Deze membranen zijn op grote schaal commercieel beschikbaar en worden ook al toegepast in CDI, bijvoorbeeld voor ontharding. Echter, om mangaan selectief te verwijderen, zal eerst een nieuw membraan moeten worden ontwikkeld en geproduceerd, bijvoorbeeld een membraan gebaseerd op N,N'-bis(2'-pyridinecarboxamide)-1,2-ethane (bpenH2). Deze membranen zijn selectief voor mangaan(II) ten opzichte van veel andere meerwaardige kationen. De selectiviteit ten opzichte van ijzer(II) is echter nog onbekend.

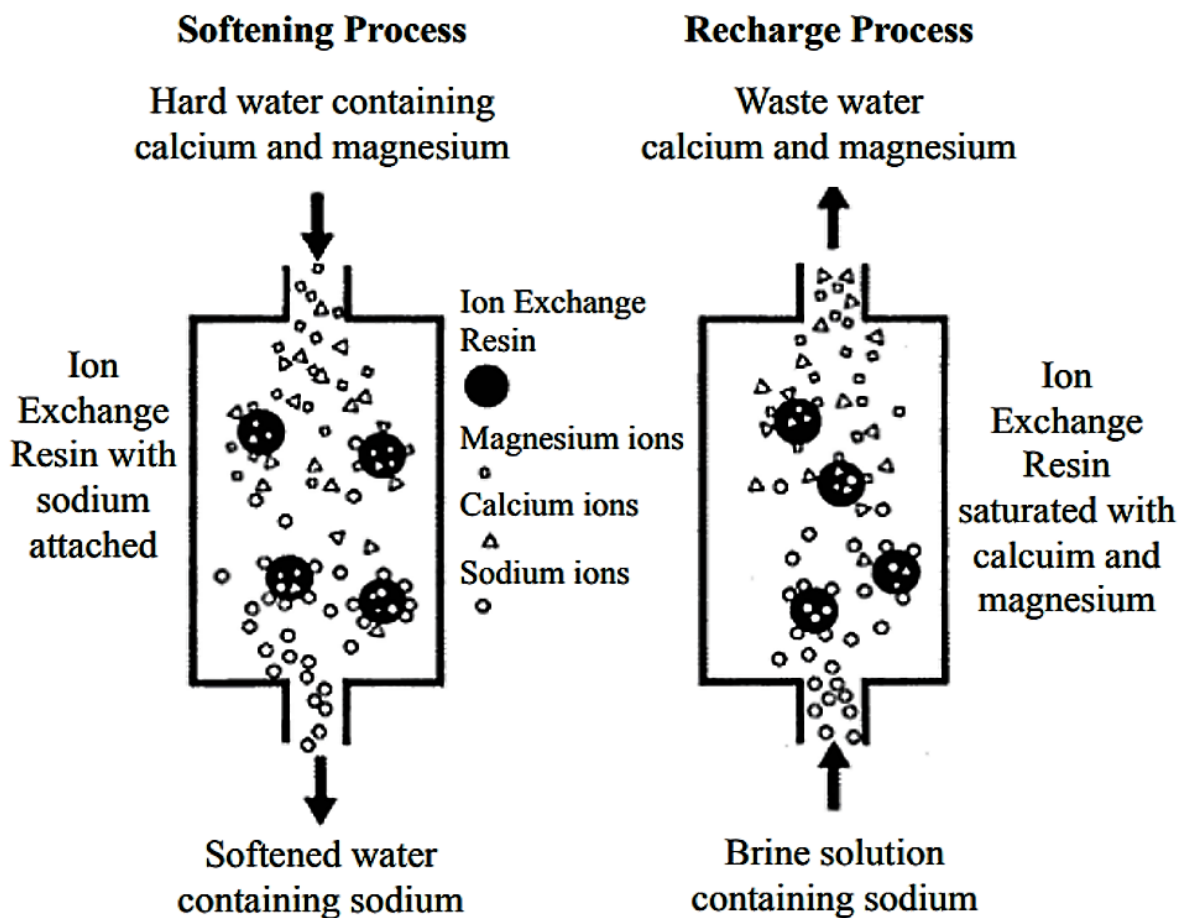
## 2.2 Ionenwisseling met een selectieve hars.

### 2.2.1 Wat is ionenwisseling

Ionenwisselaars zijn bolletjes van gesulfoneerde kunsthars die ionen uit een vloeistof (normaal gesproken water) kunnen verwijderen door ze uit te wisselen tegen andere ionen. De vloeistof wordt door een met ionenwisselaarhars gevulde kolom geleid. De ionen in de vloeistof wisselen uit met de ionen die op de hars gehecht zijn. Er wordt gewisseld met gelijkwaardige elektrovalenties, zo zal  $\text{Ca}^{2+}$  in het water door twee protonen op de hars worden gewisseld. Het zuiveringsrendement is sterk afhankelijk van het type ionenwisselaar en de gebruikte harssoorten. Ionenwisseling kan worden toegepast om zeer lage concentraties ionen te verwijderen. Er zijn anionenwisselaarsharsen en kationenwisselaarsharsen. Die kunnen in aparte kolommen worden toegepast, of als een gemengd bed.

De ionenwisselaar kan na gebruik worden geregenereerd door het ionenwisselaarshars te spoelen met een regeneratievloeistof, die een hoge concentratie regeneratiemiddel (zout, zoutzuur of natronloog) bevat. Het type regeneratiemiddel is afhankelijk van het type ionenwisselaarhars. De regeneratieoplossing bevat na regeneratie een relatief hoge concentratie van de uit het proceswater verwijderde ionen. Ionenwisseling kan daarmee ook gebruikt worden om ionen op te concentreren.

Door na te spoelen met behandeld water wordt restvervuiling verwijderd en is de ionenwisselaar weer bruikbaar. Belangrijk voor de toepassing voor terugwinning van mangaan, is dan wel dat dit anaeroob gebeurt, met anaeroob behandeld water. In Figuur 2-3 is een schematische weergave gegeven van de toepassing van een kationenwisselaar voor ontharding van water.



Figuur 2-3: schematische weergave van ionenwisseling, met een kationwisselershars voor waterontharding. Tijdens het uitwisselingsproces wordt het proceswater wat calcium en magnesium bevat, op de kolom gebracht. Hierbij worden calcium en magnesium uitgewisseld met het natrium op de kolom. Het uitgaande water is dan laag in calcium en magnesium, en heeft een verhoogde concentratie natrium (ten opzichte van het oorspronkelijke proceswater). De kolom wordt geregenereerd met een oplossing met een hoge natrium concentratie.

### 2.2.2 Selectieve verwijdering van ionen

Er zijn verschillende ionenwisselaars commercieel beschikbaar voor de verwijdering van zware metalen. Dupont raadt twee verschillende harsen aan voor de verwijdering van mangaan: AmberLite™ IRC83 H of AmberSep™ G26 H. Beide zijn echter niet selectief voor mangaan. Ook ijzer en andere (multivalente) kationen zullen met beide harsen verwijderd worden. In een andere studie wordt gesproken over de gelijktijdige verwijdering van ijzer(II) en mangaan(II) met ionenwisseling (Jie et al., 2015). Met het commercieel beschikbare Lewatit K2621 worden zware metalen verwijderd, maar mangaan wordt niet preferent verwijderd ten opzichte van chroom(III), nikkel, lood en kobalt. Het wordt wel preferent verwijderd ten opzichte van indium en zink (Alguacil, 2018). Of het selectief verwijderd wordt ten opzichte van ijzer is niet onderzocht. Kononova et al (2019) hebben kationenwisselaar KB-2 gemodificeerd met gecrosslinkte groepen voor de verwijdering van mangaan, in de aanwezigheid van chroom(IV) (Kononova, Bryuzgina, Apchitaeva, & Kononov, 2019). Het chroom vormt echter met zuurstof negatieve ionen, en zal niet worden verwijderd op de kationenwisselaar. Het mangaan werd wel volledig verwijderd op de kationenwisselaar.

Op basis van literatuurgegevens lijkt het lastig om met ionenwisseling mangaan selectief te verwijderen ten opzichte van ijzer. Toepassing na het voorfilter (Figuur 1-1) lijkt daarom een stuk kansrijker, omdat daar de ijzerconcentratie laag is ten opzichte van het ruwe water. Voordeel daarvan is dat ook minder hars gebruikt hoeft te worden, en minder vaak geregenereerd hoeft te worden. Doordat de mangaanionen (en andere in het water aanwezige meerwaardige kationen) wisselen met natrium op het hars, neemt de zoutconcentratie in het water toe. Dat is ook een reden om pas na het voorfilter ionenwisseling toe te passen. De zouttoename is dan beperkter. Bij verwijdering van 0,54 mg/l (de concentratie Mn in ruw water bij Pb Spannenburg) neemt de concentratie natrium met 0,45 mg/l toe.

Het mangaan komt weer beschikbaar als Mn(II), met een tegenion wat gebruikt is bij de regeneratie van de hars. Vaak zal geregenereerd worden met een sterk zuur, bijvoorbeeld HCl. Dan komt het vrij als MnCl<sub>2</sub>. Als er H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebruikt wordt voor regeneratie, komt het mangaan vrij als MnSO<sub>4</sub>, wat bruikbaar is als meststof. Indien een sterk zure ionenwisselaar wordt gebruikt, wordt geregenereerd met een zout, bijvoorbeeld NaCl of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en komt het mangaan ook beschikbaar als MnCl<sub>2</sub> of MnSO<sub>4</sub>.

Door bij een specifieke pH te regenereren kan er mogelijk een scheiding gemaakt worden tussen ijzer en mangaan. Dit hangt sterk af van de affiniteit van de metalen bij deze specifieke pH aan het hars. Het is op voorhand niet zeker of dit kan bij de commercieel beschikbare harsen en zou daarom nader moeten worden onderzocht.

### 2.2.3 Kosten van ionenwisseling

De kosten van ionenwisseling worden bepaald door het type hars wat wordt toegepast, door de frequentie van regenereren, die afhankelijk is van de ionenwisselcapaciteit van het hars, en door de concentratie ionen in de oplossing. Daarnaast zijn er indirecte kosten zoals de behandeling van het spoelwater. Harsen die selectief zijn voor zware metalen zijn over het algemeen duurder dan andere types. Inagro geeft een richtprijs van 0,53 €/m<sup>3</sup> voor verwijdering van nitraat en sulfaat uit water bij een debiet van 20 m<sup>3</sup>/dag (Inagro, 2023). De concentraties die verwijderd moeten worden zijn echter niet gegeven. Een andere berekening komt uit op 0,40 €/m<sup>3</sup> bij een lading van ionen van 6,54 meq/l (dat komt overeen met 327 mg/Liter CaCO<sub>3</sub>) (Watcher, 2023).

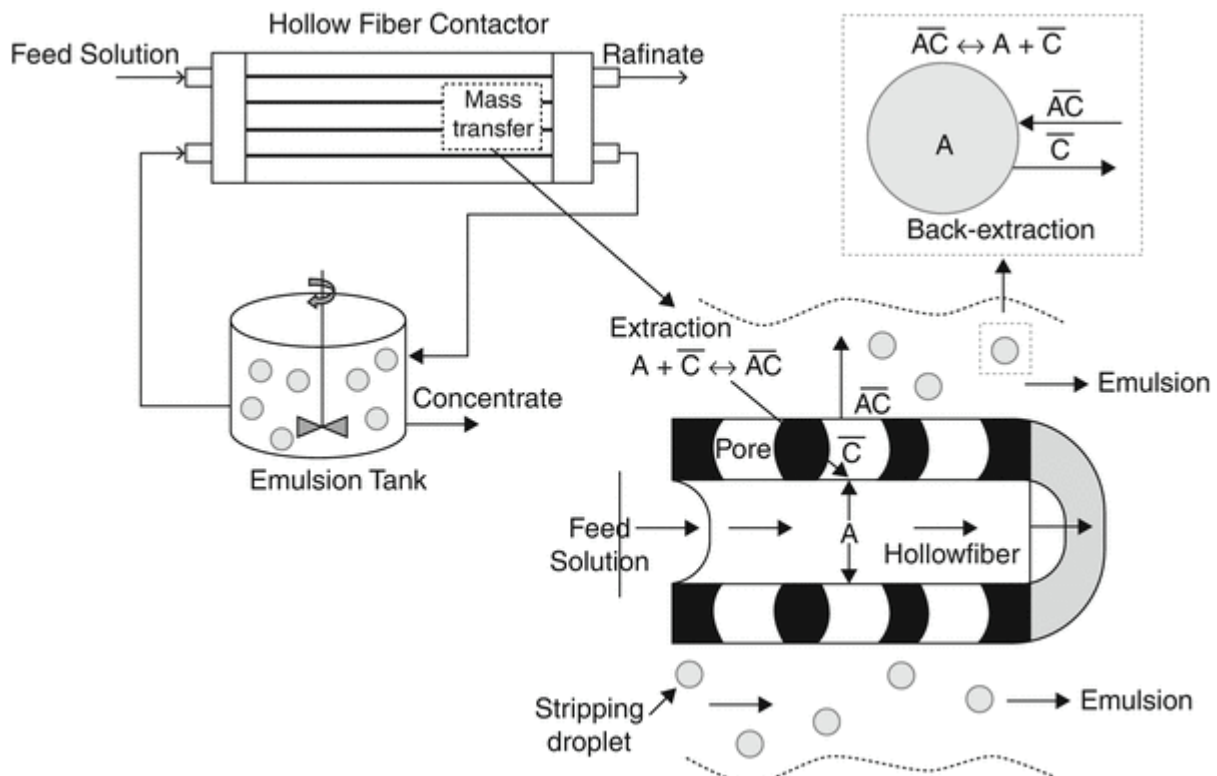
### 2.2.4 Conclusie ionenwisseling voor selectieve verwijdering van mangaan uit ruw water

Er zijn geen ionenwisselharsen beschikbaar (voor zover bekend bij KWR) die selectief mangaan verwijderen ten opzichte van ijzer. Door gebruik te maken van gecrosslinkte groepen lijkt de adsorptiecapaciteit voor mangaan als ion wel verhoogd te kunnen worden. Het toepassen van ionenwisseling voor de verwijdering van mangaan na het voorfilter lijkt kansrijker dan in het ruwe water. Dan hoeft er ook minder ionenwisselaarhars gebruikt te worden, of minder vaak geregenereerd te worden.

## 2.3 Emulsie Pertractie

### 2.3.1 Wat is emulsie pertractie

Voor de verwijdering van metalen wordt emulsie-pertractie gebruikt (zie Figuur 2-4). Hierbij stroomt een emulsie van een organisch oplosmiddel en een (waterige) stripoplossing langs één zijde van het membraan (binnenzijde holle vezel). Het te behandelen water wordt langs de andere zijde van het membraan gestuurd (buitenzijde holle vezel). De poriën van het membraan zijn dan gevuld met het organische extractiemiddel. Het membraan heeft hierbij geen enkele selectiviteit. Het is een hydrofoob microfiltratiemembraan dat zorgt voor een hoog contactoppervlak tussen het organische extractiemiddel en de te zuiveren vloeistof. Het membraan voorkomt bovendien de menging van de twee fasen. De te verwijderen metalen diffunderen vanuit het te zuiveren water door het membraan naar de extractant waarna het verder diffundeert naar de waterige stripvloeistof (back extraction). Een emulsie-pertractie-installatie bestaat uit één of meerdere membraanmodules in serie waarbij de membranen een meestal in holle vezel configuratie hebben voor een zo groot mogelijk membraan oppervlak per volume-eenheid). Het organisch oplosmiddel komt in contact met het ruwe drinkwater. Hoewel het niet zou moeten mengen, is er wel een kans dat er kleine hoeveelheden oplossen in het water. Dit is ongewenst, zelfs wanneer er een organisch oplosmiddel gebruikt wordt wat 'food-grade' is.



Figuur 2-4: schematische weergave van het emulsie-pertractie proces. Een holle vezel contactor bevat een liquid-membraan, waarbij de poriën gevuld zijn met het extractiemiddel. De te extraheren component gaat van de voedingsoplossing, naar het extractiemiddel, en diffundeert vervolgens naar de waterfase van de emulsie buiten het membraan.

Emulsie pertractie wordt vooral toegepast in de galvanische industrie voor de verwijdering van zink uit passievebaden. Emulsiepertractie is toegepast op het selectief terugwinnen van verschillende zware metalen zoals Zn, Hg, Fe, Pb, Cd, Cu, Cr en Ni. Emulsiepertractie is speciaal geschikt voor selectieve verwijdering van deze metalen bij lage concentratieniveaus en hun gelijktijdige concentratie naar een veel hoger niveau. Effluenten afkomstig van galvanische processen, nucleair industrieën, zinkhoudend afvalwater van de viscositeits-industrie (kunstzijde) etc. zijn met succes behandeld door middel van deze technologie (Román, Bringas, Carrera, & Ortiz, 2007).



### 2.3.2 Selectieve verwijdering van ionen met behulp van emulsiopertractie

(Sarangi & Sarma, 1992) gebruikte een D2EHPA(di-2-ethyl hexyl fosforzuur)-kerosine supported liquid membraan om koper selectief te verwijderen uit een binaire mix van zware metalen. Hierbij werd mangaan 3x zo snel verwijderd als koper, en ijzer 1,79x langzamer. In een binaire mix van mangaan en ijzer kan verwacht worden dat mangaan ongeveer 5x zo snel verwijderd wordt als ijzer. Ook (Yadav & Khopkar, 1969) verwijderen mangaan(II) met solvent extractie, waarbij ze gebruik maken van tributyl phosphate. Ook met gebruik van MDEHPA als extractiemiddel kon mangaan verwijderd worden (Laki, Arabi Shamsabadi, Madaeni, & Niroomanesh, 2015).

### 2.3.3 Kosten van pertractie

De kosten van pertractie zijn sterk afhankelijk van de hoeveelheid en de samenstelling van de te behandelen stroom en van de te bereiken eindconcentraties. Bij procesoptimalisatie speelt de hoeveelheid extractant een grote rol. Een grotere hoeveelheid extractiemiddel betekent een grotere drijvende kracht en dus een kleiner membraanoppervlak. Een kleine hoeveelheid extractant leidt tot een kleinere regeneratie-unit.

### 2.3.4 Conclusie emulsie pertractie voor selectieve verwijdering van mangaan uit ruw water

Emulsie pertractie wordt commercieel ingezet bij de galvanische industrie voor de verwijdering van zink. Voor het selectief verwijderen van mangaan zijn extractiemiddelen bekend die in een membraan kunnen worden toegepast. Het is niet duidelijk of dit ook commercieel beschikbaar is. Het gebruik van een organisch oplosmiddel wat in contact komt met drinkwater, ook als het in een membraan aanwezig is, is misschien niet toegestaan. Er bestaat een kans dat het organische oplosmiddel mee komt met het ruwe water. Het moet dan in vervolgstappen, zoals tijdens beluchting verwijderd worden. Er zal onderzocht moeten worden of dit mogelijk is, en of het contact van een organische oplosmiddel met water, toegestaan is. Dit maakt deze technologie waarschijnlijk niet geschikt voor toepassing in de drinkwaterproductie.

## 2.4 Membraanfiltratie

### 2.4.1 Wat is membraanfiltratie

Ionen kunnen verwijderd worden door drukgedreven membraanprocessen zoals nanofiltratie en omgekeerde osmose. Hierbij wordt het water door een membraan geleid onder druk waarbij scheiding op basis van grootte plaatsvindt. Water en opgeloste stoffen kleiner dan de poriëgrootte worden doorgelaten en vormen het permeaat, grotere opgeloste stoffen worden tegengehouden en vormen het concentraat. De mate waarin deze membranen ionen tegenhouden, is afhankelijk van de dichtheid. Over het algemeen kan gesteld worden dat omgekeerde osmose alle ionen tegenhoudt, terwijl nanofiltratiemembranen eenwaardige ionen doorlaten, en ionen met een hogere lading tegenhouden. Deze filtratieprocessen zijn niet selectief.

Minder dichte membranen zoals ultrafiltratiemembranen houden metaalionen niet tegen. Echter kan er een wateroplosbare polymeer toegevoegd worden waardoor het metaal een complex vormt met het polymeer (polymer supported UF (PSUF)/ polymer enhanced UF (PEUF)) of een oppervlakte actieve stof die micellen vormt met het metaalion (micellar enhanced ultrafiltration (MEUF)) en daarmee een macromoleculaire grootte krijgt wat wel door het ultrafiltratiemembraan tegengehouden wordt, en als concentraat kan worden afgevoerd. Voordelen van PEUF/ MEUF zijn de lage energiekosten, de zeer snelle reactiekinetiek en hogere selectiviteit bij het scheiden van selectieve bindmiddelen in waterige oplossing. Een nadeel van de toepassing van MEUF in de praktijk is dat niet-geaggregeerde oppervlakte-actieve moleculen die aan de voedingsoplossing worden toegevoegd, worden doorgelaten door het UF-membraan, wat resulteert in een secundaire vervuiling. Dit is minder een probleem wanneer polyelektrolyten met veel grotere molecuulgewichten worden gebruikt in plaats van oppervlakte-actieve stoffen (Huang & Feng, 2019).

### 2.4.2 Selectieve verwijdering van ionen met behulp van membraanfiltratie

Mangaan kan onder andere een complex vormen met poly acryl zuur (PAA) (Han, Choo, Choi, & Benjamin, 2007). Deze studie toont aan dat de verwijdering van het PAA-Mn complex slechts in geringe mate wordt beïnvloed door de aanwezigheid van magnesiumionen in de oplossing. De aanwezigheid van calciumionen daarentegen kan de verwijdering wel negatief beïnvloeden. De verwijdering van 1 mg/l Mn daalde van 90% naar 80% bij een concentratietoename van 0 naar 300 mg/l Ca.

Mangaan kan ook verwijderd worden door toevoeging van onder meer natriumdodecylsulfaat (SDS), Copolymer van Maleïnezuur en acryl zuur- PMA-100, Polyvinylamine (PVAm) of PSS (Qasem, Mohammed, & Lawal, 2021), (Huang & Feng, 2019). Deze stoffen zijn niet selectief voor mangaan en kunnen ook andere zware metalen verwijderen zoals nikkel of koper. Er is van deze stoffen niet duidelijk uit de literatuur of ook ijzer ( $Fe^{2+}$ ) verwijderd wordt, behalve van PSS. PSS kan ook gebruikt worden om ijzer te verwijderen en is daarmee niet selectief voor mangaan. Nadeel van deze methodes is het toevoegen van een extra stof die niet altijd als veilig wordt gezien in de drinkwaterproductie.

### 2.4.3 Kosten van membraanfiltratie

Ultrafiltratie vindt plaats bij lage drukken en daardoor kost het relatief weinig energie. Het is een commercieel beschikbaar proces en ook de membranen worden op grote schaal toegepast. Er hoeven geen specifieke membranen ontwikkeld te worden voor de verwijdering van mangaan. De polymeren die worden toegevoegd zijn commercieel beschikbaar.

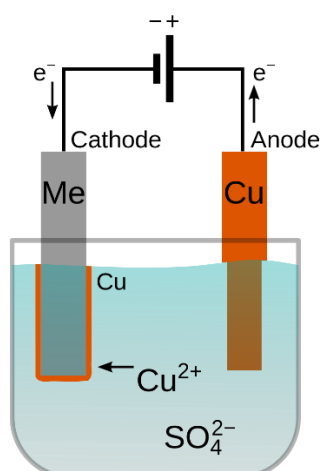
### 2.4.4 Conclusie van membraanfiltratie

Ultrafiltratie is een commercieel beschikbare technologie. Echter, het toevoegen van een polymeer in de drinkwaterproductie kan ongewenst zijn. De selectiviteit van de polymeren voor mangaan ten opzichte van ijzer is niet bekend uit de literatuur.

## 2.5 Elektrodepositie

### 2.5.1 Wat is elektrodepositie?

Bij elektrodepositie wordt een ion gereduceerd tot zijn ongeladen vorm onder invloed van een elektrische stroom waardoor het als vaste stof aan de elektrode(kathode) wordt afgezet. Hierdoor ontstaat een coating van het neergeslagen metaal. De anode bestaat vaak uit het metaal wat zich moet afzetten als coating op de kathode. Onder invloed van de elektrische stroom wordt de anode gereduceerd, het metaal lost op, en wordt vervolgens aan de kathode gereduceerd waar het een coating vormt. De anode kan echter ook uit inert materiaal bestaan, zoals grafiet. Er zal dan echter wel een andere oxidatieve reactie aan de anode plaatsvinden. Dit kan de oxidatie van water tot zuurstof, protonen, waterstofperoxide en andere bijproducten zijn, of de (biologische) oxidatie van organische materiaal.



Figuur 2-5: Vereenvoudigd diagram voor het galvaniseren van koper (oranje) op een geleidend object (de kathode, "Me", grijs). De elektrolyt is een oplossing van kopersulfaat,  $\text{CuSO}_4$ . Er wordt een koperanode gebruikt om de elektrolyt aan te vullen met koperkationen  $\text{Cu}^{2+}$  die bij de kathode worden neergeslagen/afgezet.

### 2.5.2 Selectieve verwijdering van Mn(II) ionen

De standaardreductiepotentiaal voor de reductie van Mn(II) naar Mn(0) is  $-1.17\text{V}$ . In het water is ook ijzer aanwezig als Fe(II). De standaard reductiepotentiaal van de reductie van Fe(II) naar Fe(0) is  $-0.44\text{V}$ . Door de potentiaal van de electrode te controleren kan de elektrodepositie van mangaan bereikt worden. De mate waarin dat gebeurt hangt echter ook af van factoren zoals pH en de concentratie. Door de lage reductiepotentiaal van mangaan ten opzichte van reductiepotentialen van andere metalen, zullen die andere metalen sneller reduceren en afgezet worden op de elektrode. Mangaan heeft vanwege zijn lage reductiepotentiaal last van interferentie van nevenreacties tijdens elektrodepositie, zoals waterstofontwikkeling en gelijktijdige afzetting van andere metaalkationen met hogere redoxpotentialen (Kim et al., 2021). Het is daarom in de praktijk lastig om mangaan selectief te verwijderen ten opzichte van ijzer bij elektrodepositie.

Een manier om de selectiviteit van elektrodepositie van mangaan te vergroten is door het modifieren van het elektrode-oppervlak met een ligand die een complex vormt met het mangaan waardoor het mangaan sterker wordt gereduceerd en neerslaat op het elektrodeoppervlak.

Wanneer er meer mangaan neerslaat, wordt het neergeslagen mangaan meer vertakt (in plaats van een gladde laag) en de potentiaal in de 'vertakkingen' ligt verder van de ideale potentiaal voor elektrodepositie waardoor de elektrische efficiëntie lager wordt. Ook maken de vertakkingen het lastiger om het neergeslagen mangaan te verwijderen van de elektrode. De toevoeging van de anionisch oppervlakte-actieve stof sodium octyl sulphate (SOS), zwavel (S, onder andere als sulfaat), Selenium (Se, in de vorm van seleniet of selenaat) of Tungsten (T) kan de overpotentiaal verlagen en daarmee de elektrische efficiëntie van het proces verbeteren (Lu, Dreisinger, & Glück, 2014; Padhy, Patnaik, Tripathy, Ghosh, & Bhattacharya, 2016). Vooral seleniumoxide ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) is daarin erg effectief. Door een korte cyclus aan te houden van plating, worden eventuele negatieve effecten in de praktijk zo klein mogelijk gehouden.

Delgado et al. (2021) geeft een overzicht van ontwikkelingen op het gebied van elektrodepositie voor metaal terugwinning. Deze ontwikkelingen zijn veelal gericht op verwijdering van koper, nikkel en zink. Mangaan wordt niet besproken (Delgado, Fernández-Morales, & Llanos, 2021).

### 2.5.3 Kosten van elektroplating

De kosten van elektrodepositie voor het verwijderen van mangaan zijn lastig vast te stellen. In de literatuur wordt meestal aangenomen dat de kosten voor een groot deel bepaald worden door de kosten van het metaal, terwijl

dat in dit geval niet aan de orde is. De kosten worden onder meer bepaald door het benodigde elektrodeoppervlak en elektrodemateriaal, de benodigde stroomsterkte, en de concentratie in de oplossing. Ter indicatie Llanos et al. (2011) berekenden de kosten voor koperverwijdering middels een gecombineerd proces van membraanfiltratie en elektrodepositie. Bij een concentratie van 0,125 en 0,25 g/l aan metalen en een stroomdichtheid van 25 A/m<sup>2</sup> tussen de 4,83 en 9,83 €/m<sup>3</sup>, afhankelijk van de concentratie en debiet (10-30 m<sup>3</sup>/uur). Bij een stroomdichtheid van 50 A/m<sup>2</sup> lagen de operationele kosten tussen de 3,56 en 6,90 €/m<sup>3</sup> bij dezelfde concentraties en debieten (Llanos, Camarillo, Pérez, Cañizares, & Rodrigo, 2011).

#### 2.5.4 Conclusie elektrodepositie

Door de reductiepotentiaal van Mn(II) naar Mn(0) die lager is dan die van Fe(II) naar Fe(0), zal ijzer eerder gereduceerd worden dan mangaan. Het zal dus zeer lastig zijn om een zuivere mangaanneerslag op de elektrode te verkrijgen. De kosten zijn lastig vast te stellen uit de literatuur maar genoemde kosten voor vergelijkbare processen liggen boven de vier euro.

## 2.6 Overzicht verwijderingsmethodes

In dit hoofdstuk zijn vijf technologieën besproken waarmee mangaan mogelijk uit ruw grondwater gewonnen kan worden. Onderstaande tabel (Tabel 2-1) geeft een overzicht van de methodes, met daarbij de voor- en nadelen.

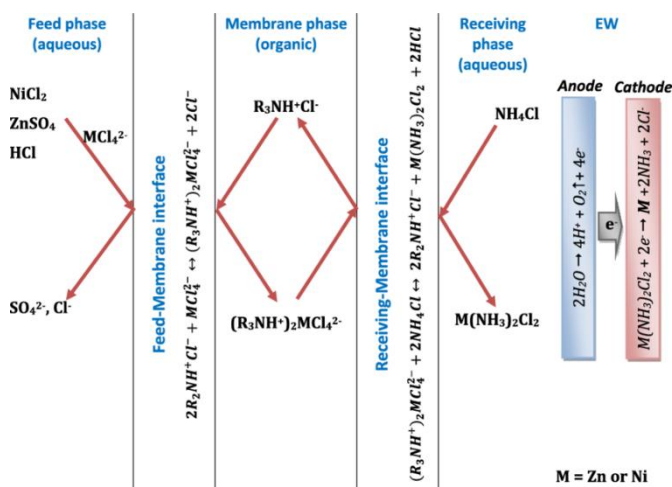
Tabel 2-1: Overzicht van verwijderingstechnologieën van mangaan uit ruw water.

Technologie	Kans	Nadeel
Capacitieve deïonisatie met selectief membraan	Selectiviteit Mn(II) vs. andere bivalente kationen, hoge ion-bind capaciteit. Lage energiekosten	Mn(II) vs. Fe(II) selectiviteit niet bekend. Mangaanselectief membraan niet commercieel beschikbaar.
Ionenwisseling	Eenvoudige bekende technologie. Wordt reeds toegepast in de drinkwaterzuivering. Vooral kansrijk bij toepassing tussen voor- en nafiliter.	Er zijn geen harsen bekend die specifiek mangaan adsorberen. Het regeneraat bevat veel andere (tweewaardige) ionen.
Emulsie pertractie	Het lijkt mogelijk om mangaan selectief te verwijderen ten opzichte van ijzer.	Er wordt een organisch oplosmiddel gebruikt. Ondanks dat het via een membraan gescheiden is van het water, is dit een belangrijke restrictie voor toepassing op drinkwater.
Polymer assisted ultrafiltratie	Commercieel beschikbare materialen	Gebruik van polymeren. Ondanks dat het via een membraan gescheiden is van het water, kan dit een belangrijke restrictie zijn voor toepassing op drinkwater. Selectiviteit voor mangaan ten opzichte van ijzer niet duidelijk.
Electrodepositie	Een vaste stof is goed af te scheiden van het water. doordat de elektrodepotentiaal voor de reductie van mangaan lager is dan die van ijzer, kan het mogelijk zijn	Onzuiverheden hebben veel invloed op de elektrische efficiëntie en de zuiverheid van het gevormde mangaan. Een deel van

	<p>om een selectieve elektrodepositie te bereiken.</p>	<p>de elektrische energie wordt omgezet in bijproducten. Er is een indicatie dat de kosten erg hoog kunnen zijn voor toepassing op een grote volumestroom met relatief lage gehalten mangaan.</p>
--	--	---

Door het combineren van twee technologieën kan een hogere zuiverheid van het verwijderde mangaan verkregen worden. Daarnaast kan het verwijderen van het mangaan, bijvoorbeeld via elektrodepositie, ook het voorgaande proces drijven waardoor dat efficiënter verloopt. Een mogelijke combinatie is membraanfiltratie met elektrodepositie zoals (Llanos et al., 2011) voorstelt. Hierbij wordt het metaal, samen met het polymeer, geconcentreerd in een ultrafiltratiestap, waarna het metaal wordt afgezet op de elektrode door elektrodepositie. Het polymeer komt dan weer beschikbaar en kan hergebruikt worden in de ultrafiltratiestap. Een andere mogelijke combinatie is emulsie-pertractie in combinatie met elektrodepositie zoals onder andere voorgesteld door Rzelewska-Piekut et al. (zie Figuur 2-6) (Rzelewska-Piekut & Regel-Rosocka, 2021). Hoewel het emulsie-pertractieproces efficiënter zal verlopen door de verwijdering van mangaan middels elektrodepositie, blijven de nadelen van emulsie-pertractie (het gebruik van een organisch oplosmiddel) aanwezig.

De combinatie van emulsiepertractie met elektroplating ziet er schematisch dan als volgt uit:



Figuur 2-6: Combinatie van emulsiepertractie met elektrodepositie. Door de elektrodepositie, blijft de concentratie in de ontvangende waterfase laag, en daardoor blijft er een drijvende kracht voor de emulsiepertractie. (Rzelewska-Piekut & Regel-Rosocka, 2021)

## 3 Kosten – baten analyse

### 3.1 Inleiding

De kosten van bovenstaande technologieën staan niet in de kostenstandaard van RHDHV die door drinkwaterbedrijven wordt gebruikt om kosten te schatten. Er is door middel van literatuuronderzoek een inschatting gemaakt van de kosten maar dat is vaak lastig doordat innovatieve materialen nodig zijn. De kosten voor de innovatieve technieken, bijvoorbeeld bij gebruik van innovatie membranen, zijn nog niet bekend omdat deze nog niet commercieel verkrijgbaar zijn. Op dit moment zullen die significant hoger zijn dan dezelfde technologie met commerciële (niet-mangaan-selectieve) materialen.

### 3.2 Potentiële opbrengst mangaan(II) uit ruw water.

Bij mangaan verwijdering uit ruw water, moet de hele waterstroom behandeld worden. De mangaanconcentratie kan sterk variëren tussen pompstations. De kosten van het proces zullen gedeeltelijk afhangen van de samenstelling van het water, maar omdat de concentratie mangaan relatief laag is, zullen de kosten niet bepaald worden door de mangaanconcentratie.

De prijs van mangaan(II) is 20-50€/kg (verschillende websites, november 2023). De prijs van mangaan (IV) is 150-500 €/ton (tot 60% puur) (0,25 €/kg – 0,83 €/kg puur mangaan (IV)). De reductie van mangaan(IV) naar mangaan (II) kost veel energie, wat de factor 100 in prijs verklaart. Het mangaan is in het ruwe water aanwezig als Mn(II).

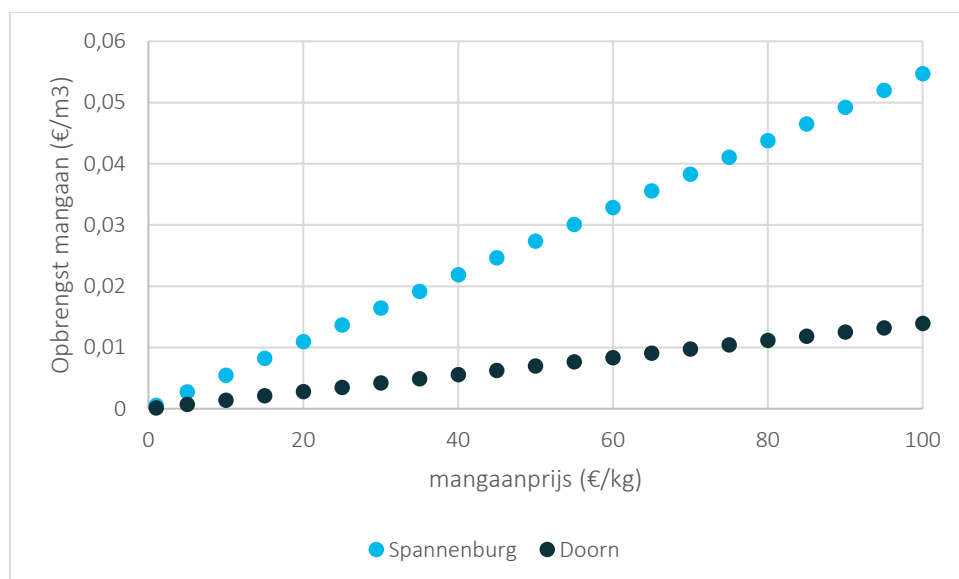
Voor de drinkwaterproductielocaties Spannenburg en Doorn is berekend wat de opbrengst is van het mangaan per m<sup>3</sup> water, bij een mangaanprijs die varieert tussen de 1 en 100 €/kg.

Spannenburg is een locatie met veel ijzer t.o.v. mangaan, en met groot productievolume. Doorn daarentegen bevat bijna geen ijzer t.o.v. mangaan, en is een kleine locatie.

Tabel 3-1: Potentie mangaan- en ijzerproductie bij locaties Spannenburg en Doorn

winning	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	onttrekking (Mm3)	Mn/Fe	Mn prod (ton/jaar)
Pb. Spannenburg\WG Spannenburg WS1	0,547	12,02	9,85	0,05	5,39
Pb. Doorn\WG Doorn WS1	0,139	0,00	0,22	69,54	0,03

Door de relatief lage concentraties in mg/l range, blijft de opbrengst beperkt tot enkele centen per m<sup>3</sup>, terwijl waterbehandeling al snel 0,3-3 €/m<sup>3</sup> kost. De opbrengst van mangaan bij Pb Spannenburg is bijvoorbeeld 0,0005 – 0,0547 €/m<sup>3</sup>. Voor Pb. Doorn zijn de opbrengsten nog lager (zie Figuur 3-1).



Figuur 3-1: Mangaanopbrengst bij een variërende prijs voor Mn(II)

### 3.2.1 Koppelkansen

Het verwijderen van mangaan uit het ruwe water, kan als voordeel hebben dat, bij dubbele filtratie, het tweede filter niet meer hoeft te worden ingezet, of alleen voor ammoniumverwijdering. Ammonium en mangaan worden nu vaak beide in het nafilter verwijderd. Doordat de oxidatie van stoffen bij een andere redoxpotentiaal plaatsvindt, is het proces suboptimaal, of vindt het in andere delen van het filter plaats. Wanneer mangaan niet meer verwijderd hoeft te worden in het nafilter, kan dit filter geoptimaliseerd worden voor ammoniumverwijdering, en kan waarschijnlijk kleiner worden uitgevoerd.

Een ander voordeel van het verwijderen van mangaan uit het ruwe water, is dat de spoeldoppen van het voorfilter niet meer geblokkeerd raken door mangaan wat oxideert op deze doppen, en ze daarmee verstopt. Het voorfilter zal 'zonder mangaan' langer effectief blijven werken.

### 3.2.2 Concentraat van omgekeerde osmose

Er zijn drinkwaterproductielocaties waar geen zandfilters worden toegepast, maar omgekeerde osmose. Hierbij wordt het ruwe grondwater door een omgekeerde osmose membraan geleid. Daarbij ontstaat een filtraat van zeer schoon water, en een retentaat wat geconcentreerd is. De concentratiefactor bij drinkwaterlocaties is ongeveer een factor vijf. Dat betekent dat alle ionen, ook mangaan, een 5x hogere concentratie hebben in het concentraat dan in het ruwe water. Deze concentraatstroom is anaeroob waardoor het mangaan ook als Mn(II) aanwezig is. De hogere concentratie maakt dat het behandelen van een m<sup>3</sup> water, meer mangaan kan opleveren. Bij een mangaanprijs van 50 €/m<sup>3</sup> en een concentratie in het ruwe water van 0,55 mg/l (Pb Spannenburg) zou de opbrengst dan 0,1 €/m<sup>3</sup> kunnen zijn. Echter zijn ook alle andere ionen 5x geconcentreerd. Daarom lijkt vooral de toepassing van selectieve technologieën zoals pertractie kansrijk op deze stroom. De bezwaren die daarbij gelden in de hoofdstroom, namelijk het gebruik van een organisch oplosmiddel, is voor deze reststroom niet relevant.

## 4 Conclusies en aanbevelingen

Er zijn verschillende methodes om mangaan uit ruw grondwater voor de drinkwaterproductie te verwijderen. Om dit selectief te doen ten opzichte van ijzer blijkt in alle opzichten lastig. Het meest kansrijk daarin zijn selectieve membranen toegepast in een capaciteieve deïonisatie, maar die membranen moeten nog ontwikkeld worden. De toepassing van emulsiepertractie lijkt niet kansrijk vanwege de risico's voor vervuiling van het drinkwater. De toepassing van ionenwisseling lijkt kansrijk tussen het voor- en nafilter, al zal er dan nog steeds een groot aandeel ijzer in het water aanwezig zijn. Dit is bovendien een bekende technologie bij de drinkwaterproductie.

De kosten voor waterbehandeling met innovatieve materialen zijn niet bekend maar zullen hoger liggen dan voor conventionele technologieën die al snel  $> 0,50 \text{ €/m}^3$  kosten. De opbrengst van mangaan is afhankelijk van de locatie en marktprijs, tussen de  $0,0005 - 0,0547 \text{ €/m}^3$ . Dat is minimaal een factor 10 lager dan de gemaakte kosten.

Het verwijderen van mangaan kan echter ook op andere plekken in de waterzuivering voordelen opleveren. Die opbrengsten zijn in deze studie niet berekend.

Hoewel het technologisch mogelijk is om mangaan te verwijderen uit ruw water, wordt aanbevolen om hier niet op in te zetten. Deze aanbeveling is gebaseerd enerzijds op de beperkte opbrengsten van mangaan (per  $\text{m}^3$ ) en anderzijds op de benodigde inspanning qua technologie die naar grote waarschijnlijkheid daar niet tegen opweegt.

## Referentielijst

- Aghaie, M., Giah, M., & Zawari, M. (2010). Manganese(II) Ion-Selective Membrane Electrode Based on N-(2-picolinamido ethyl)-Picolinamide as Neutral Carrier. *Bulletin- Korean Chemical Society*, 31, 2980. doi:10.5012/bkcs.2010.31.10.2980
- Aglan, R. F., Mahmoud, H. H., Rashad, A. M., & Saleh, H. M. (2021). Novel coated wire potentiometric sensor for selective determination of Mn(II) ions in various authentic samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(7), 1567-1579. doi:10.1007/s13738-020-02135-2
- Alguacil, F. J. (2018). The removal of toxic metals from liquid effluents by ion exchange resins. Part VI: Manganese(II)/H+/Lewatit K2621. *Revista de Metalurgia*, 54(2), e116. doi:10.3989/revmetalm.116
- chemistry, L. (2023). P2: Standard Reduction Potentials by Value. Retrieved from [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Electrochemistry\\_Tables/P2%3A\\_Standard\\_Reduction\\_Potentials\\_by\\_Value](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P2%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Value)
- Delgado, Y., Fernández-Morales, F. J., & Llanos, J. (2021). An Old Technique with A Promising Future: Recent Advances in the Use of Electrodeposition for Metal Recovery. *Molecules*, 26(18). doi:10.3390/molecules26185525
- Energievergelijk. (2023, 8-11-2023). Stroomprijs. Retrieved from <https://www.energievergelijk.nl/energieprijzen/stroomprijs>
- 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
- Han, S.-C., Choo, K.-H., Choi, S.-J., & Benjamin, M. M. (2007). Modeling manganese removal in chelating polymer-assisted membrane separation systems for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 290(1), 55-61. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.022



- Huang, Y., & Feng, X. (2019). Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 586, 53-83. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.037>
- Inagro. (2023). De Watertool: Selecteer de geschikte waterbehandeling. Retrieved from <http://watertool.inagro.be/interface/Technieken.aspx?techniekID=17>
- Jie, Y., Yan, Z., Yashu, Y., Yuan, W., Zhen, F., & Qinghui, F. (2015, 2015/10). *Study on removal of iron and manganese from groundwater with resin*. Paper presented at the Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering.
- Kim, K., Candeago, R., Rim, G., Raymond, D., Park, A.-H. A., & Su, X. (2021). Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks. *iScience*, 24(5), 102374. doi:<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102374>
- Koeman-Stein, N. E., & Jong, R. (2022). *Micronutriënten in de kringloop - WP2 Mangaan als micronutriënt* (KWR 2022.122). Retrieved from Nieuwegein: <https://livelink.kwrwater.nl/livelink/livelink.exe/Open/70009320>
- Kononova, O. N., Bryuzgina, G. L., Apchitaeva, O. V., & Kononov, Y. S. (2019). Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2713-2720. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.021>
- Laki, S., Arabi Shamsabadi, A., Madaeni, S. S., & Niroomanesh, M. (2015). Separation of manganese from aqueous solution using an emulsion liquid membrane. *RSC Advances*, 5(102), 84195-84206. doi:10.1039/C5RA08547K
- Liu, X., Shanbhag, S., Bartholomew, T. V., Whitacre, J. F., & Mauter, M. S. (2021). Cost Comparison of Capacitive Deionization and Reverse Osmosis for Brackish Water Desalination. *ACS ES&T Engineering*, 1(2), 261-273. doi:10.1021/acsestengg.0c00094
- Llanos, J., Camarillo, R., Pérez, A., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2011). Costs estimation of an integrated process for the treatment of heavy-metal loaded aqueous effluents. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(9), 1099-1107. doi:10.1007/s10800-011-0278-z
- 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>
- Padhy, S. K., Patnaik, P., Tripathy, B. C., Ghosh, M. K., & Bhattacharya, I. N. (2016). Electrodeposition of manganese metal from sulphate solutions in the presence of sodium octyl sulphate. *Hydrometallurgy*, 165, 73-80. doi:10.1016/j.hydromet.2015.10.027
- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water*, 4(1), 36. doi:10.1038/s41545-021-00127-0
- Román, M. F. S., Bringas, E., Carrera, J., & Ortiz, I. (2007). Emulsion Pertraction Technology in Hollow Fiber Modules: Application to Metallic Valorisation from Wastewater. *Chemical engineering transactions*, 11, 545-550.
- Rzelewska-Piekut, M., & Regel-Rosocka, M. (2021). Liquid membranes for separation of metal ions from wastewaters. *Physical Sciences Reviews*, 8. doi:10.1515/psr-2021-0049
- Sarangi, K., & Sarma, P. V. R. B. (1992). Pertraction of copper(II) in the presence of cobalt(II), nickel(II), manganese(II) and iron(II) using supported liquid membrane. *IJC-A*, 31A(06). Retrieved from <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/46074?mode=full>
- Watcher, C. P. (2023, 22 Mar 2023 ). Cost Considerations And Comparisons To Ro. Retrieved from <https://www.climate-policy-watcher.org/drinking-water/cost-considerations-and-comparisons-to-ro.html>
- Watertechnologie, H. (2021). *Ontziltngstechnologieën*. Retrieved from <https://www.zeeland.nl/sites/default/files/digitaalarchief/ZEE2100144.pdf>
- Yadav, A. A., & Khopkar, S. M. (1969). Solvent Extraction Separation of Manganese (II) with Tributyl Phosphate. *Separation Science*, 4(4), 349-355. doi:10.1080/01496396908052264