

Mededeling 78

ONDERGRONDSE ONTIJZERING,
EEN EVALUATIE VAN UITGEVOERD ONDERZOEK

ir. C.G.E.M. van Beek

Nieuwegein, november 1983

Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V.

correspondentieadres

Sir Winston Churchill-laan 273

Postbus 70

2280 AB Rijswijk

Telefoon (070) 90 27 20

Telex 32480

Postrekening 52 92 95

speurwerklaboratorium

Groningenhaven 7

Postbus 1072

3430 BB Nieuwegein

Telefoon (03402) 6 08 60

INHOUD	Blz.
SAMENVATTING	3
VERANTWOORDING	5
1 INLEIDING	6
2 BESCHRIJVING VAN DE METHODE	8
2.1 Algemeen	8
2.2 Octrooien	8
2.3 Milieuhygiënische aspecten	12
2.4 Juridische aspecten	13
3 THEORETISCHE ASPECTEN	15
3.1 Chemie	15
3.1.1 Informatie uit de literatuur	15
3.1.2 Chromatografisch adsorptie/oxydatie model	17
3.1.3 Efficiëntie van de winning	21
3.1.4 Adsorptie door ijzer- en mangaan- oxyden	24
3.1.5 Oxydatie	26
3.2 Hydraulica	26
3.3 Samenvatting	29
4 RESULTATEN VAN EXPERIMENTEN BUITEN NEDERLAND	33
5 OPZET VAN DE EXPERIMENTEN	36
5.1 Geohydrologie en putconstructie	36
5.2 Chemische samenstelling van het grondwater	36
5.3 Injectie van zuurstofbevattend water	39
5.4 Samenvatting	40

	Blz.
6 RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN	42
6.1 Ontijzering	42
6.2 Ontmanganing	47
6.3 Vorming van nitriet	49
6.4 Overige chemische veranderingen	52
6.5 Bacteriologische gesteldheid	54
6.6 Bedrijfsvoering	57
6.7 Effect op de onttrekking en op de zuivering	59
6.8 Toevoegingen aan het injectiewater	61
6.9 Evaluatie van de resultaten	64
6.10 Samenvatting	66
7 ACCUMULATIE VAN AFZETTINGEN IN HET WATERVOEREND PAKKET	69
8 SLOTBESCHOUWING	72
9 GERAADPLEEGDE LITERATUUR	75

Overzicht van bijlagen

Bijlage I	Overzicht van de constructie van de putten waar de experimenten zijn uitgevoerd, de hydraulica en de geologische opbouw	I-1
Bijlage II	Overzicht van de chemische samenstelling van het grondwater onttrokken door de bij het experiment betrokken putten	II-1
Bijlage III	Resultaten van de experimenten	III-1
Bijlage IV	Resultaten van de bacteriologische analyses	IV-1

SAMENVATTING

Verschillende waterleidingbedrijven voeren praktijkexperimenten uit op het gebied van de ondergrondse ontijzering en ontmanganing. Deze activiteiten worden gecoördineerd binnen de Werkgroep Ondergrondse Ontijzering. In dit verslag worden de verkregen resultaten vanaf de oprichting (maart 1979) tot begin 1982 beschreven en geëvalueerd.

Gedurende deze periode zijn in totaal 14 puttenvelden bij het onderzoek betrokken geweest. In 12 gevallen waren de experimenten gericht op de ondergrondse ontijzering en in 2 op de ondergrondse ontmanganing.

Op twee puttenvelden was de ontijzering onvoldoende en werden de experimenten gestaakt aangezien de resultaten niet praktisch toepasbaar waren.

Ontmanganing treedt pas op na ontijzering. Om een behoorlijke ontmanganing te bereiken dient de verhouding tussen het onttrokken en het geïnjecteerde volume kleiner te zijn dan bij ontijzering. Tijdens de experimenten bleek de ontmanganing gevoelig voor variaties in de bedrijfsvoering. Ook bij de ontijzering treedt een geringe ontmanganing op, de omvang hiervan varieert per experiment.

De meeste bij de experimenten betrokken putten onttrekken grondwater met een lage ammoniumconcentratie. Hoewel de verkregen resultaten nog geen definitieve conclusie toelaten, lijkt het erop dat nitrificatie niet of nauwelijks optreedt.

Naast de ontijzering en de ontmanganing kunnen nog andere reacties optreden. Eén daarvan is de vorming van nitriet bij injectie van nitraatbevattend water. Dit nitriet kan alleen in het teruggewonnen injectiewater aanwezig zijn.

Aan de bacteriologische kwaliteit van het onttrokken en gedistribueerde water is veel aandacht be-

steed. Uit de verkregen informatie blijkt dat de bacteriologische kwaliteit door de toepassing van ondergrondse ontijzering niet nadelig wordt beïnvloed.

Bij toepassing van deze methode blijft het uit het grondwater verwijderde ijzer (en mangaan) in het watervoerend pakket achter. Op grond van theoretische overwegingen kan hierover het volgende worden opgemerkt. Afhankelijk van het geïnjecteerde volume zuurstofrijk water zullen de gevormde ijzerverbindingen zich dicht bij of verder van de put verwijderd afzetten. Het effect hiervan op de afpompings zal pas na zeer lange tijd merkbaar zijn, langer dan de gemiddelde levensduur van een put*. Om een en ander te toetsen is nader onderzoek noodzakelijk.

De doelstelling van het onderzoek heeft zich met betrekking tot de meeste experimenten in de loop der tijd geleidelijk gewijzigd. In plaats van een volledige zuivering wordt een gedeeltelijke zuivering nagestreefd. Op deze wijze kan de capaciteit van de bestaande zuivering worden vergroot en de kwaliteit van het afgeleverde water worden verbeterd. Naar het oordeel van de Werkgroep bezit toepassing van ondergrondse ontijzering een groot aantal voordelen. Nader onderzoek zal erop gericht dienen te zijn deze voordelen voor iedere winning te maximaliseren.

* Zeer recent bleek dat in dit opzicht mangaan mogelijk een belangrijker rol speelt dan tot nu toe is aangenomen.

VERANTWOORDING

Dit rapport is samengesteld binnen het Speurwerkprogramma van de VEWIN en begeleid door de Werkgroep Ondergrondse Ontijzering. De samenstelling van de Werkgroep is als volgt:

ir. H. Vaessen (N.V. Waterleiding Maatschappij
Gelderland), voorzitter

ir. C.G.E.M. van Beek (KIWA N.V.), secretaris/pro-
jectleider

ing. H.M. Delahay (N.V. Waterleiding Maatschappij
Limburg)

P.K. Giethoorn ("Drinkwaterleiding De
Alblasserwaard en de Vijfheerenlanden"),
vanaf 14 oktober 1980

ir. J. Hrubec (Rijksinstituut voor Drinkwatervoor-
ziening), tot 30 januari 1981

ir. P. Jonkman (Waterleidingbedrijf Midden-
Nederland)

drs. W.F. Kooper (Rijksinstituut voor Drinkwater-
voorziening), van 30 januari 1981 tot
1 april 1982*

dr. F.G. Mulder (N.V. Waterleidingmaatschappij
Oostelijk Gelderland)

ir. W.C. van Paassen (N.V. Waterleidingmaatschap-
pij Oost-Brabant) vanaf 17 januari 1980

ir. H.K.A. Rotermundt (N.V. Veluwe Nutsbedrijven)

ing. Th.P.R. Smit (N.V. Waterleiding Maatschappij
"Overijssel")

Bij de evaluatie van de hydraulische consequenties
is een bijdrage geleverd door ir. J.H. Peters
(KIWA).

* vervolgens ir. L.J. Boumans

INLEIDING

Volgens de geldende aanbevelingen van de VEWIN dient de concentratie van ijzer in het drinkwater kleiner te zijn dan 0,1 mg/l en bij voorkeur kleiner dan 0,05 mg/l. Voor mangaan bedragen deze grenswaarden 0,05 mg/l respectievelijk afwezig en voor ammonium 0,1 mg/l respectievelijk 0,05 mg/l. Met uitzondering van een aantal winningen die zuurstofrijk grondwater onttrekken, overschrijdt de concentratie van een of meerdere van deze stoffen in het door de waterleidingbedrijven onttrokken grondwater gewoonlijk deze aanbevolen waarden. Dit betekent dat de ontijzering, de ontmanganing en de nitrificatie bij de bereiding van drinkwater uit grondwater een belangrijke rol spelen.

De gebruikelijke methode ter verwijdering van deze stoffen bestaat uit beluchting gevolgd door nat-filtratie, hetzij droogfiltratie, enkel dan wel dubbel. Het is echter ook mogelijk, door een oxydatiemiddel in het watervoerend pakket te brengen, deze verwijdering geheel of gedeeltelijk in dit pakket te doen plaatsvinden.

Deze methode voor de bereiding van drinkwater uit grondwater is al lange tijd bekend. Reeds in 1900 werd hierop een octrooi verleend. Aan het eind van de jaren 60 is een vergelijkbare methode opnieuw in de belangstelling gekomen, eerst in Finland en vervolgens in Zweden onder de naam Vyredox en in Duitsland onder de naam Subterra.

Om enig inzicht in de mogelijkheden van deze methode te verkrijgen zijn door de N.V. Waterleiding Maatschappij Gelderland experimenten opgezet en uitgevoerd. Het KIWA heeft bij de evaluatie van deze experimenten geadviseerd. De verkregen resultaten waren zo gunstig dat besloten werd de moge-

lijkheden van toepassing van deze methode in groter verband te onderzoeken. Hiertoe is op 19 maart 1979 de KIWA-Werkgroep Ondergrondse Ontijzering ingesteld. Deze Werkgroep ressorteert onder de Commissie Grondwaterzuivering.

Doelstelling van de Werkgroep is: evaluatie van de methode van ondergrondse ontijzering onder Nederlandse omstandigheden. Belangrijke aspecten hierbij zijn:

- a. onderbouwing van een theorie ter verklaring van de waargenomen verschijnselen, mede in verband met het doen van voorspellingen met betrekking tot verstopping van het watervoerend pakket,
- b. het verkrijgen van inzicht in de randvoorwaarden voor toepassing van deze methode en
- c. de mogelijke milieuhygiënische consequenties van en juridische aspecten bij toepassing van deze methode.

Het onderzoek is zodanig opgezet dat de deelnemende bedrijven praktijkexperimenten uitvoeren op daartoe geschikte winningen. Het KIWA belastte zich met de uitvoering van alle algemene activiteiten.

In dit tussenverslag zullen de resultaten van het onderzoek, die tot begin 1982 zijn verkregen, worden geëvalueerd. De winningen, die bij dit onderzoek zijn betrokken, zijn: Andelst (WMG), Apeldoorn (VNB), Doetinchem (WOG), Eerbeek (WMG), Espelo (WMO), Gorssel put 1 en 2 (WOG), Laren (WMN), Nieuw Lekkerland (A + V), Nijverdal (WMO), De Pol (WOG), Putten (WMG), Speuld (WMG), Vlierden (WOB), Vorden put 1 en 2 (WOG). Intussen gaat het onderzoek voort. Op enkele winningen zijn de experimenten beëindigd of in de normale bedrijfsvoering opgenomen terwijl op andere winningen experimenten zijn begonnen.

2

BESCHRIJVING VAN DE METHODE

2.1

Algemeen

Bij toepassing van de methode van ondergrondse ontijzering wordt een beperkte hoeveelheid zuurstofrijk water in het watervoerend pakket gebracht waarna een grotere hoeveelheid water, die minder ijzer, en/of mangaan en/of ammonium bevat, kan worden gewonnen. Zodra de concentratie van één van deze stoffen een tevoren afgesproken waarde overschrijdt, wordt wederom zuurstofrijk water ingebracht, etc, etc.

Het zuurstofrijke water kan zowel via de winput als via injectie- of satellietputten in het watervoerend pakket worden gebracht. Bij injectie van zuurstofrijk water via de winput wordt de put dus afwisselend als injectieput en winput bedreven. Deze methode is al zeer oud. Afbeelding 1 toont een dwarsdoorsnede van de methode uit het octrooi van Oesten (1900).

Bij de methode met injectie- of satellietputten bevinden deze zich op enige afstand van de put. De satellietputten dienen hier alléén als injectieput, terwijl de winput ook als injectieput gebruikt kan worden. Afbeelding 2 toont een dwarsdoorsnede en bovenaanzicht van de methode uit de octrooiaanvraag van Vyrmetoder (1972).

2.2

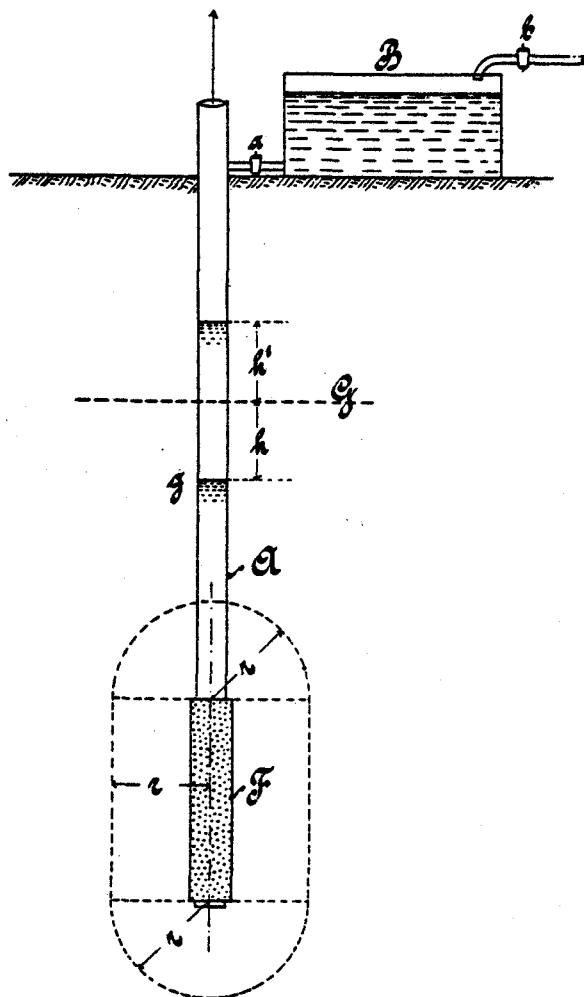
Octrooien

Op het gebied van de ondergrondse ontijzering is in Nederland een aantal octrooien aangevraagd.

Op 13 februari 1970 is door Y. en V. Reyonen octrooiaanvraag nr. 7002108, getiteld "Werkwijze en inrichting voor het reinigen van water uit een grondwaterbron", ingediend. Deze aanvraag is in-

G. OESTEN IN BERLIN.

Verfahren zum Enteisenen von Grundwasser im Untergrunde selbst.

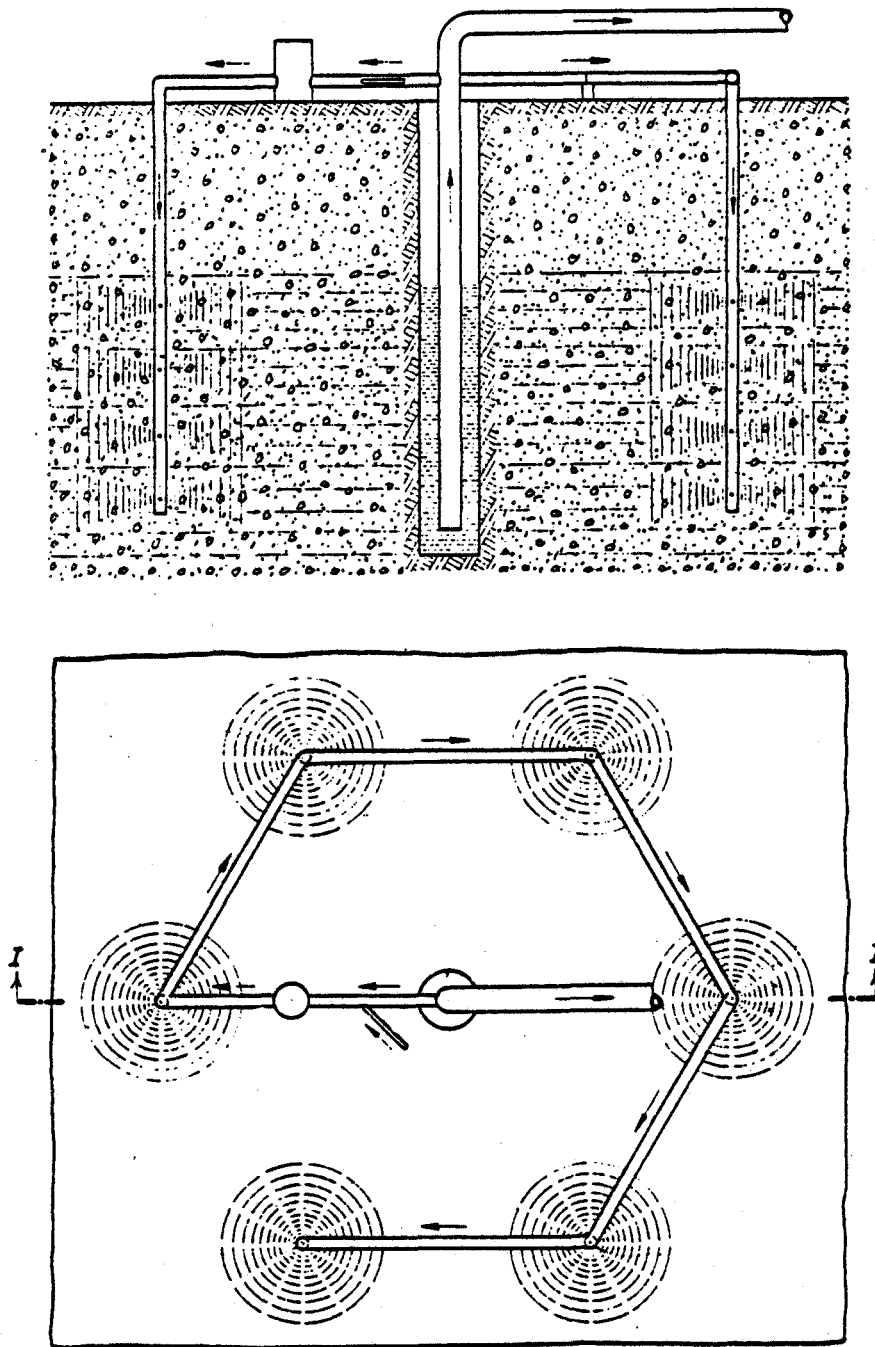


Zu der Patentschrift

№ 114709.

PHOTOGR. DRUCK DER REICHSDRUCKEREI.

Afbeelding 1 - Afbeelding behorend bij het octrooi
verleend aan G. Oesten in 1900.



Afbeelding 2 - Afbeelding behorend bij de octrooi-aanvraag van Vyrmetoder. Het bovenste gedeelte geeft een dwarsdoorsnede, het onderste gedeelte een bovenaanzicht.

middels door Vyrmetoder AB overgenomen. De nadruk bij deze octrooiaanvraag ligt op het gebruik van satellietputten voor het invoeren van zuurstofbevattend water in het watervoerend pakket. Aangezien in het openbaar gemaakte octrooi de methode niet voldoende nauwkeurig is omschreven, is tegen deze openbaarmaking beroep aangetekend. Per 24 september 1982 is deze aanvraag afgewezen. De aanvraagster is tegen deze afwijzing in beroep gegaan.

Op 21 september 1976 is door Seyfried en Rott octrooiaanvraag nr. 7610447, getiteld "Werkwijze voor het zuiveren van grondwater en daartoe geschikte inrichting", ingediend. De nadruk bij deze aanvraag ligt op het gebruik van andere, al of niet oxyderende, stoffen dan zuurstof. Deze stoffen kunnen gescheiden in tijd en ruimte in het watervoerend pakket worden gebracht.

Op 1 februari 1978 is door Elmer octrooiaanvraag nr. 7801147, getiteld "Werkwijze voor de watervoorziening en watervoorzieningsstelsel voor het uitvoeren van de werkwijze", ingediend. De nadruk ligt hierbij op de toepassing van de methode met twee putten die afwisselend als injectie- en onttrekkingsput worden gebruikt. De uitvoering is voorzien van uitgebreide schakelapparatuur.

Op 3 juni 1980 is door Subterra octrooiaanvraag nr. 8003218, getiteld "Werkwijze voor het winnen van water uit een waterbron en een hierbij te gebruiken inrichting", ingediend. De nadruk ligt hierbij op de toepassing van de methode met twee putten die afwisselend als injectie- en onttrekkingsput worden gebruikt. Tijdens onttrekking wordt een deelstroom van het onttrokken water als injectiewater gebruikt.

Om eventuele financiële claims achteraf te voorko-

men heeft het KIWA, op advies van de Werkgroep, aan een octrooibureau opdracht gegeven de voortgang van de verschillende octrooiaanvragen te bewaken.

2.3

Milieuhygiënische aspecten

Bij toepassing van ondergrondse ontijzering worden ijzer en mangaan in het watervoerend pakket uit het grondwater omgezet in de vaste fase. Afgezien van zuurstof worden geen stoffen in het watervoerend pakket gebracht die daar eerder niet aanwezig waren. De samenstelling van het grondwater zal zich weerspiegelen in de samenstelling van de gevormde vaste fase: bevat het bij de gebruikelijke zuivering gevormde slib zware metalen dan mag men verwachten dat dit ook bij de ondergrondse ontijzering het geval zal zijn.

Het proces dat hier door het inbrengen van zuurstof op gang wordt gebracht, treedt mogelijk ook spontaan in de natuur op. Hierbij kan gedacht worden aan de vorming van oerbanken.

Het aanleggen van een put en de onttrekking van grondwater aan deze put hebben vanzelfsprekend ook milieuhygiënische consequenties. Bij de beoordeling van de consequenties bij toepassing van ondergrondse ontijzering dienen zij in verhouding te worden gezien met de consequenties van onttrekking.

Waarschijnlijk wordt in een aantal gevallen bij de bedrijfsvoering onbedoeld en in beperkte mate ondergrondse ontijzering toegepast, bijvoorbeeld bij putten met filters in verschillende pakketten en door een intermitterende onttrekking. Momenteel is nog onvoldoende informatie beschikbaar om met betrekking tot de milieuhygiënische aspecten tot een afgewogen oordeel te kunnen komen. Onderzoek op

dit gebied zal zich onder meer dienen te richten op de afneming van de porositeit van het watervoerend pakket (zie ook hoofdstuk 7), de interactie tussen zware metalen (arseen) en de gevormde ijzerhydroxyden (bij de gebruikelijke drinkwaterbereiding bevat het gevormde slib tot 300 mg arseen/kg, Koppers 1983, zie ook paragraaf 3.1.4) en het gedrag van de geaccumuleerde stoffen na beëindiging van de toepassing van ondergrondse ontijzering.

2.4

Juridische aspecten

De relatie tussen de toepassing van ondergrondse ontijzering en de wetgeving is nog niet duidelijk. De Grondwaterwet Waterleidingbedrijven 1954 beperkt zich tot de onttrekking van grondwater. Op grond van deze wet kunnen dus geen regels worden gesteld met betrekking tot injectie.

De Grondwaterwet, waarvan tot nu toe slechts enkele artikelen in werking zijn getreden en die te zijner tijd de Grondwaterwet Waterleidingbedrijven 1954 zal vervangen, richt zich via artikel 14 op het onttrekken van grondwater en op het infiltreren van water. Dit laatste wordt gedefinieerd als "het in de bodem brengen van water ter aanvulling van het grondwater met het oog op het onttrekken van grondwater". Uit de Memorie van Toelichting is af te leiden dat de infiltratie van water ter handhaving of verhoging van de grondwaterstand tot een ander doel dan het onttrekken van grondwater, buiten het bestek van deze wet valt.

De injectie van zuurstofhoudend water is niet zozeer gericht op de onttrekking van grondwater, maar meer op de verbetering van de kwaliteit van dit water. De onttrekking van grondwater zou echter als nevensdoel worden aangemerkt en dan kan de Grondwaterwet ook de toepassing van ondergrondse

ontijzering omvatten.

Artikel 12 van de Ontwerpwet op de Bodembescherming zegt dat "bij algemene maatregel van bestuur in het belang van de bodem regels kunnen worden gesteld met betrekking tot het verrichten van handelingen, waarbij als nevengevolg stoffen, die de bodem kunnen verontreinigen of aantasten, op of in de bodem geraken.". Of bij ondergrondse ontijzering sprake zal zijn van bodemverontreiniging is niet bekend.

De werking van de Hinderwet strekt zich tegenwoordig ook uit tot de bescherming van het milieu. De toepassing van de Hinderwet is beperkt tot inrichtingen. Volgens het Hinderbesluit behoren daartoe ook elektromotoren met een vermogen van meer dan 2 pk. De Hinderwet zal echter niet van toepassing zijn op inrichtingen die een vergunning krachtens de Grondwaterwet nodig zullen hebben.

Provinciale verordeningen ter bescherming van de kwaliteit van bodem en grondwater en ter bescherming van waterwingebieden stellen gewoonlijk ook regels voor de injectie van vloeistoffen in de bodem. Of de werking van deze verordening zich uitstrekt tot de injectie van zuurstofbevattend water is niet bekend.

Bovenstaand zijn enkele relaties tussen de toepassing van ondergrondse ontijzering en de wetgeving aangegeven. Afgewacht zal worden of, en zo ja welke, wettelijke regelingen op de methode van ondergrondse ontijzering van toepassing zijn.

3 THEORETISCHE ASPECTEN

3.1 Chemie

In dit hoofdstuk zal nagegaan worden welke processen een rol spelen bij de ondergrondse ontijzering en ontmanganing. Tevens zal een modelmatige benadering worden gegeven. Op deze wijze kan aan de interpretatie en evaluatie meer diepgang worden gegeven. Bovendien kunnen op grond van het model voorspellingen worden gedaan.

3.1.1 Informatie uit de literatuur

Zoals reeds vermeld verkreeg Oesten in 1900 een octrooi op een methode van ondergrondse ontijzering. Aangezien het literatuuronderzoek zich niet tot die periode heeft uitgestrekt is niet bekend hoe hij op deze methode is gekomen.

Naar aanleiding van mangaanproblemen bij de drinkwatervoorziening te Klagenfurt merkte Liebscher (1960) het verband tussen de concentraties van zuurstof en mangaan in het onttrokken grondwater op. Om het mangaan te verwijderen bracht Liebscher (1967, 1963) 20 à 30 m stroomopwaarts van de onttrekkingsput belucht water in het watervoerend pakket. De beluchting geschiedde met behulp van een waterstraalpomp. Op deze wijze werd het in het grondwater in oplossing aanwezige mangaan geoxydeerd en in het watervoerend pakket gefiltreerd. Volgens Liebscher zou deze methode van ontmanganing voor normale omstandigheden niet geschikt zijn, maar wel om piekverbruiken op te vangen.

Volgens Reyonen en Reyonen (1971) komen in watervoerende pakketten poreuze waterdoorlatende ijzerneerslagzones voor. Het ijzerneerslag zelf is zeer compact. Aan de ene kant van deze zone bevat het

grondwater ijzer, aan de andere kant niet. Door deze waarneming komen Reyonen en Reyonen (1971) op de gedachte deze zone kunstmatig aan te brengen. Dit gebeurt door de injectie van zuurstofrijk water. Deze methode wordt de Vyredox-methode genoemd. Volgens Höll (1975) zou de biogene zône, waarin de ijzeroxyderende bacteriën het ijzer uit het grondwater verwijderen, 10 à 20 cm dik zijn. Ook volgens Seppänen (1982) vindt de verwijdering van ijzer in een dunne zone plaats. Mogelijk is deze gedachte van een dunne zone, waarin zich de processen afspelen, afkomstig uit de limnologie. Op de bodem van meren is vaak een scherpe overgang van oxyderende naar reducerende omstandigheden aanwezig. Maar de omstandigheden in meren, waar op de bodem slib en organisch materiaal aanwezig zijn, kunnen niet vergeleken worden met de omstandigheden in een watervoerend pakket.

Volgens Hallberg en Martinell (1976) ontstaat door de invoer van zuurstofrijk water rond de put een min of meer aeroob milieu. In een zone op enige afstand van de put wordt onder invloed van ijzeroxyderende bacteriën ijzer(II) tot ijzer(III) ge-oxydeerd en neergeslagen. In een zone dicht bij de put wordt vervolgens mangaan ge-oxydeerd en neergeslagen. De aanwezigheid van deze bacteriën blijkt uit de aanwezigheid van een adaptatieperiode; de processen verlopen pas goed na een aantal runs van invoer en onttrekking. Bacteriën hebben voor de oxydatie van mangaan meer organisch materiaal nodig dan voor de oxydatie van ijzer. Afgestorven ijzeroxyderende bacteriën vormen deze bron voor mangaanoxyderende bacteriën.

Rott (1975, 1977, 1978, Rott et al 1978) noemt alle processen die bij ontijzering en ontmanganing een rol kunnen spelen, doch geeft niet aan op welke wijze deze processen in het watervoerend pakket

verlopen. Wel zouden bacteriën hierbij een belangrijke rol spelen. Aangezien de ijzerafzettingen ten gevolge van de activiteit van de bacteriën poreus en waterdoorlatend zijn, zou de kans op verstopping van het watervoerend pakket relatief gering zijn (Rott, 1976).

De verklaring, die door Hallberg en Martinell (1976) en door Rott (1975) voor de processen die bij ondergrondse ontijzering en ontmanganing een rol spelen, wordt gegeven, is onbevredigend. Hoewel door hen aan het optreden van ijzer- en mangaanoxyderende bacteriën een belangrijke rol wordt toegekend, lijkt de aanwezigheid van deze bacteriën onwaarschijnlijk. Van het onderzoek op het gebied van putverstopping is immers bekend dat een accumulatie van ijzeroxyden en biomassa in korte tijd tot ernstige verstopping aanleiding kan geven. Tot nu toe is echter nog geen verstopping van het watervoerend pakket geconstateerd.

Bovendien bleek dat bij experimenten in een watervoerend pakket, waarin vanwege het ontbreken van zuurstof van nature geen ijzer- of mangaanoxyderende bacteriën aanwezig kunnen zijn, de ondergrondse ontijzering zonder problemen op gang kan worden gebracht. Dit bleek ook het geval bij putten, die voor de aanvang van de experimenten met chloorbleekloog waren behandeld. Toevoeging van chloorbleekloog tijdens de experimenten gaf ook geen nadelig effect.

De waargenomen verschijnselen kunnen ook op een andere wijze worden verklaard (Van Beek en Vaessen, 1979).

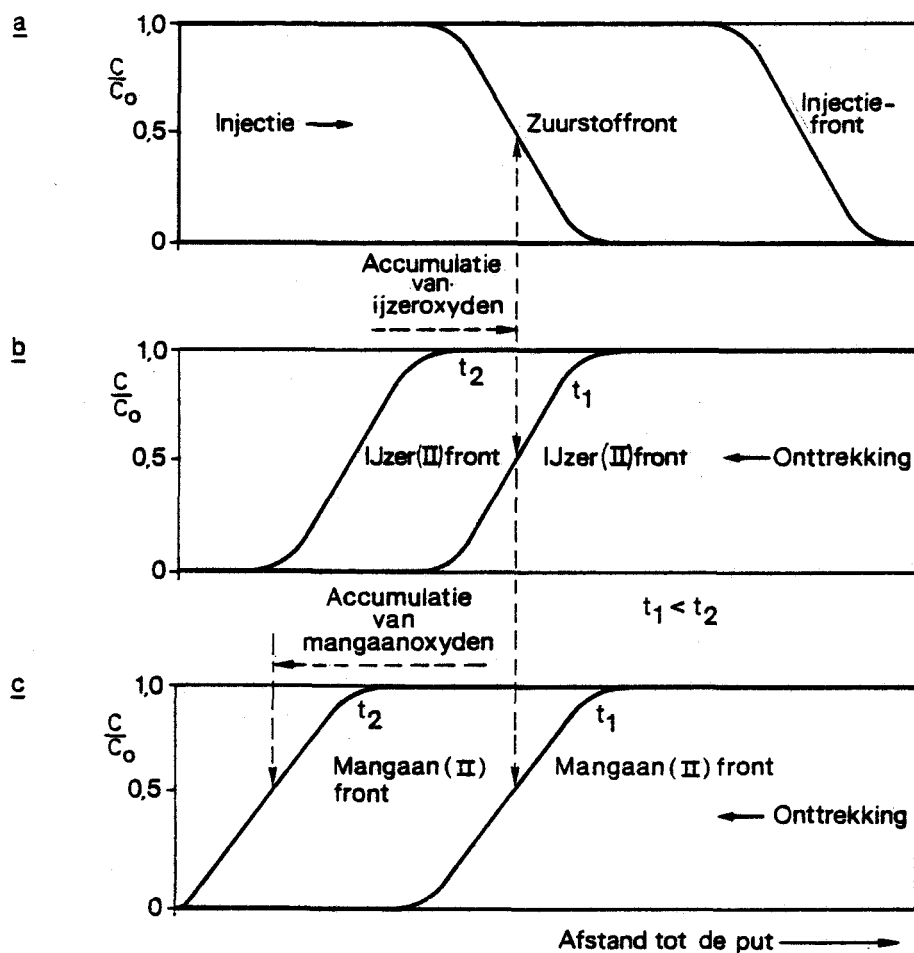
3.1.2 Chromatografisch adsorptie/oxydatie model

Door het invoeren van zuurstofrijk water in het

watervoerend pakket zal het van nature aanwezige anaerobe grondwater worden verdrongen. Allerlei in de vaste fase van het watervoerend pakket aanwezige oxydeerbare verbindingen, zoals ijzer(II)- en mangaan(II)verbindingen, sulfiden, organisch materiaal etc. zullen, zodra zij in contact komen met het zuurstofrijke water, worden geoxydeerd. Hierbij zullen onder andere ijzer- en mangaanoxyden worden gevormd. Doordat de opgeloste zuurstof wordt verbruikt zal het geïnjecteerde water zich verder dan de geïnjecteerde zuurstof van de injectieput af verbreiden. De mate van achterblijven van het zuurstoffront op het injectiefront is afhankelijk van de hoeveelheid oxydeerbare verbindingen (het zuurstofverbruik) in de vaste fase van het watervoerend pakket. In afb. 3a is schematisch de positie van de verschillende fronten aangegeven. De vorm (steilheid) van de verschillende fronten is willekeurig gekozen.

Bij het begin van iedere onttrekking zal een gedeelte van de geïnjecteerde hoeveelheid zuurstof, namelijk de hoeveelheid die nog in oplossing aanwezig is, worden teruggepompt. In afb. 3a is het oppervlak tussen de put en het zuurstoffront een maat voor deze hoeveelheid.

Tijdens de verdere onttrekking zullen door de gevormde ijzer- en mangaanoxyden ijzer(II) en mangaan(II) worden geadsorbeerd. In de literatuur wordt algemeen aangetoond dat allerlei metalen door ijzer- en mangaanoxyden geadsorbeerd kunnen worden. Op dezelfde wijze als tijdens de injectie het zuurstoffront achterblijft bij het injectiefront zullen tijdens de onttrekking het ijzer(II)- en mangaan(II)front door de interactie met de gevormde ijzer- en mangaanoxyden achterblijven bij het onttrekkingsfront. Het ijzer(II)- en man-



Afbeelding 3 - Schematisch overzicht van de processen die bij ontijzering en ontmanganing in het watervoerend pakket optreden. De horizontale as geeft de afstand tot de put aan, de verticale as de fractionele concentratie van de aangegeven parameter, waarbij c_0 tijdens injectie de concentratie in het geïnjecteerde water en tijdens onttrekking de concentratie in het onttrokken water weergeeft. De pijl geeft de richting van de stroming aan. De hellingen van de concentraties zijn willekeurig.

gaan(II)front zullen langzaam door de zone, waarin deze tijdens de injectie gevormde oxyden aanwezig zijn, voortbewegen. Zodra een van deze of beide fronten de put begint te naderen zal de concentratie van ijzer en/of mangaan in het onttrokken water toenemen en dient wederom zuurstofrijk water te worden geïnjecteerd.

Tijdens deze injectie van zuurstofrijk water zal het geadsorbeerde ijzer(II) in ijzer(III) en mangaan(II) in mangaan(IV) worden omgezet. De gevormde oxyden zullen daarbij op de reeds aanwezige afzettingen aangroeien. Volgens deze redenering lijkt de vorming van een weinig volumineus neerslag waarschijnlijk.

Uit de resultaten van de tot nu toe uitgevoerde experimenten blijkt dat in ieder geval onder deze experimentele omstandigheden de ontijzering beter verloopt dan de ontmanganing. Voor een volledige ontmanganing kan veel minder water worden onttrokken dan voor de ontijzering. Dit zou erop kunnen duiden dat ijzer(II) sterker wordt geadsorbeerd dan mangaan(II). Dit zou dan resulteren in een ruimtelijke scheiding van ijzer- en mangaanoxiden. Dit is in afbeelding 3b en c aangegeven: de ijzeroxiden bevinden zich verder van de put af, de mangaanoxiden bevinden zich tussen de put en de zone van de ijzeroxyden in. Het mangaanfront zou dan ook sneller bewegen dan het ijzerfront.

Adsorptie en oxydatie zijn binnen de waterleiding-wereld bekende begrippen. Bij de autokatalytische ontmanganing en ontijzering verlopen de adsorptie en de oxydatie tegelijkertijd naast elkaar. Bij de hier gegeven verklaring daarentegen verlopen de adsorptie en de oxydatie in het watervoerend pakket gescheiden in de tijd. Dit is ook het geval

bij ontijzering en ontmanganing in filters gevuld met "manganeze greensand zeolite" (Sayell and Davis, 1975). Hierbij wordt onbelucht water door de filters geleid, die dan na verloop van tijd met KMnO_4 worden geregenereerd (geoxydeerd). Een soortgelijk proces is kort geleden voorgesteld voor de verwijdering van H_2S met behulp van actieve kool. Hierbij wordt de actieve kool periodiek geregenereerd met verdund chloorbleekloog (Stanton and Yorton, 1982).

In zijn meest recente publikaties noemt Rott (1978, 1981) de afwisselende adsorptie en oxydatie ook als mogelijke verklaring voor de ontijzering in het watervoerend pakket. Ook Martinell (1980) legt in latere publikaties meer nadruk op afwisselende adsorptie en oxydatie.

3.1.3 Efficiëntie van de winning

De verhouding tussen de geïnjecteerde hoeveelheid zuurstofrijk water (V_{in}) en de daaropvolgend onttrokken hoeveelheid ijzervrij water (V_{uit}) geeft de efficiëntie van de winning aan:

$$\alpha = \frac{V_{\text{uit}}}{V_{\text{in}}}$$

Deze efficiëntie kan worden benaderd door van het oxydatiemiddel en de oxydatieprodukten een balans op te zetten. Uitwerking van deze balans leidt tot de volgende relatie:

$$\alpha = 1 + b(1-f-a) \frac{4(\text{CO}_2)_{\text{in}}}{c_{\text{Fe}} + 2c_{\text{Mn}}} \quad (1)$$

Hierin is:

- b = factor, die aangeeft welk gedeelte van het gedurende de eerst cycli gevormde adsorptiecomplex voor de adsorptie van ijzer(II) benut kan worden,
- f = correctiefactor, die aangeeft welk deel van de geïnjecteerde hoeveelheid zuurstof bij de winning weer wordt afgevoerd,
- a = correctiefactor voor het deel van de geïnjecteerde hoeveelheid zuurstof dat verbruikt wordt voor de niet beoogde oxydaties van oxydeerbare verbindingen in de vaste fase van het watervoerend pakket,
- $(\text{CO}_2)_{\text{in}}$ = concentratie van zuurstof in het geïnjecteerde water, in mmol/l,
- $C_{\text{Fe}}, C_{\text{Mn}}$ = concentratie van respectievelijk ijzer (II) en mangaan(II) in het grondwater, in mmol/l.

Zoals reeds aangegeven zal tijdens de onttrekking onmiddellijk na de injectie een gedeelte van de ingebrachte zuurstof weer worden teruggepompt. Hoe kleiner dit gedeelte is des te kleiner is de waarde van f. Over de waarde van f is enige informatie beschikbaar. Bij experimenten te Andelst, waarbij de injectie van zuurstofrijk water alleen via de winput plaatsvond, werd door de WMG een waarde van circa 0,20 voor f gevonden. Uit gegevens van een experiment te Chalon sur Saône kan een waarde van circa 0,45 voor f worden berekend (Flygare, 1976). Bij andere experimenten zijn kleinere waarden voor f gevonden.

Informatie over de waarde van a, de fractie van de toegevoerde hoeveelheid zuurstof die in niet be-

oogde oxydatiereacties wordt verbruikt, is niet beschikbaar. Aangezien de hoeveelheid sulfide en organisch materiaal in de door zuurstof beïnvloede zone rond de put eindig is, zullen deze reacties na verloop van tijd niet meer optreden. De waarde van a zal dus tot 0 naderen; de efficiëntie van de winning zal daardoor beter worden.

Informatie over de waarde van b is niet beschikbaar. Om doorslaan van ijzer te voorkomen, kan het onmiddellijk nabij de put aanwezige adsorptiecomplex niet worden benut. Na enkele cycli van injectie en onttrekking zal dit gedeelte van het adsorptiecomplex geen rol meer spelen in de zuurstofbalans en zal de waarde van b naar 1 naderen.

Indien men alleen geïnteresseerd is in de ontijzering en de efficiëntie van de winning door de ontijzering wordt bepaald gaat vergelijking 1 over in:

$$\alpha_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} = 1 + b(1 - f - a) \alpha_{\text{max}}^{\text{Fe}} \quad (2)$$

Hierin is $\alpha_{\text{max}}^{\text{Fe}}$ de maximaal bereikbare efficiëntie van de winning indien alle zuurstof voor de oxydatie van ijzer(II) wordt verbruikt:

$$\alpha_{\text{max}}^{\text{Fe}} = \frac{4(c_{\text{O}_2})_{\text{in}}}{c_{\text{Fe}}}$$

Uit de vergelijkingen (1) en (2) volgt dat bij de ontijzering de efficiëntie van de winning wordt bepaald door de concentratie van ijzer(II) in het grondwater, de concentratie van zuurstof in het geïnjecteerde water en het rendement van de ontijzering, dat wil zeggen in hoeverre de toegevoerde zuurstof voor de oxydatie van ijzer(II) beschikbaar is.

3.1.4 Adsorptie door ijzer- en mangaanoxyden

In de natuur komen vele amorfe en (micro)kristallijne ijzerhydroxyden en mangaanoxyden voor. In deze paragraaf zal daarin geen onderscheid worden gemaakt.

IJzer- en mangaanoxyden bezitten een amfoteer karakter. Onder normale omstandigheden (pH 6 à 8) bezitten mangaanoxyden een netto negatieve lading. De netto-lading van ijzeroxyden varieert van nul tot enigszins positief. De pH waarbij de netto lading gelijk is aan nul varieert voor mangaanoxyden tussen 2,8 en 7,2 en voor ijzeroxyden tussen 6,5 en 8,5 (Stumm and Morgan 1981, p. 631). Voor ijzeroxyden worden ook lagere pH-waarden vermeld, namelijk tussen 3,6 en 8,5 (Yariv and Cross p 217). Naast deze oxyden kunnen in het watervoerend pakket ook nog allerlei andere negatief geladen stoffen aanwezig zijn: kleimineralen, organisch materiaal, kwarts etc. Ook deze negatief geladen stoffen kunnen aan hun oppervlak kationen uit de oplossing adsorberen.

Ijzer- en mangaanoxyden zijn in staat allerlei zware metalen aan hun oppervlak te adsorberen. Dit blijkt bijvoorbeeld uit de vorming van mangaan-knollen op de bodem van oceanen en meren. Ook kunnen zij anionen adsorberen, bijvoorbeeld arseen in het geval van drinkwaterslibben (Koppers 1983).

De mate van adsorptie van een kation wordt bepaald door (Jenne, 1968, Davis en Leckie, 1978, Benjamin en Leckie, 1981, Benjamin et al, 1982) de concentratie van het betreffende kation, de concentratie van de overige kationen en anionen, de pH, de aanwezigheid van organische en anorganische complexvormers en de "concentratie" van de oxyden.

Zoals reeds aangegeven bestaat het oppervlak van de ijzer- en mangaanoxyden uit hydroxylgroepen en

is de lading van deze groepen afhankelijk van de pH.

Binnen de hydroxylgroepen kan onderscheid gemaakt worden naar hun plaats op de amorfe en (micro)-kristallijne oppervlakken, bijvoorbeeld op een vlak of op de rand van een vlak. Tot nu toe is het niet mogelijk geweest deze adsorptie kwantitatief te beschrijven. Wel blijkt dat hierbij protonen vrijkomen (onder andere Kalbasi et al, 1978). Dit zou dan bij ondergrondse ontijzering moeten resulteren in een iets lagere pH van het onttrokken grondwater. Deze lagere pH is tot nu toe niet waargenomen.

Dat het inderdaad om adsorptiereacties gaat is onder meer door Graveland (1971) aangetoond. De adsorptie van mangaan wordt beïnvloed door de pH en de concentratie van natrium. Het is niet duidelijk of ook nog met andere mechanismen rekening dient te worden gehouden (Hem, 1978).

IJzer- en mangaanoppervlakken zijn ook in staat organisch materiaal te adsorberen. Of en in hoeverre deze adsorptie aanleiding geeft tot een verhoogde microbiologische activiteit is niet bekend. IJzeroxyden kunnen ook zwavelwaterstof adsorberen. Van deze eigenschap werd vroeger algemeen gebruik gemaakt om het onttrokken moerasgas (methaan) te zuiveren. Bij olieboringen worden ijzeroxyden aan de boorspoeling toegevoegd om instorten van het boorgat ten gevolge van vrijkomend H_2S -gas te voorkomen (Garrett et al, 1979).

Het optreden van adsorptie is ook van de conventionele zuivering bekend. Na het uitzetten van de beluchting gaat de ontijzering gedurende de filtratie nog geruime tijd door. Mogelijk berust de

zogenaamde "biologische Entmanganung", die in de Bondsrepubliek Duitsland wordt toegepast, op hetzelfde verschijnsel.

3.1.5 Oxydatie

Bij gelijke pH is de oxydatiesnelheid van ijzer(II) onder invloed van zuurstof veel groter dan van mangaan(II). In geadsorbeerde toestand wordt de oxydatiesnelheid vele malen groter (Duke, 1967). Dit verschijnsel is met name voor de oxydatie van mangaan bekend (Graveland, 1971, Hem, 1964, 1963). Recent is ook de autokatalytische oxydatie van ijzer(II) aangetoond (Sung and Morgan, 1980a, Sung, 1983). Dit verschijnsel treedt vooral op bij $pH > 7$.

Bij de gebruikelijke zuivering treedt bij de oxydatie en hydrolyse van respectievelijk ijzer(II) en mangaan(II) een verzuring (protonenproduktie) op. Bij de ondergrondse ontijzering zal de mate van verzuring onder andere bepaald worden door de wijze van adsorptie. In een aantal gevallen is in het teruggewonnen injectiewater een lagere pH gemeten dan voor de injectie. Deze lagere pH kan echter ook door het optreden van andere reacties worden verklaard.

3.2 Hydraulica

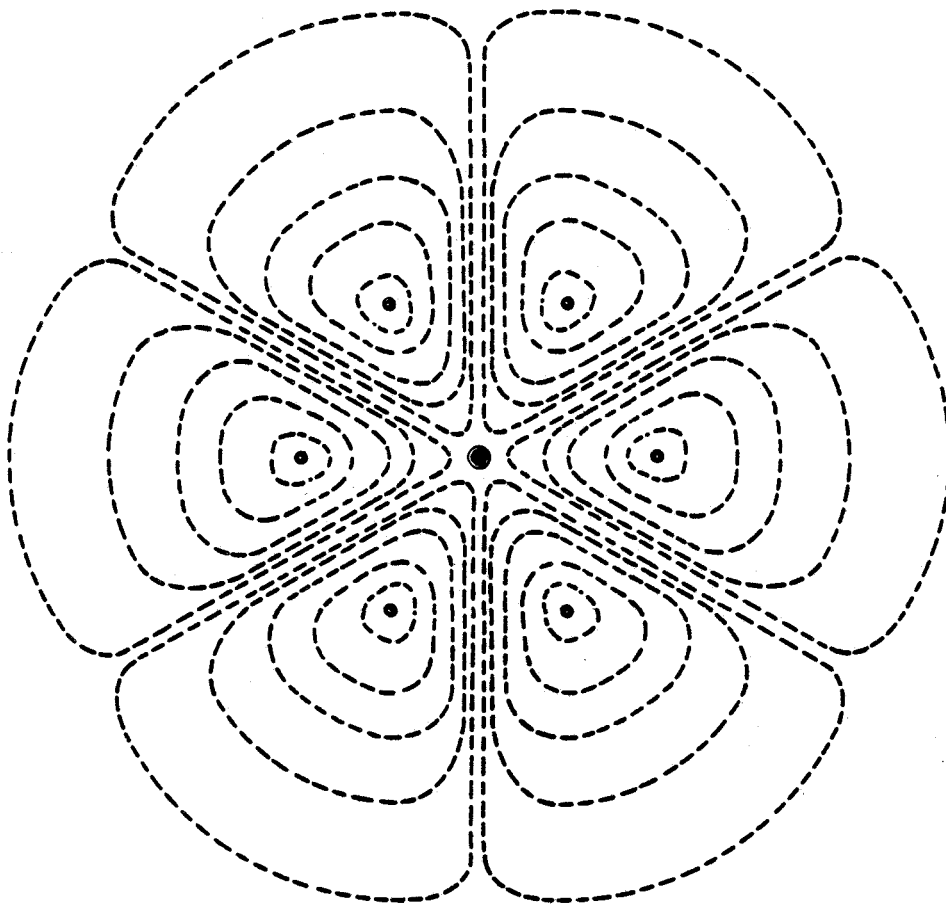
Bij de Vyredoxmethode wordt het zuurstofbevattende water via satellietputten en eventueel ook via de onttrekkingsput in het watervoerend pakket gebracht. Volgens de exploitant zou deze methode van injecteren tot betere ontijzering en ontmanganing leiden dan bij injectie via de onttrekkingsput alleen.

In afbeelding 4 is de verbreiding van het geïnjecteerde water rond satellietputten weergegeven. De verbreiding van het injectiewater blijkt lobvormig. Rond de onttrekkingsput blijft het oorspronkelijke grondwater aanwezig. Indien ook via de onttrekkingsput wordt geïnjecteerd, wordt dit oorspronkelijke grondwater verdrongen. Bij onttrekking zal langs de symmetrielijnen door de onttrekkingsput en tussen de satellietputten sneller ijzerbevattend grondwater doorbreken dan langs de symmetrielijnen door de onttrekkingsput en de satellietputten.

Bij injectie alleen via de onttrekkingsput zal het injectiewater zich gelijkmatig cylindervormig verbreiden. Uit geohydrologisch oogpunt bestaan geen overwegingen die pleiten voor injectie via satellietputten. Bij een sterke regionale grondwaterstroming of op de rand van een puttenveld zouden satellietputten wel van voordeel kunnen zijn door deze wat stroomopwaarts te plaatsen.

Doordat bij injectie via de onttrekkingsput gedurende de onttrekking weer een gedeelte van de geïnjecteerde zuurstof wordt teruggepompt kan uit oogpunt van zuurstofverbruik injectie via satellietputten mogelijk wel voordelen bieden.

Toepassing van de methode van ondergrondse ontijzering dient bij de aanwezigheid van een blind filtergedeelte in zijn algemeenheid te worden ontvaden, in het bijzonder wanneer slecht doorlatende kleilagen zijn doorboord. Door de mogelijk aanwezige verschillen in hydraulische potentiaal van het water boven en onder de kleilaag zal de injectie van het zuurstofbevattende water niet optimaal kunnen geschieden. Tijdens rustperioden zal water van het ene naar het andere pakket stromen en de efficiëntie van de winning ongunstig kunnen beïnvloeden.



- onttrekkingsput
- injectieput

Afbeelding 4 - Boven aanzicht van opeenvolgende frontposities van het via de satellietputten geïnjecteerde water. Ter plaatse van de onttrekkingsput is een stagnatiepunt aanwezig.

vloeden.

Bij experimenten met put 4 op het puttenveld Putten (WMG) is een dergelijke situatie waargenomen. Deze experimenten zijn derhalve gestaakt en zullen niet verder worden beschreven.

De chemische samenstelling van het naar een put toestromende water behoeft zowel in horizontale als in verticale richting niet homogeen van samenstelling te zijn. Het beste voorbeeld hiervan wordt gevormd door putten die grondwater onttrekken dat zowel zuurstof als ijzer bevat. Het grondwater in een gedeelte van het watervoerend pakket, waarin het putfilter staat gesteld, bevat zuurstof, terwijl een ander gedeelte ijzer bevat. De concentraties van deze parameters zijn in het grondwater in het watervoerend pakket dus hoger dan in het onttrokken grondwater wordt gemeten.

Het resultaat van ondergrondse ontijzering kan derhalve in putten, die een mengsel van verschillende grondwatersamenstellingen onttrekken achterblijven bij de verwachtingen op grond van alleen de ijzerconcentratie. Dit zal vooral het geval zijn in putten met lange filters, en dan met name in freatische pakketten, en in putten met een blind gedeelte, in het bijzonder indien kleilagen zijn doorboord.

3.3

Samenvatting

Op grond van het gepresenteerde model kunnen onderstaande gevolgtrekkingen worden gemaakt.

- a. De efficiëntie van het proces wordt weergegeven door de verhouding van het onttrokken en het geïnjecteerde volume. De efficiëntie wordt mede bepaald door de ijzerconcentratie van het onttrokken water.

- b. Een tweede parameter om het proces te karakteriseren is het rendement van het verbruik van zuurstof ten behoeve van de ontijzering. Op deze wijze is het mogelijk experimenten onderling te vergelijken.
- c. Indien het zuurstofbevattende water via de winput wordt geïnjecteerd, zal bij de daaropvolgende onttrekking hiervan een gedeelte worden teruggepompt.
- d. Het geadsorbeerde ijzer(II) en mangaan(II) worden door de in het injectiewater aanwezige zuurstof geoxydeerd tot respectievelijk ijzer(III) en mangaan(IV) en zullen vervolgens hydrolyseren tot ijzer(III)hydroxyden en mangaan(IV)oxyden. Ten gevolge van deze hydrolyse zal de pH in het injectiewater dalen. Deze pH-daling is tot nu toe niet duidelijk aangetoond. In sommige gevallen is een pH-daling gevonden, doch deze kan ook door het optreden van andere reacties worden verklaard.
- e. De op deze wijze gevormde ijzer- en mangaanoxyden zijn bij de daaropvolgende onttrekking in staat ijzer(II) en mangaan(II) te adsorberen. Het is nog niet mogelijk dit adsorptieproces kwantitatief te beschrijven. Vele factoren spelen hierbij een rol.
- f. Naar verwachting zullen op deze wijze vrij compacte neerslagen worden gevormd, vergelijkbaar met diepbedfiltratie.
- g. Indien rond de put nog andere oxydeerbare verbindingen aanwezig zijn, kunnen ook deze stoffen door de in het injectiewater aanwezige zuurstof worden geoxydeerd. Deze reacties zullen alleen in het injectiewater zijn waar te nemen. Bij aanwezigheid van sulfiden kan de concentratie van sulfaat en bij aanwezigheid van organisch materiaal de concentratie van

vrij koolzuur en/of TOC in het teruggewonnen injectiewater toenemen. Deze oxydatiereacties gaan gepaard met een verlaging van de pH.

- h. Deze pH-verlaging zal bij afwezigheid van kalk door het waterstofcarbonaat - vrij koolzuur evenwicht worden tegengewerkt. Dit resulteert in een afneming van de concentratie van waterstofcarbonaat en in een toeneming van vrij koolzuur. Bij aanwezigheid van kalk zal de pH-verlaging worden tegengewerkt door het kalk-waterstofcarbonaat evenwicht, resulterend in een toeneming van de concentraties van calcium en waterstofcarbonaat.
- i. Onder normale omstandigheden zullen de ijzerhydroxyden in het watervoerend pakket een positieve lading bezitten. Hoe lager de pH des te geringer zal de adsorptie van ijzer(II) zijn.
- j. IJzer wordt sterker geadsorbeerd dan mangaan. Ontmanganing zal daarom pas op kunnen treden nadat praktisch al het ijzer is verwijderd.
- k. IJzerhydroxyden zijn ook in staat andere metalen te adsorberen. Zij kunnen derhalve een bescherming tegen verontreiniging door zware metalen bieden.
- l. IJzerhydroxyden zijn ook in staat organische stoffen te adsorberen. Zij kunnen derhalve een bescherming tegen verontreiniging door organische stoffen vormen. Deze accumulatie van organisch materiaal zou een microbiologische activiteit kunnen bevorderen. Tot nu toe zijn hiervoor nog geen aanwijzingen gevonden.
- m. IJzerhydroxyden zijn ook in staat zwavelwaterstof te adsorberen. Het onttrokken water zal geen H_2S meer bevatten.
- n. Aangezien ondergrondse ontijzering geen bacteriologisch proces is, zijn bij dit proces ook geen bacteriologische problemen te verwachten,

zoals wel door Bieske (1970) is gesuggereerd.

- o. Injectie van zuurstofbevattend water kan zowel via satellietputten als via de winput zelf plaatsvinden. Indien ter plaatse van de put een aanmerkelijke grondwaterstroming aanwezig is, kan injectie via satellietputten voordelen hebben indien deze putten stroomopwaarts zijn geplaatst. Ook kunnen er met betrekking tot het zuurstofverbruik voordelen zijn.
- p. Bij een mengwater, dit wil zeggen grondwater dat zowel zuurstof als ijzer bevat, zal de ijzerconcentratie in het gedeelte van het wattervoerend pakket, vanwaar dit ijzer afkomstig is, hoger zijn. De ondergrondse ontijzering zal hierdoor ongunstiger verlopen dan mogelijk aanvankelijk werd verwacht. De kans op het aantreffen van een mengwater zal groot zijn in het geval van lange putfilters in freatische pakketten. Mogelijk vormt dit de achtergrond van de aanbeveling om ondergrondse ontijzering bij korte putfilters toe te passen (Rott, 1977).
- q. Toepassing van ondergrondse ontijzering in putten met een blind gedeelte wordt in zijn algemeenheid ontraden, vooral wanneer scheidende kleilagen zijn doorboord. Aan weerszijden van de kleilaag kan zowel de chemische samenstelling als de hydraulische potentiaal van het water verschillend zijn. Beide geven aanleiding tot problemen.
- r. Indien in het grondwater geen reductiemiddel aanwezig is, zullen de gevormde ijzerafzettingen na beëindiging van de toepassing van ondergrondse ontijzering niet in oplossing gaan. De ijzerconcentratie van het dan onttrokken grondwater zal niet hoger zijn dan voorheen het geval was.

RESULTATEN VAN EXPERIMENTEN BUITEN NEDERLAND

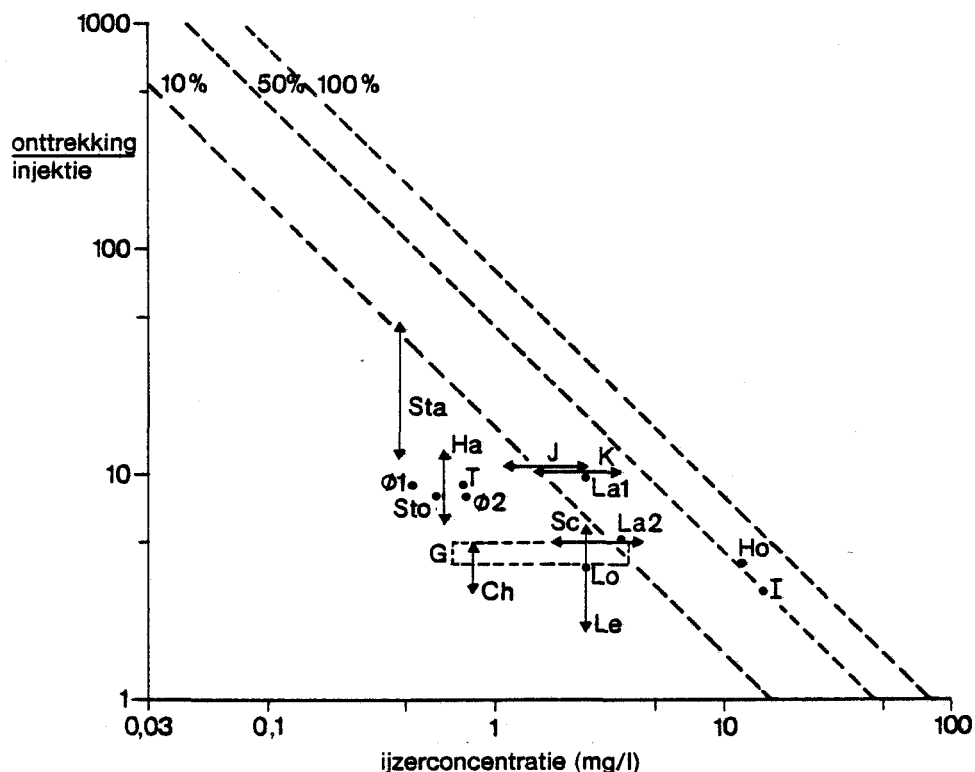
Op het eind van de jaren 60 zijn de eerste experimenten met ondergrondse ontijzering gestart in Finland, en kort daarna in Zweden en Denemarken. Veel van deze experimenten zijn uitgevoerd door Vyrmetoder AB, een firma die deze methode commercieel tracht te exploiteren. Vervolgens is onderzoek uitgevoerd door de Technische Universiteit van Hannover. Dit onderzoek was niet vrij van commerciële bindingen met Subterra. De resultaten van deze onderzoeken zijn gepubliceerd, maar de gegeven informatie is niet altijd volledig. Opvallend is dat de laatste jaren weinig informatie naar buiten wordt gebracht.

In tabel 1 is van experimenten in het buitenland een aantal parameters samengevat, die bij de zuivering van grondwater van belang zijn. Uit deze tabel blijkt dat de spreiding in de samenstelling, afgezien van enkele uitzonderingen, gering is. Het grondwater in de betrokken experimenten bevat 0 tot 0,5 mg/l ammonium, 0 tot 0,4 mg/l mangaan, terwijl de ijzerconcentratie varieert tussen 0,5 en 4 mg/l.

In afbeelding 5 is voor de ontijzering het verband tussen de efficiëntie van de winning en de ijzerconcentratie weergegeven als functie van het rendement van de ontijzering. Tevens zijn in deze afbeelding de gevonden efficiënties van winning van een aantal experimenten aangegeven.

Tabel 1 - Chemische samenstelling en efficiëntie van de winning
in buitenlandse projecten

	pH	KMnO ₄	Fe	Mn	NH ₄	α	referentie
Chalon sur Saone	6,9		0,80	0,15	0	3-5	Martinell 1980
Grimsås put 1	6,6	4	3,9	0,07	0,8	4-5	Brandes et al 1981
put 2	6,4	3	0,64	0,07	< 0,1		Brandes et al 1981
Hamborn	7,55		0,6	na		6-13	Rott 1977
Homborg			12	0,4		4	Rott 1977
Isernhagen	6,8		15	2		3	Rott 1977
Jokiranta			1,1-2,5			11	Rott 1976
Kellokoski			1,5-3,5			11	Rott 1976
Landringhausen put 1	6,85	7	2,45	0,27	0	10	Rott 1975
put 2	6,85	7	3,6	0,22	0	5	Rott 1975
Lengo	7,4		2,5	0,22		2-6	Rott 1977
Loviselund	6,76		2,5	0,34	< 0,1	4	Brandes et al 1981
Ørslevkloster put 1	7,59	2,6	1,2	0,25	0,2		Glensvig 1976
put 2	7,67	3,2	0,44	0,26	0	9	Glensvig 1976
put 3	7,42	3,4	0,75	0,20	0,1	8	Glensvig 1976
Schepelse	6,8		1,8-4,4	1,5-2,2		5	Rott 1977
Stallarholmen	7,2	5	0,38	0,11	< 0,1	12-48	Brandes et al 1981
Stockholm			0,55	0,08		8	Foliot 1978
Trehøje	7,2	3,9	0,73	0,07	0,4	9	Martinell 1980
Stallarholmen	7,5	5	2,3	0,19	< 0,1	?	Martinell 1980
Tergast put X,Y	6,9		2,0	0,4		?	Rott 1977
put 19	6,5		9,8	0,3		?	Rott 1977
Isernhagen		20-40	5-37	1,1-2,2	0-0,5	?	Groba et al 1979



Afbeelding 5 - Verband tussen de efficiëntie van dewinning en de ijzerconcentratie van het grondwater bij experimenten die in het buitenland zijn uitgevoerd. Tevens is het rendement van de ontijzering aangegeven, hierbij is de concentratie van zuurstof in het injectiewater gelijk gesteld aan 9 mg/l.

Ch : Chalon sur Saone

Le : Lemgo

G : Grimsås

Lo : Loviselund

Ha : Hamborn

Ø1 : Ørslevkloster put 1

Ho : Homberg

Ø2 : Ørslevkloster put 2

I : Isernhagen

Sc : Schepelse

J : Jokiranta

Sta: Stallarholmen

K : Kellokoski

Sto: Stockholm

La1: Landringhausen put 1

T : Trehøje

La2: Landringhausen put 2

5 OPZET VAN DE EXPERIMENTEN

5.1 Geohydrologie en putconstructie

Enige aspecten van geohydrologie en putconstructie zijn in bijlage 1 samengevat en in afbeelding 6 weergegeven. De experimenten zijn uitgevoerd met normale produktieputten, die over het algemeen al jarenlang in bedrijf waren.

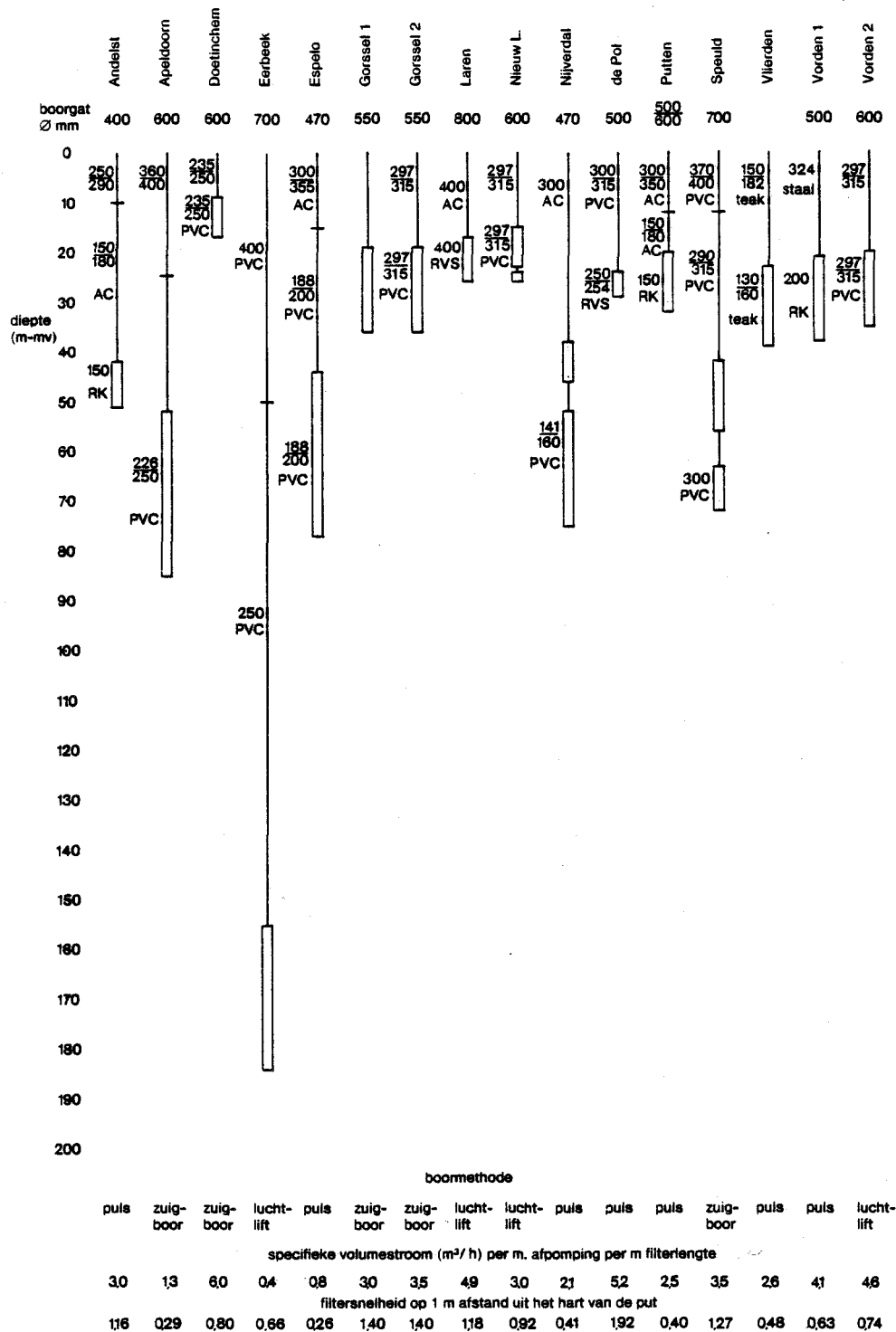
Om de geohydrologische eigenschappen van het wattervoerend pakket en de hydraulische eigenschappen van de putten onderling te kunnen vergelijken zijn de volumestroom per m afpompings per m filterlengte en de filtersnelheid op de boorgatwand berekend. De specifieke volumestroom blijkt te variëren tussen 1 en 6 $((\text{m}^3/\text{h})/\text{m})/\text{m}$, de filtersnelheid op de boorgatwand tussen 1 en 5 m/h en op 1 m afstand uit het hart van de put tussen 0,2 en 2 m/h.

Uit afbeelding 6 blijkt tevens dat in het experiment allerlei boormethoden en putmaterialen zijn vertegenwoordigd. De meeste putfilters bevinden zich op een geringe diepte, namelijk tussen 20 en 40 m-mv. Een aantal van de putfilters heeft een blind gedeelte.

5.2 Chemische samenstelling van het grondwater

De chemische samenstelling van het bij de experimenten betrokken grondwater is in bijlage 2 samengevat. Op grond van de mate van anaërobie is de volgende indeling mogelijk.

- a. Het onttrokken grondwater bevat zuurstof en/of nitraat en ijzer en/of mangaan en/of ammonium. Het onttrokken grondwater is derhalve een mengsel bestaande uit ijzerbevattend grondwater en zuurstofbevattend grondwater. Dit impliceert



Afbeelding 6 - Samenvatting van de putconstructie en enige hydraulische informatie over de bij de experimenten betrokken putten.

dat de concentratie van ijzer in het grondwater, in het gedeelte van het watervoerend pakket vanwaar het afkomstig is, hoger is. Dit bemoeilijkt de interpretatie van de verkregen resultaten.

- b. Het onttrokken grondwater bevat ijzer en/of mangaan en/of ammonium. Hier is het gehele watervoerend pakket anaeroob geworden.
- c. Het onttrokken grondwater bevat ijzer en/of mangaan en/of ammonium en zwavelwaterstof en/of methaan. De concentratie van ijzer kan hier beïnvloed zijn door de vorming van ijzersulfiden.

Het watervoerend pakket wordt in deze volgorde steeds meer anaeroob. De geïnjecteerde zuurstof kan derhalve steeds meer in allerlei nevenreacties worden verbruikt.

Bijkomende variabelen binnen de onderscheiden typen zijn de concentraties van de vermelde parameters en hun onderlinge verhouding. Ook andere parameters kunnen van belang zijn: pH, opgelost organisch materiaal, totale ionenconcentratie etc.

In onderstaande tabel zijn de winningen waar de experimenten zijn uitgevoerd volgens bovengenoemde indeling gerangschikt.

Tabel 2 - Indeling van de winningen op basis van de chemische samenstelling van het onttrokken grondwater.

a	b	c
$O_2/NO_3 + Fe/Mn/NH_4$	$Fe/Mn/NH_4$	$Fe/Mn/NH_4 + H_2S/CH_4$
Apeldoorn (VNB)	Andelst (WMG)	Nieuw Lekkerland (A+V)
Doetinchem (WOG)	Eerbeek (WMG)	
Espelo (WMO)	Gorssel (WOG)	
Laren (WMN)	Vorden (WOG)	
Nijverdal (WMO)		
De Pol (WOG)		
Putten (WMG)		
Speuld (WMG)		
Vlierden (WOB)		

5.3

Injectie van zuurstofbevattend water

In de meeste gevallen wordt leidingwater als injectiewater gebruikt. Leidingwater bevat gewoonlijk circa 10 mg/l zuurstof. Het leidingwater te Apeldoorn bevatte circa 7 mg/l zuurstof. In Nieuw Lekkerland werd aanvankelijk de zuurstofconcentratie in het injectiewater met behulp van zuurstof uit een cylinder opgevoerd tot circa 13 mg/l. Bij de experimenten te Doetinchem en Vorden wordt een deelstroom van het onttrokken water na beluchting geïnjecteerd. In Vorden werd het onttrokken water met een te grote compressor belucht, waardoor in de put een krachtige ontluchting optrad. Het geïnjecteerde water moet hier naar schatting tot 16 mg/l zuurstof hebben bevat.

Het injectiewater wordt naar de put gevoerd hetzij gebruik makend van de ruwwaterleiding dan wel via een apart aangelegde leiding. Indien gebruik gemaakt wordt van de ruwwaterleiding zal het water

tevens door de stijgbuis en de onderwaterpomp stromen. Tijdens de duur van het experiment zijn in Apeldoorn, Doetinchem, Putten en Vlierden geen nadelige gevolgen van het tegengesteld draaien van de onderwaterpomp opgemerkt. Indien het injectiewater via een aparte leiding wordt toegevoerd, komt dit via een opening in de putkop in de put terecht. Bij persputten is verstopping van de put door luchtbellen zeer gevreesd; bij enkele experimenten steeg de waterspiegel in de put tijdens injectie enigszins. Deze stijging gaf geen aanleiding tot problemen. Door de omkering van de stromingsrichting bij onttrekking wordt het verstoppend materiaal weer verwijderd. In Vorden en Doetinchem was het water onttrokken onmiddellijk na de injectie gedurende korte tijd melkwit, door de aanwezigheid van uiterst kleine gasbellen.

5.4

Samenvatting

De experimenten zijn uitgevoerd in een verscheidenheid van situaties zowel met betrekking tot geohydrologie, putconstructie, wijze van injectie en wat minder met betrekking tot geohydrochemie.

De variatie in de grofte van het watervoerend pakket kan aangegeven worden met de volumestroom per m afpompingsputfilter. Deze waarde varieerde tussen 1 en 5 ((m³/h)/m)/m.

Voor de aanleg van de putten zijn verschillende boormethoden gebruikt, namelijk puls, zuigboor en luchtlift. De putfilters bestaan uit allerlei materiaal, namelijk PVC, AC, RVS, RK en teak.

Het grondwater in de experimenten wordt onttrokken aan watervoerende pakketten met grote verschillen in de mate van aerobie; van aeroob, dit wil zeggen zuurstofbevattend, tot anaeroob en tot zeer anaeroob, dit wil zeggen H₂S en CH₄ bevattend. Bij de

experimenten was slechts één winning met zeer anaeroob grondwater betrokken.

Het injectiewater bestond over het algemeen uit leidingwater, in sommige gevallen met een verhoogde zuurstofconcentratie. In andere gevallen werd een deelstroom van het onttrokken water, na beluchting, geïnjecteerd. Het injectiewater werd via de ruwwaterleiding of via een apart gelegde leiding naar de put toegevoerd. In sommige gevallen ontstond in de put in de loop van de injectie een weerstand en steeg de waterspiegel enigszins. Deze weerstand verdween weer tijdens de daaropvolgende onttrekking.

6 RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN

De meeste experimenten zijn gericht geweest op de verwijdering van ijzer uit grondwater, namelijk te Andelst, Apeldoorn, Doetinchem, Eerbeek, Espelo, Gorssel, Nieuw Lekkerland, Nijverdal, De Pol, Speuld, Vlierden en Vorden. De experimenten te Laren en Putten waren gericht op de verwijdering van mangaan.

6.1 Ontijzering

Bij de ontijzering wordt het einde van een run vrij arbitrair gekozen. In de praktijk wordt gewoonlijk tot injectie van zuurstofrijk water overgegaan zodra de concentratie van ijzer 0,1 à 0,2 mg/l overschrijdt. Verschillende bedrijven gaan echter al tot injectie over indien 0,05 à 0,1 mg/l wordt overschreden, terwijl anderen pas later weer tot injectie overgaan. Dit verschijnsel bemoeilijkt de onderlinge vergelijkbaarheid van de uitgevoerde experimenten.

In bijlage 3 zijn de resultaten van de experimenten samengevat. In deze bijlage is de ratio tussen het onttrokken en het geïnjecteerde volume uitgezet tegen de ijzerconcentratie en het nummer van de run. Indien weinig runs beschikbaar zijn, is de ijzerconcentratie per run tegen de ratio uitgezet. Uit deze bijlage blijkt dat de ontijzering, bij een goede bedrijfsvoering, steeds beter gaat verlopen. Dit komt tot uiting in een steeds lagere concentratie van ijzer bij gefixeerde lengte van de run, dan wel in een steeds groter onttrokken volume bij gefixeerde concentratie van ijzer. Na verloop van tijd zal zich een evenwicht instellen waarbij de situatie nauwelijks meer zal veranderen. Deze situatie doet zich voor in Doetinchem,

Espelo, Gorssel, Laren, Nieuw- Lekkerland, De Pol en Vorden. De aanwezige fluctuaties in het verloop worden toegeschreven aan toevallige oorzaken.

Uit tabel 3 blijkt dat de concentratie van ijzer in het grondwater op de winningen Andelst, Eerbeek en Speuld respectievelijk circa 0,22, 0,30 en 0,13 mg/l bedraagt. Hier kunnen zeer hoge ratio's, 25 à 100, tussen onttrokken en geïnjecteerd volume worden bereikt. Aangezien hier het eindpunt van een run nog "diffuser" en daardoor nog meer arbitrair is, zijn deze resultaten nog minder onderling vergelijkbaar.

Uit bijlage 3 blijkt dat op de winning te Vlierden de ijzerconcentratie gedurende de laatste runs sterk toeneemt. Waarschijnlijk wordt hier een te groot volume onttrokken waardoor het systeem als het ware wordt overvraagd. Mogelijk zou bij een kleinere ratio, bijvoorbeeld 2,5 à 3,0, de ijzerconcentratie 0,2 mg/l niet hebben overschreden.

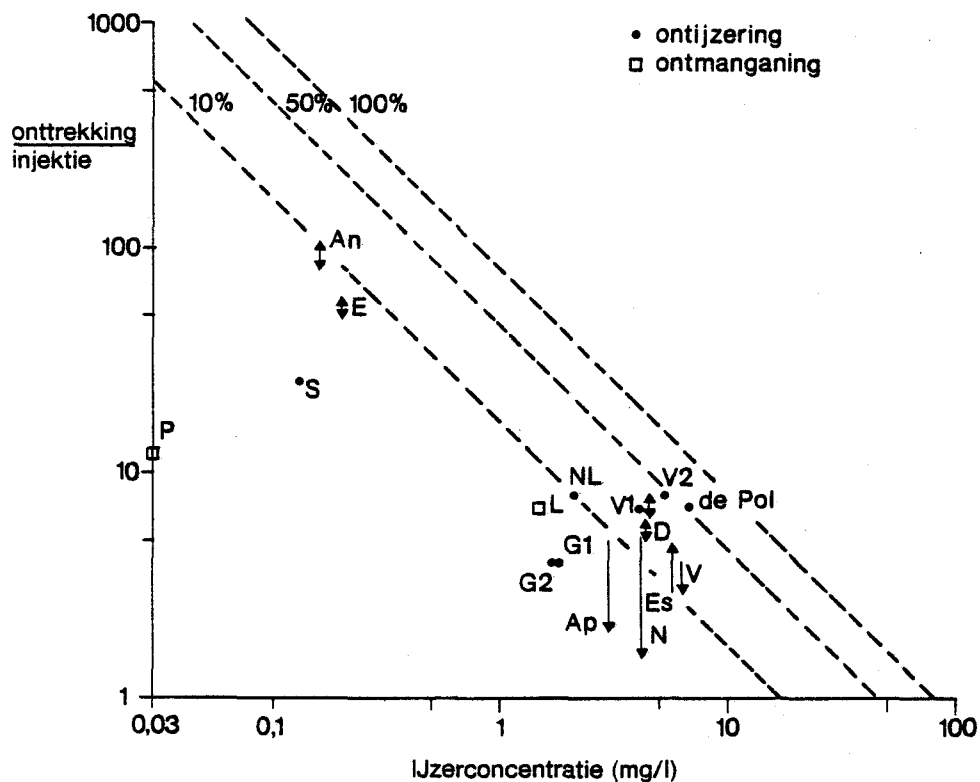
Uit bijlage 3 blijkt dat op de winning te Apeldoorn de ontijzering steeds beter gaat verlopen maar dat het resultaat toch achterblijft op de verwachtingen. Om tot een beter resultaat te komen is vervolgens verschillende keren de ratio verkleind. Ook deze verkleiningen gaven geen spectaculaire verbetering te zien. Daarop zijn de experimenten in Apeldoorn gestaakt.

Tabel 3 - Chemische samenstelling van het onttrokken grondwater vóór de aanvang van de experimenten en de efficiëntie van de winning voor de ontijzering (respectievelijk ontmanganing)

	pH	KMnO ₄	Fe	Mn	NH ₄	α
Andelst	7,8	3	0,22	0,07	0,02	80 à 100
Apeldoorn	6,3	1	3,0	0,08	<0,05	5 → 2
Doetinchem put 1	7,1	10	4,4	0,93	0,32	5 à 6
Eerbeek	7,9	6	0,30	0,05	0,08	50
Espelo	6,9	3	5,7	0,32	<0,01	3
Gorssel put 1	7,5	12	1,8	0,12	0,28	4
put 2	7,5	6	1,7	0,10	0,28	4
Laren	7,2	4	1,5	1,3	0,26	(3,5)
Nieuw Lekkerland	7,4	6,5	2,1	0,18	4,8	8
Nijverdal	6,3	<1	4,2	0,11	0,01	5,3 → 1,5
De Pol	7,3	12	6,7	0,35	0,37	7
Putten	8,2	2	0,02	0,16	0,02	(12)
Speuld	7,9	2	0,13	0,05	<0,02	25
Vlierden	6,8	14,5	6,3	0,37	0,29	3
Vorden put 1	7,4	10	4,5	0,25	0,47	6 à 8
Vorden put 2	7,4	13	5,2	0,62	0,47	8

Bij de experimenten te Nijverdal heeft zich een zelfde situatie voorgedaan. De resultaten werden met verloop van tijd steeds iets beter, maar een drastische verkleining van de ratio gaf geen spectaculaire verbetering. Daarop zijn ook deze experimenten gestaakt.

De resultaten van de experimenten zijn tevens in afbeelding 7 weergegeven. In deze afbeelding is ook het rendement van het zuurstofverbruik aangegeven. Uit deze afbeelding blijkt dat de ontijzering op de Pol en te Vorden zeer efficiënt plaatsvindt. De experimenten in Laren, Nieuw Lekkerland en Vlierden verlopen goed. Naar verwachting zouden



Afbeelding 7 - Verband tussen de efficiëntie van de winning en de ijzerconcentratie van het grondwater als functie van het rendement van de ontijzering bij de uitgevoerde experimenten. Bij de berekening van het rendement is de zuurstofconcentratie gelijk gesteld aan 9 mg/l.

An: Andelst	L : Laren
Ap: Apeldoorn	NL : Nieuw Lekkerland
D : Doetinchem	de Pol: de Pol
E : Eerbeek	P : Putten
Es: Espelo	S : Speuld
G1: Gorssel put 1	V : Vlierden
G2: Gorssel put 2	V1 : Vorden put 1
	V2 : Vorden put 2

de experimenten in Gorssel met een hogere ratio bedreven kunnen worden. De experimenten in Apeldoorn en Nijverdal verlopen weinig efficiënt. Hierbij dient te worden aangetekend dat het injectiewater te Apeldoorn 7 mg/l zuurstof bevat in tegenstelling tot de overige winningen waar het injectiewater circa 10 mg/l zuurstof bevat. Het goede resultaat te Vorden moet mogelijk worden toegeschreven aan de hoge zuurstofconcentratie in het injectiewater, 16 mg/l.

De interpretatie van tabel 3 behoeft niet in alle gevallen eenduidig te zijn. De putten waarmee de experimenten worden uitgevoerd staan over het algemeen vooraan in de bedrijfsvoering. Dit was voor de aanvang van de experimenten vaak niet het geval. Door deze verandering in bedrijfsvoering kan de samenstelling van het onttrokken grondwater in de loop van de tijd zijn gewijzigd.

Combinatie van de informatie in tabel 3 en afbeelding 7 geeft aan dat zowel te Apeldoorn als te Nijverdal de pH van het grondwater laag is. Bij de gebruikelijke zuivering zou deze lage pH zonder pH correctie ook aanleiding tot problemen hebben gegeven.

Een hoog KMnO_4 -getal kan bij de gebruikelijke zuivering aanleiding tot problemen geven, hiervoor zijn bij de ondergrondse ontijzering geen aanwijzingen gevonden. Andere parameters die een invloed op de ontijzering kunnen hebben zijn de concentraties van waterstofcarbonaat (buffercapaciteit), fosfaat en silicaat. Uit bijlage 2 blijkt dat de laagste waterstofcarbonaatconcentraties ook weer in Apeldoorn en Nijverdal worden gevonden. De hoge fosfaatconcentratie (1,5 mg/l) in het grondwater te Nieuw Lekkerland blijkt de ondergrondse ontijzering aldaar niet negatief te beïnvloeden. De silicaatconcentraties in het onttrokken grondwater

zijn niet bekend.

In afbeelding 8 is het verloop van de ijzerconcentratie tegen het onttrokken volume voor enkele runs aangegeven. Hierin is de voortdurende verbetering nog duidelijker zichtbaar. Bij dit experiment werd overdag onttrokken en 's nachts niet. Uit deze afbeelding blijkt dat de ijzerconcentratie in het onttrokken water 's ochtends na de start van de onttrekking lager was dan de vorige avond juist voor de beëindiging van de onttrekking. Hieruit blijkt dat bij de ontijzering in ieder geval één proces traag evenwicht bereikt.

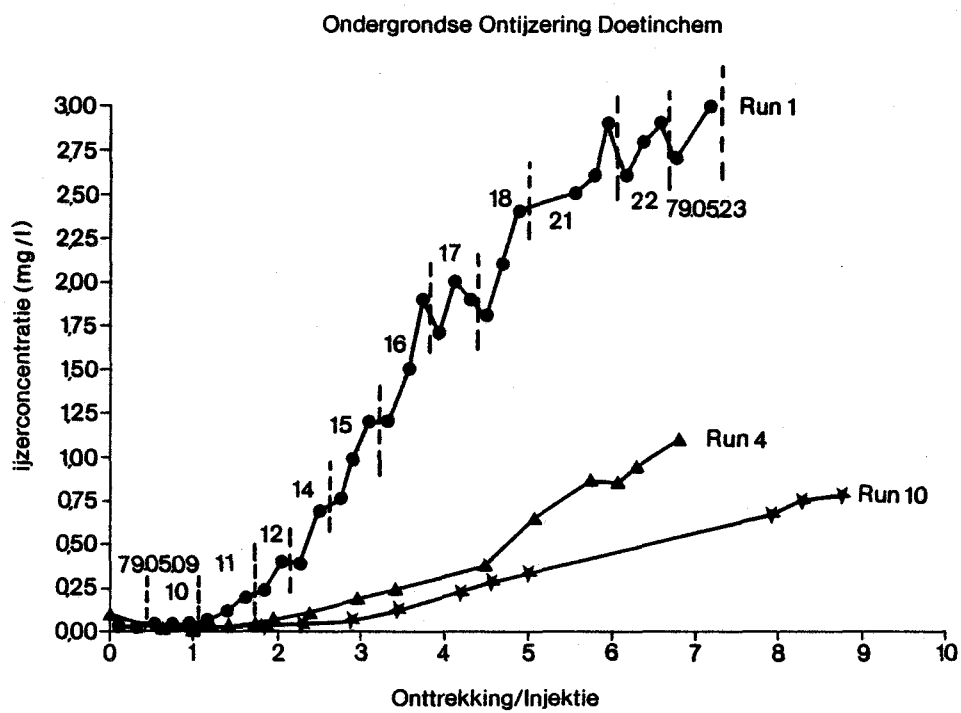
6.2

Ontmanganing

De experimenten in Laren en Putten zijn op de ontmanganing gericht. Om tot ontmanganing te kunnen komen dienen bij de gebruikelijke zuivering actieve mangaanoppervlakken aanwezig te zijn. Dit is pas het geval indien de ontijzering van het grondwater nagenoeg voltooid is. Dit is ook bij de ondergrondse ontmanganing het geval maar dan omdat ijzer sterker wordt geadsorbeerd dan mangaan (zie hoofdstuk 3.1). Het gevolg hiervan is dat de efficiëntie van de ontmanganing veel geringer is dan die van de ontijzering.

Bij de overige experimenten treedt over het algemeen wel een gedeeltelijke ontmanganing op. De resultaten van de experimenten zijn in bijlage 3 samengevat.

Tijdens de experimenten bleek dat de ontmanganing gevoelig is voor variaties in de bedrijfsvoering. Langere onttrekking gaat gepaard met doorslag van mangaan, ook stilstand gedurende langere tijd leidt tot een verstoring. Deze verstoringen dempen gedurende de daaropvolgende runs als het ware uit.



Afbeelding 8 - Verloop van de ontijzering gedurende enige runs te Doetinchem.

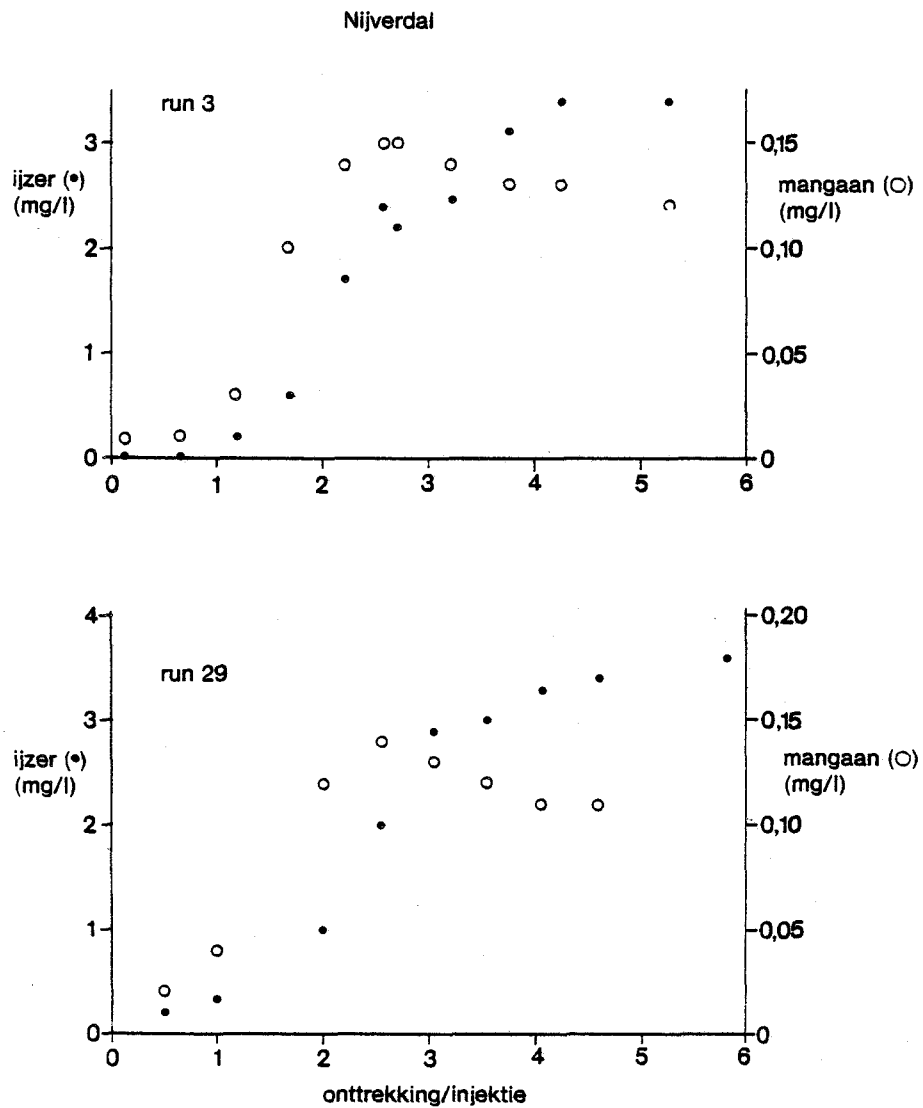
In afbeelding 9 zijn enkele runs van ontijzering en ontmanganing te Nijverdal samengevat. Opmerkelijk is een maximum in de mangaanconcentratie op het moment halverwege de doorslag van ijzer. Dit zou toegeschreven kunnen worden aan desorptie van geadsorbeerd mangaan onder invloed van ijzer.

6.3

Vorming van nitriet

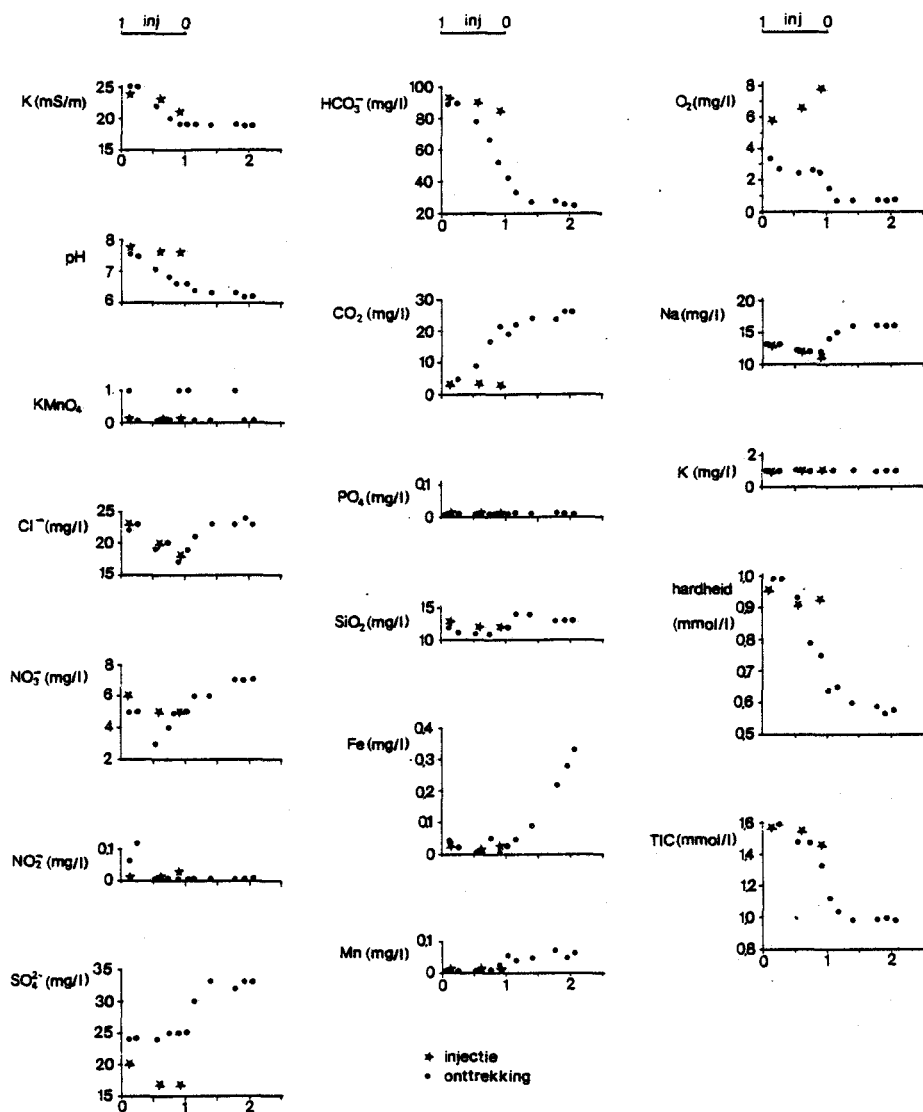
Tijdens de experimenten is gebleken dat bij injectie van nitraatbevattend water in een anaeroob watervoerend pakket nitriet wordt gevormd. Deze situatie zal zich praktisch altijd voordoen. De maximale nitrietconcentratie zal aanwezig zijn op het eind van het teruggewonnen injectiewater, aangezien dit water het langst onder anaerobe omstandigheden is geweest. Afbeelding 10 laat het verloop van de nitrietconcentratie zien. Zolang het teruggewonnen injectiewater, alvorens het als drinkwater te distribueren, wordt behandeld, kunnen hierbij geen problemen ontstaan.

In een geval verbleef het injectiewater wat langer (circa $\frac{1}{2}$ jaar) in het watervoerend pakket. Bij onttrekking was dit water melkwit. Waarschijnlijk was het nitraat aanwezig in het injectiewater volledig gereduceerd tot N_2 -gas. Het onttrokken water is echter niet op de aanwezigheid van N_2 -gas geanalyseerd. Het verdient derhalve geen aanbeveling nitraatbevattend injectiewater gedurende lange tijd in het watervoerend pakket te laten. Wanneer echter ook in dit geval nog een behandeling (bijvoorbeeld intensieve beluchting) plaatsvindt van het onttrokken water alvorens het als drinkwater wordt gedistribueerd, kunnen geen problemen ontstaan.



Afbeelding 9 - Verloop van de ontijzering en ontmanganing gedurende enige runs te Nijverdai.

Apeldoorn run 73



Afbeelding 10 - Verloop van de concentratie van de aangegeven parameters tijdens injectie en onttrekking van run 73 te Apeldoorn. De horizontale as geeft de verhouding tussen het onttrokken en het geïnjecteerde volume weer.

6.4 Overige chemische veranderingen

De overige chemische veranderingen zullen worden toegelicht aan de hand van een volledig doorgemeten run. Er zijn verschillende runs volledig doorgemeten, doch zoals te verwachten is, vertoont niet één run alle mogelijke chemische veranderingen duidelijk. Hier is, vrij willekeurig, gekozen voor run 73 van het experiment te Apeldoorn. Daartoe is in afbeelding 10 het verloop van de gemeten parameters uitgezet tegen de ratio van de volumina van onttrekking en injectie. Tevens is aan de bovenzijde de samenstelling van het injectiewater aangegeven. Aangezien het laatst geïnjecteerde water het eerst wordt onttrokken is dit verloop in spiegelbeeld aangegeven.

Te Apeldoorn wordt het water tijdens de bereiding enigszins opgehard, van 0,5 naar 0,95 mmol/l. Hierdoor is het injectiewater gemakkelijk te onderscheiden van het oorspronkelijke grondwater.

Uit afbeelding 10 blijkt dat het injectiewater 6 à 7 mg/l zuurstof bevat. Geschat kan worden dat circa 25 % van de geïnjecteerde zuurstof weer wordt onttrokken. De achtergebleven zuurstof is verbruikt voor de oxydatie en hydrolyse van geadsorbeerd ijzer (zie hoofdstuk 3.1).

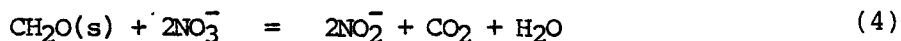
Tevens blijkt dat de sulfaatconcentratie in het teruggewonnen injectiewater aanmerkelijk is toegenomen. Deze toeneming kan verklaard worden door de oxydatie van pyriet(ijzersulfide):



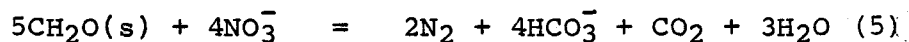
Het hierbij gevormde ijzer(II) wordt vastgelegd. Of dit gebeurt door adsorptie of oxydatie of beide is niet aan te geven. In andere gevallen kan de

toeneming van sulfaat afkomstig zijn van geadsorbeerd zwavelwaterstof. Door de geïnjecteerde zuurstof wordt niet of nauwelijks organisch materiaal, aanwezig in het watervoerend pakket, geoxydeerd. Een volledige oxydatie van organisch materiaal zou resulteren in een toeneming van de concentratie van vrij koolzuur of TIC (Total Inorganic Carbon) en een onvolledige oxydatie in een toeneming van TOC (Total Organic Carbon) of het KMnO_4 -verbruik. Beide nemen niet toe.

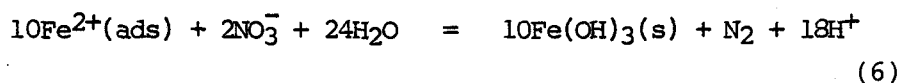
Uit afbeelding 10 blijkt ook een afneming in de concentratie van nitraat in het teruggewonnen injectiewater, duidend op nitraatreductie. Nitraatreductie is een microbiologisch proces waarbij, bij aanwezigheid van een reductiemiddel, bijvoorbeeld organisch materiaal CH_2O , nitraat in nitriet wordt omgezet:



Bij verdergaande reductie zal stikstof worden gevormd:



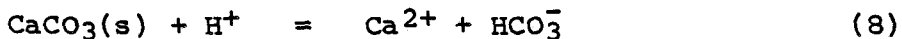
Mogelijk is nitraat ook in staat geadsorbeerd ijzer te oxyderen:



De pH-verlaging die ten gevolge van de produktie van protonen plaatsvindt wordt door het waterstofcarbonaat - vrij koolzuur of het kalk-waterstofcarbonaat evenwicht tegengewerkt:



en



Door de buffercapaciteit van het injectiewater te berekenen is het mogelijk de geproduceerde hoeveelheid zuur te correleren met de waargenomen daling van de pH.

Het is in dit geval niet duidelijk waarom tijdens de duur van het experiment de concentratie van de hardheid niet terugkomt op de oorspronkelijke waarde. Mogelijk is ook calcium in adsorptie/desorptie reacties betrokken.

6.5 Bacteriologisch gesteldheid

Grondwater is van nature bacteriologisch zeer betrouwbaar. Drinkwaterleidingbedrijven zijn zeer wel in staat hygiënisch betrouwbaar drinkwater af te leveren. Het ligt daarom niet in de verwachting dat bij de bereiding van drinkwater met behulp van de methode van de ondergrondse ontijzering problemen zouden ontstaan. Om echter geen enkel risico te nemen is aan de bacteriologische gesteldheid van het water grote aandacht besteed.

Uitgebreid bacteriologisch onderzoek is uitgevoerd bij de experimenten te Apeldoorn, Eerbeek, Nieuw Lekkerland en Vlierden. De resultaten van het onderzoek zijn in bijlage 4 weergegeven. In tabel 4 zijn de resultaten van alle bacteriologische bepalingen, ook die in het injectiewater, samengevat. Hieruit blijkt dat thermotolerante gistingsbacteriën en bacteriën van de coligroep, alsmede E-coli zelf, afwezig zijn.

Tevens is in deze tabel aangegeven hoe vaak de

	thermotolerante gistingsbacteriën 44 °C, 1 x 50 ml		bacteriën van de coligroep 37 °C, 3 x 100 ml			aantal kiemen/ml			
						37 °C, 2d		22 °C, 3d	
	aantal monsters	aantal pos	aantal monsters	aantal pos	beves- ting	aantal monsters	aantal > 10/ml	aantal monsters	aantal > 100 /ml
Andelst	5	0	5	0		5	0		
Apeldoorn	33	0	33	1	neg.	33	5		
Eerbeek	64	0	64	0		64	9		
Espelo			6	0		6	3		
Nieuw Lekkerland	57	0	58	1	neg.	57	4	42	3
Nijverdal			22	0		22	2		
Putten	9	0	9	0		9	0		
Speuld	38	0	38	1	neg.	38	3		
Vlierden	74	0	74	1	neg.	95	44	37	3

Tabel 4 - Overzicht van de uitgevoerde bacteriologische analyses. De analyses zijn hier aan het onttrokken grondwater uitgevoerd. Bij de overige experimenten zijn de analyses in het gedistribueerde water verricht. De analyses zijn volgens de gebruikelijke methoden uitgevoerd.

kiemgetallen bij 37 °C respectievelijk 22 °C het door de EG aanbevolen richtniveau voor drinkwater overschrijden. De interpretatie hiervan wordt bemoeilijkt door het niet voorhanden zijn van informatie omtrent de orde van grootte van kiemgetallen die van nature in het grondwater aanwezig kunnen zijn.

De vrij hoge kiemgetallen in Vlierden vormden mede aanleiding om de experimenten aldaar te beëindigen. De juiste oorzaak van deze getallen is onbekend gebleven. Waarschijnlijk moet de oorzaak in problemen met de injectie- en/of de ruwwaterleiding worden gezocht.

Ook is weinig bekend omtrent de toeneming van het kiemgetal tijdens het verblijf in het watervoerend pakket, op dezelfde wijze als het kiemgetal van drinkwater tijdens de distributie kan toenemen. De toeneming van het kiemgetal in het injectiewater zou in het watervoerend pakket groter kunnen zijn aangezien aeroob water in een anaeroob milieu wordt gebracht. Hierdoor zou eventueel in het watervoerend pakket aanwezig organisch materiaal kunnen worden aangetast en ter beschikking van bacteriën kunnen komen.

Bovendien is nagegaan of er verschillen bestonden tussen de kiemgetallen binnen één run en tussen de runs. Hiervoor zijn geen aanwijzingen gevonden.

Naast de regelmatige bacteriologische controle van het water onttrokken tijdens de experimenten met ondergrondse ontijzering is ook het reine water voortdurend gecontroleerd. Ook tijdens deze controles is niets gevonden.

6.6

Bedrijfsvoering

Bij de bedrijfsvoering kan onderscheid gemaakt worden in:

- a. injectie, (volume en volumestroom, continu en discontinu);
- b. contacttijd, de tijd die verloopt tussen het einde van de injectie en het begin van de onttrekking. Gedurende deze tijd kan de geïnjecteerde zuurstof met het geaccumuleerde ijzer reageren;
- c. onttrekking, (volume en volumestroom, continu en discontinu).
- d. rusttijd, de tijd die verloopt tussen het einde van de onttrekking en het begin van de injectie.

Ter illustratie zijn in tabel 5 verschillende gevolgde bedrijfsvoeringen samengevat. Uit deze tabel blijkt dat de meeste experimenten zijn uitgevoerd met één put, waar de injectie met drinkwater continu plaatsvond. Het effect van continu dan wel discontinu injecteren kon daarom niet worden nagegaan.

Gebleken is dat de lengte van de contacttijd en de rusttijd de ontijzering niet of niet waarneembaar beïnvloeden. Ook een discontinue onttrekking bleek niet nadelig, eerder voordelig, zie hoofdstuk 4.3.1.. Wel bleek het op grond van niet nader onderzochte aanwijzingen aanbeveling te verdienen de injectie en de onttrekking met een gelijke volumestroom te bedrijven.

In Vlierden zijn de experimenten tussen run 16 en 17 gedurende 3 à 4 maanden onderbroken geweest. Uit bijlage 2 kan nauwelijks enige invloed ten gevolge van deze onderbreking worden opgemerkt. Het is duidelijk dat niet wederom een inwerkfase nodig is.

		injectie			contact- onttrekking		rusttijd		
		volume- volume		continu/ discon- tinu	tijd h	volume- volume		continu/ discon- tinu	h
		stroom	m3			stroom	m3		
		m3/h				m3/h			
Apeldoorn	run 1- 30	30	1400	continu	24	60	4500- 6000	discontinu	0
	run 31- 39	60	1400	continu	24	60	4000- 4500	discontinu	48
	run 40- 46	30	1400	continu	0	60	4000	discontinu	48
	run 47- 77	60	1400	continu	0	60	3000	discontinu	48
Doetinchem		40	1000	continu	156	40	5000-6000	discontinu	nvt
Espelo	run 1- 34	25	1600	continu	0	55	4000- 5000	continu	0
	run 101-102	25	2200	continu	0	55	125000	continu	0
Gorssel put 1		80	5000-8000	discontinu	0	150	25000-50000	discontinu	nvt
put 2		80	5000-8000	discontinu	0	150	25000-50000	discontinu	nvt
Laren	run 1- 5	72	1000	continu	10	100	11000-14000	discontinu	64
	run 6- 60	72	1000	continu	10	100	2500- 3000	discontinu	64
	run 61- 67	72	1000	continu	variabel	72	1200- 2400	discontinu	variabel
	run 68- 71	72	1000	continu	variabel	72	7000	discontinu	variabel
	run 71- 93	72	1000	continu	variabel	72	3000- 4000	discontinu	variabel
Nieuw Lekkerland	run 1- 3	35	1750	continu	16	58	4500- 5500	continu	1 met zuurstof-
	run 4- 20	35	2000	continu	16	58	10500-15500	continu	2 dosering
	run 21- 35	35	2000	continu	20	58	15500	continu	2
	run 36- 43	35	2000	continu	20	58	15500	discontinu	2
Nijverdal	run 1- 35	50	2900	continu	0,5-18	60	16000	continu	0-24
	run 101-116	50	2900	continu	0	60	6300	continu	0
de Pol		70	3000	continu	0	70	21000	discontinu	nvt
Vorden put 1		10/70	3000-5000	aanvankelijk	0	70	20000-30000	continu	nvt
put 2		10/70	3000-5000	deestroom	0	70	20000-30000	continu	nvt

Tabel 5 - Overzicht van de toegepaste bedrijfsvoering

De ontmanganing blijkt veel gevoeliger voor variaties in de bedrijfsvoering. In Laren is vanaf run 68 een grotere verhouding toegepast, de resultaten werden hierbij steeds slechter. Nadat weer op de oorspronkelijke bedrijfsvoering was overgestapt, duurde het enige runs voordat de oude situatie weer was bereikt. Een en ander kan uit bijlage 3 worden afgeleid.

6.7

Effect op de onttrekking en op de zuivering

Hoewel tot nu toe geen systematisch onderzoek is gedaan naar de effecten van ondergrondse ontijzering op de gebruikelijke zuivering, is het wel mogelijk een aantal invloeden ervan op het gehele bedrijfsgebeuren aan te geven.

Tijdens injectie kan aan twee putten geen water worden onttrokken, namelijk de put die wordt geïnjecteerd en de put die het injectiewater levert. Indien een deelstroom wordt geïnjecteerd is deze laatste wel grotendeels voor produktie beschikbaar. Dit impliceert dat bij ondergrondse ontijzering meer putten nodig zijn dan bij de gebruikelijke zuivering. Veelal echter minder dan twee aangezien in de praktijk gebruik kan worden gemaakt van de overproduktie in perioden met geringe afname, bijvoorbeeld 's nachts of gedurende weekends en mogelijk bij zeer hoge ratio's van de overproduktie gedurende de winter.

Bij toepassing van de ondergrondse ontijzering kan ook het optreden van putverstopping minder worden. Bij verstopping door ijzeroxyden en biomassa zal door de lagere ijzerconcentratie in het onttrokken grondwater de snelheid van verstopping geringer zijn. Bij verstopping door ijzersulfiden en biomassa kan mogelijk de ontwikkeling van sulfaatreducerende bacteriën, die bij deze verstopping ver-

moedelijk een rol spelen, worden voorkomen. Sulfaatreducerende bacteriën zijn obligaat anaeroob en mogelijk kunnen zij zich ook niet in een periodiek aerob milieu handhaven. Indien het optreden van putverstopping trager zou verlopen, zou dit echter ook aan de periodieke omkering van de stromingsrichting kunnen worden toegeschreven.

Bij toepassing van ondergrondse ontijzering zal veel minder ijzer op de filters komen, waardoor de produktie van slib sterk zal afnemen. Bovendien zal hierdoor de spoelfrequentie verminderen, waardoor de benodigde hoeveelheid spoelwater zal afnemen. Doordat in het filter nauwelijks meer ontijzering zal optreden, is daar ook minder ruimte voor nodig. De beddike beschikbaar voor de ontmanganing en de nitrificatie wordt hierdoor groter. In de praktijk is gebleken dat bij een aantal zuiveringen grotere filtratiesnelheden dan voorheen mogelijk zijn. Het is niet duidelijk hoever de filtratiesnelheid door de toepassing van ondergrondse ontijzering kan worden verhoogd.

De oxydatie en hydrolyse van ijzer gaan bij de gebruikelijke zuivering gepaard met een pH-verlaging. De ontmanganing en de nitrificatie verlopen beter bij een hogere pH ($\text{pH} > 7$). Ondergrondse ontijzering kan derhalve tot een verbetering van de bovengrondse zuivering leiden. Bij verschillende zuiveringen is de verbetering van de zuivering groter dan op grond van de verwijdering van ijzer verwacht mag worden.

Doordat de ontmanganing nu op een hoger niveau in het filter kan plaatsvinden wordt ook het gevaar van het verstoppn van de filterdoppen door mangaanafzettingen verkleind.

Ondergrondse ontijzering gaat dus gepaard met een vergroting van de aanwezige zuiveringscapaciteit

en met een verbetering van het zuiveringsresultaat. Door de vergroting van de bestaande capaciteit kunnen mogelijk toekomstig noodzakelijke uitbreidingen van de filtercapaciteit worden opgevangen. De vergroting van de capaciteit zou ook consequenties kunnen hebben voor de noodzaak van de aanwezigheid van reinwaterkelders.

Indien door ondergrondse ontijzering de voorzuivering in de bodem plaatsvindt zou bij een dubbele filtratie een filtratiestap kunnen vervallen. De methode zou dan ook energetisch voordelig kunnen zijn.

Op grond van het gepresenteerde model voor de werking van ondergrondse ontijzering kan verwacht worden dat toepassing van deze methode een extra bescherming tegen het onttrekken van verontreiniging biedt. Dit geldt met name voor zware metalen, en mogelijk ook voor sommige organische stoffen. Ook fosfaat en H_2S zullen uit het onttrokken water worden verwijderd.

In hoeverre deze aspecten voor een bestaande zuivering van belang zijn valt niet te overzien. Wel volgt hieruit dat onderzoek naar de combinatie van ondergrondse ontijzering en bestaande zuivering van groot belang is.

6.8

Toevoegingen aan het injectiewater

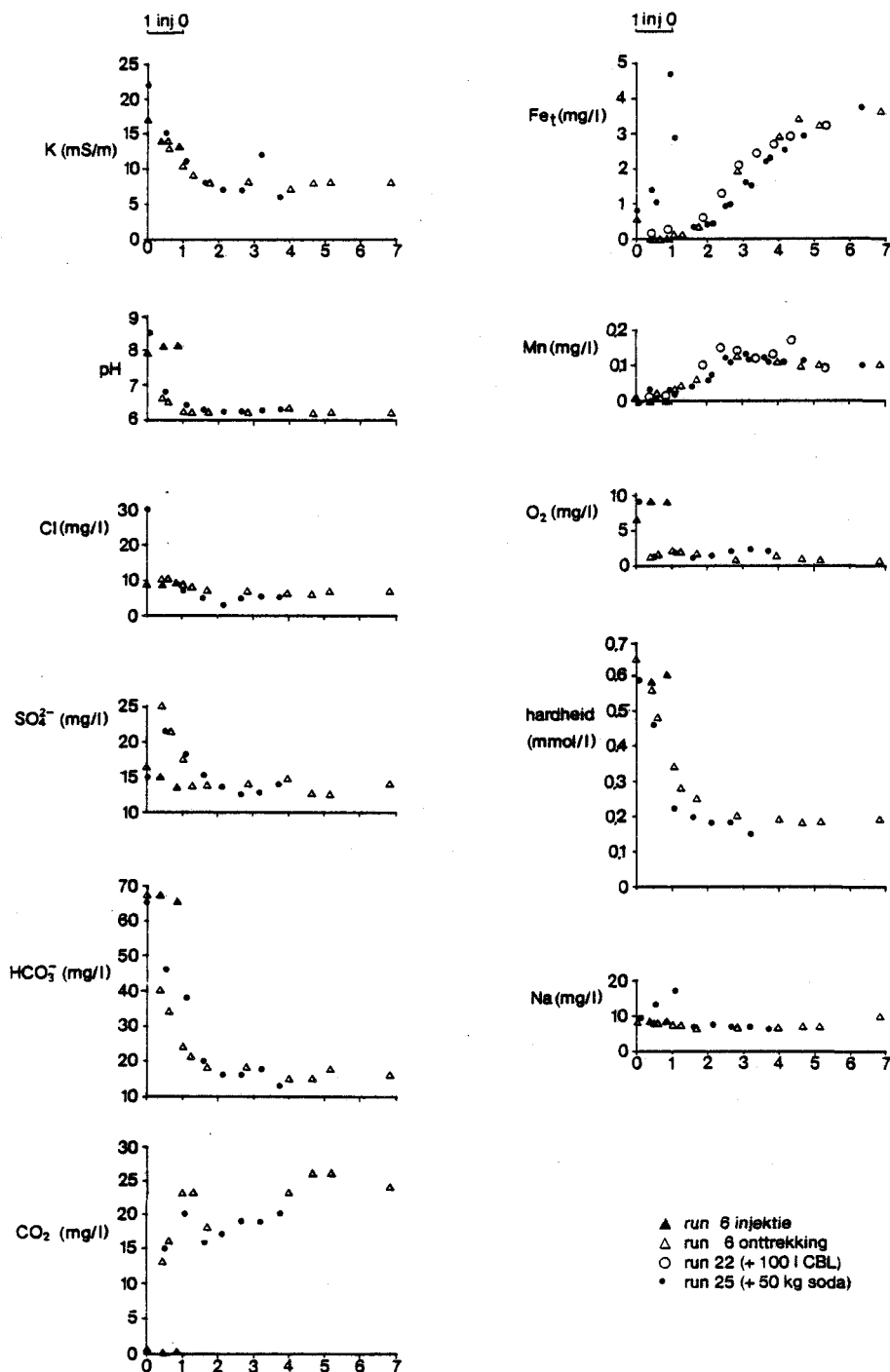
Bij het begin van de activiteiten van de Werkgroep is afgesproken bij de toepassing van deze methode aan het injectiewater geen chemicaliën toe te voegen. Later is dit wel bij enkele runs het geval geweest.

Het onttrokken water, en bijgevolg het watervoerend pakket, te Nieuw Lekkerland is zeer anaeroob. Om te voorkomen dat de toegevoegde zuurstof grotendeels zou worden gebruikt voor de oxydatie van

deze gereduceerde componenten (organisch materiaal, sulfiden) is voor het begin van de experimenten de put met 3000 l chloorbleekloog (CBL) behandeld. Vervolgens zijn de experimenten met ondergrondse ontijzering begonnen. Uit bijlage 3 blijkt dat de ondergrondse ontijzering meteen "aansloeg". Dit zou een aanwijzing kunnen zijn dat bij deze methode microbiologische processen geen of een zeer ondergeschikte rol spelen.

De resultaten te Nijverdal voldeden niet aan de verwachtingen. Daarom is aan het begin van de injectieperiode bij run 22 100 l CBL en bij run 25 50 kg soda aan de put toegevoegd. De resultaten van deze experimenten zijn in afb. 11 weergegeven. Om de verkregen resultaten te kunnen interpreteren zijn tevens de resultaten van run 6 weergegeven. Uit afb. 11 blijkt dat in Nijverdal toevoeging van kleine hoeveelheden chemicaliën aan het injectiewater niet tot een verbetering van de ontijzering voert. Integendeel bij toevoeging van soda bevat het teruggewonnen injectiewater juist meer ijzer. De aard van het ijzer is niet in detail onderzocht. Ook dit verschijnsel wijst weer in de richting van het optreden van adsorptie/desorptie. Bij de bereiding tot drinkwater wordt het water opgehard, dit verklaart de hogere concentraties van de hardheid en waterstofcarbonaat in het teruggewonnen injectiewater.

Het is ook uiterst onwaarschijnlijk dat toevoeging van chemicaliën aan het injectiewater in een verbetering van het proces zou resulteren. Zolang deze chemicaliën niet in het watervoerend pakket achterblijven kunnen zij niet met het langs stromende oorspronkelijke grondwater reageren. Wel kan bij toevoeging van oxydatiemiddelen aan het injectiewater met een kleiner injectievolume worden volstaan.



Afbeelding 11 - Verloop van de concentratie van de aangegeven parameters tijdens injectie en onttrekking van run 6, tijdens onttrekking van run 22 na toevoeging van 100 l CBL en tijdens onttrekking van run 25 na toevoeging van 50 kg soda.

6.9 Evaluatie van de resultaten

Het is van groot belang enig inzicht te hebben in de omstandigheden waar ondergrondse ontijzering met succes kan worden toegepast. Zodra de verhouding tussen onttrokken en geïnjecteerd volume rond de waarde 2 schommelt is toepassing niet aantrekkelijk.

In tabel 5 is het succes van ondergrondse ontijzering getoetst aan een aantal variabelen die hierbij een rol kunnen spelen.

Uit deze tabel blijkt dat de pH van het onttrokken grondwater van doorslaggevend belang is. Beide experimenten met een pH = 6,3 werden geen succes. Merkwaardig is dat te Grimsås met een pH = 6,6 de ontijzering wel goed verloopt. Ook te Vlierden met pH = 6,8 verliep de ontijzering goed. Mogelijk bestaat er een overgangsgebied rond pH = 6,5.

Tevens volgt uit de tabel dat toepassing van deze methode betere resultaten geeft in een anaeroob dan in een aerob watervoerend pakket. De lengte van het putfilter speelt dan geen rol meer. Dit behoeft niet te verbazen aangezien spanningswater meestal een homogener chemische samenstelling bezit dan freatisch water. Zelfs een pH = 6,9 en een filterlengte van 34 m houden in Espelo een succesvolle toepassing niet tegen.

Een toeneming van de sulfaatconcentratie in het teruggewonnen injectiewater geeft aan dat een gedeelte van de geïnjecteerde zuurstof voor de oxydatie van sulfiden is verbruikt. Hierdoor is minder zuurstof voor de oxydatie van geadsorbeerd ijzer beschikbaar. Aangezien deze toeneming van de sulfaatconcentratie al bij de eerste run aanwezig is, duidt dit op de aanwezigheid van van nature aanwezige ijzersulfiden in het watervoerend pakket.

Tabel 5

	watervoerend pakket			lengte put-		<u>onttrokken grondwater</u>				toeneming
	succes $\alpha > 2$	freatisch	filter (m)	blind	aeroob	pH	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	sulfaat- concentratie	
Andelst	+	-	9	-	-	7,8	0,22	0,07	?	
Apeldoorn	-	+	33	-	+	6,3	3,0	0,08	+	
Doetinchem	+	+	8	-	+	7,1	4,4	0,93	-	
Eerbeek	+	-	29	-	-	7,9	0,30	0,05	?	
Espelo	+	+	34	-	-	6,9	5,7	0,32	?	
Gorssel 1	+	+	17	-	-	7,5	1,8	0,12	?	
Gorssel 2	+	+	17	-	-	7,5	1,7	0,10	?	
Laren	+	+	9,5	-	+	7,2	1,5	1,3	-	
Nieuw Lekkerland	+	-	9,5	(-)	-	7,4	2,1	0,18	+	
Nijverdal	-	+	31,5	+	+	6,3	4,2	0,11	+	
De Pol	+	+	6	-	-	7,3	6,7	0,35	+	
Putten	+	+	10	-	+	8,2	0,02	0,16	?	
Speuld	+	-	24	+	+	7,9	0,13	0,05	?	
Vlierden	+	+	16	-	+	6,8	6,3	0,37	-	
Vorden 1	+	+	18	-	-	7,4	4,5	0,25	+	
Vorden 2	+	+	15	-	-	7,4	5,2	0,62	?	

Bij latere runs zou de toeneming in de sulfaatconcentratie ook veroorzaakt kunnen worden door de oxydatie van geadsorbeerd zwavelwaterstof.

6.10 Samenvatting

De resultaten van de experimenten kunnen als volgt worden samengevat.

- a. Ondergrondse ontijzering kon in de onderzochte gevallen met succes worden toegepast indien de pH van het grondwater groter was dan 6,5.
- b. Ondergrondse ontijzering gaf globaal genomen in anaerobe omstandigheden betere resultaten dan in aerobe omstandigheden.
- c. Indien het watervoerend pakket ijzersulfiden bevat zal dit de ondergrondse ontijzering nadelig beïnvloeden, doch niet verhinderen.
- d. De verschijnselen die met ondergrondse ontijzering samenhangen kunnen tot nu toe bevredigend met behulp van het gepresenteerde chromatografisch adsorptie/oxydatiemodel verklaard worden.
- e. Bij de ondergrondse ontijzering wordt op de onderzochte locaties ook een gedeelte van het aanwezige mangaan verwijderd.
- f. Indien een volledige ontmanganing wordt nagestreefd, kan dit nadat eerst het aanwezige ijzer volledig is verwijderd. Dit resulteert derhalve in een veel kleinere verhouding tussen het onttrokken en het geïnjecteerde volume dan bij de ontijzering kan worden toegepast.
- g. De ontijzering blijkt weinig gevoelig voor variaties in de bedrijfsvoering. Een onderbreking in de methode van 3 à 4 maanden gaf geen aanleiding tot problemen. Ook kan een enkele maal een veel groter volume worden onttrokken dan gewoonlijk zonder dat dit de volgende run nadelig beïnvloedt.

- h. De ontmanging daarentegen blijkt gevoelig voor de bedrijfsvoering. De beste resultaten worden verkregen bij een zeer gelijkmatige bedrijfsvoering.
- i. Indien het injectiewater veel nitraat bevat kan tijdens het verblijf in het watervoerend pakket nitraatreductie optreden. Hierbij wordt nitriet en bij verdergaande reductie stikstofgas gevormd. Vóór distributie dient het gevormde nitriet en/of stikstofgas te worden verwijderd.
- j. Ondergrondse ontijzering en ontmanging kunnen met behulp van fysisch-chemische processen verklaard worden. Micro-organismen spelen hierbij geen of een zeer ondergeschikte rol. Zoals te verwachten was wordt de bacteriologische kwaliteit van het onttrokken grondwater derhalve door deze methode niet nadelig beïnvloed.
- k. Toepassing van ondergrondse ontijzering kan in samenhang met de gebruikelijke zuivering een groot aantal voordelen bieden. Om deze voordelen duidelijk te kunnen aangeven is nader onderzoek gewenst. Deze voordelen liggen op het gebied van de preventie van putverstopping, filterspoeling, capaciteitsvergroting en het resultaat van de zuivering.

In hoeverre voordelen bestaan op energetisch gebied en op de noodzaak van reinwaterkelders is onduidelijk, maar waarschijnlijk zeer afhankelijk van de specifieke situatie. Nadeel is dat meer putten nodig zijn.

Het is gewenst ondergrondse ontijzering ook economisch te beoordelen.
- l. Bij sommige winningen is het mogelijk het grondwater met alleen toepassing van ondergrondse ontijzering te bereiden tot drinkwater. Bovengronds is dan een nabehandeling gewenst in verband met het opheffen van de agressiviteit

van het water en het toevoegen van zuurstof. Deze behandeling kan dan tevens dienen om eventueel aanwezige sporen ijzer of mangaan te verwijderen.

- m. Bij ondergrondse ontijzering en ontmanganing worden andere parameters die bij de zuivering van belang zijn, zoals de concentratie van ammonium, het KMnO_4 -verbruik (concentratie van TOC) en de pH in het grondwater niet of nauwelijks beïnvloed.

7

ACCUMULATIE VAN AFZETTINGEN IN HET WATERVOEREND
PAKKET

Op grond van het gepresenteerde model wordt aangenomen dat de gevormde ijzerhydroxyden zullen accumuleren tussen de gemiddelde afstand van het zuurstoffront na injectie en de gemiddelde afstand van het ijzer(II)front voor injectie. Hieruit volgt dat het mogelijk is door een groter volume te injecteren de zone van accumulatie verder van de put te brengen.

Tevens wordt in het hier beschreven model het in oplossing aanwezige ijzer(II) geadsorbeerd en vervolgens geoxydeerd. In deze situatie lijkt de vorming van een weinig volumineus ijzerneerslag aannemelijk. Hierbij kan gedacht worden aan de ijzerafzettingen die bij diepbedfiltratie op het filtermateriaal ontstaan en geenszins aan het ijzer-slib dat bij filterspoelen vrijkomt (koekfiltratie) of aan de accumulatie van ijzeroxyden en biomassa bij putverstopping.

Het is niet mogelijk in algemene termen te spreken over de snelheid van verstopping. Daarom zal dit aan de hand van een voorbeeld worden toegelicht.

Filterlengte van de put	10 m
Injectievolume	1000 m ³
Porositeit	0,33
Gedeelte van de geïnjecteerde zuurstof, dat weer wordt ont- trokken	0,25
Onttrokken volume van de put	300.000 m ³ /jaar
IJzerconcentratie	4 mg/l
Dichtheid van de gevormde ijzerafzettingen	4600 kg/m ³

De dichtheid van ijzeroxyden varieert tussen 3,96 en 5,26 (Schwertmann en Taylor, 1977). Om het rekenwerk te vergemakkelijken is hier de waarde 4,60 aangehouden.

Uit de fractie weer teruggewonnen zuurstof is het mogelijk de afstand van het zuurstoffront tot de put na injectie te berekenen

$$r_z = \sqrt{\frac{V_z}{\pi H \theta}} = \sqrt{\frac{250}{\pi \cdot 10 \cdot 0,33}} \approx 5 \text{ m.}$$

De gemiddelde afstand van het ijzerfront voor injectie is niet bekend, doch wordt verondersteld op $r_y \approx 2,5 \text{ m.}$

Het poriënvolume dat voor de accumulatie van ijzeroxyden beschikbaar is bedraagt derhalve

$$\pi H (r_z^2 - r_y^2) \theta = \pi \cdot 10 (5^2 - 2,5^2) 0,33 \approx 195 \text{ m}^3.$$

De verwijderde hoeveelheid ijzer bedraagt:

$$300.000 \times 4 = 1200 \text{ kg ijzer/jaar} \approx 2.300 \text{ kg}$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Deze hoeveelheid komt overeen met een volume van $\frac{2300}{4600} = 0,5 \text{ m}^3/\text{jaar}.$

De afnemning van het poriënvolume in de door de accumulatie beïnvloede zone bedraagt derhalve 0,25 % per jaar. Het effect van een vermindering van de porositeit op enige afstand van een put is nauwelijks meetbaar in een toeneming van de afpompings. Het spreekt vanzelf dat door substitutie van andere waarden voor de verschillende parameters andere snelheden voor de afnemning van de porositeit worden verkregen. Hoe dit ook zij steeds worden waarden berekend die er op duiden dat de orde van

grootte 100 jaar bedraagt voordat het effect ten gevolge van de accumulatie van de gevormde ijzer-oxyden merkbaar zal zijn.

Waarschijnlijk zal deze tijdsduur nog groter zijn omdat bij gelijk injectievolume en afnemende porositeit het zuurstofrijke water zich steeds verder van de put zal verwijderen.

Deze duur overtreft de gebruikelijke afschrijftermijn van een put ruim. Het is daarom ook niet verbazingwekkend dat tijdens het uitgevoerde onderzoek geen aanwijzingen voor "verstopping" van het watervoerend pakket zijn gevonden. Dit is voor zover bekend ook niet het geval in Finland en Zweden.

Zoals reeds beschreven wordt ook het mangaan (gedeeltelijk) verwijderd. In hoofdstuk 3.1 is aangegeven dat ontmanganing pas op kan treden na de ontijzering. De ontmanganing zal derhalve dichterbij de put plaatsvinden en het effect hiervan zal eerder merkbaar zijn op de afpompings. Bij verder onderzoek is het daarom gewenst meer aandacht aan de ontmanganing te geven.

Ook bij ander onderzoek, zoals bij irrigatie met minimale hoeveelheden water waarbij juist onder de wortelzone zouten neerslaan (McLean, 1974) als bij uitspoeling van sedimenten die uranium bevatten (Potter et al, 1979) is voor zover bekend niet over het optreden van verstopping gerapporteerd.

SLOTBESCHOUWING

Door verschillende bedrijven zijn praktijkexperimenten op het gebied van de ondergrondse ontijzering uitgevoerd. De coördinatie en evaluatie van deze experimenten vond plaats binnen de Werkgroep Ondergrondse Ontijzering.

In dit verslag worden de resultaten verkregen tot begin 1982 geïnterpreteerd en geëvalueerd.

De meeste experimenten zijn gericht op de ontijzering, enkele op de ontmanganing.

Met uitzondering van twee locaties kon de ondergrondse ontijzering met succes worden toegepast. Op beide niet succesvolle locaties was de pH van het onttrokken grondwater lager dan 6,5. Hoewel op beide locaties ook andere factoren (toepassing in mengwater, lang putfilter, blind gedeelte in het filter) de ondergrondse ontijzering nadelig kunnen hebben beïnvloed, zijn er aanwijzingen dat de pH van doorslaggevende betekenis is. Het verdient aanbeveling het effect van de pH nader te onderzoeken, bijvoorbeeld met behulp van kolomexperimenten.

Hoe hoger de ijzerconcentratie in het grondwater des te geringer is het volume grondwater dat kan worden onttrokken waarin geen of nauwelijks ijzer aanwezig is. De verhouding tussen onttrokken en geïnjecteerd volume varieert tussen 4 en 8 bij ijzerconcentraties variërend tussen 2 en 7 mg/l. Bij veel lagere ijzerconcentraties, 0,2 mg/l, kunnen veel hogere verhoudingen, circa 100, worden bereikt.

Bij de ontijzering wordt ook een gedeelte van het aanwezige mangaan verwijderd. Vrijwel volledige ontmanganing kan slechts worden bereikt indien met een veel kleinere verhouding tussen onttrokken en geïnjecteerd volume wordt gewerkt dan voor de ont-

ijzering nodig is.

Overige parameters, zoals de concentratie van ammonium, het KMnO_4 -verbruik en de pH worden door toepassing van ondergrondse ontijzering niet meetbaar beïnvloed. Op grond van het gepresenteerde chromatografisch adsorptie-oxydatie model zou dit voor het KMnO_4 -verbruik en de pH wel het geval kunnen zijn.

Indien het injectiewater nitraat bevat kan tijdens het verblijf in het watervoerend pakket nitriet en eventueel ook stikstof worden gevormd.

De bereiding van drinkwater met behulp van alleen toepassing van ondergrondse ontijzering zal over het algemeen niet mogelijk zijn. Veelal zal een nabehandeling van dit water noodzakelijk zijn. Bij deze nabehandeling kunnen ook de laatste sporen ijzer en mangaan, ammonium en eventueel nitriet worden verwijderd.

De ondergrondse ontijzering is niet gevoelig voor variaties in de bedrijfsvoering; de toepassing kan onderbroken worden, er kunnen periodiek grotere hoeveelheden worden onttrokken etc. zonder dat de ontijzering in grote mate wordt beïnvloed. De ontmanganing daarentegen is zeer gevoelig voor variaties in de bedrijfsvoering; om goede resultaten te bereiken en te behouden is een zeer gelijkmatige bedrijfsvoering noodzakelijk.

Tijdens de uitgevoerde experimenten zijn geen aanwijzingen gevonden dat de bacteriologische kwaliteit van het onttrokken grondwater door toepassing van de ondergrondse ontijzering nadelig wordt beïnvloed.

Het is niet waarschijnlijk dat de hydraulische eigenschappen van het watervoerend pakket rond de put op korte termijn, dat wil zeggen binnen de normale afschrijftermijn van een put, nadelig worden beïnvloed. Om deze veronderstelling nader te

kunnen onderbouwen is onderzoek naar de aard van de gevormde ijzerafzettingen noodzakelijk. Dit onderzoek kan met behulp van kolomexperimenten worden uitgevoerd. Recent zijn er aanwijzingen gevonden dat een (gedeeltelijke) ontmanganing aanleiding tot het optreden van putverstopping kan geven. Het is gewenst hieraan bij verder onderzoek meer aandacht te geven.

Toepassing van ondergrondse ontijzering kan grote consequenties voor de gebruikelijke zuivering hebben. Het is al gebleken dat de frequentie van filterspoelen afneemt, hogere filtersnelheden mogelijk zijn, een beter zuiveringsresultaat wordt bereikt etc.. Op deze wijze is het mogelijk met geringe investeringen de capaciteit van bestaande installaties te vergroten. Om de vruchten van toepassing van ondergrondse ontijzering ten volle te kunnen plukken is op korte termijn onderzoek op het gebied van de gebruikelijke zuivering in relatie tot ondergrondse ontijzering noodzakelijk.

Naast de genoemde voordelen bestaan ook nog andere minder evidente voordelen zoals preventie van putverstopping, bescherming tegen het onttrekken van verontreinigingen en snelle installatie van een zuiveringsstap bij een calamiteit.

Geraadpleegde literatuur

- Beek, C.G.E.M. van en H. Vaessen (1979): Ontijze-
ring van grondwater in het watervoerend pak-
ket, H₂O 12 (1) 15-19.
- Benjamin, M.M. and J.O. Leckie (1981): Multiple-
site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on
amorphous iron oxyhydroxide, J. Colloid Interf
Sc. 79 (1) 209-221.
- Benjamin, M.M., K.F. Hayes and J.O. Leckie (1982):
Removal of toxic metals from power-generation
waste streams by adsorption and coprecipit-
ation, J. Water Poll. Control Fed 54 (11)
1472-1481.
- Bieske, E (1970): Ist eine Enteisung von Grund-
wasser unter Tage unmittelbar am Bohrbrunnen
möglich?, BBR 21(11) 416-417.
- Brandes, M.C., P. Glasbergen en J. Hrubec (1981):
De ondergrondse verwijdering van ijzer en man-
gaan uit grondwater met behulp van de Vyredox-
methode, hydrochemische en geohydrologische
aspecten, RID-mededeling 81-5.
- Davis, J.A. and J.O. Leckie (1978): Effect of
adsorbed complexing ligands on trace metal
uptake by hydrous oxides, Env. Sci. Techn. 12
(12) 1309-1315.
- Duke, F.R. (1967): Factors determining chemical
oxidation and reduction in solution, in
S.D. Faust and J.V. Hunter (Ed) Principles and
applications of water chemistry, p 370-379,
John Wiley, New York.
- Elmer, S. (1978): Werkwijze voor de watervoorzie-
ning en watervoorzieningsstelsel voor het uit-
voeren van de werkwijze, Octrooiraad
Nederland, Ter inzagelegging 7801147.

- Flygare, P. (1976): Report on the Vyredox trial aeration at Chalon sur Saone, France, 8-21 October 1976, IFO, Vyredox, 14 p.
- Foliot, B. (1978): Un procédé "écologique" de traitement du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines, *Genie rural* 71 (1) 15-18.
- Garrett, R.L., R.K. Clark, L.L. Carney and C.K. Grantham (1979): Chemical scavengers for sulfides in water-base drilling fluids, *J. Petr. Techn.* 31 (6) 787-796.
- Glensvig, L. (1976): The first Vyredox water supply plant in Denmark, *Vandteknik* 2 (1) 3-12.
- Graveland, A. (1971): Verwijdering van mangaan uit grondwater, thesis, Delft, 168 p.
- Groba, E., A. Oldenburg und H. Sumpf (1979): Eisen und Mangan im Grundwasser?, kein Problem! Subterra GmbH, 8 p.
- Hallberg, R. and R. Martinell (1976): Vyredox, in situ purification of ground water. *Ground water* 14(2) 88-93.
- Hem, J.D. (1963): Chemical equilibria and rates of manganese oxidation, *Geol. Survey Water Supply Paper* 1667 A.
- Hem, J.D. (1964): Deposition and solution of manganese oxides, *Geol. Survey Water Supply Paper* 1667 B.
- Hem, J.D. (1978): Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions, *Chem. Geology* 21 (1) 199-218.
- Höll, K. (1975): Ein neues Gewinnungsverfahren von eisenfreiem Trinkwasser aus eisenhaltigem Grundwasser ohne technische Aufbereitung, *Gas Wasser, Wärme* 29 (11) 341-344.
- Jenne, E.A. (1968): Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxydes, in R.F. Gould (Ed) *Trace inorganics in water*, *Adv.Chem. Series* 73, 337-387, Am. Chem. Soc.

- Kalbasi, M., G.J. Racz and L.A. Loewen-Rutgers (1978): Mechanism of zinc adsorption by iron- and aluminiumoxides, Soil Science 125 (3) 146-150.
- Koppers, H.M.M. (1983): Verwerking en bestemming van slib van waterleidingbedrijven. Voortgangsbericht 17, KIWA.
- Liebscher, A. (1960): Die Wasserversorgung der Landeshauptstadt Klagenfurt, Gas, Wasser, Wärme 14(12) 237-243.
- Liebscher, A. (1963): Die Bedeutung des Sauerstoffes im Grundwasser, Schriftenreihe des Österreichischen Wasserwirtschaftverbandes, 45, "Gewässerschutz in Kärnten, p. 57-70, Springer Verlag, Wien.
- Liebscher, A. (1967): Massnahmen gegen den Mangan-gehalt im Trinkwasser der Landeshauptstadt Klagenfurt, Gas, Wasser, Wärme 21 (9) 209-215.
- Martinell, R. (1980): Controlled water treatment in the soil, in situ removal of iron and manganese according to the Vyredox method, IWSA Standing committee on water quality and treatment, Parijs, V, 17-22.
- McNeal, B.L. (1974): Soil salts and their effects on water movement, in J. van Schilfgaarde (Ed): Drainage for Agriculture, ASA Monogr. Ser. 17, p. 409-432, Am. Soc. Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Oesten, G. (1900): Verfahren zum Enteisenen von Grundwasser im Untergrunde selbst. Kaiserliches Patentamt, Patenschrift 114709.

- Potter, R.W., J.M. Thompson, M.A. Clynnne and V.L. Thurmond (1979): Equilibrium, kinetic and chromatographic controls of the solution composition obtained during the in situ leaching of a uranium orebody, in E.A. Jenne (Ed) Chemical modeling in aqueous systems, ACS Symposium Series 93 p 761-769, American Chemical Society, Washington D.C.
- Reyonen, V. und Y. Reyonen (1971): Enteisung von Grundwasser untertage mit der Vyredox-methode, BBR (3) 93-94.
- Rott, U. (1975): Anwendung und Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Enteisung und Entmanganung von Grundwasser im Boden, Vyredox Methode, BBR, 26 (10) 357-362.
- Rott, U. (1976): Physikalische, chemische und biologische Grundlagen beim Transport von Schwermetallen im Grundwasser, Technische Berichte, Sonderforschungsbereich 79, Technische Universität Hannover, 48 p.
- Rott, U. (1977): Verbesserung der Grundwasserqualität im Boden durch Beeinflussung des Redoxpotentials, Technische Berichte, Sonderforschungsbereich 79, Technische Universität Hannover, 34 p.
- Rott, U. (1978): Die Beeinflussung der Grundwasserqualität im Einzugsgebiet eines Horizontalfilterbrunnens, BBR 29 (4) 122-125.
- Rott, U. (1981): Protection and improvement of groundwater quality by oxidation processes in the aquifer, in W. van Duijvenbooden, P. Glasbergen and H. van Lelyveld (Ed). Quality of Groundwater, Studies in Environmental Science 17, p. 1073-1076, Elsevier.

- Sayell, K.M. and R.R. Davis (1975): Removal of iron and manganese from raw water supplies using manganese greensand zeolite. Ind. Water Eng. 12(5) 20-23.
- Schwertmann, U. and R.M. Taylor (1977): Ironoxides, in J.B. Dixon and S.B. Weed (Ed): Minerals in soil environments, Ch. 5, p. 145-180, SSSA, Madison, Wisconsin.
- Seppänen, H. (1982): persoonlijke mededeling.
- Seyfried C.F. en U. Rott (1976): Werkwijze voor het zuiveren van grondwater en daartoe geschikte inrichting. Octrooiraad Nederland, ter inzage ligging 7610447.
- Stanton, C.H. and R.A. Yorton (1982): Laboratory development of a low level hydrogen sulfide removal proces - a case history, Proc. AWWA Water Quality Technology Conference. p 203-222 Seattle, Washington, AWWA.
- Stumm, W. and J.J. Morgan (1981): Aquatic Chemistry, Wiley Interscience, New York, 780 p, 2nd ed.
- Subterra Methoden GmbH (1980): Werkwijze voor het winnen van water uit een waterbron en een hierbij te gebruiken inrichting, Octrooiraad Nederland, Ter inzagelegging 8003218.
- Sung, W. and J.J. Morgan (1980): Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems, Env. Sci. Techn. 14(5) 561-568.
- Sung, P. (1983): Identity and character of iron precipitates, J. Env. Eng. 109 (1) 269-274.
- Vyrmetoder A.B. (1970): Werkwijze en inrichting voor het reinigen van water uit een grondwaterbron, Octrooiraad Nederland, Octrooiaanvraag 7002108.
- Yariv, S. and H. Cross (1979): Geochemistry of colloidal systems. Springer, Berlin.

Bijlage I

Overzicht van de constructie van de putten, waar
de experimenten zijn uitgevoerd, de hydraulica en
de geologische opbouw.

	Andelst put 1	Apeldoorn put 2	Doetinchem put 1	Barbeek put 11	Spelo	Groenel put 1	put 2	Laren put 32	Mieuw L. put W7	Nijverdal put 67-11	De Pol put 15	Putten put 4	Speuld put 3	Vierden put 1	Vorden put 1A	put 2
Algemeen																
bouwjaar	1947/48	1970	1965	1979	1972	1975	1975	1970	1977	1967	1970	1956	1979	1953	1967	1980
boormethode	puls	zuigboor	zuigboor	luchtlift	puls	zuigboor	zuigboor	luchtlift	luchtlift	puls	puls	puls	zuigbooring	puls	puls	luchtlift
boorgat ø mm	400	600	600	700	471	550	550	800	600	470	500	500/600	700	400	500	600
einddiepte m-nv		91	25	190	81,5	41	42	29	27	77,5	30,5	33	80		38,5	42
maaiveld m-nv		29,3				ca. 7	ca. 7	2,5	-1,5					25	12,5	12,5
Putfilter																
zandvang m-nv	51,5-51,0	85,6-84,6		184,5-184,0	geen	37,0-36,0	37,0-36,0	27-26,5	26-27	geen	29,8-29,5	32,5-32,0	72,5	40,5-39,5	38,4-38,1	36,0-35,0
lengte m	0,48	1		0,5	-	1	1	0,5	1	-	0,3	0,56	0,12	1,0	0,29	1
diameter mm	150	226/250		250	-	297/315	297/315	400	296/315	-	250/254	150	300	130/160	200	297/315
materiaal	NK	PVC		PVC	-	PVC	PVC	RVS	PVC	-	RVS	NK	PVC	teak	NK	PVC
putfilter m-nv	51,0-42,0	84,6-51,6	17,0-9,0	184,0-155,0	77,5-43,5	36,0-19,0	36,0-19,0	26,5-16,8	26-15	75-51,6	29,5-23,7	32-20	72,5-62,5	39,5-23,0	38,1-20,5	35,0-19,9
lengte m	8,93	33	8	29	34	17	17	9,7	10	23,4	5,8	12	10	16,5	17,6	15,1
middellijn mm	150	226/250	235/250	250	188/200	297/315	297/315	400	296/315	141/160	250/254	150	300	130/160	200	297/315
materiaal	NK	PVC	PVC	PVC met ge- plakte omst. 1-2 mm spleet	PVC	PVC	PVC	RVS	PVC	PVC	RVS	NK	PVC	teak	NK	PVC
perforatie mm	1,5x15	1x50		0,4-0,8	1x50	1	1	0,5	1	0,7	sleufbrug 1	sleufbrug 1	50x0,8	150x0,75	sleufbrug 1	1
omstorting mm	2-3	1,5-2,5			2-3	1,75-2,3	1,75-2,3	1,5-2,5	1,5-2,5	1,5-2,2	1,75-2,5	2-3	1,25-1,75		1,75-2,5	1,75-2
blind m-nv									24-23	51,6-46,1			62,5-56			
lengte m									1	5,5			6,5			
middellijn mm									296/315	141/160			300			
materiaal									PVC	PVC			PVC			
putfilter m-nv										46,1-38,3			56-42			
lengte m										7,8			14			
middellijn mm										141/160			300			
materiaal										PVC			PVC			
perforatie mm										0,7			50x0,8			
omstorting mm										1,5-2,2			1,25-1,75			
putbuis m-nv	42,0-9,6	51,6-27,1	9,0-0	155-50	43,6-15	19,0-1	19,0-1	15-0	15-0,3+	38,2-1,2	23,5-1,5	20-12	42-30	23,0-11,3	19,7-0,8	19,9-1,0
lengte m	32,67	24,5	9,0	105	28,6	18	18	15	15,3	37	22,0	8	12	11,7	18,9	18,9

	Andelst	Apeldoorn	Doetinchem	Erbeek	Espejo	Groesbeek	Laren	Nieuw L.	Mijverdal	De Pol	Rutten	Speuld	Vierden	Vorden		
						1	2						1A	2		
middelijn (mm)	150/180	226/250	235/250	250	188/200	297/315	297/315	400	296/315	300/355	300/315	150/180	290/315	150/182	324/7	297/315
materiaal	AC	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC	AC	PVC	AC	PVC	AC	PVC	staal	PVC	
putbuis (m-mv)	9,6-1,4	27,1-2		50-1,7	15-0							12-2	30-1,8	11,3-1,3		
lengte (m)	8,0	25,1		48,3	15							10	28,2	10,0		
middelijn (mm)	250/290	360/400		400	300/355							300/350	370/400	284/290		
materiaal	AC	PVC		PVC	AC							AC	PVC	teak		

Afpomping

omp. +/-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
volumestroom (m3/h)	32	150	86,4	133	55	200	200	94	120,4	60	140	27	85	80	150	190
afpomping m	1,20	3,62	1,81	11	1,99	3,87	3,34	1,97	4,05	1,20	4,62	0,90	1,0	1,89	2,05	2,74
spec.vol.stroom* (m2/h)	26,7	41,4	47,7	12,1	27,6	51,7	59,9	47,7	29,7	50	30,3	30	85	42,3	73,1	69,3
spec. vol.stroom** (m/h)	2,99	1,26	5,97	0,42	0,81	3,04	3,52	4,92	2,97	2,14	5,2	2,5	3,54	2,57	4,1	4,6
normale volume-stroom (m3/h)	65	60	40	120	55	150	150	72	58	60	70	30	80	50	70	70
flux op																
boorgatwand (m/h)	5,79	0,96	2,65	0,88	1,09	5,10	5,10	2,96	3,08	1,74	7,69	1,59	3,64	2,41	2,54	2,46
1 m uit de put (m/h)	1,16	0,29	0,80	0,66	0,26	1,40	1,40	1,18	0,92	0,41	1,92	0,40	1,27	0,48	0,63	0,74

Watervoerend pakket

zand d50 (µm)																
grind +/-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+
dikte (m)	30	150		30	70	40	41	180	11-17	50	30	100	170	60	50	50
k waarde (m/d)	78	20		23	15 à 22	60	60	35	-	-	40	70	21	35	50	50
kD waarde (m2/d)	2350	3000		700	1000 à 1500	2400	2400	6000	900	-	1200	7000	3600	2200	2500	2500
grwep m-mv	1,5	14		11 à 11,5	2,8	1,20	1,20	3,50	0,4	23	3	10	10		1,4	1,4
afdekkende laag +/-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-
dikte m				40	-	-	-		13				7	?	-	-
grondsoort	klei			klei	-	-	-	klei/veen				klei	leen	-	-	-

* Volumestroom per meter afpomping

** Volumestroom per meter afpomping per meter filterlengte

	Ardalst		Doet		Espelo		Grasseel		Laren		Mieuw L. Nijverdal		De Pol		Putten		Speuld		Vierden Vanden			
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Ondergrondse ontijls.																						
aantal set. putten	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
volumestroom inj. m ³ /h	10	30/60	10-40	50	25	80	80	80	72	35	50/45	70	40	40	40	50	10/70	10/70	10/70	10/70	10/70	10/70
geïnjecteerd volume m ³	1200	1250-1500	1000	2000	1630	5000/6000	5000/6000	5000/6000	1000	2000	3000/2500	3000	950	1000	2400	3000/5000	3000/5000	3000/5000	3000/5000	3000/5000	3000/5000	3000/5000
injectieduur h	120	24/48	25/100	40	65	60/100	60/100	60/100	14	150	60	45	24	25	48	45/300	45/300	45/300	45/300	45/300	45/300	45/300
contacttijd h	4	0/24	0	4	0,25	0	0	0	10/var	120	var/0	0	4	4	4	0	0	0	0	0	0	0
efficiëntie	80 à 100	2-5	5 à 6	ca. 50	3	4	4	4	Mn 3,5	8	5,3/2,2	7	+12	25	3	6 à 8	8	8	8	8	8	8
									Fe > 7													
volumestroom contr. m ³ /h	30	60	40	120	55	150	150	150	72	58	70	70	30	80	50	60	60	60	60	60	60	60
Volumestroom																						
bruto jaarprod. m ³	235.000		260.000	260.000	270.000	270.000	270.000	270.000	180.000	370.000	400.000	350.000	0	85.000	0	90.000	200.000	200.000	200.000	200.000	200.000	200.000
gem. dagprod. m ³	1.300		850	700	740	740	740	740	490	+1.400	1.180	960	0	550	0	250	550	550	550	550	550	550

Bijlage II

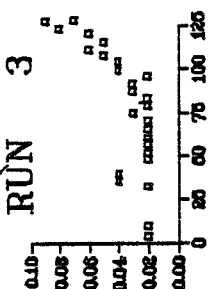
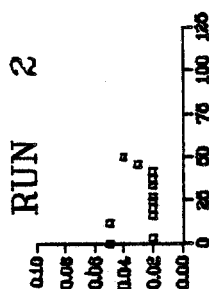
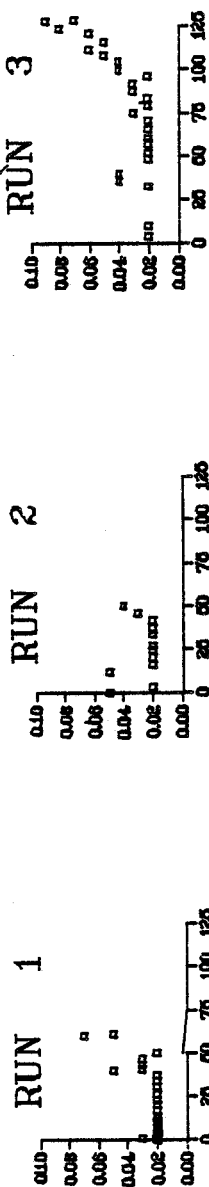
Overzicht van de chemische samenstelling van het
grondwater onttrokken door de bij het experiment
betrokken putten.

Resultaten van de experimenten

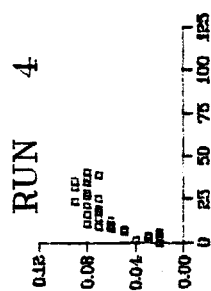
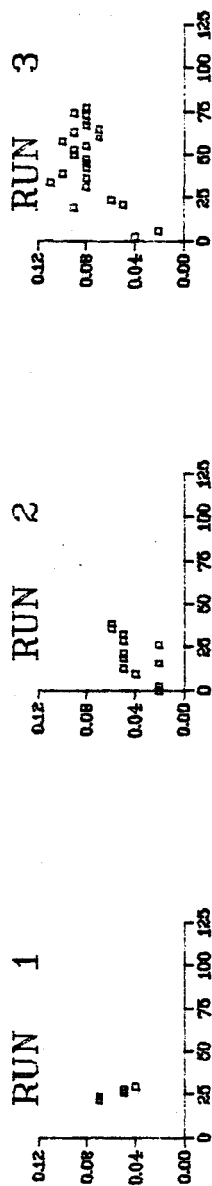
De verticale as geeft respectievelijk de ijzer- of mangaanconcentratie weer, de horizontale as, het runnummer. In de afbeelding is met een symbool de efficiëntie van de winning, dit is de verhouding tussen de geïnjecteerde en de onttrokken volumina aangegeven.

Van sommige experimenten waren slechts enkele runs beschikbaar. De resultaten zijn hier per run samengevat, de horizontale as geeft hier de verhouding tussen het geïnjecteerde en het onttrokken volume weer. Het horizontale verloop van de ijzerconcentratie valt samen met de ondergrens van de analysemethode.

ANDELST — IJZER (MG/L)

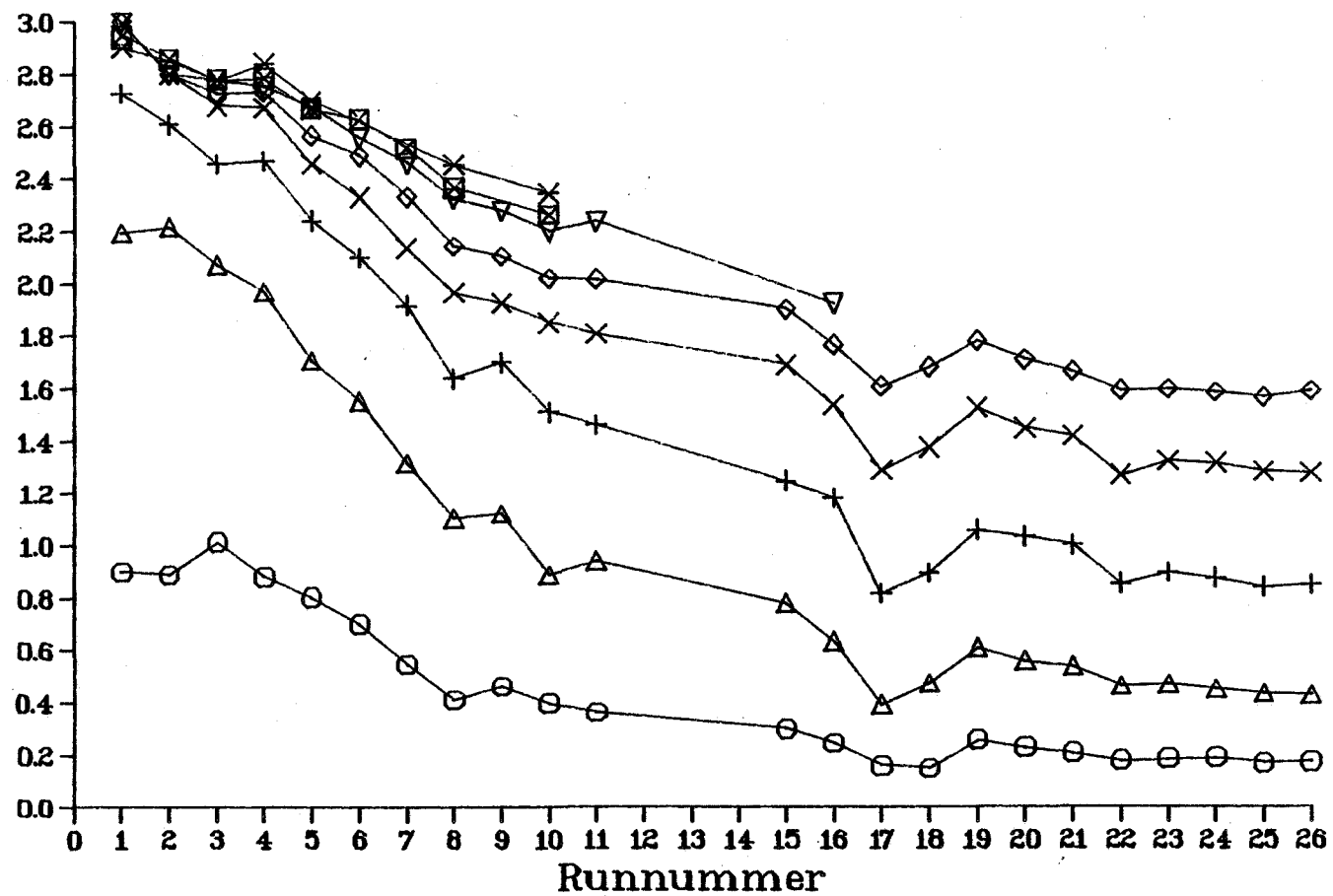


ANDELST -- MANGAAN (MG/L)



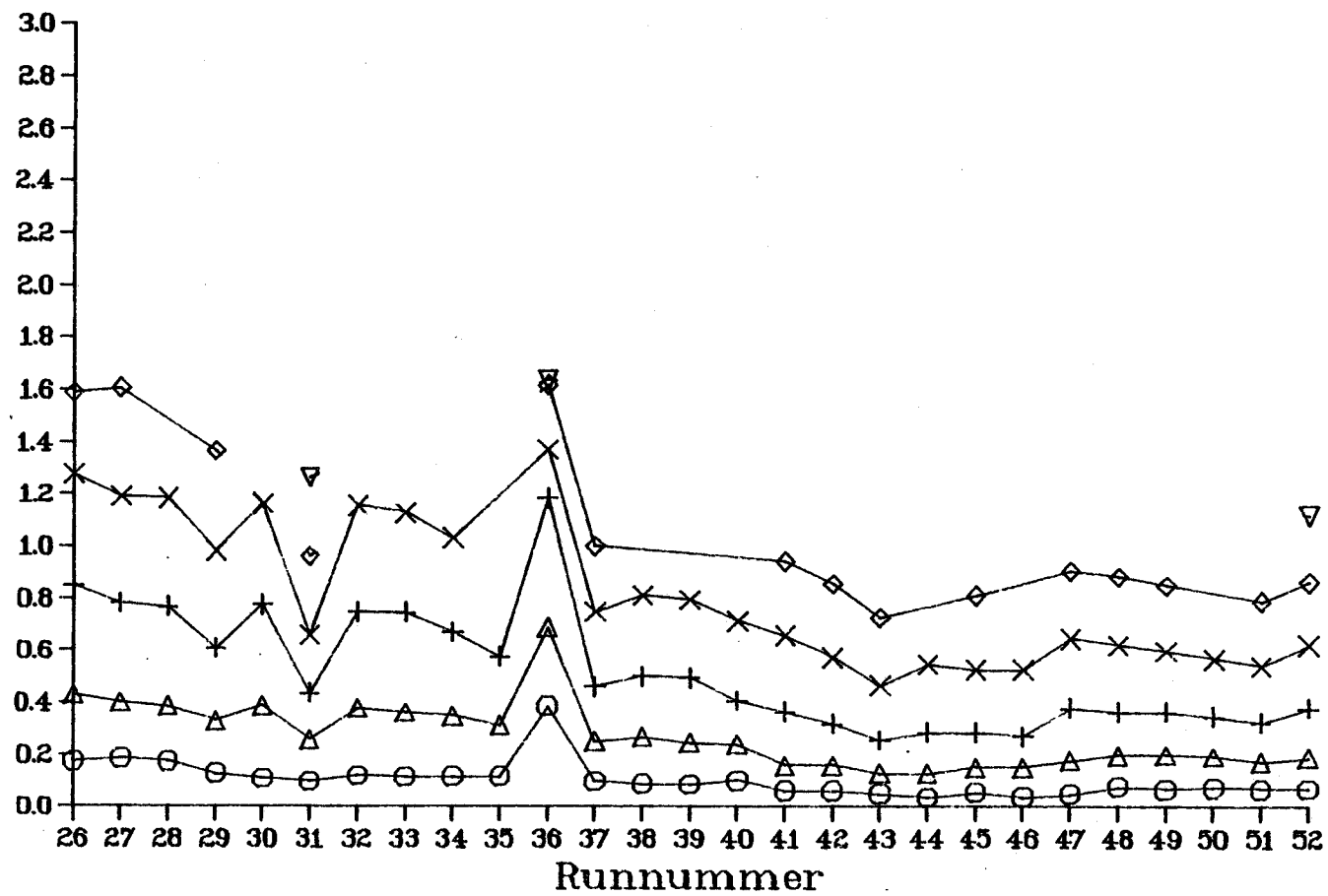
IJzerconcentratie
(mg/l)

Apeldoorn – IJzer



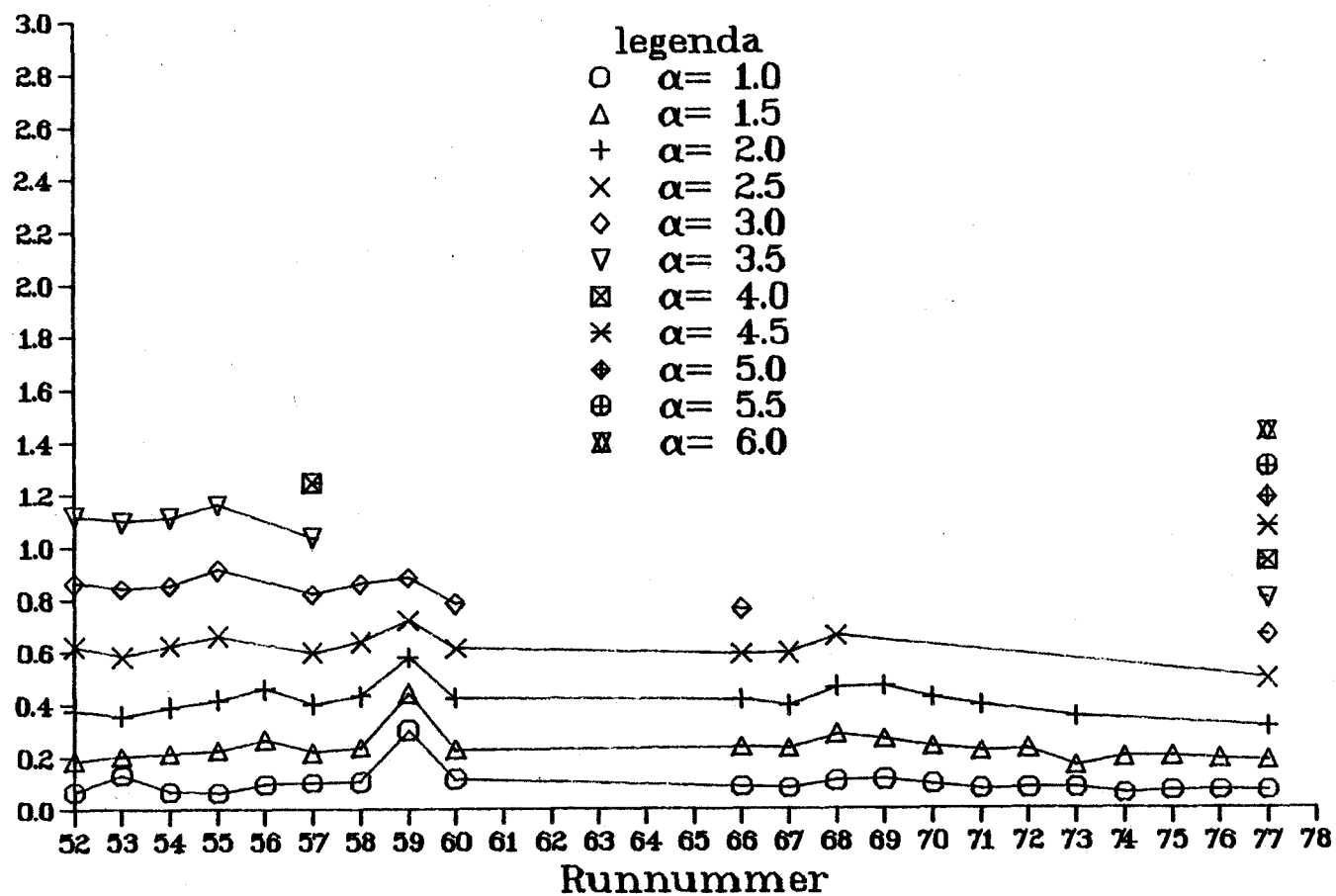
IJzerconcentratie
(mg/l)

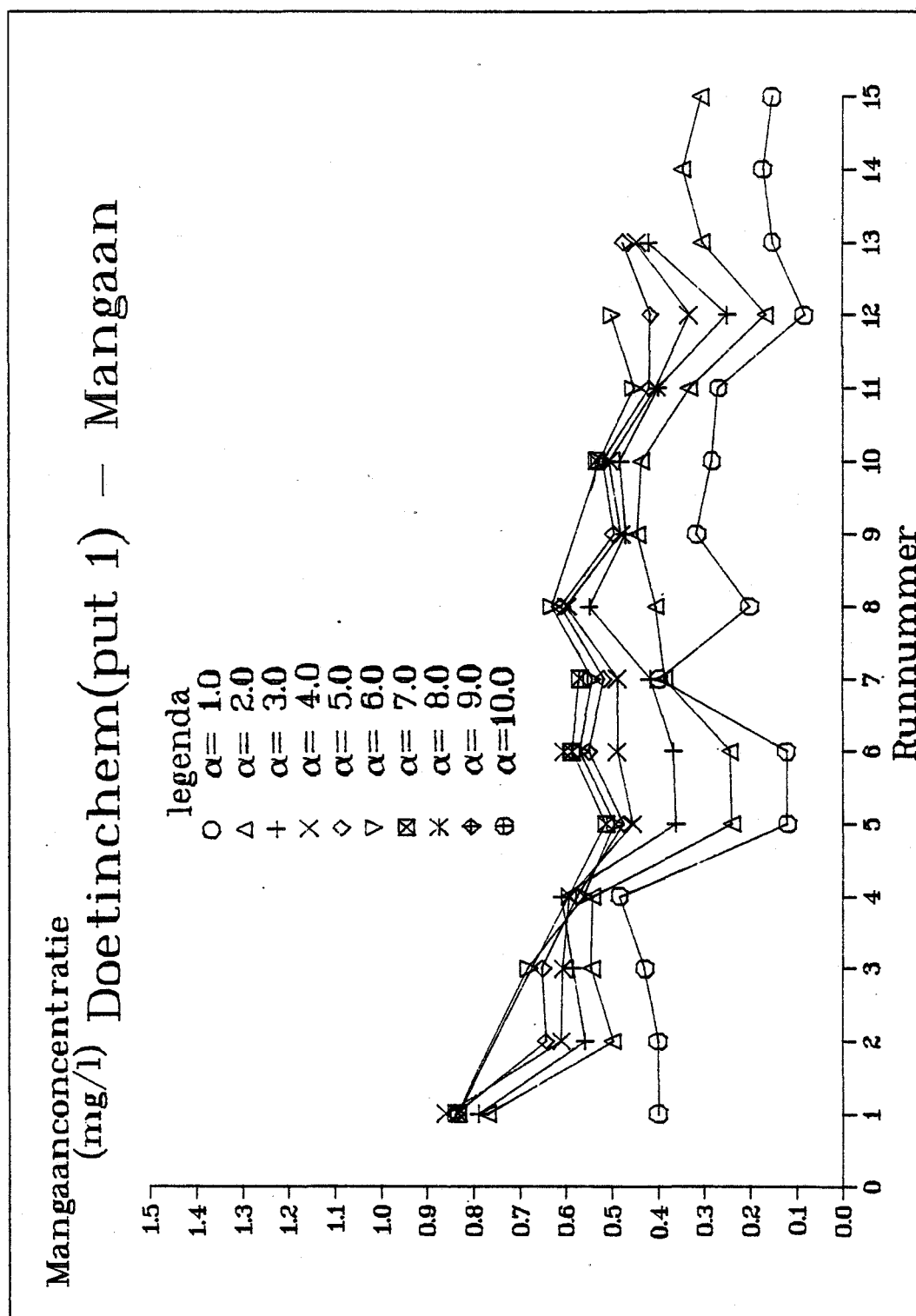
Apeldoorn – IJzer

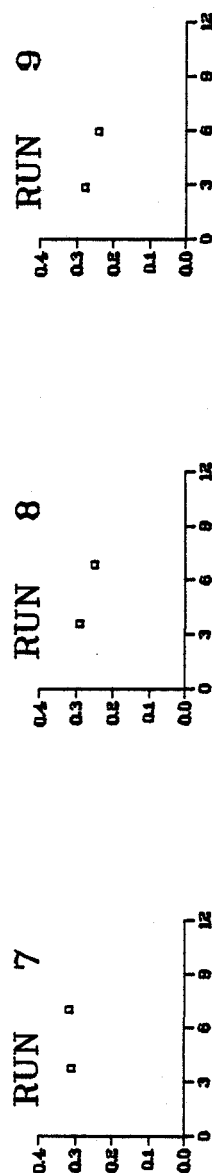
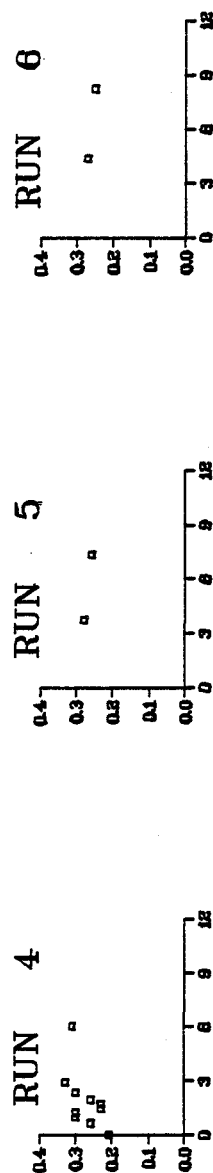
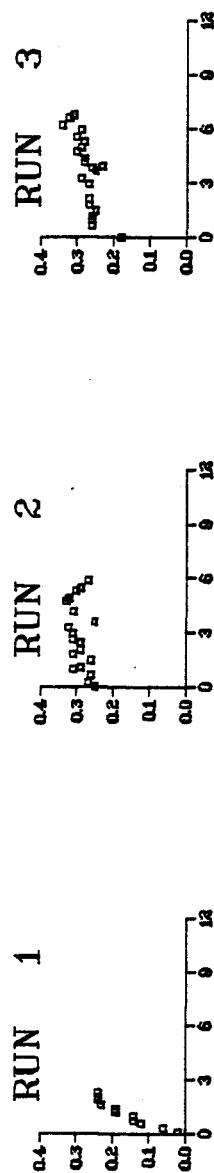


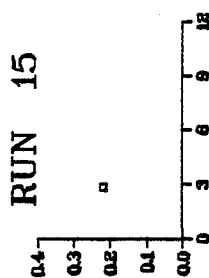
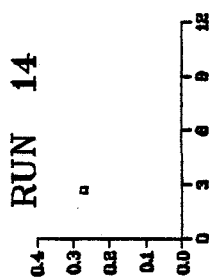
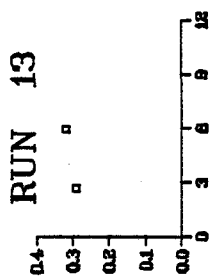
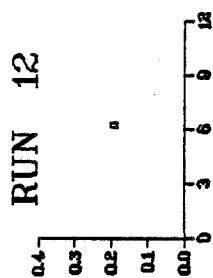
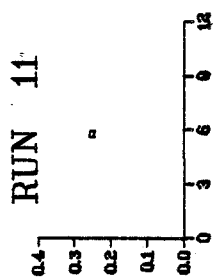
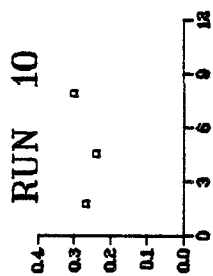
IJzerconcentratie
(mg/l)

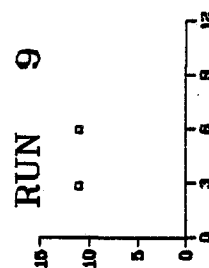
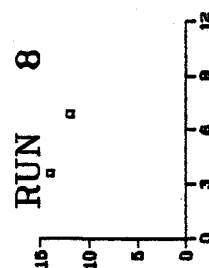
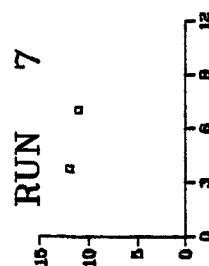
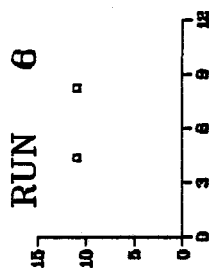
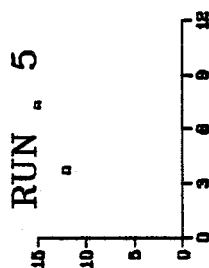
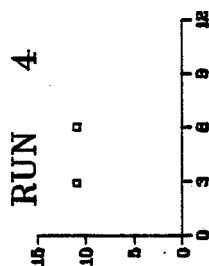
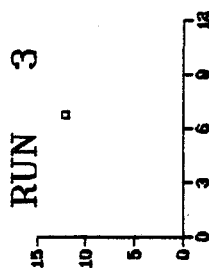
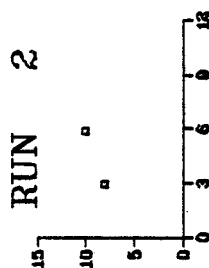
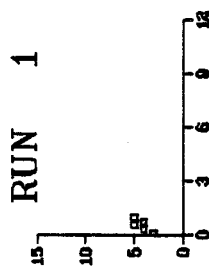
Apeldoorn – IJzer

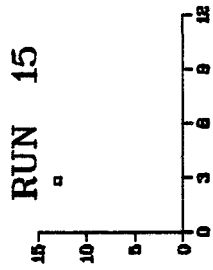
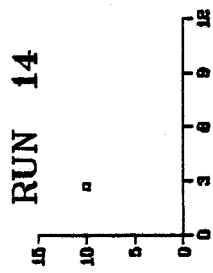
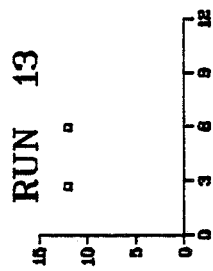
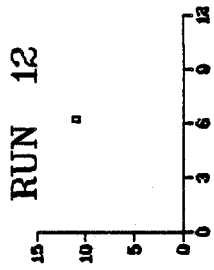
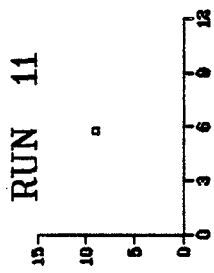
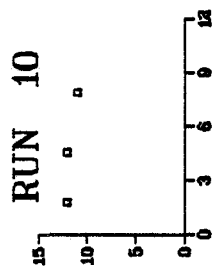


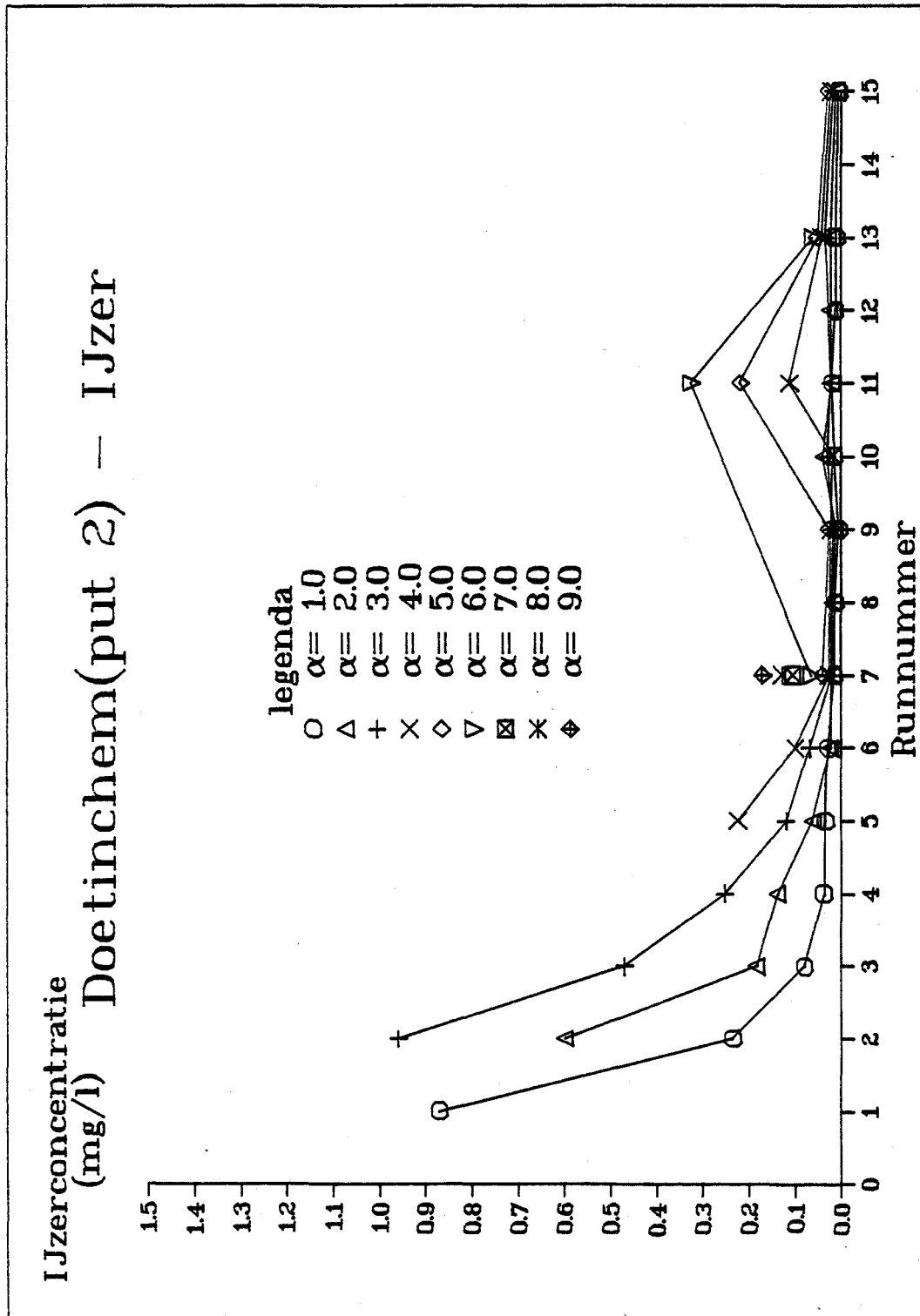


Doetinchem (put 1) NH_4 (mg/l)

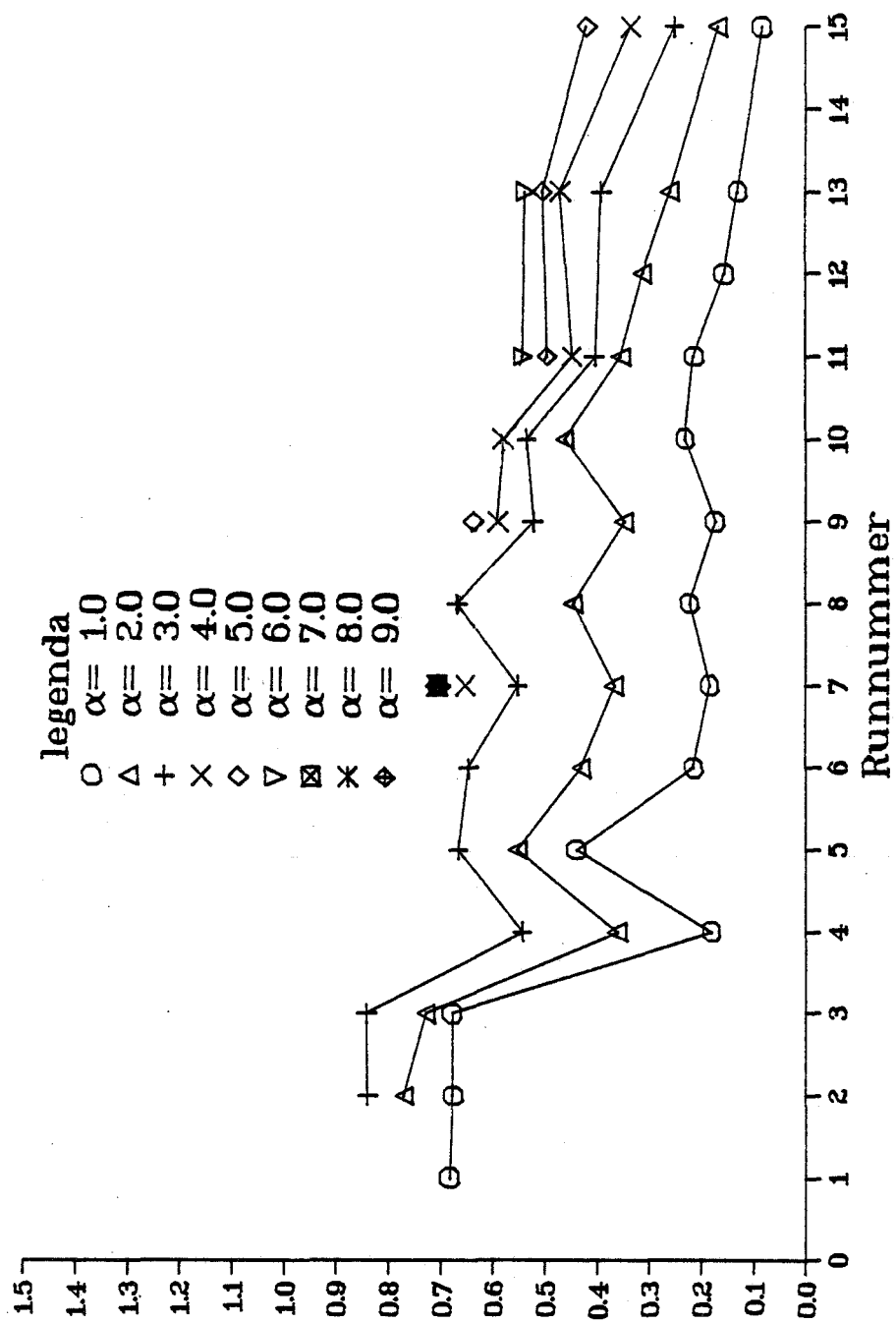
Doetinchem (put 1) NH_4 (mg/l)

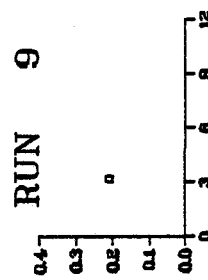
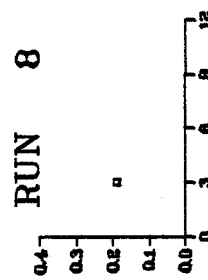
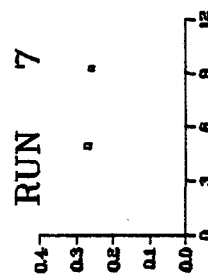
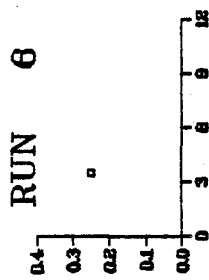
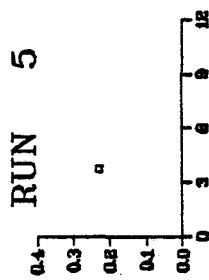
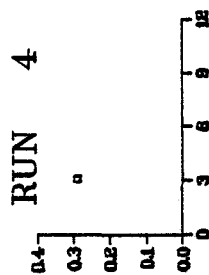
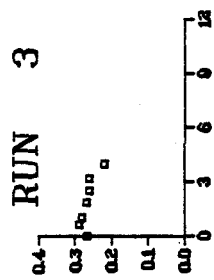
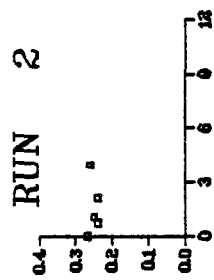
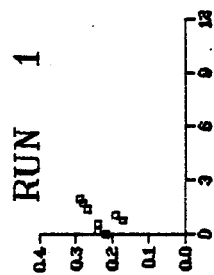
Doetinchem (put 1) KMnO_4 

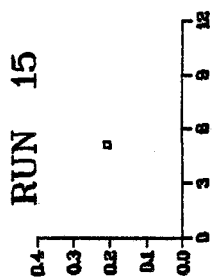
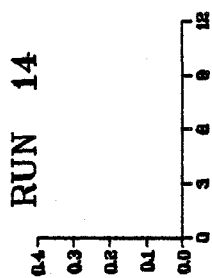
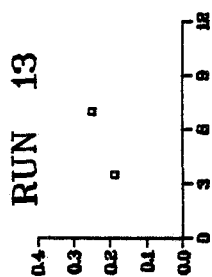
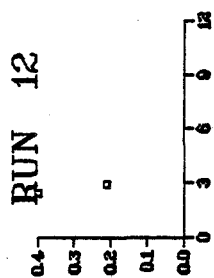
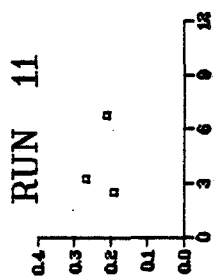
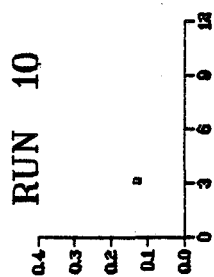
Doetinchem (put 1) KMnO_4 

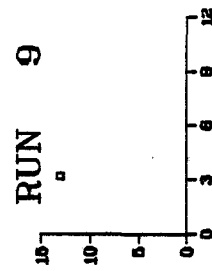
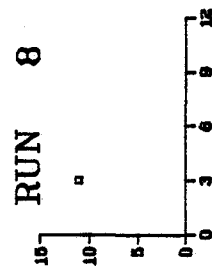
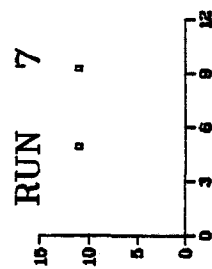
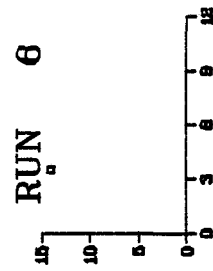
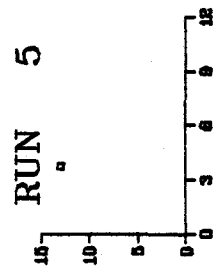
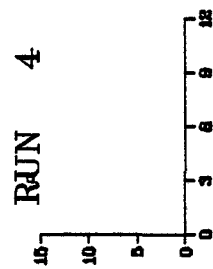
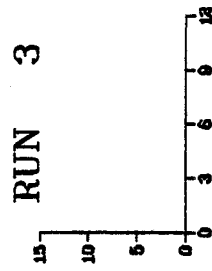
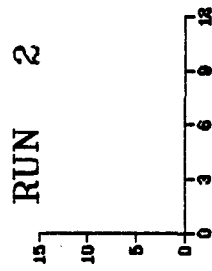
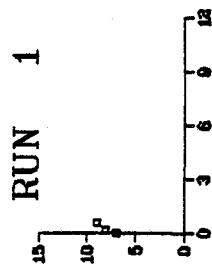


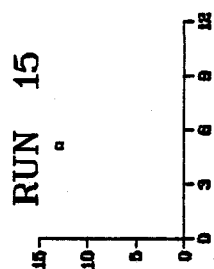
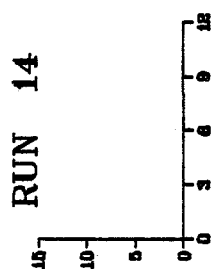
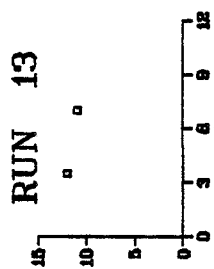
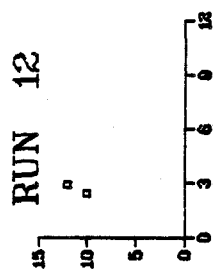
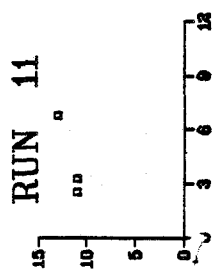
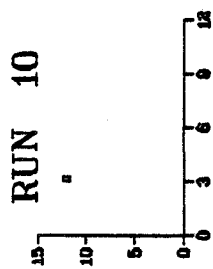
Mangaanconcentratie (mg/l) Doetinchem(put 2) – Mangaan



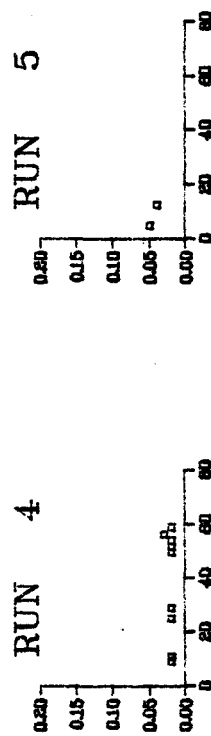
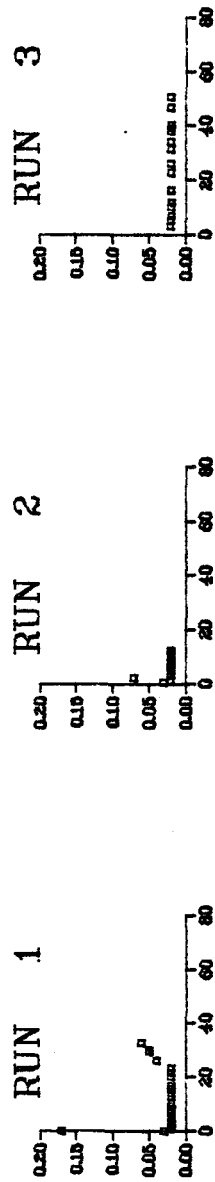
Doetinchem (put 2) NH_4 (mg/l)

Doetinchem (put 2) NH_4 (mg/l)

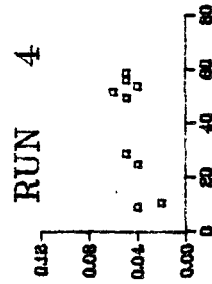
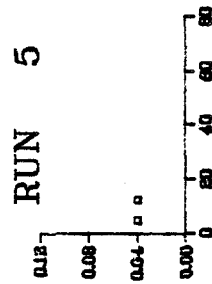
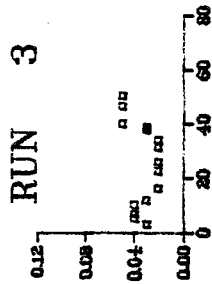
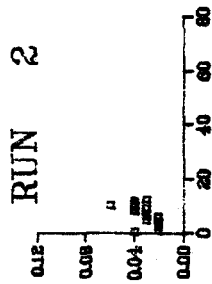
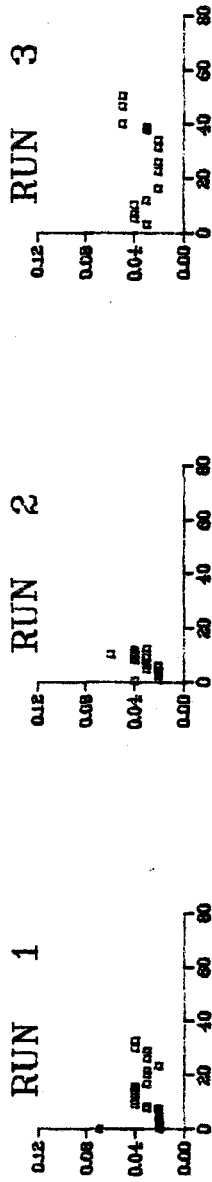
Doetinchem (put 2) KMnO_4 

Doetinchem (put 2) KMnO_4 

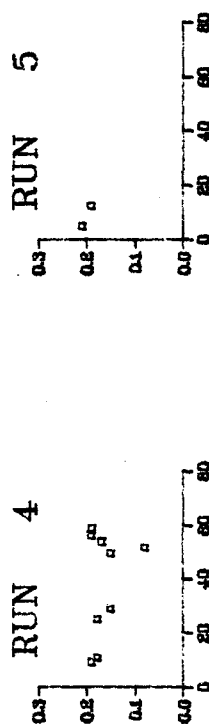
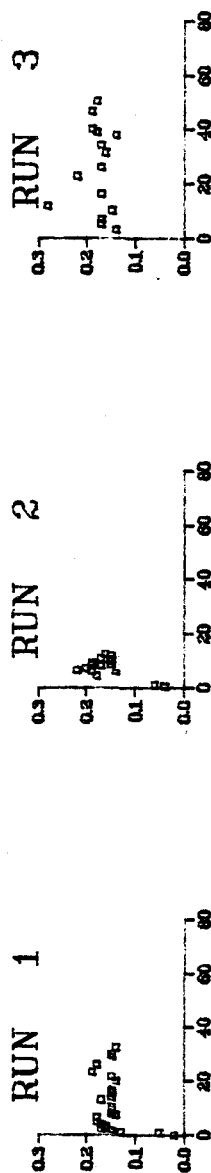
FERBEEK — IJZER(MG/L)



ERBEEK — MANGANESE(MG/L)

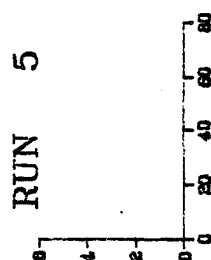
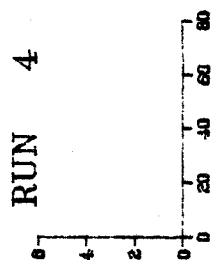
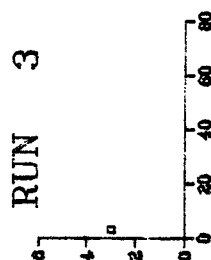
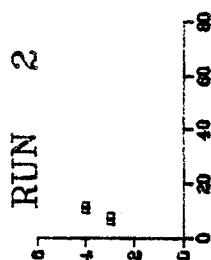
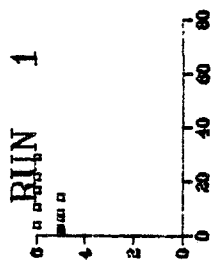


ERBEEK — NH₄ (MG/L)

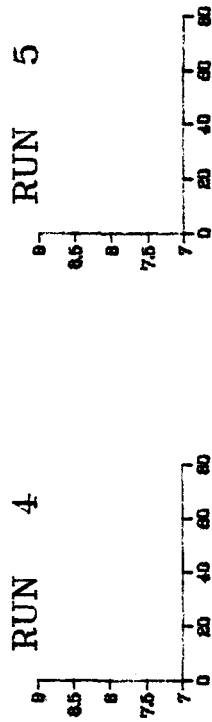
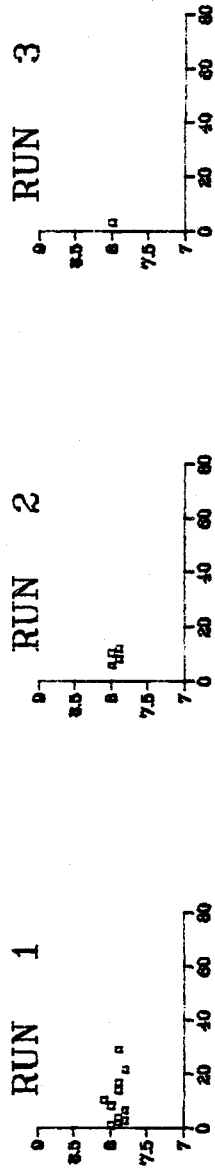


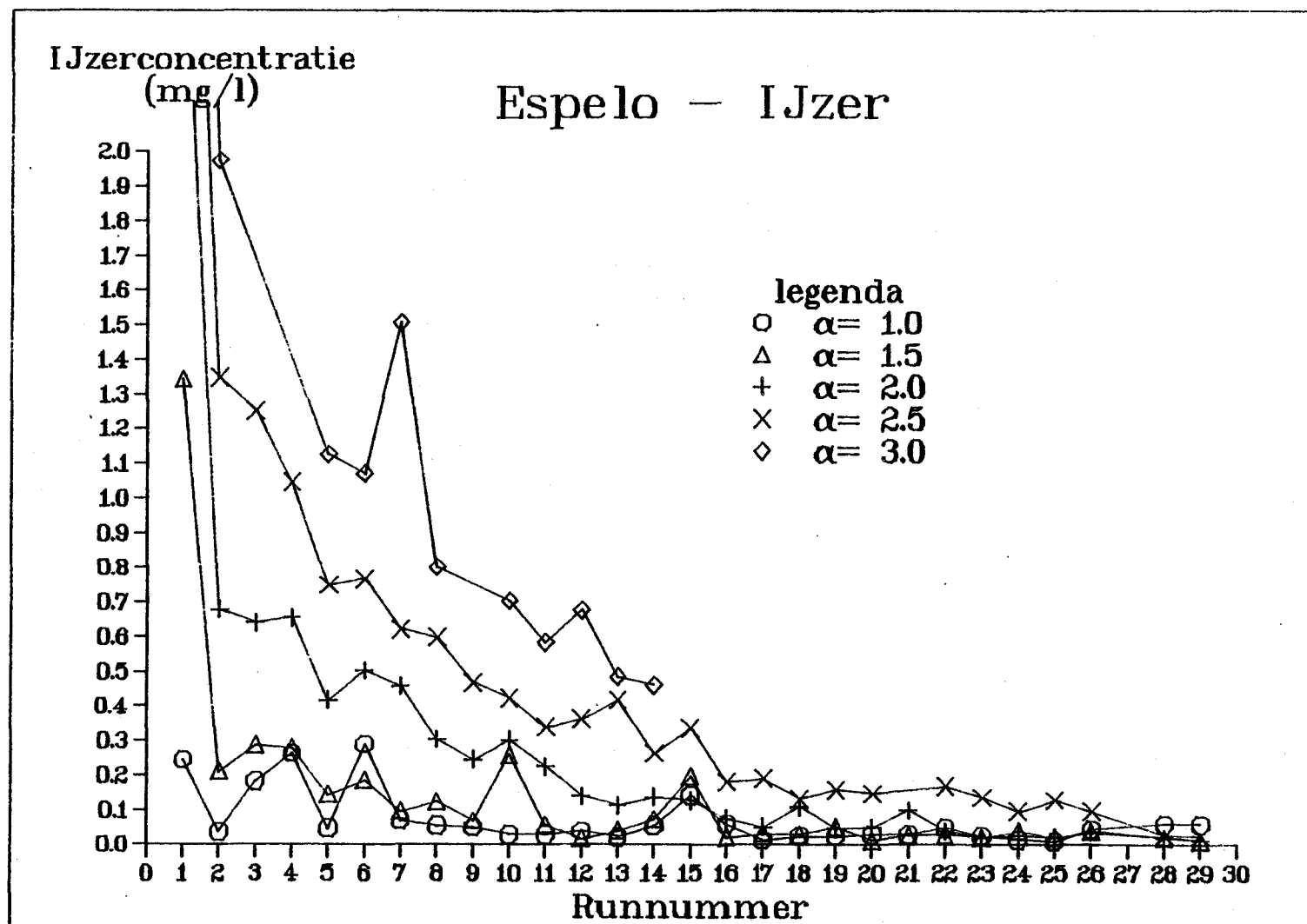
FERBEEK

KMNO4



FERBEEK — PH

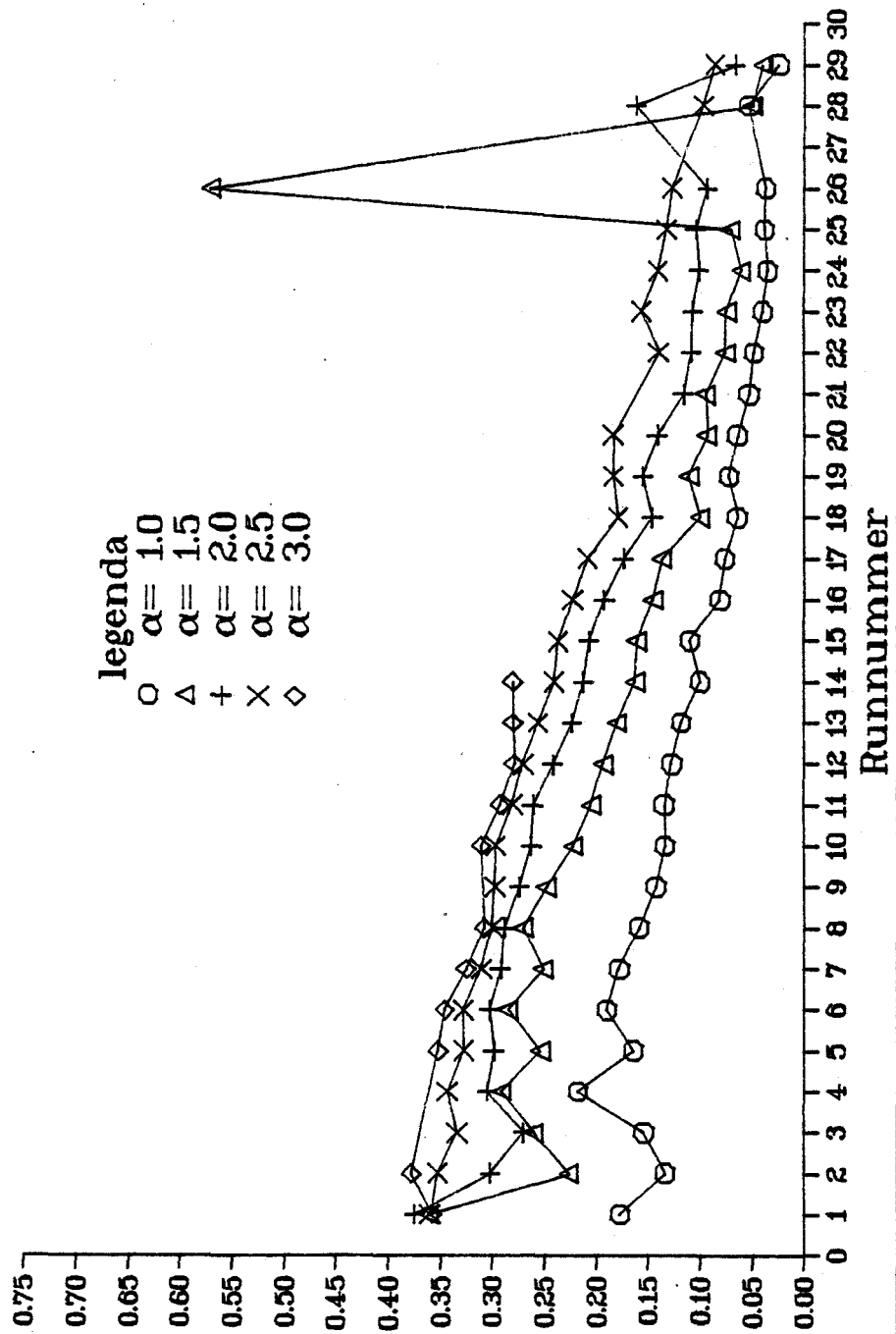




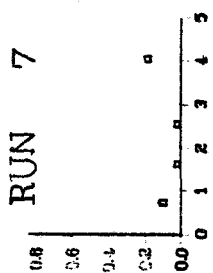
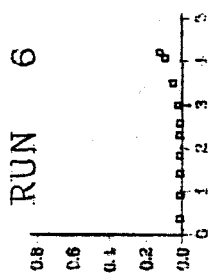
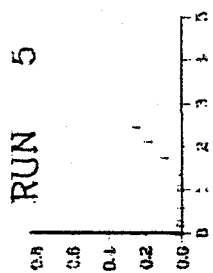
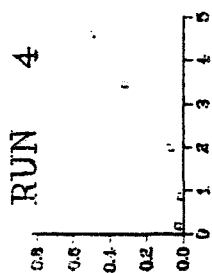
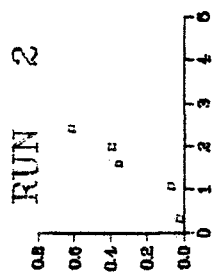
Mangaanconcentratie (mg/l) Espelo - Mangaan

legenda

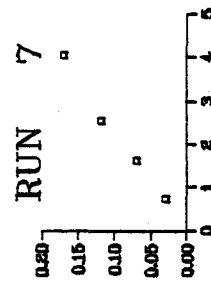
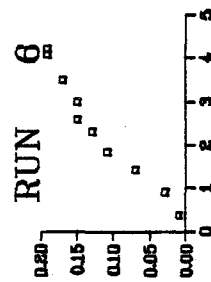
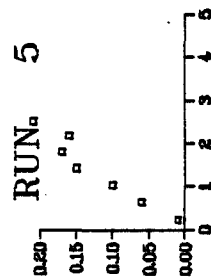
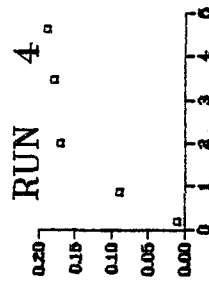
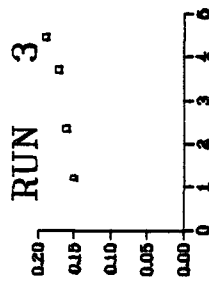
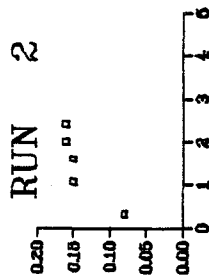
- $\alpha = 1.0$
- △ $\alpha = 1.5$
- + $\alpha = 2.0$
- × $\alpha = 2.5$
- ◇ $\alpha = 3.0$



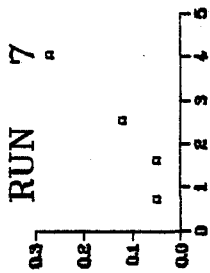
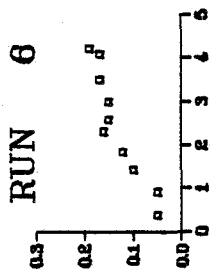
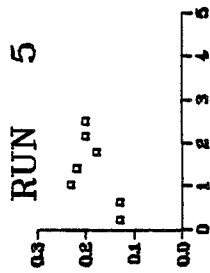
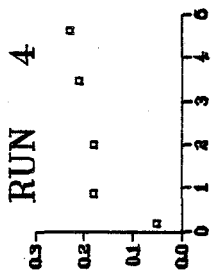
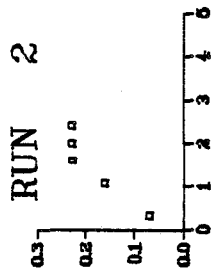
GORSEL PUT 1-IJZER(MG/L)



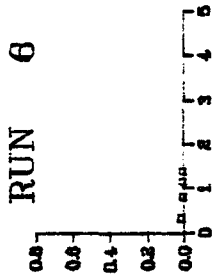
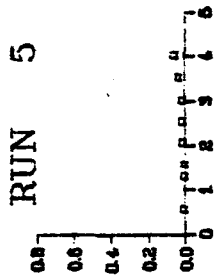
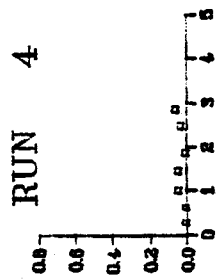
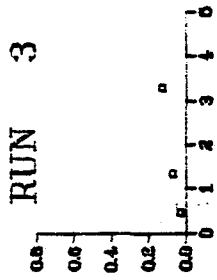
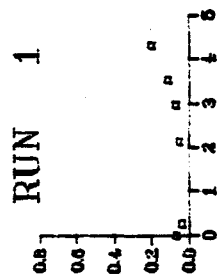
GORSSEL-P1 MANGAAN (MG/L)



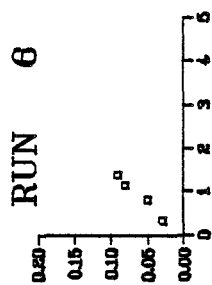
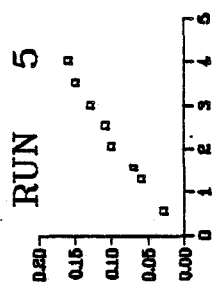
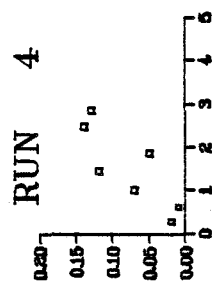
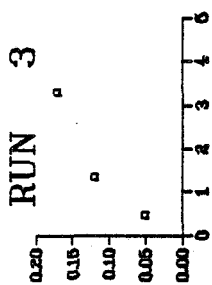
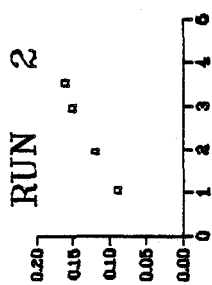
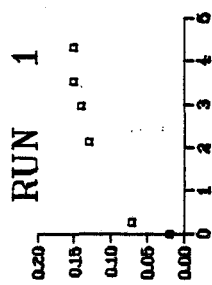
GORSEL-P1 — NH4 (MG/L)

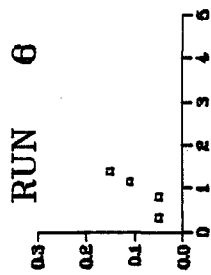
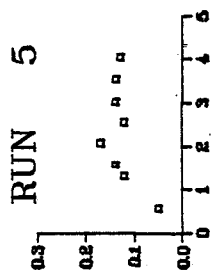
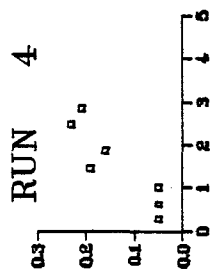
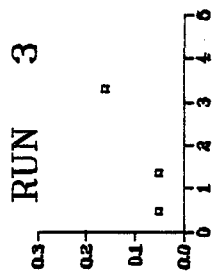
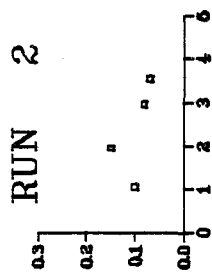
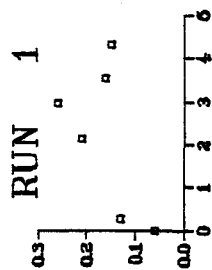


GORSEL PUT 2-IJZER(MG/L)



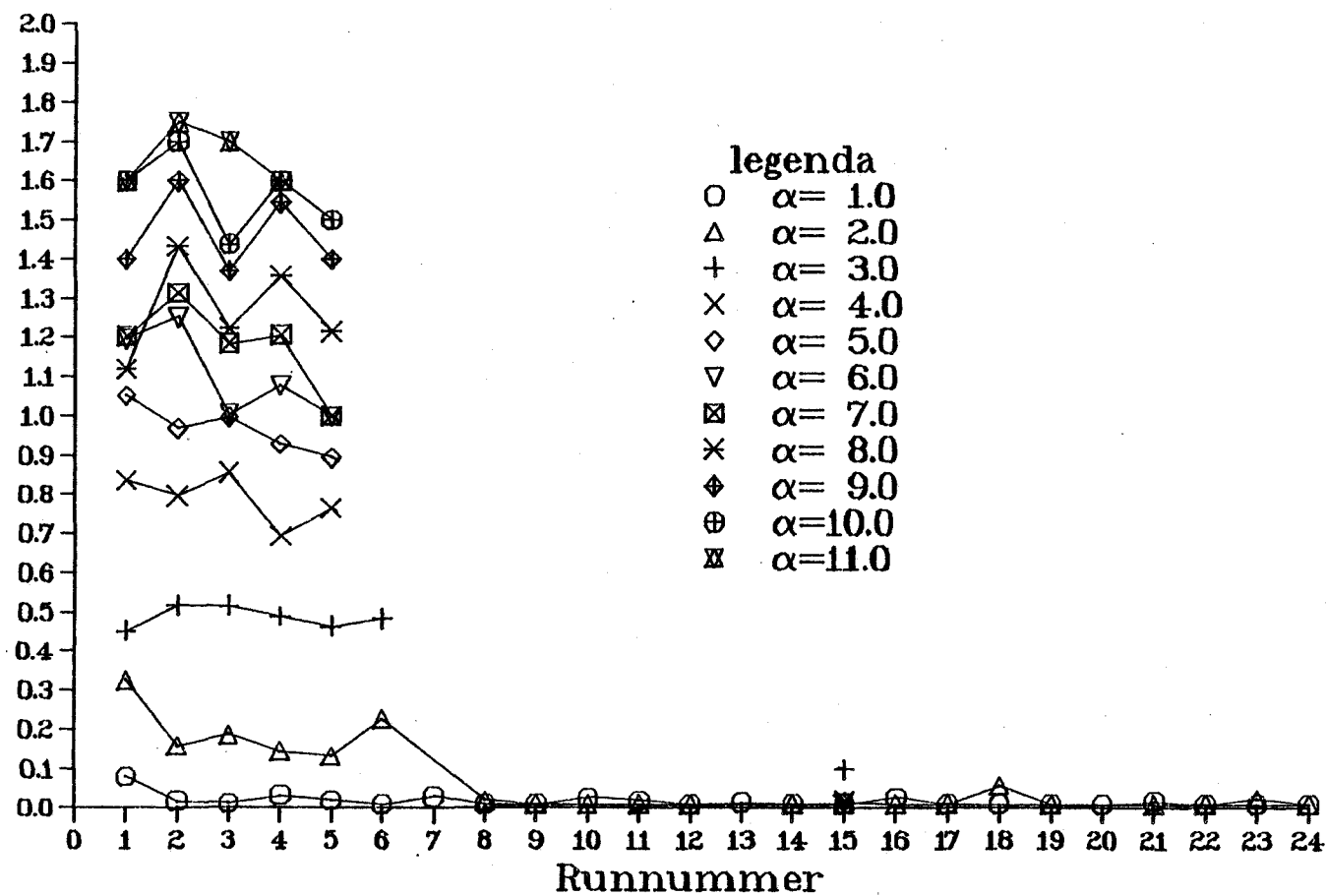
GORSEL-P2 MANGAAN(MG/L)

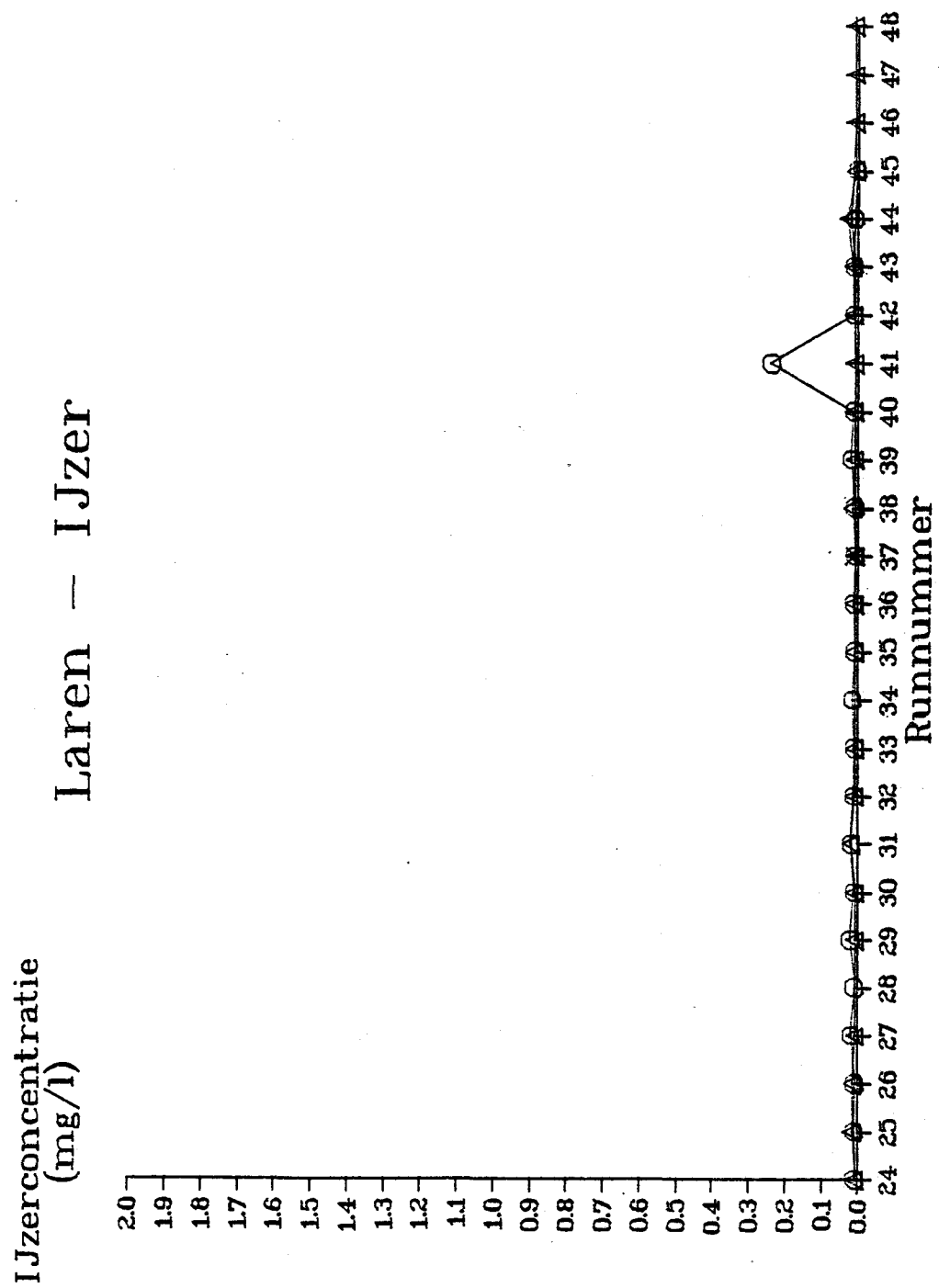


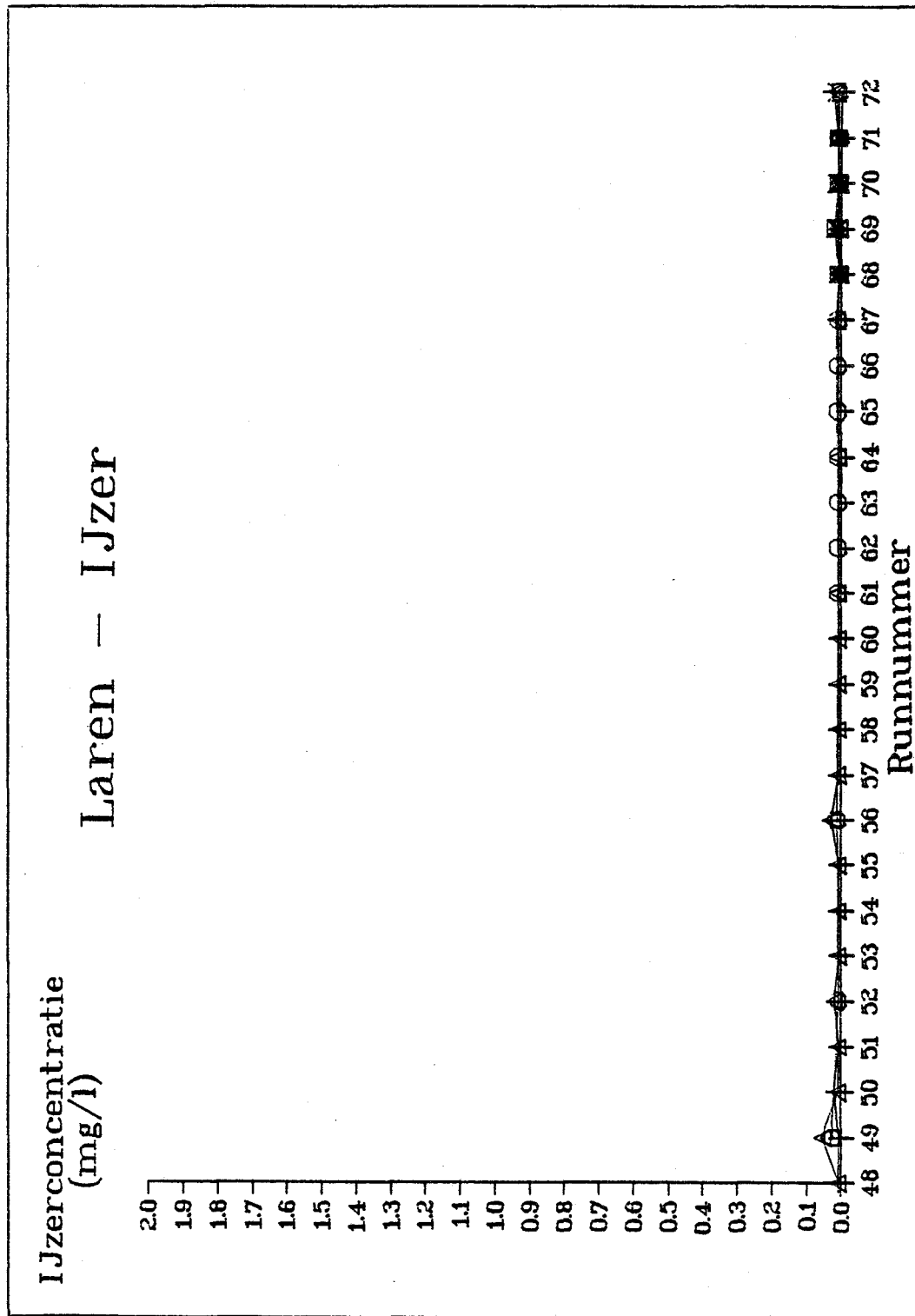
GORSEL-P2 — NH₄ (MG/L)

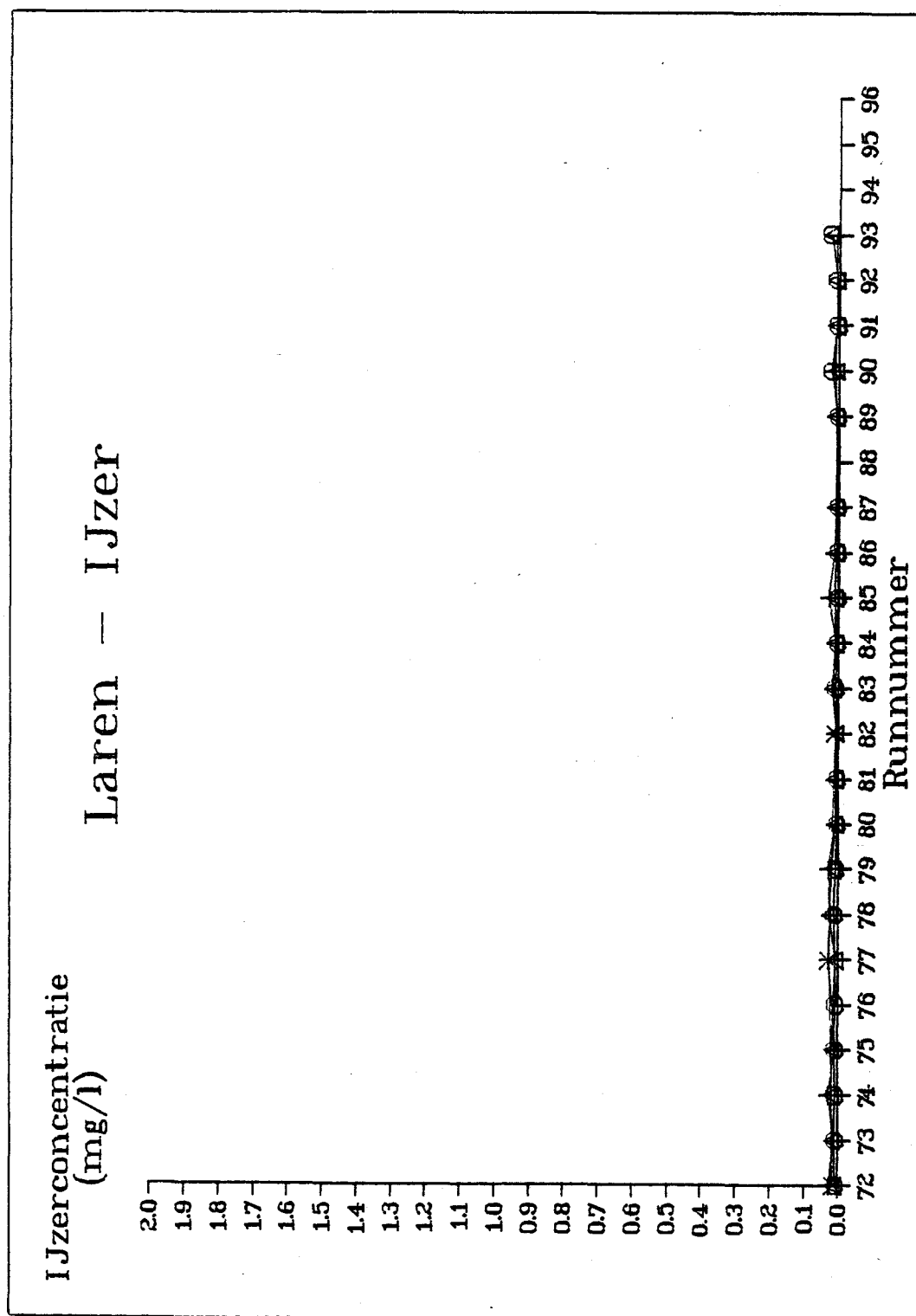
IJzerconcentratie
(mg/l)

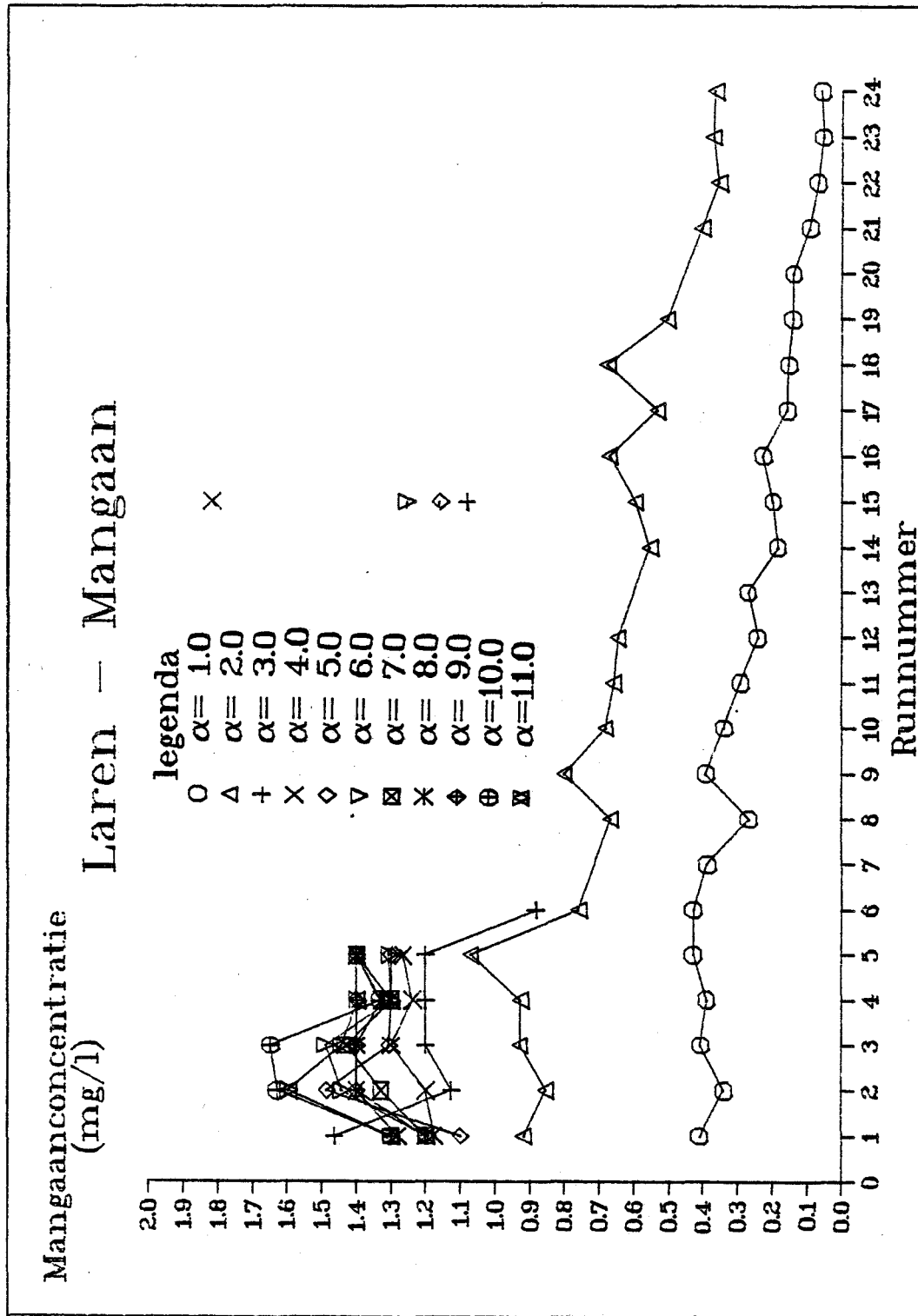
Laren – IJzer





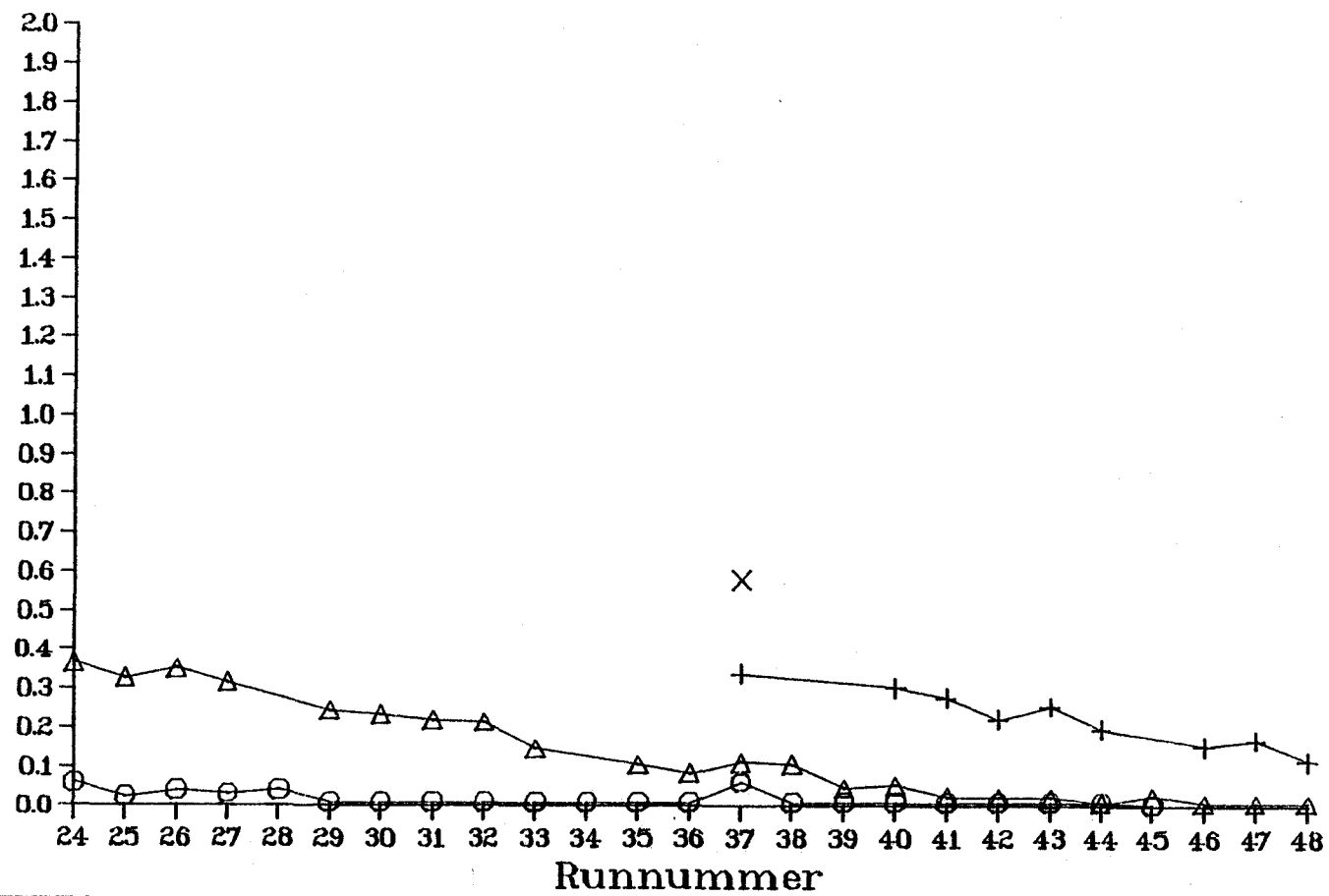






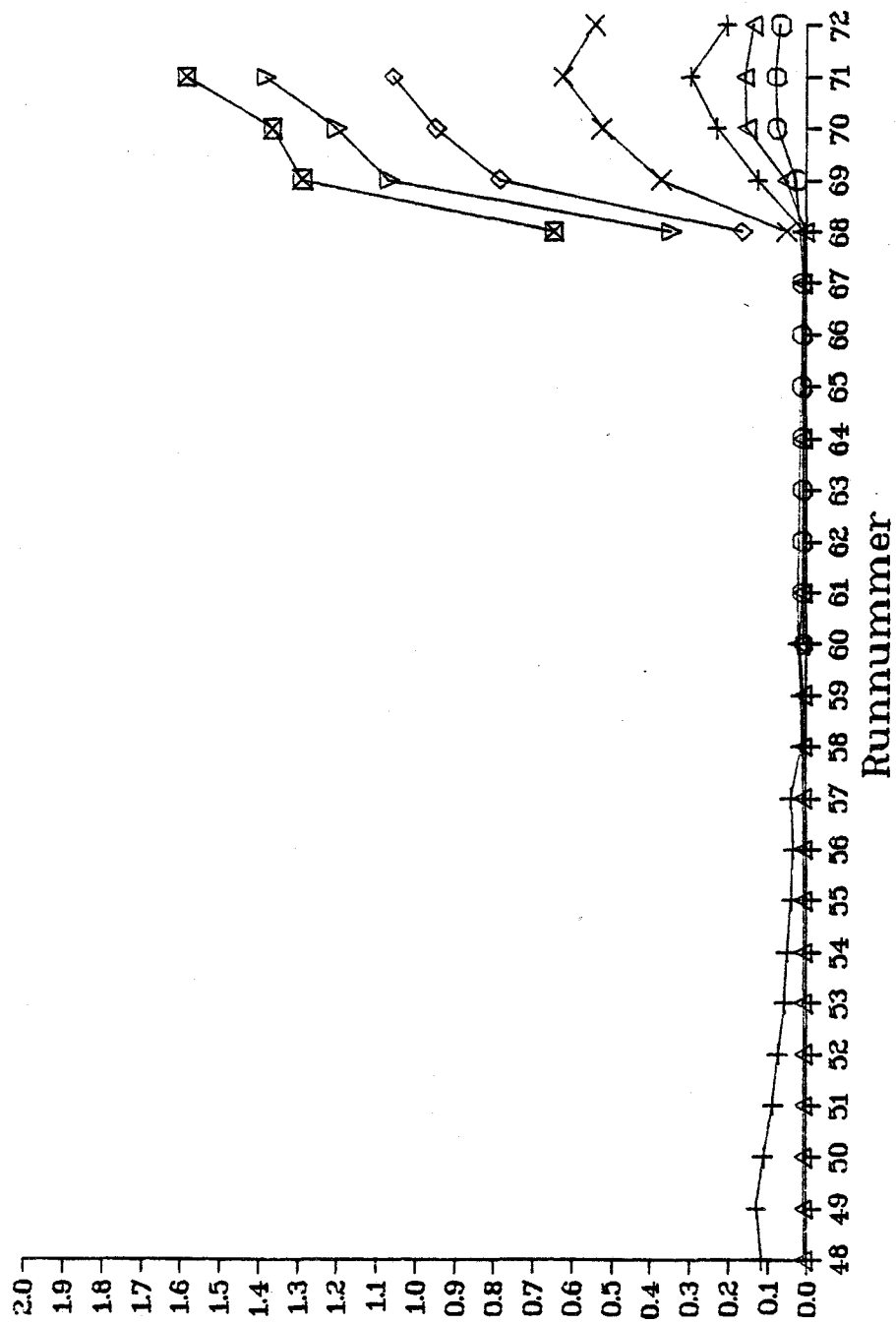
Mangaanconcentratie
(mg/l)

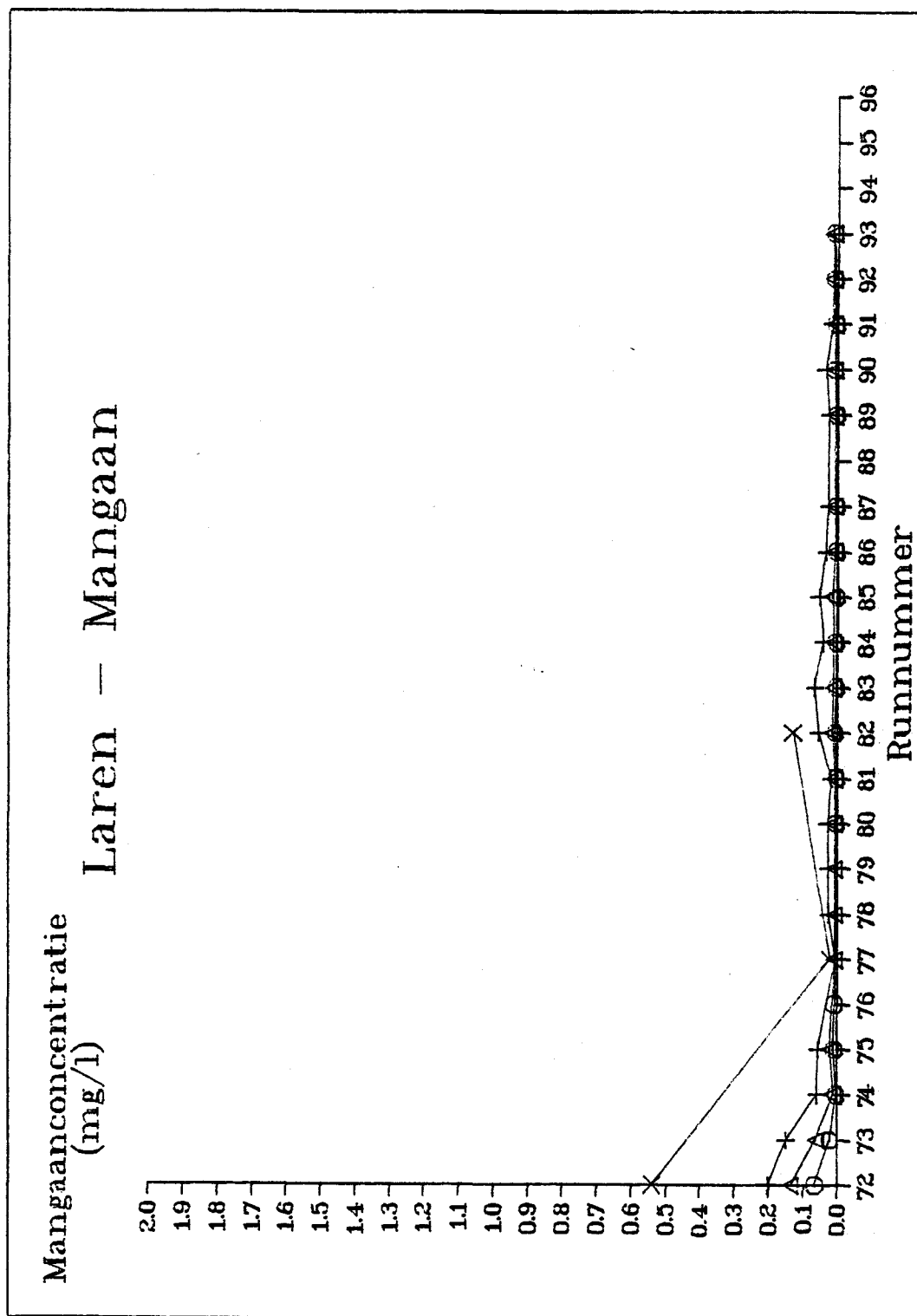
Laren – Mangaan



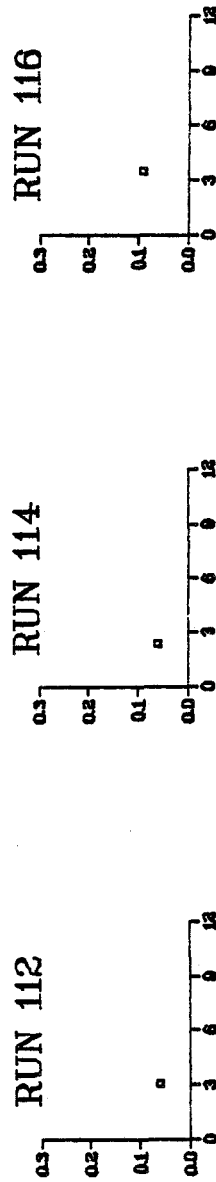
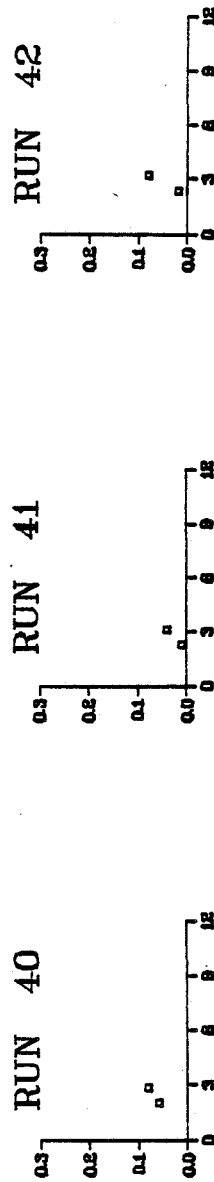
Mangaanconcentratie
(mg/l)

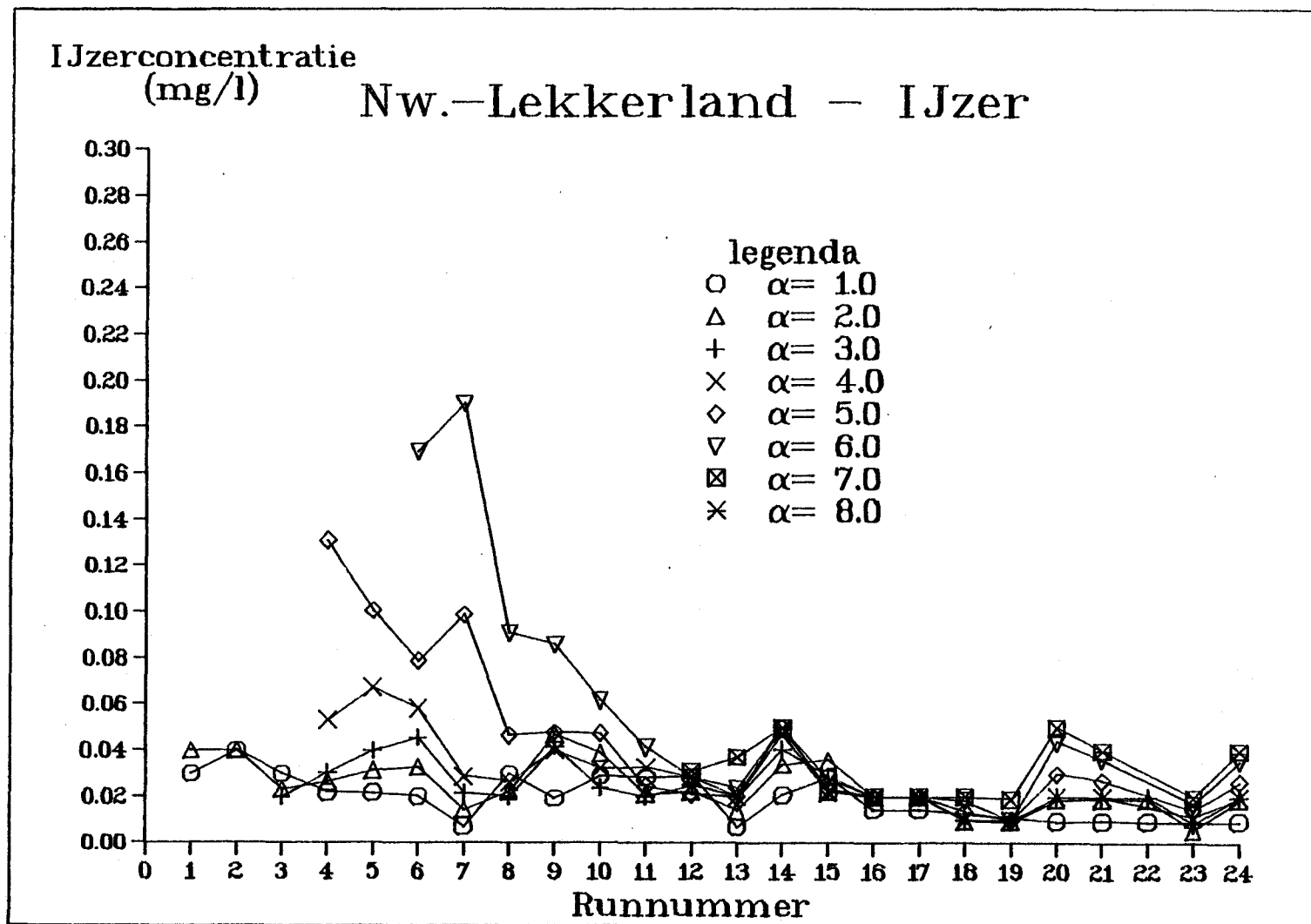
Laren — Mangaan

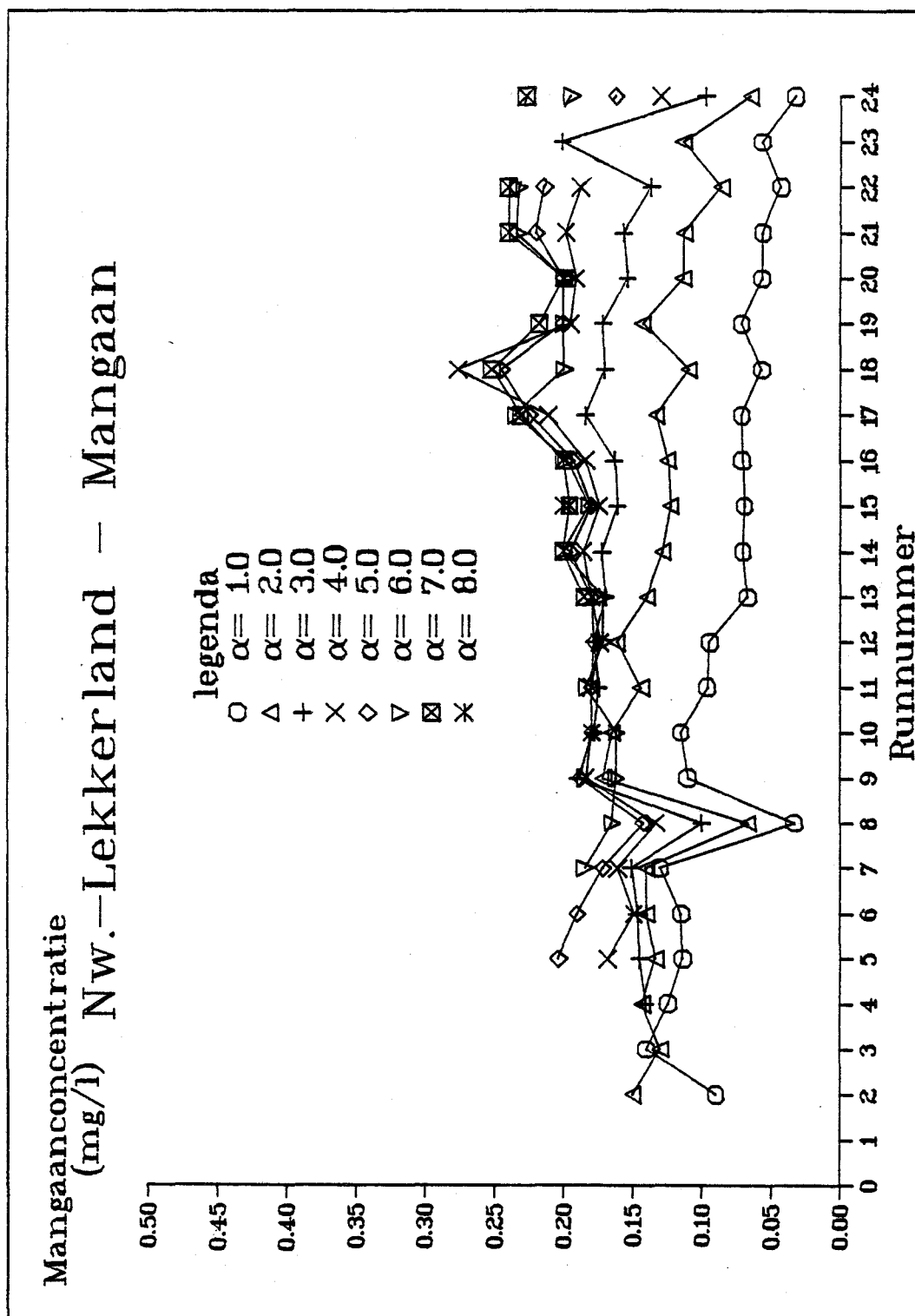




LAREN — NH4 (MG/L)

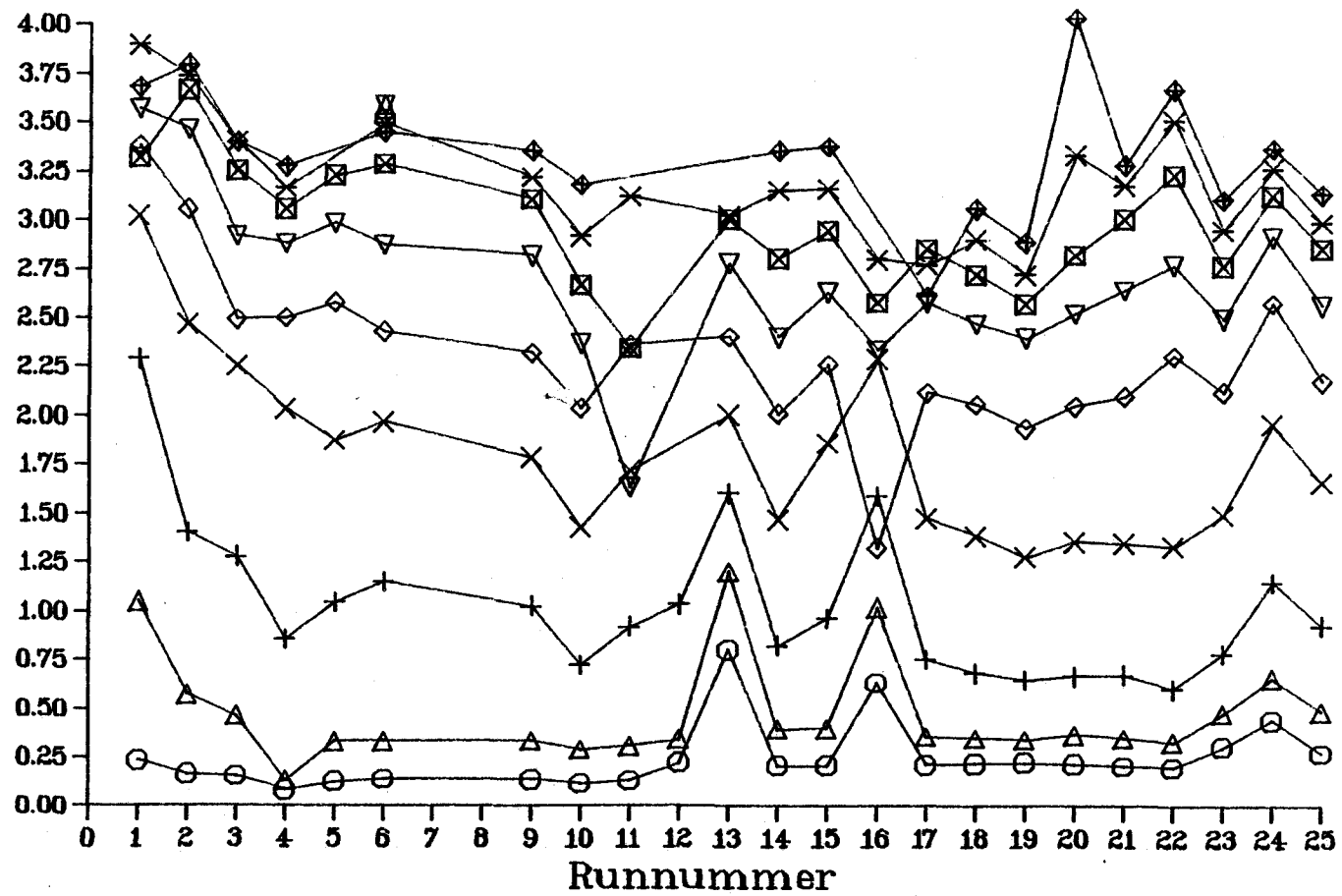






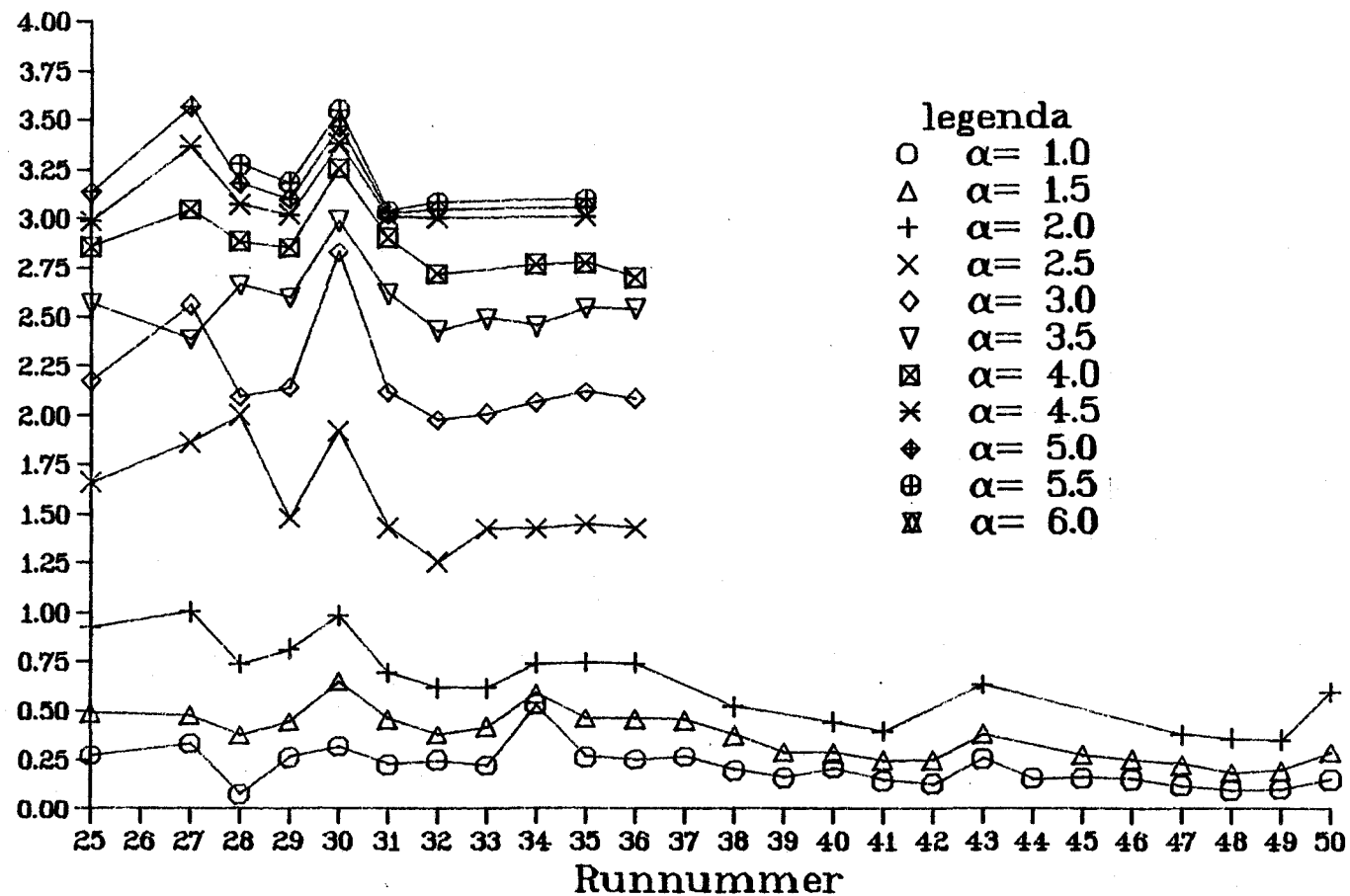
IJzerconcentratie
(mg/l)

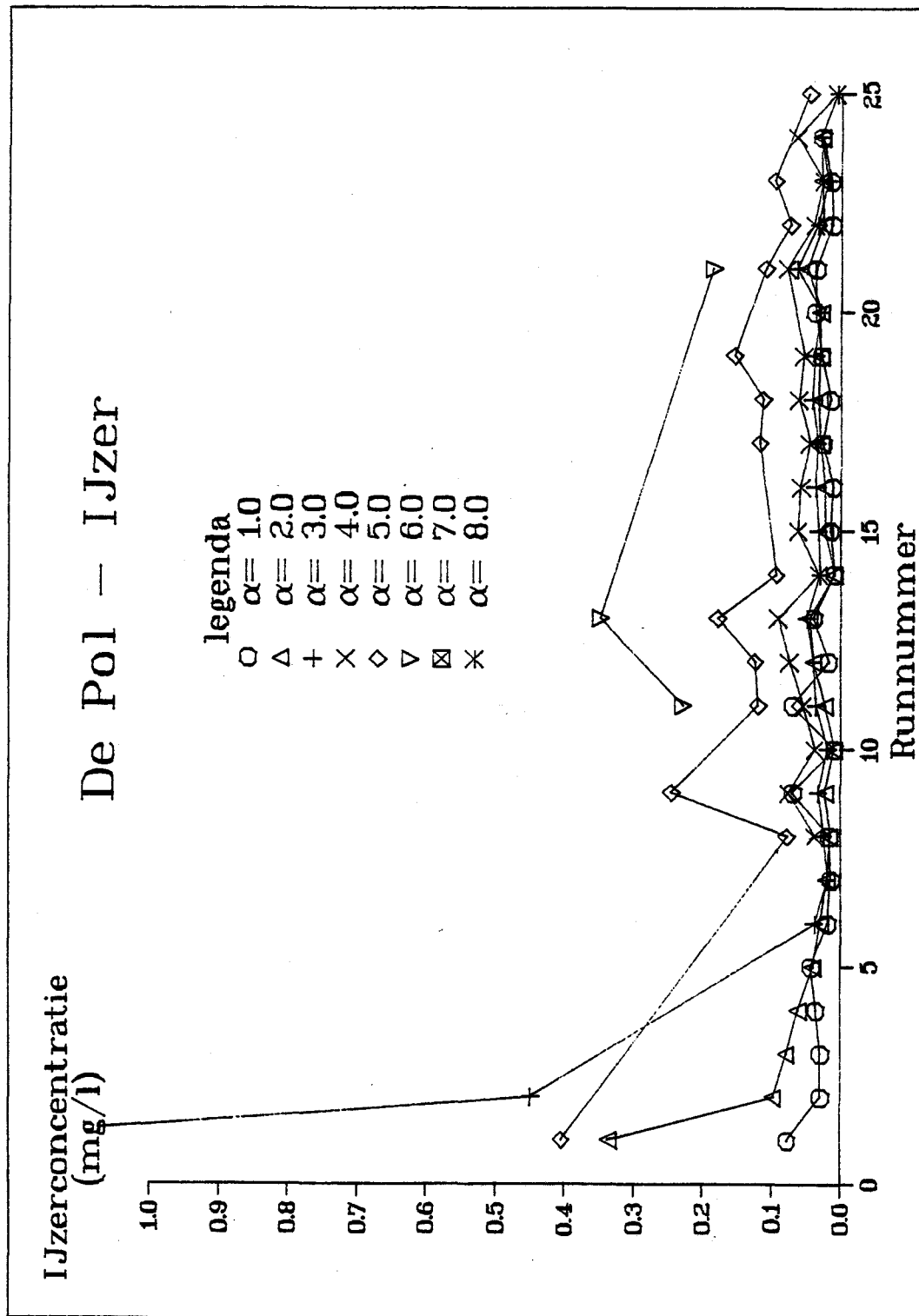
Nijverdal – IJzer

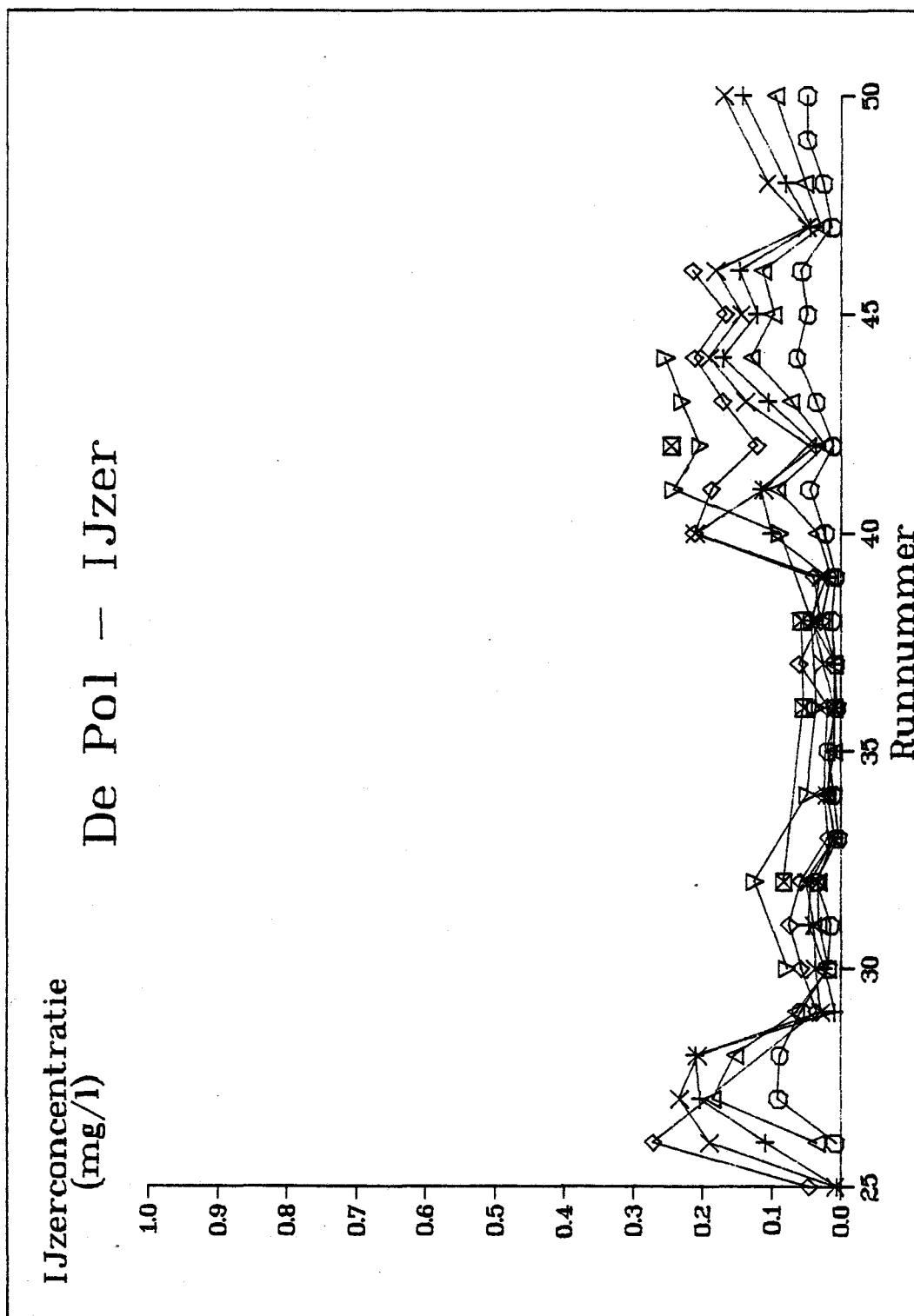


IJzerconcentratie
(mg/l)

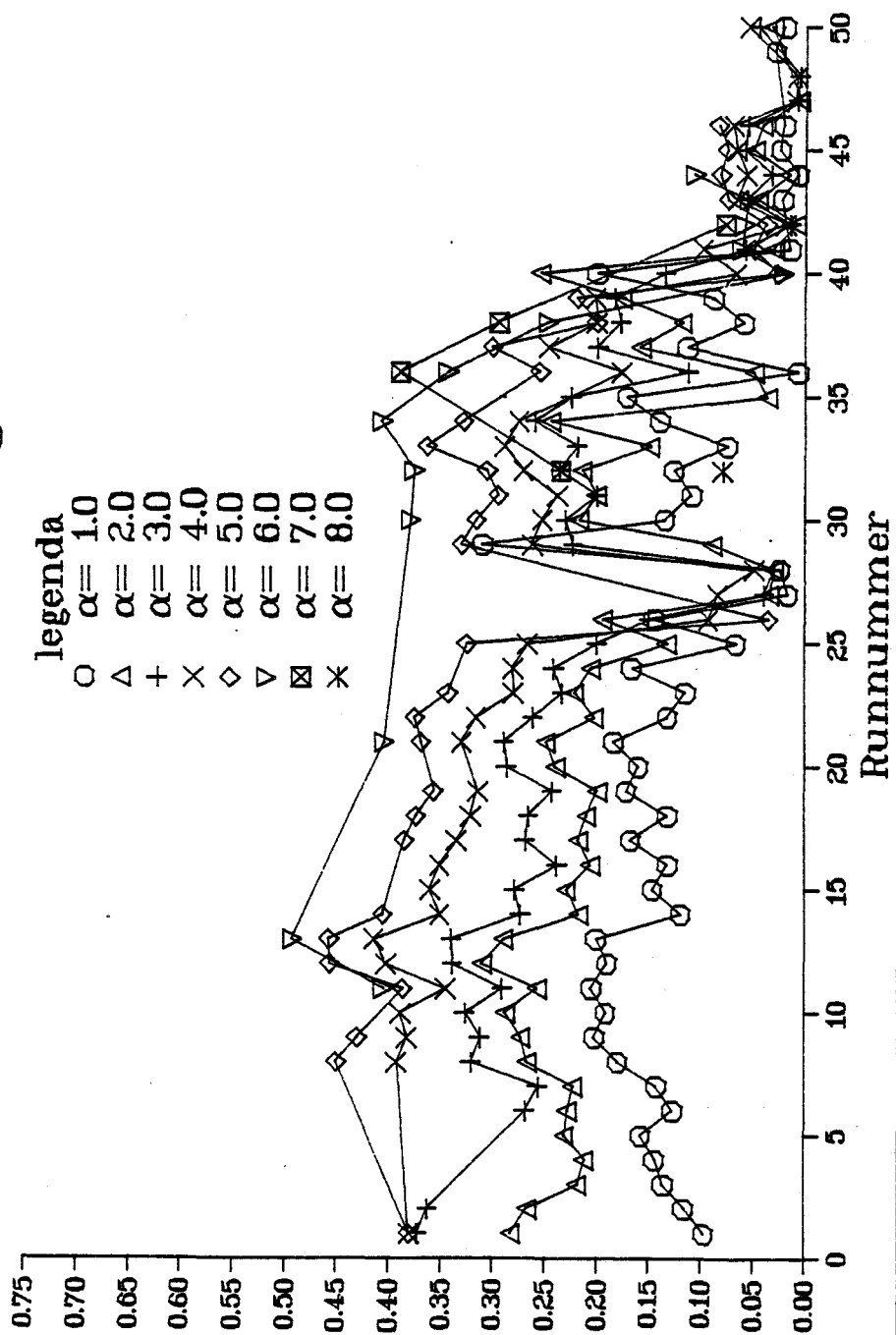
Nijverdal – IJzer

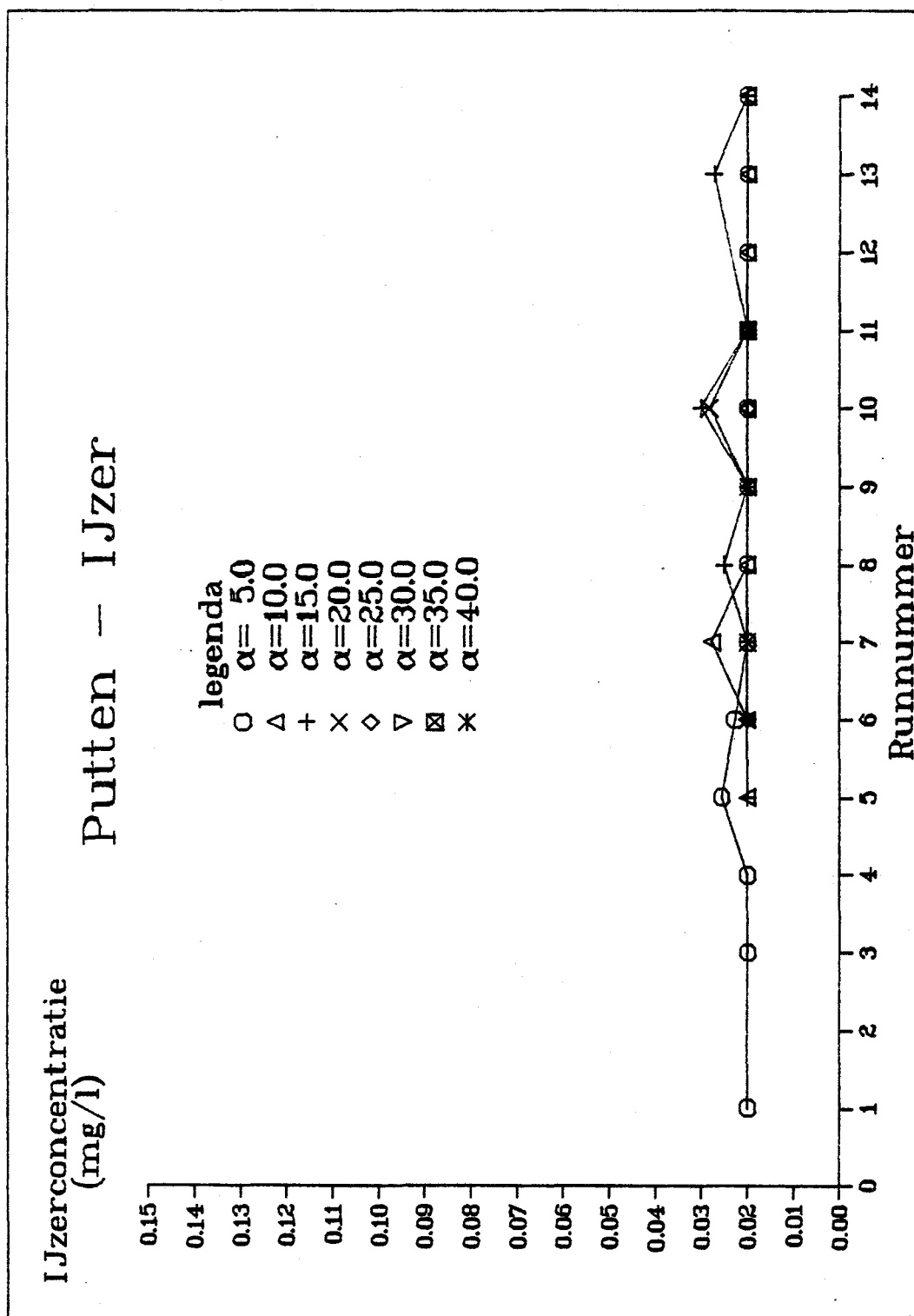


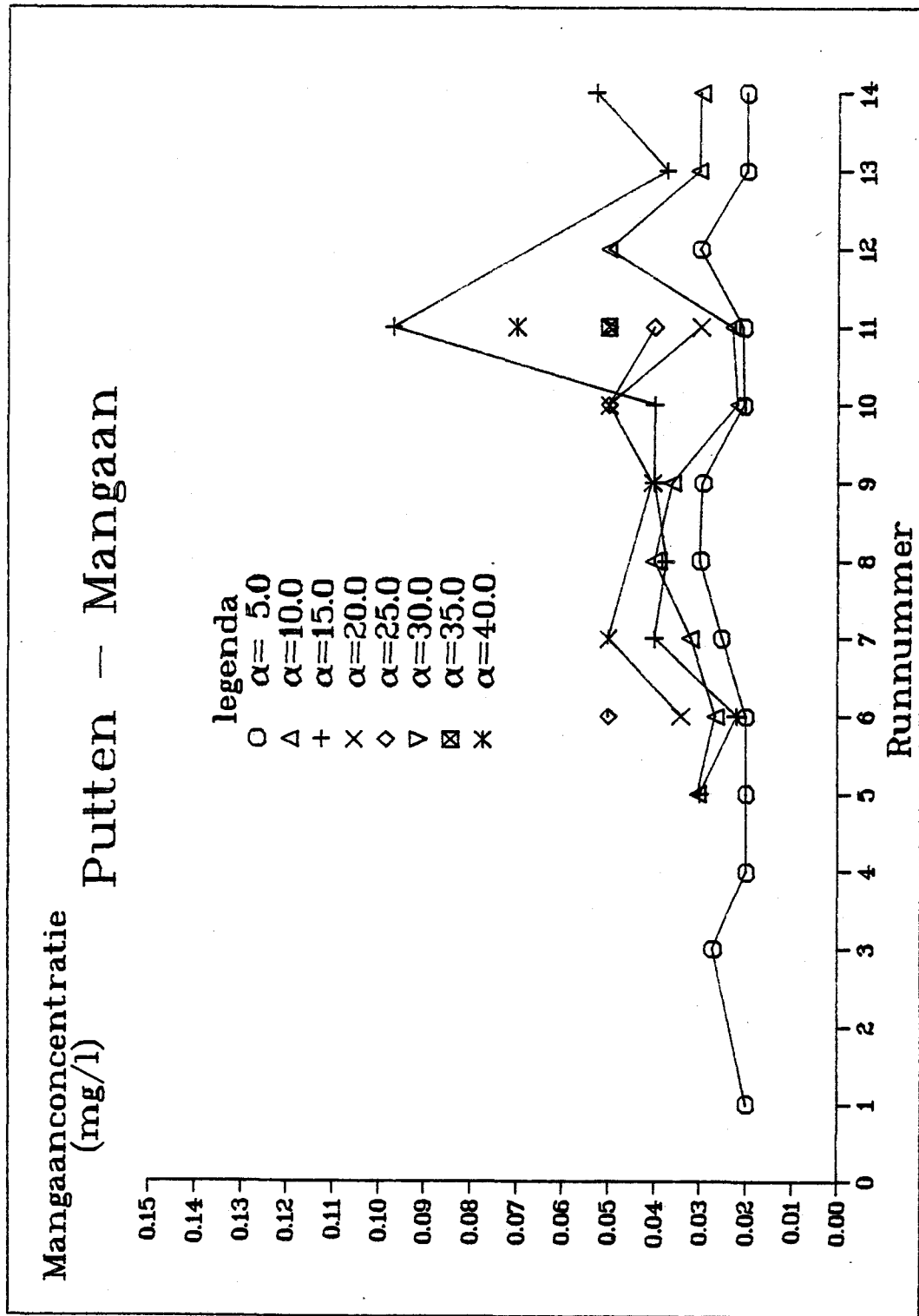




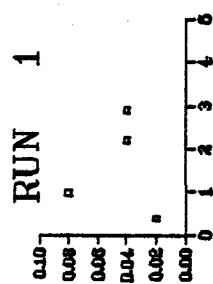
Mangaanconcentratie (mg/l) De Pol - Mangaan

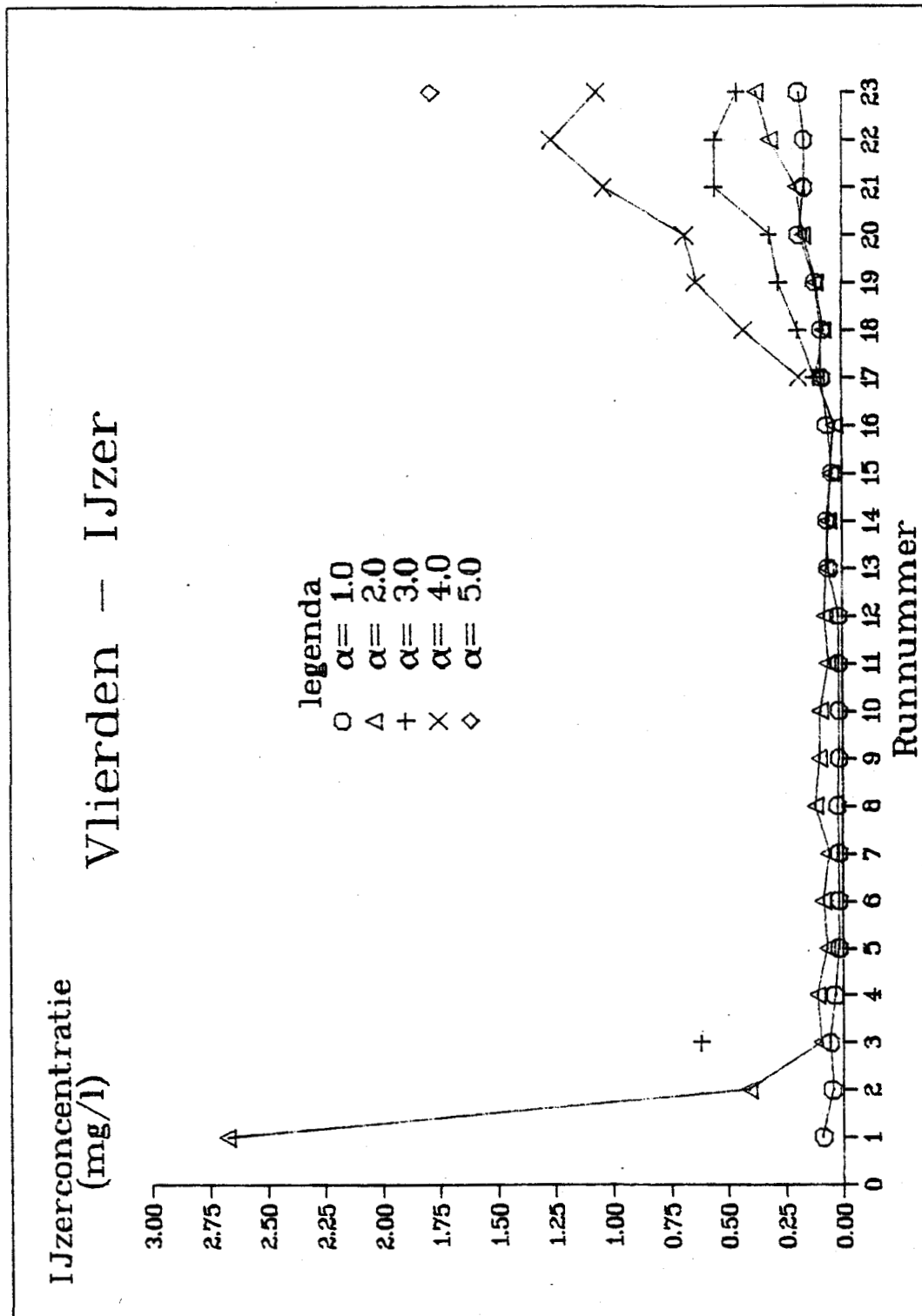




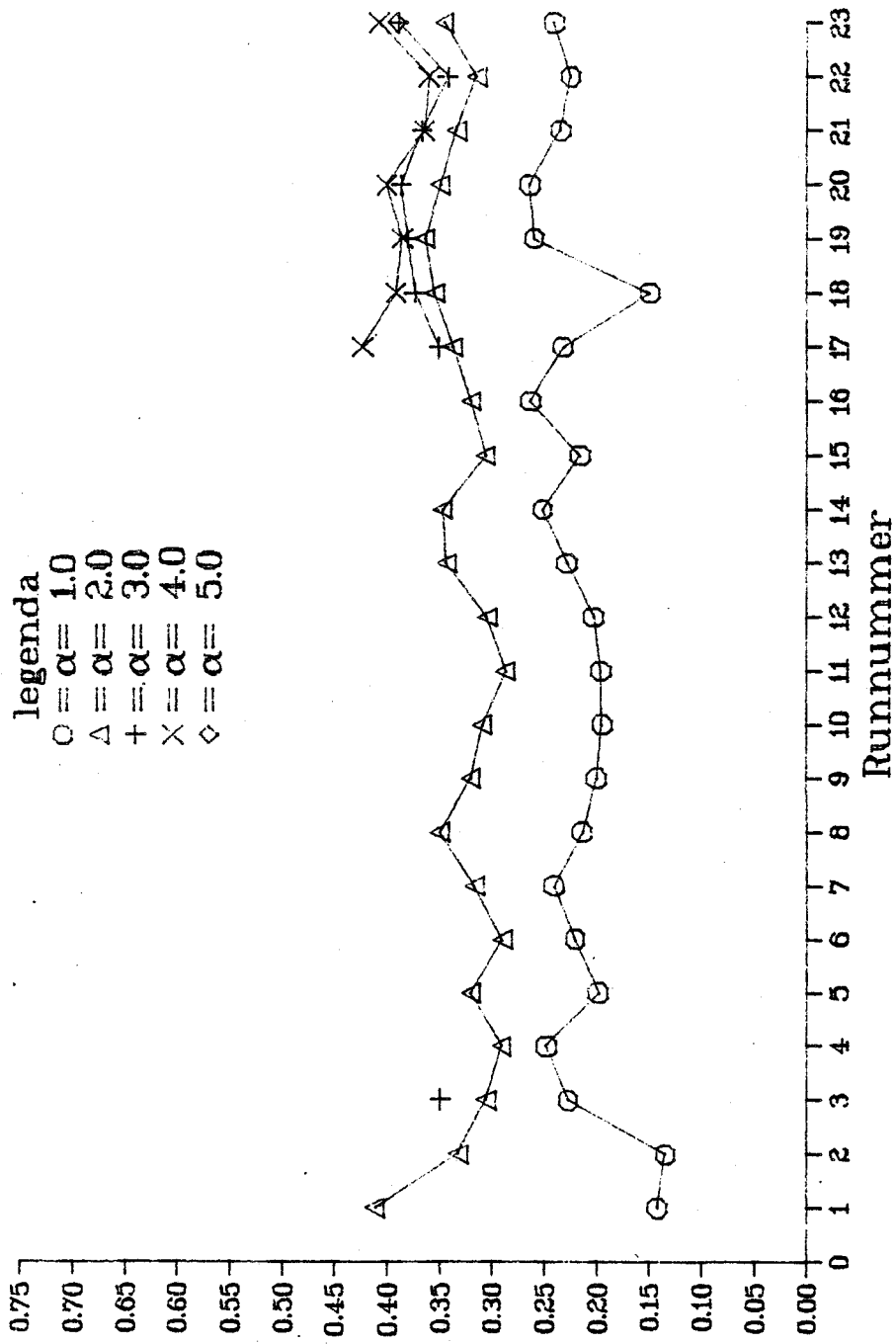


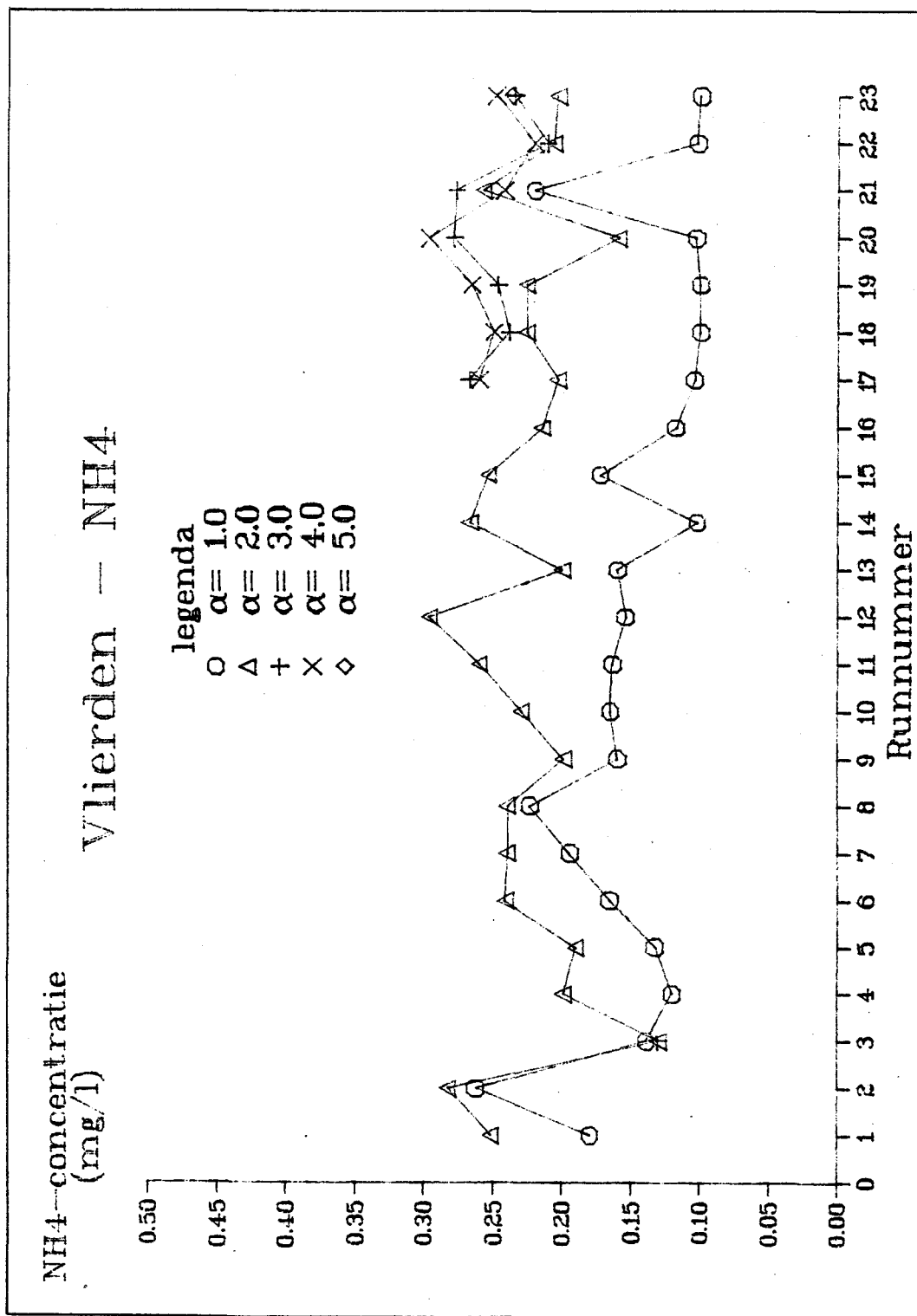
SPEULD - IJZER (MG/L)

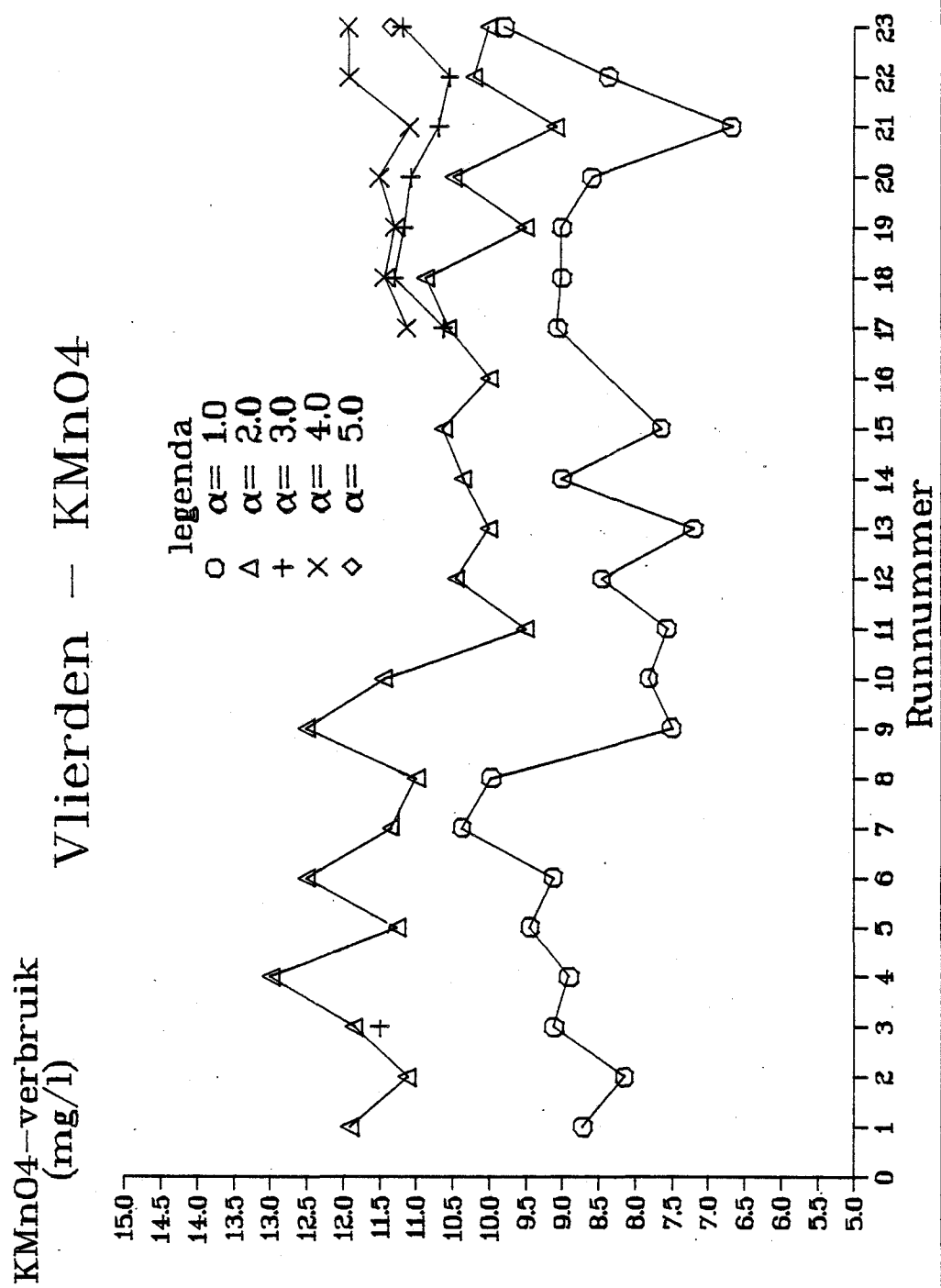




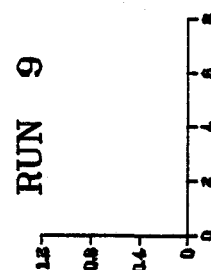
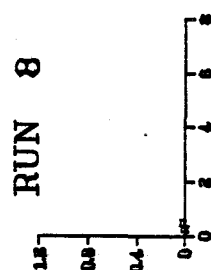
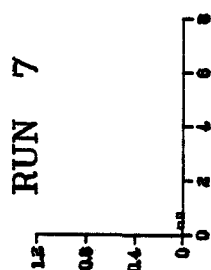
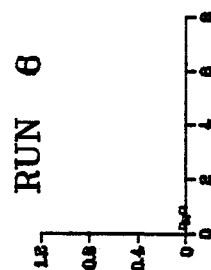
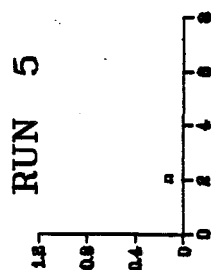
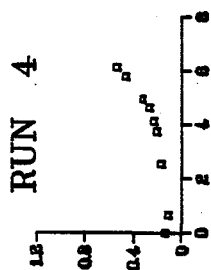
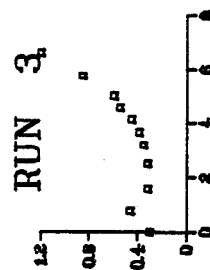
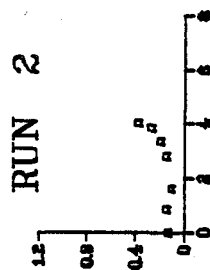
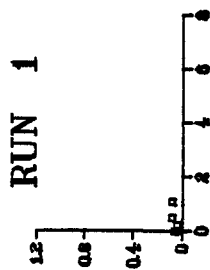
Mangaanconcentratie (mg/l) Vlieden - Mangaan

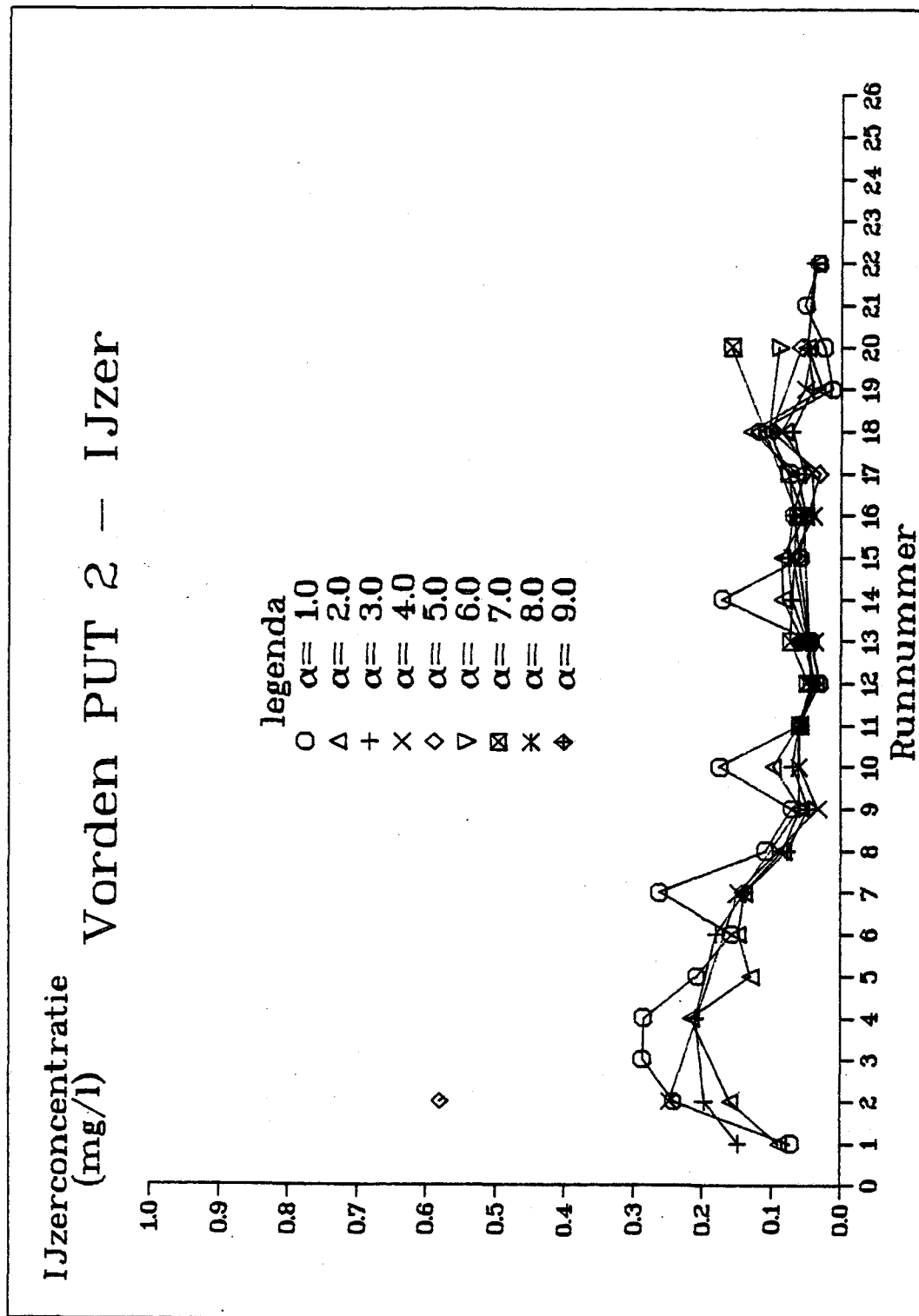


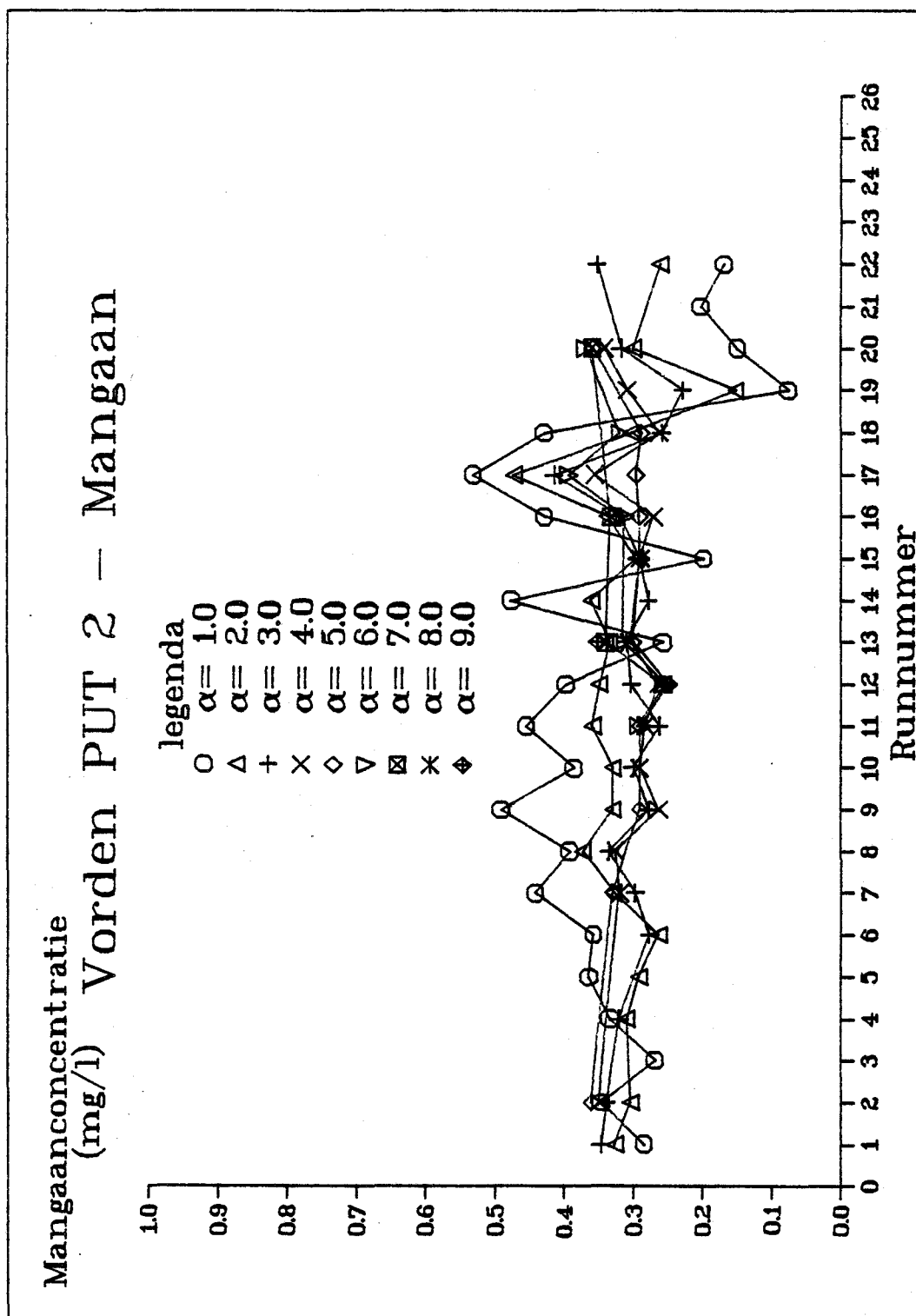




VORDEN-P1 - IJZER (MG/L)







Bijlage IV

Resultaten van de bacteriologische analyses.

APELDOORN

Run	α	datum	44 °C (1x50 ml)	37 °C coli (3x100 ml)	37 °C 2d kiemen/ml	
1	0,08	800428	neg	neg	0	
	1,24	800429	neg	neg	0	
2	0,23	800505	neg	neg	1	
3	0,15	800513	neg	neg	0	
4	0,14	800519	neg	neg	24	
	3,51	800522	neg	neg	0	
5	2,40	800528	neg	neg	2	
6	0,14	800602	neg	neg	1	
	1,13	800603	neg	neg	3	
7	0,11	800608	neg	neg	5	
	4,29	800613	neg	neg	6	
8	0,27	800616	neg	neg	0	
	3,64	800618	neg	neg	21	
9	2,92	800626	neg	neg	7	
	3,70	800627	neg	1 pos	0	bevestiging neg!
10	0,15	800701	neg	neg	2	
	3,57	800704	neg	neg	2	
11	0,15	800707	neg	neg	0	
	3,01	800709	neg	neg	0	
12	1,13	800715	neg	neg	0	
13	1,64	800722	neg	neg	13	
14	1,77	800729	neg	neg	0	
15	0,96	800805	neg	neg	0	
16	0,90	800812	neg	neg	0	
17	1,31	800819	neg	neg	12	
18	1,27	800826	neg	neg	1	
19	0,99	800902	neg	neg	3	
20	0,86	800909	neg	neg	0	
21	0,98	800916	neg	neg	0	
30	2,97	801121	neg	neg	0	
36	0,74	810106	neg	neg	30	onvolkomen monsterneming
50	0,15	810413	neg	neg	1	
60	1,27	810623	neg	neg	2	

PS EERBEEK - P 11

Run	datum	ratio	44 °C (1x50 ml)	37 °C coliformen Gray coli (3 x 100 ml)	37 °C/2 d kiemen/ml
1	800314	30,03	neg	neg	30
2	801105	3,2	neg	neg	4
2	801202	4,96	neg	neg	3
2	801212	5,63	neg	neg	4
2	801217	5,88	neg	neg	5
2	801224	6,60	neg	neg	5
2	801231	7,12	neg	neg	2
2	810112	7,79	neg	neg	15
2	810116	8,24	neg	neg	43
2	810121	8,59	neg	neg	10
2	810128	8,96	neg	neg	35
2	810204	9,53	neg	neg	42
2	810213	10,09	neg	neg	1
2	810218	10,45	neg	neg	2
2	810226	10,95	neg	neg	2
2	810313	11,97	neg	neg	1
2	810317	12,31	neg	neg	0
3	810512	3,30	neg	neg	1
3	810519	5,16	neg	neg	0
3	810526	6,98	neg	neg	7
3	810610	10,01	neg	neg	1
3	810616	12,02	neg	neg	1
3	810630	15,99	neg	neg	8
3	810722	22,56	neg	neg	0
3	810811	26,01	neg	neg	0
3	810827	31,57	neg	neg	0
3	810907	34,36	neg	neg	1
3	810915	38,10	neg	neg	1
3	810924	39,22	neg	neg	0
3	811001	40,33	neg	neg	0
3	811013	46,83	neg	neg	2

IV-4

Run	datum	ratio	44 °C (1x50 ml)	37 °C coliformen Gray coli (3 x 100 ml)	37 °C/2 d kiemen/ml
3	811020	50,34	neg	neg	13
4	811217	10,9	neg	neg	65
4	820107	24,7	neg	neg	0
4	820113	28,6	neg	neg	1
4	820216	49,3	neg	neg	2
4	820226	51,6	neg	neg	2
4	820303	53,9	neg	neg	2
4	820319	58,5	neg	neg	0
5	820414	4,8	neg	neg	0
5	820504	18,0	neg	neg	0
5	820514	24,0	neg	neg	3
5	820518	29,8	neg	neg	-
5	820524	34,9	neg	neg	0
5	820602	35,0	neg	neg	0
5	820609	42,3	neg	neg	0
5	820617	44,4	neg	neg	7
5	820622	44,5	neg	neg	0
5	820707	45,0	neg	neg	2
5	820720	46,2	neg	neg	0
5	820803	46,7	neg	neg	0
5	820810	52,3	neg	neg	-
5	820817	57,9	neg	neg	2
5	820824	63,3	neg	neg	1
5	820901	68,6	neg	neg	0
6	821104	19,5	neg	neg	9
6	821116	29,0	neg	neg	4
6	821125	34,2	neg	neg	25
6	821130	38,6	neg	neg	2
6	821207	42,0	neg	neg	6
6	821215	46,5	neg	neg	3
6	821223	51,3	neg	neg	4
6	821229	55,7	neg	neg	3
6	830104	59,9	neg	neg	50

NIEUW LEKKERLAND

Run	α	datum	44 °C 1x50 ml	coli 3x100 ml	groep coli MPN/1	MPN/1 E-coli	kiemen/ml 37 °C/2 d.	22 °C/3
1	inj 0,08	810208	neg	neg	0		8	
	0,41	810209	neg	neg	0		> 500	
	1,78	810212	neg	neg	0		5	32
2	inj 0,28	810214	neg	neg	0		3	85
	1,01	810217	neg	neg	0	0	1	300
	1,60	810218	neg	neg	0	0	10	250
	2,20	810219	neg	neg	0	0	1	12
3	inj 0,9	810222	neg	neg	0		1	15
	1,48	810225	neg	neg	0		10	80
	3,12	810227	neg	neg	0		3	60
4	0,83	810304	neg	neg	0			80
	3,82	810311	neg	neg	0		10	30
	5,23	810313	neg	neg	0	0	0	-
5	inj 0,01	810313	neg	pos	0	0	5	-
	0,82	810318	neg	neg	0		50	140
	4,30	810325	neg	neg	0		1	1
	5,72	810327	neg	neg	0		1	2
6	inj 0	810327	neg	neg	0	0	1	8
	0,98	810401	neg	neg	0		0	5
	4,91	810408	neg	neg	0		2	-
	6,39	810410	neg	neg	0		1	0
7	inj 0	810410	neg	neg	0		2	44
	1,02	810415	neg	neg	0		15	35
	4,91	810422	neg	neg	0		5	13
	6,37	810424	neg	neg	0		3	-
8								
9	1,04	810513	neg	neg	0	0	10	-
	5,14	810520	neg	neg	0		1	-
10	1,04	810527	neg	neg	0		1	-
	5,16	810603	neg	neg	0	0	0	1
11	5,16	810617	neg	neg	0	0	1	3

Run	α	datum	44 °C 1x50 ml	coli 3x100 ml	groep coli MPN/1	MPN/1 E-coli	kiemen/ml 37 °C/2 d.	22 °C/3 d.
12	1,04	810624	neg	neg	0		1	1
	5,87	810701	neg	neg	0		2	2
13	1,41	810708	neg	neg	0		5	5
	6,47	810715	neg	neg	0		3	10
14	1,44	810722	neg	neg	0		1	3
	6,59	810729	neg	neg	0		1	-
15	1,41	810805		neg	0		0	-
	6,45	810812	neg	neg	0		1	-
16	1,40	810819	neg	neg	0		1	-
	6,42	810826	neg	neg	0		1	1
17	1,40	810902	neg	neg	0		1	2
	6,36	810909	neg	neg	0		1	-
18	4,22	810923	neg	neg	0		11	-
19	4,23	811007	neg	neg	0		0	0
20	4,28	811021	neg	neg	0		0	6
21	4,24	811104	neg	neg	0		0	10
22	4,25	811118	neg	neg	0		0	1
23	4,29	811202	neg	neg	0		1	-
24	4,30	811216	neg	neg	0		0	1
25	4,27	811230	neg	neg	0		1	1
26	4,22	820113	neg	neg	0		0	0
27	4,17	820127	neg	neg	0		1	0
28	4,22	820210	neg	neg	0		1	0
29	4,24	820224	neg	neg	0		1	0
30	4,16	820310	neg	neg	0		1	0
31	4,19	820324	neg	neg	0		1	0
32	4,18	820407	neg	neg	0		1	2
33	4,20	820421	neg	neg	0		0	0

VLIERDEN

Run	α	datum	44 °C	coli	groep		kiemen/ml	
			1x50 ml	3x100 ml	coli	E-coli	37 °C/2 d.	22 °C/3
					MPN/1	MPN/1		
1	inj 0,13	800830	neg	neg	0		> 1000	-
	inj 0,64	800831	-	-	-		> 1000	-
	0,05	800901	-	-	-		goed	-
	1,03	800903	neg	3 pos	0		100	-
	1,37	800904	neg	neg	0		70	-
2	inj 0,17	800906	neg	neg	0	0	0	-
	inj 0,66	800907	neg	neg	0	0	5	-
	0,38	800909	neg	neg	0	0	400	-
	1,04	800910	neg	neg	0	0	> 1000	-
	1,38	800911	neg	neg	0	0	500	-
3	0,48	800916	neg	neg	0	0	250	-
4	0,36	800923	-	-	-	-	300	-
	1,01	800924	-	-	-	-	15	-
	1,33	800925	-	-	-	-	50	-
5	0,38	800929	neg	neg	0	0	30	-
	1,06	801001	-	-	-	-	80	-
	1,40	801002	-	-	-	-	150	-
	0,40	801007	-	-	-	-	25	-
6	1,10	801008	neg	neg	0	0	1	-
	1,46	801009	neg	neg	0	0	2	-
7	inj 0	801011	neg	neg	0	0	5	-
	0,38	801014	neg	neg	0	0	40	-
	1,05	801015	-	-	-	-	40	-
	1,39	801016	-	-	-	-	500	-
8	0,39	801021	neg	neg	0	-	120	-
	1,09	801022	neg	neg	0	0	1	-
	1,44	801023	neg	neg	0	0	100	-
9	0,36	801028	neg	neg	0	0	10	-
	1,00	801029	neg	neg	0	0	130	-
	1,32	801030	neg	neg	0	0	100	-

IV-8

Run	α	datum	44 °C 1x50 ml	coli 3x100 ml	groep coli MPN/1	MPN/1 E-coli	kiemen/ml 37 °C/2 d.	22 °C/3 d.
10	0,37	801104	neg	neg	0	0	200	-
	1,02	801105	-	-	-	-	0	-
	1,35	801106	-	-	-	-	2	-
11	0,38	801110	neg	neg	0	0	320	-
	1,05	801111	neg	neg	0	0	120	-
	1,39	801112	neg	neg	0	0	100	-
12	0,44	800118	neg	neg	0	0	300	-
	1,23	800119	-	-	-	-	0	-
	1,63	800120	-	-	-	-	70	-
13	0,39	800124	-	-	-	-	1	-
	1,43	800127	-	-	-	-	80	-
14	0,42	801201	-	-	-	-	100	-
	1,18	801203	-	-	-	-	0	-
	1,55	801204	-	-	-	-	1	-
15	0,38	801209	neg	neg	0	0	60	-
	1,06	801210	neg	neg	0	0	0	-
	1,39	801211	neg	neg	0	0	1	-
16	0,38	801215	-	-	-	-	75	-
	1,07	801217	-	-	-	-	5	-
	1,41	801218	-	-	-	-	5	-
17	inj 0,09	810310	neg	neg	0	0	2	-
	inj 0,47	810310	neg	neg	0	0	2	-
	inj 0,64	810312	neg	neg	0	0	0	1
	0,98	810317	neg	neg	0	0	5	10
	2,59	810317	neg	neg	0	0	1	10
	3,13	810319	neg	neg	0	0	3	16
18	inj 0,09	810323	neg	neg	0	0	2	10
	inj 0,46	810323	neg	neg	0	0	0	5
	inj 0,63	810326	neg	neg	0	0	0	5
	1,00	810331	neg	neg	0	0	40	6
	2,76	810331	neg	neg	0	0	10	20
	4,25	810407	neg	neg	0	0	0	-

Run	α	datum	44 °C 1x50 ml	coli 3x100 ml	groep coli MPN/1	MPN/1 E-coli	kiemen/ml 37 °C/2 d.	22 °C/3 d.
19	0,06	810407	neg	neg	0	0	10	-
	0,63	810409	neg	neg	0	0	0	10
	1,00	810415	neg	neg	0	0	0	5
	2,64	810415	neg	neg	0	0	0	0
	4,22	810416	neg	neg	0	0	0	0
20	inj 0,13	810423	neg	neg	0	0	5	5
	inj 0,47	810423	neg	neg	0	0	0	1
	inj 0,63	810423	neg	neg	0	0	0	3
	0,44	810423	neg	neg	0	0	3	15
	2,02	810423	neg	neg	0	0	0	0
	3,59	810507	neg	neg	0	0	400	500)
21	0,09	810507	neg	neg	0	0	15	500) 1 s
	0,47	810507	neg	neg	0	0	15	500)
	0,62	810507	neg	neg	0	0	35	50)
	2,41	810512	neg	neg	0	0	1	0
	3,90	810519	neg	neg	0	0	5	5
22	0,13	810519	neg	neg	0	0	0	3
	0,47	810519	neg	neg	0	0	0	8
	0,59	810521	neg	neg	0	0	0	5
	0,91	810526	neg	neg	0	0	22	25
	2,14	810526	neg	neg	0	0	20	30
	3,46	810602	neg	neg	0	0	40	50
23	0,52	810611	neg	neg	0	0	1	-
	0,64	810611	neg	neg	0	0	1	-
	1,03	810611	neg	neg	0	0	15	-
	3,87	810611	neg	neg	0	0	> 1000	-
	4,60	810611	neg	neg	0	0	700	-
	1209 m ³	810820	neg	neg	0	0	0	40
	2496	810820	neg	neg	0	0	2	5
	6457	810827	neg	neg	0	0	4	30
	7642	810827	neg	neg	0	0	1	5
	15043	810910	neg	neg	0	0	25	100
	17494	810910	neg	neg	0	0	0	10
	29482	810924	neg	neg	0	0	1	20