



IJzer- en mangaanverwijdering bij bereiding van drinkwater uit grondwater: praktijk en modellering

Geschreven door Martin de Jonge (Vitens), Frank Schoonenberg (Vitens), Dirk Vries (KWR), Niels Hartog (KWR).

SAMENVATTING

Bij de productie van drinkwater uit grondwater is vrijwel altijd verwijdering van ijzer en mangaan nodig. Vaak worden hiervoor zandfilters gebruikt, maar ook ondergrondse ontijzering rond de winput is mogelijk. Door beter begrip van de optimale condities kan het samenspel van verwijderingsprocessen verbeterd worden. Modellering van deze processen is daarbij een belangrijk hulpmiddel gebleken. Enkele voorbeelden van Vitens-locaties tonen de mogelijkheden om de drinkwaterproductie robuuster en goedkoper te laten verlopen.

Hoewel de verwijdering van ijzer en mangaan al meer dan 100 jaar wordt toegepast in de drinkwaterproductie uit grondwater, zijn de resultaten soms onvoldoende en wordt de werking nog maar matig doorgrond. Wanneer volstaat bij de zuivering een enkelvoudige filtratiestap? Hoe voorkom je doorslag van mangaandeeltjes of de vorming van colloïdaal ijzer? Moeten we sturen op homogene of heterogene ijzeroxidatie? En in welke gevallen biedt ondergrondse ontijzering uitkomst?

In een meerjarig onderzoek heeft Vitens de ervaringen op een aantal productielocaties gebundeld, en is geprobeerd door een combinatie van intensieve monitoring, experimenten en modellering de verwijderingsprocessen beter te begrijpen en beschrijven.

Ambachtelijk watermaken

De doorslag van mangaan is een hardnekkig probleem op een aantal productielocaties. Ook zijn energieverbruik, spoelwaterverlies en onderhoudsinspanning soms hoog. Op sommige locaties wordt ondergrondse verwijdering van ijzer toegepast. Hier lijkt verdere optimalisatie mogelijk in de 'taakverdeling' tussen bovengrondse en ondergrondse verwijdering.

In een 'conventionele' grondwaterzuivering met beluchting en filtratie vindt een groot aantal processen tegelijk of na elkaar plaats, en de interactie tussen die processen is telkens anders, bijvoorbeeld door verschillen in ruwwaterkwaliteit of procescondities. Tot nog toe worden de installaties vaak ontworpen en gestuurd op basis van ervaring en vaste kentallen. Vanuit de gedachte dat er nog veel geoptimaliseerd kan worden heeft Vitens een visie op watermaken geformuleerd: "Van Ambacht naar Data-gestuurd". Door het combineren van metingen en procesmodellen kan de menselijke factor verder worden teruggebracht en het zuiveringsproces efficiënter en duurzamer bedreven worden, is de gedachte. Dat vereist een gedegen kennis van de fysische, chemische en biologische mechanismes in het zuiveringsproces. Modellen, gevoed door metingen, moeten het complexe proces op het juiste detailniveau beschrijven, om het proces vervolgens te kunnen bijsturen op basis van beperkte continu-metingen. Het hier beschreven onderzoek heeft realisatie van deze visie een paar stappen dichterbij gebracht.

Zuiveringsproces

In een conventionele grondwaterzuivering draait het om de verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium. Meestal wordt een combinatie toegepast van beluchting en filtratie en eventueel pH-correctie met chemicaliën.

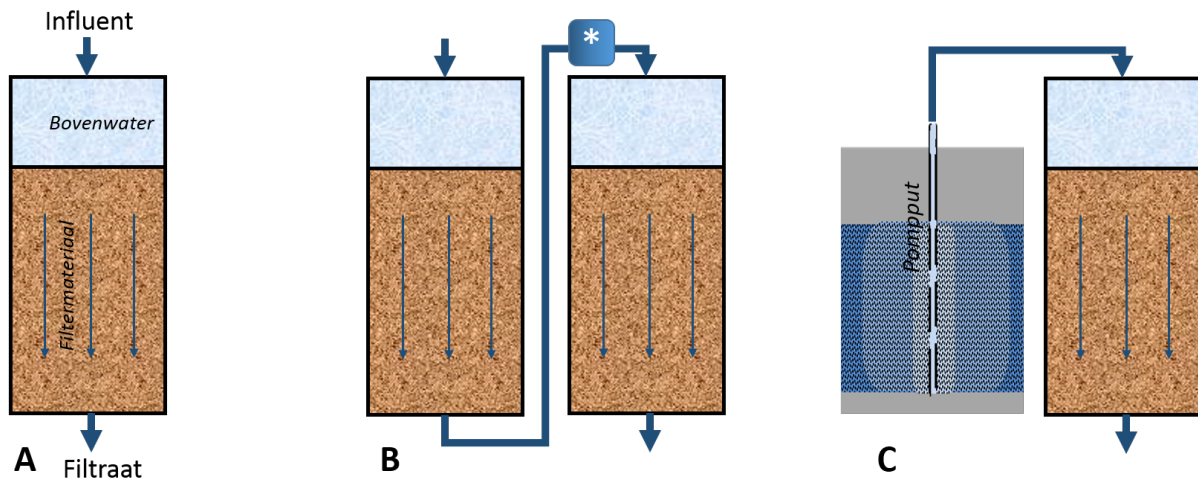
Ijzer en mangaan slaan na oxidatie door zuurstof neer als vaste stof (ijzer- en mangaanoxiden) op het filtermateriaal. Er wordt onderscheid gemaakt tussen homogene, heterogene en biologische oxidatie. Homogene oxidatie is de vorming van ijzervlokken, vooral in de waterlaag bovenin het filter. De pH van grondwater is meestal te laag voor homogene mangaanoxidatie. Heterogene oxidatie gaat in twee stappen: opgelost ijzer en mangaan worden gebonden aan het filtermateriaal, waarna oxidatie op het materiaal plaatsvindt. Ijzer oxideert sneller dan mangaan, daarom vindt ontijzering bovenin het filter plaats en ontmanging dieper in het filter. Bij biologische oxidatie zorgen micro-organismen (*Gallionella*-bacteriën) voor vastlegging van de gevormde oxides.

Er zijn verschillende zuiveringsschema's mogelijk (afbeelding 1). Een enkel filter (procesopzet A) voldoet goed als de gehalten ijzer, mangaan en ammonium niet te hoog zijn. Bij hogere gehalten wordt vaak een dubbele filtratiestap toegepast (procesopzet B). De kwaliteit van het beluchte grondwater is bepalend voor het verloop van de nitrificatie, en de verwijdering van ijzer en mangaan in de filters.

Op enkele productielocaties van Vitens wordt ijzer ondergronds verwijderd en mangaan bovengronds (procesopzet C). Dit is ook een dubbele filtratiestap, alleen vindt de eerste stap in het watervoerend pakket direct rond de winput plaats. Het grondwater wordt in cycli onttrokken waarbij elke cyclus begint met injectie van belucht water. Binnen de bel van geïnjecteerd water wordt het aan het bodemmateriaal geadsorbeerde Fe^{2+} geoxideerd, en de gevormde ijzeroxiden dienen tijdens de daarop volgende onttrekkingsfase als nieuw oppervlak voor hechting van opgelost ijzer en in mindere mate mangaan. Het opgepompte water bevat geen ijzer totdat het oxide-oppervlak ondergronds bezet is met nieuw geadsorbeerd ijzer.

De efficiëntie van dit proces wordt uitgedrukt als de verhouding tussen het geïnjecteerde en het onttrokken volume water. Deze efficiëntie wordt primair bepaald door de concentratie zuurstof in het injectiewater, de concentratie ijzer in het onttrokken water en het afbreekcriterium dat gehanteerd wordt voor beëindiging van de onttrekking. Bij Vitens wordt hiervoor 0,2 mg/L Fe aangehouden. De efficiëntie kan dalen door reactieve bestanddelen in de bodem die een deel van de zuurstof verbruiken.

Een belangrijk verschil tussen ondergrondse en bovengrondse ijzerverwijdering is dat bij de eerste vrijwel geen contact plaatsvindt tussen zuurstofrijk en ijzerhoudend water, waardoor de ijzerverwijdering dus heterogeen plaatsvindt. Mangaanverwijdering vindt ondergronds slechts beperkt plaats. Andere verschillen zijn het grotere 'filter'volume bij ondergronds ontijzeren, langere contacttijden en het achterblijven van alle gevormde ijzeroxide in de bodem.



Afbeelding 1. Schematische weergave van drie veel voorkomende (eenvoudige) grondwaterzuiveringen. A: enkele filtratiestap, B: dubbele filtratiestap met tussenin beluchting en pH-correctie (*), C: ondergrondse ontijzering en enkele filtratiestap

Praktijk, experiment en model

De praktijk is een stuk weerbarstiger dan de theorie, ondanks decennia ervaring met grondwaterzuivering. Op elke productielocatie is uniek maatwerk ontstaan door de eigenschappen van het ruwwater ter plaatse, en door de steeds verder ontwikkelde inzichten binnen het waterbedrijf. Nog steeds is bij ontwerp en operatie veel aandacht nodig voor het inwerken van filters, het voorkomen van mangaandoorslag, het voorkomen van de vorming van colloïdaal ijzer dat niet kan worden afgevangen, en de volledige omzetting van ammonium. Het complexe samenspel van de genoemde processen zorgt regelmatig voor verrassingen en vraagt om een goede monitoring van het zuiveringsproces.

Leren van de huidige bedrijfsvoering

Op de meeste Vitens-productielocaties wordt de verwijdering van ijzer en mangaan bovengronds toegepast door middel van snelfiltratie met een waterlaag boven het filterbed (natfiltratie) of zonder deze bovenwaterlaag (droogfiltratie). Natfiltratie wordt in 95% van de grondwaterzuiveringen van Vitens toegepast vanwege de beheersbaarheid van de waterverdeling bovenin het filterbed en vanwege het feit dat er bij de meeste winlocaties geen hoog ammoniumgehalte voorkomt, waardoor een belangrijk argument voor droogfiltratie wegvalt. Op sommige productielocaties is enkelvoudige filtratie voldoende om ijzer en mangaan volledig te verwijderen (procesopzet A). Op de locaties waar de gehalten hoger zijn, of waar het grondwater veel ammonium of methaan bevat, is het gebruikelijk om (1) te streven naar volledige ontijzering én ontmanganing in het voorfilter en het nafilter als 'polishing'-filter te benutten, of (2) de processen te scheiden waarbij het voorfilter dient voor ontijzering en het nafilter voor ontmanganing.

Bij snelfiltratie kan mangaan doorslaan. Door verdere oxidatie van dit mangaan kunnen mangaanoxiden zorgen voor verstoppingen, bijvoorbeeld in de spoeldoppen van het filter, of voor vervuiling van het distributienet. Een ander probleem is de vorming van kleine, zogenaamde colloïdale ijzerdeeltjes, in situaties waarin de homogene oxidatie onvolledig verloopt.

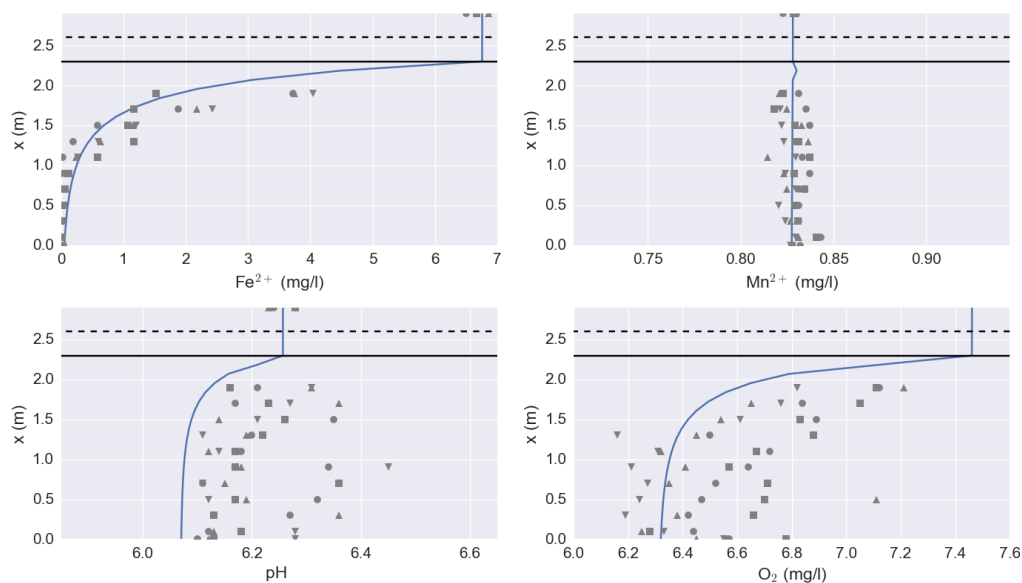
Bovengronds: optimalisatie van filtratie, cases Holk, Holten en Velddriel

Om de bedrijfsvoering van snelfilters te kunnen optimaliseren is een model nodig dat de cruciale verwijderingsprocessen kan simuleren onder diverse condities. Als basis werd een model gebouwd op basis van literatuurgegevens, dat vervolgens werd uitgebreid en geïjkt met gegevens van de

productielocaties Holk, Holten en Velddriel. Deze drie locaties zijn representatief voor een groot aantal andere productielocaties.

Productielocatie Holk staat model voor een winning aan de flank van een stuwwal, met anoxisch, zwak ijzerhoudend grondwater (Fe 1 mg/L, pH 7,7). Holk heeft een enkele filtratiestap, en kampte al lang met ijzerdoorslag. De hypothese was dat door de homogene oxidatie in de bovenwaterlaag er vorming van colloïdaal ijzer plaatsvond. Het model werd uitgebreid met het mengproces in de bovenwaterlaag om een optimale bovenwaterstand te kunnen bepalen. Uiteindelijk bleek uit modelexercities en praktijkproeven dat voor Holk een minimale bovenwaterstand gewenst is, waarbij homogene oxidatie zoveel mogelijk wordt beperkt en het proces meer heterogeen verloopt.

Productielocatie Holten staat model voor een winning op een stuwwal, met tamelijk zuur, matig ijzerhoudend grondwater (Fe 7 mg/L, Mn 0,8 mg/L, pH 6,2). In een eerste filtratiestap vindt volledige ijzerverwijdering vooral heterogeen plaats, en na pH-verhoging met natronloog vindt in de tweede filtratiestap volledige mangaanverwijdering plaats. Omdat beide processen geheel gescheiden plaatsvinden is dit een handige locatie om de procescondities te kunnen meten en simuleren. De simulaties op basis van literatuurwaarden bleken ver van de werkelijkheid te liggen. Daarom werd het model aangepast op basis van praktijkwaarden. Uit een gevoeligheidsanalyse bleken vooral de parameters voor de adsorptie van ijzer en de heterogene oxidatiesnelheid van mangaan relevant. Door metingen aan het filtermateriaal konden hiervoor praktijkwaarden worden afgeleid. Daarna kon het model het gehele verwijderingsproces beter simuleren.



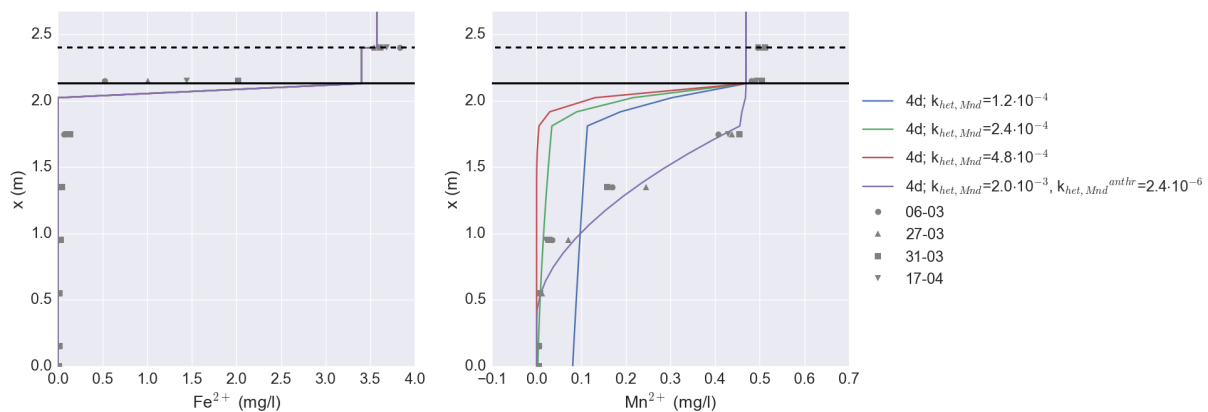
Afbeelding 2. Simulatie van ijzer- en mangaanverwijdering in de eerste filtratiestap van Holten. De blauwe lijn geeft het gesimuleerde concentratieprofiel over de diepte van het filter (y-as, gemeten vanaf de bodem). Met grijze markers zijn gemeten waarden in de verschillende filters aangegeven. De zwarte stippellijn is de bovenwaterstand, de doorgetrokken lijn de bovenkant van het filterzand.]

Productielocatie Velddriel kampt al lange tijd met mangaandoorslag. De pH van het ruwe water is neutraal met een waarde van 7,3, ijzer en mangaan zijn niet erg hoog (Fe 4,5 en Mn 0,5 mg/L). De zuivering bestaat uit een dubbele filtratiestap met tussengeschakelde pellet ontharding. Het eerste filter is een dubbellaags filter met een bovenlaag van antraciet. De mangaandoorslag bij het voorfilter zorgt voor verstoppingen in de bodem van de onthardingsreactoren.

Om deze problemen op te lossen werd gedacht aan pH-correctie en verdere optimalisatie van de mangaanverwijdering door aanpassing van filterdimensie of -snelheid. Met behulp van een model kon een eerste inschatting van de benodigde aanpassingen worden gemaakt. Het model moest voor de situatie van Velddriel worden uitgebreid met twee processen: dubbellaags filtratie en nitrificatie.

Het model is geïkt met een groot aantal metingen aan het bestaande filter. Daartoe werden steekmonsters van het filtermateriaal genomen, waarvan in batchproeven de bindingscapaciteit voor ijzer en mangaan bij verschillende condities werd bepaald. Vooral de constanten van de heterogene oxidatiesnelheid van mangaan op de twee filtermaterialen bleken gevoelige parameters. Uit simulaties bleek dat voor antraciet een hogere waarde van de oxidatieconstante voor mangaan nodig was dan voor zand. De simulatie met een waarde van de oxidatieconstante uit de literatuur voor zand ($2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/s) bleek de praktijkgegevens in de bovenlaag te onderschatten en in de zandlaag te overschatten. Voor de antracietlaag werd $2,0 \cdot 10^{-3}$ en voor de zandlaag $2,4 \cdot 10^{-6}$ mol/s afgeleid. Vermoedelijk is het verschil in korrelgrootte tussen antraciet en zand bepalend voor de sorptie-eigenschappen van de gevormde oxides. Een goede simulatie van de omzetting van ammonium in nitraat bleek met de beschikbare gegevens van de hierbij betrokken micro-organismen nog niet mogelijk.

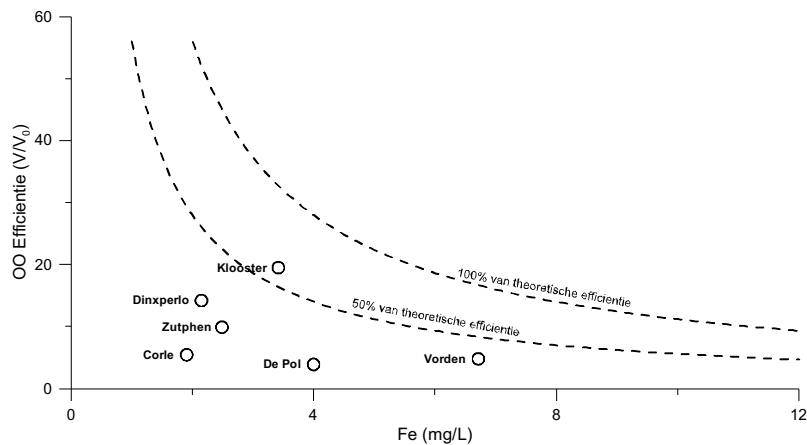
Simulaties met dit uitgebreide model laten zien dat met twee aanpassingen in de operatie van de filters de mangaanverwijdering waarschijnlijk beter wordt: (i) verhoging van de pH van het beluchte ruwwater en (ii) het verlagen van de filtratiesnelheid. Daarmee kan de looptijd van het filter worden verlengd. Dit maakt wel een groter filteroppervlak nodig om dezelfde productiecapaciteit te behouden. Momenteel worden deze aanpassingen uitgetoet. Of hiermee een stabiele bedrijfsvoering kan worden bereikt moet de praktijk uitwijzen.



Afbeelding 3. Invloed van de heterogene oxidatie op de ijzer- en mangaanprofielen in de eerste filtratiestap van Veldriël. Simulatie van 4 dagen looptijd bij verschillende oxidatiesnelheden. De groene lijn is volgens de literatuurwaarde. De paarse lijn benadert de meetwaarden het meest. De zwarte stippellijn is de bovenwaterstand, de doorgetrokken lijn de bovenkant van het filterzand. De grens tussen antraciet (boven) en zand (onder) ligt op 170 cm,

Ondergronds: Huidige bedrijfsvoering en historische experimenten.

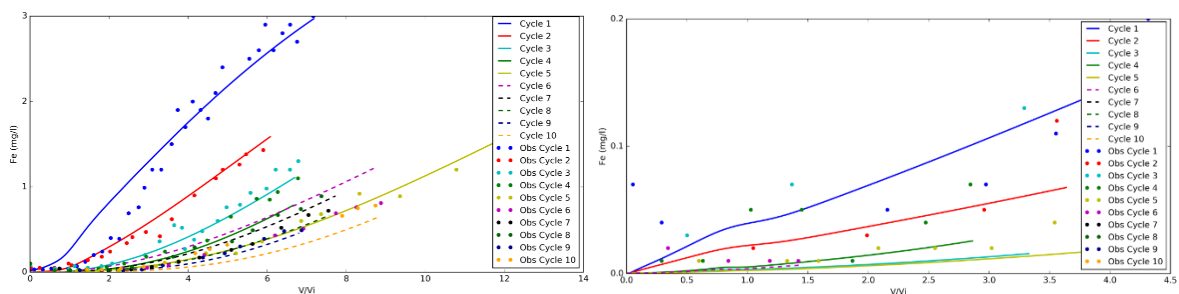
Ondergrondse ontijzering kan goed worden toegepast in situaties met niet te hoge ijzergehaltes ($Fe < 10$ mg/L) en niet te zuur grondwater ($pH > 6,5$). De 6 productielocaties in de Achterhoek waar dit 'OO-proces' al decennia lang wordt toegepast verschillen sterk in efficiëntie. In afbeelding 4 is te zien dat de meeste locaties ver achterblijven bij de theoretisch haalbare waarden, juist bij locaties met relatief lage achtergrondgehalten ijzer (Fe 2-4 mg/L).



Afbeelding 4. Huidige efficiënties van productielocaties met ondergrondse ontijzering.

Er zijn diverse oorzaken mogelijk voor dit achterblijven: het gehalte ijzer kan sinds de start van OO zijn gestegen, door verschillen in ijzergehalte op verschillende dieptes wordt de limiet eerder bereikt, het zuurstof wordt ook gebruikt voor oxidatie van andere stoffen, en er kan competitie plaatsvinden om de sorptieplaatsen. De reguliere monitoring geeft niet voldoende informatie om de feitelijke oorzaken op te sporen. Modelleren van het proces kan meer inzicht geven mits voldoende informatie over bodem- en procesparameters beschikbaar is. Omdat actuele gegevens ontbreken, is in dit onderzoek een omvangrijke dataset gebruikt van OO-proeven die tussen 1979 en 1982 zijn uitgevoerd op 14 proeflocaties. Met een PHREEQC-model is getracht hiervoor de procesparameters af te leiden. Per locatie werd een ingenieuze kalibratie uitgevoerd, met een steeds toenemend aantal processen. Steeds werd begonnen met een eenvoudig transport-/dispersiemodel, waarna achtereenvolgens oxidatie en binding zonder en met kinetiek en uitwisseling met het bodemcomplex werden toegevoegd. Voor een goede simulatie bleek meestal een complex model met kinetiek noodzakelijk.

De simulaties leverden een goed inzicht in de factoren die zorgen voor een hogere efficiëntie tijdens de startfase van ondergrondse ontijzering: een hoge pH van grondwater en injectiewater (> 7,5), een hoog initieel ijzergehalte en een hoge uitwisselcapaciteit van de bodem, en een lage achtergrondreactiviteit.

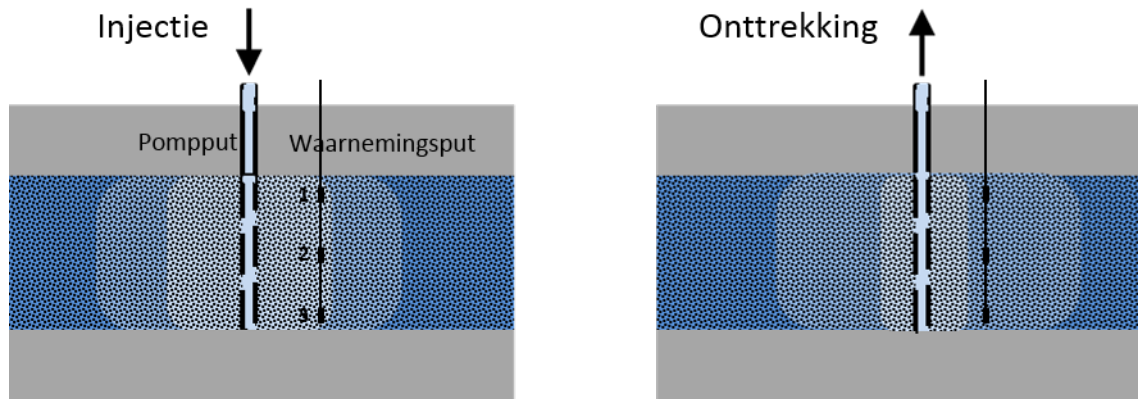


Afbeelding 5. Simulatie van het ijzergehalte bij start van ondergrondse ontijzering op productielocaties Gorssel (rechts, eenvoudig model) en Doetinchem (links, complex model).

Ondergronds: Experimenten Corle

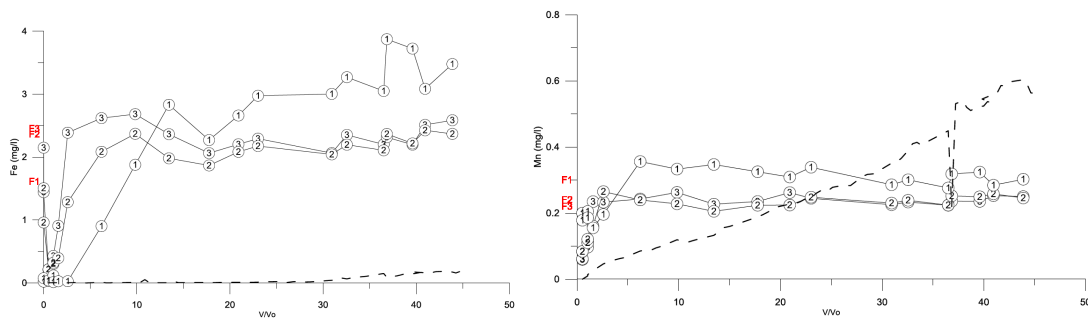
Om deze inzichten te verdiepen zijn vervolgens met twee pompputten van productielocatie Corle (één van de zes locaties in de Achterhoek) enkele experimenten uitgevoerd. In put 3, die een hoge efficiëntie heeft, werd een dubbele hoeveelheid water geïnjecteerd. In put 10, die een veel lagere efficiëntie heeft, werd in een eerste cyclus ook een dubbele hoeveelheid water geïnjecteerd. In een

tweede cyclus werd in het injectiewater natriumpermanganaat gedoseerd met als doel het verminderen van de achtergrondreactiviteit.

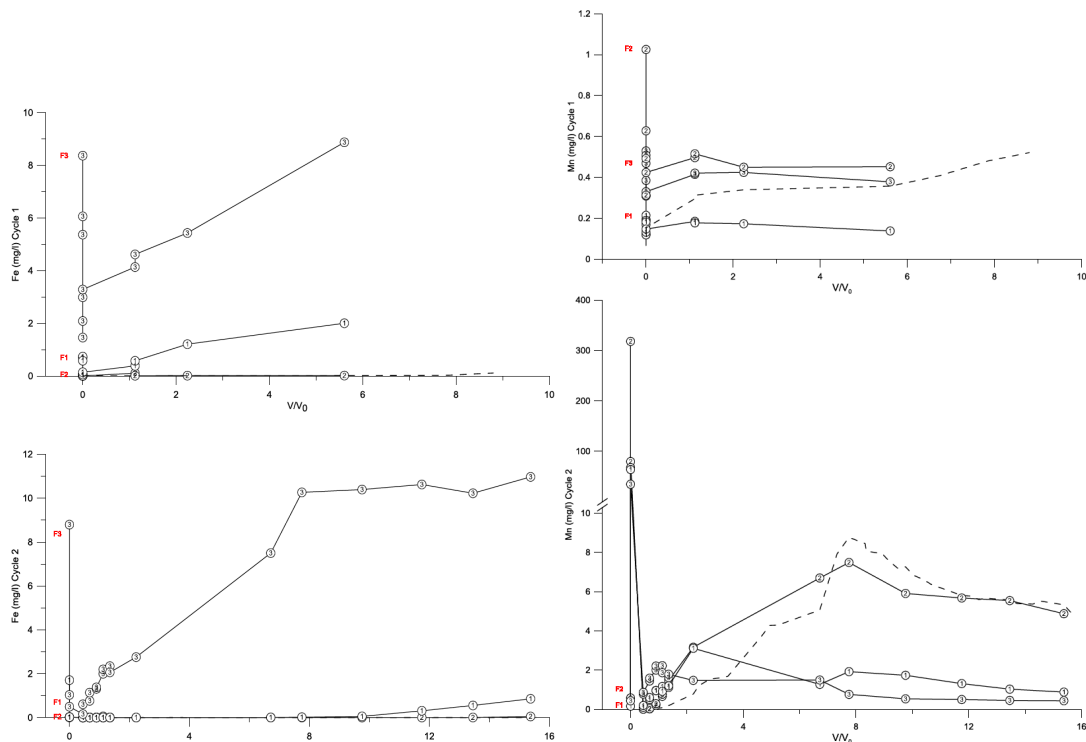


Afbeelding 6. Bodemprofiel rond pompput met ondergrondse ontzijing, en positie waarnemingsput. In lichtblauw het geïnjecteerde zuurstofhoudende water, in donkerblauw het originele grondwater

Bij beide pompputten zijn waarnemingsputten geboord binnen het injectievolume van de pompput. Daarin werden over de hoogte van het pompfilter drie monitoringfilters geplaatst die intensief zijn bemonsterd.



Afbeelding 7. Verloop van het gehalte ijzer (links) en mangaan (rechts) na injectie van een dubbel volume zuurstofrijk water in pompput 3 van Corle. De gestippelde lijn geeft het gehalte in het onttrokken water, de doorgetrokken lijnen het gehalte in de 3 monitoringfilters. In rood zijn de oorspronkelijke gehalten aangegeven. Let op het verschil in doorbraak tussen ijzer en mangaan.



Afbeelding 8. Verloop van ijzer- en mangaangehalte tijdens de experimenten met pompput 10 van Corle. Boven: na injectie van dubbele hoeveelheid zuurstofrijk water. Onder: na injectie van permanganaat. Let op het afwijkende gedrag in filter 3, het langdurig lage ijzergehalte en het langdurig verhoogde mangaangehalte in het onttrokken water tijdens het permanganaat-experiment.

Een belangrijk resultaat is de waarneming dat de efficiëntie in de loop van de tijd sterk kan toenemen, en dat een nauwkeurige monitoring nodig is om dat exact vast te stellen. Een andere belangrijke waarneming is dat de variatie met de diepte sterk bepalend kan zijn voor de operationele efficiëntie, vanwege het afbreekcriterium van 0,2 mg/L Fe. Als er een deelstroom vanuit een bepaalde diepte een hoog ijzergehalte heeft, zal die bepalend zijn voor het eindpunt van de onttrekking, en is er dus sprake van verlies van efficiëntie (ongebruikt zuurstof) in de lagen met lagere ijzergehalten. Het experiment met permanganaat heeft een beperkt succes gehad. De lage efficiëntie in put 10 werd er iets hoger door.

Lessons learned

Het belangrijkste inzicht uit dit onderzoek is dat ontijzering en ontmanganing het best beheersbaar zijn als deze processen gescheiden plaatsvinden. Door het creëren van de juiste condities voor ieder proces kan de productielocatie zo robuust en goedkoop mogelijk functioneren. Scheiding van de processen kan, bij lage pH en afwezigheid van methaan, plaatsvinden door een dubbele filtratiestap met tussenin een pH-correctie, zoals bij Holten. Een andere mogelijkheid is de ontijzering ondergronds uit te voeren en de ontmanganing bovengronds, zoals bij Corle. In de modellering van ontijzering en ontmanganing is een flinke stap gezet voor toepassing bij ontwerp en optimalisatie van het zuiveringsproces. Een nadere analyse van ruwwaterkwaliteit, bestaande installatie, robuustheid, en kosten van exploitatie versus aanvullende investeringen zal leiden tot de juiste keuze voor een optimale oplossing per productielocatie.

Referenties

- Akker, B. van den, e.a. (2014). *Iron and manganese removal through subsurface and filtration processes*. BTO 2014.047
- Loma, B. de la & N. Hartog (2016). *Subsurface Iron removal in historical field pilots*. BTO 2016.104

Loma, B. de la & N. Hartog (2017). *Subsurface Iron removal: Field tests at Pumping Station Corle*. BTO 2017.007
Schoonenberg, F. (2015). *Removing iron under anoxic conditions*. MSc Thesis TU Delft
Vries, D. e.a. (2017). *Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration*. Water Research 109, pp 35-45