

## Mangaanverwijdering uit grondwater: de rol van biologische en fysisch-chemische autokatalytische processen

*Jantinus Bruins (WLN)*

**In Nederland en België vindt mangaanverwijdering uit grondwater plaats door beluchting en zandfiltratie. In dit onderzoek zijn nieuwe en belangrijke inzichten gepresenteerd met betrekking tot het ontrafelen van processen en mechanismen die betrokken zijn bij de start van de mangaanverwijdering. Aangetoond is dat Birnessite, en niet Hausmannite, een cruciale rol speelt bij ontmanganing. De vorming van Birnessite begint biologisch, maar gedurende het ontmanganingsproces blijkt de vorming van fysisch-chemisch autokatalytisch Birnessite dominant. Door deze inzichten is het voor waterbedrijven mogelijk maatregelen te nemen om het filterrijpingsproces en de ontmanganing te optimaliseren.**

Grondwater is wereldwijd de belangrijkste bron voor de productie van drinkwater. In grondwater zijn van nature verschillende bestanddelen aanwezig die in drinkwater niet gewenst zijn, zoals methaan, ammonium, ijzer en mangaan. De aanwezigheid van mangaan is ongewenst om gezondheidskundige, esthetische en praktische redenen. Verhoogde concentraties mangaan kunnen vooral bij jonge kinderen leiden tot neurologische problemen. In combinatie met arseen kan het toxisch effect nog worden versterkt. In West-Europa zijn de gezondheidskundige effecten ten gevolge van de aanwezigheid van mangaan in drinkwater verwaarloosbaar en zijn de problemen vooral van esthetische en praktische aard. Deze praktische problemen doen zich met name voor bij de zuivering van het grondwater. Zuivering van grondwater vindt in Nederland vooral plaats door beluchting, gevolgd door filtratie. Dit is een eenvoudige, goedkope en duurzame vorm van waterzuivering, omdat hierbij geen gebruik wordt gemaakt van chemicaliën zoals O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> en KMnO<sub>4</sub> voor de oxidatie. Dit type zuivering kent dan ook niet de nadelen die verbonden zijn aan het gebruik van deze sterke oxidatoren, zoals de vorming van bijproducten en over- of onderdosering. Met betrekking tot de verwijdering van mangaan kent de toepassing van deze grondwaterzuiveringstechniek ook een aantal nadelen, waarvan de lange rijpingstijd van nieuw filtermateriaal de belangrijkste is. De rijping van nieuw filtermateriaal, voordat een volledige mangaanverwijdering is gerealiseerd, duurt over het algemeen enkele maanden tot soms meer dan een jaar. Voor waterbedrijven leidt het rijpingsproces tot een verlies van gezuiverd water, additionele kosten (arbeid, laboratorium, etc.) en een verlies aan productiecapaciteit. Het is dan ook van belang het filterrijpingsproces zo kort mogelijk te houden.

Het onderwerp van het onderzoek beschreven in dit artikel is de verwijdering van mangaan uit grondwater door middel van microbiologische en fysisch-chemische autokatalytische processen. De focus ligt hierbij op het filterrijpingsproces, waarbij de aandacht in het bijzonder was gericht op het ontrafelen van de betrokken mechanismen en processen, met als doel de verkorting van de filterrijpingstijd.

Lange tijd werd ervan uitgegaan dat de verwijdering van mangaan uit grondwater door middel van traditionele beluchting-filtratie een fysisch-chemisch proces was, met een belangrijke rol voor het

mangaanoxide Hausmannite. Later bleken ook microbiologische processen een rol te spelen. Ondanks het feit dat er veel onderzoek is gedaan naar de mangaanverwijdering, zijn de hierbij betrokken processen en mechanismen en hun onderlinge samenhang nog steeds niet volledig doorgrond. Doel van dit onderzoek was dan ook het vergroten van de kennis over de wijze waarop het filterrijpingsproces tot stand komt. Door de ontrafeling van het fenomeen filterrijping, kunnen oplosrichtingen om dit proces te verkorten geformuleerd worden.

### **Aanpak en uitvoering van het onderzoek**

Om het inzicht ten aanzien van mangaanverwijdering te vergroten, is bij aanvang van dit onderzoek een inventarisatie uitgevoerd bij meer dan 100 grondwaterzuiveringsinstallaties, met name in Nederland, België en Duitsland. Op basis van deze inventarisatie was het mogelijk belangrijke parameters voor een succesvolle ontmanging vast te stellen. Door statistische correlaties is aangetoond dat volledige ontmanging, in aanwezigheid van ammonium en ijzer, mogelijk is wanneer voor een aantal parameters aan de volgende criteria is voldaan:

- $\text{NH}_4^+$ - verwijderingsefficiëntie: > 85%
- Belading filter met ijzer, per filterrun: < 2,7 kg Fe/m<sup>2</sup>.FR
- pH van het filtraat: > 7,1
- filtratiesnelheid: < 10,5 m/h
- Schijnbare verblijftijd: > 11,5 min
- Zuurstofgehalte in filtraat:  $\geq$  1 mg/l

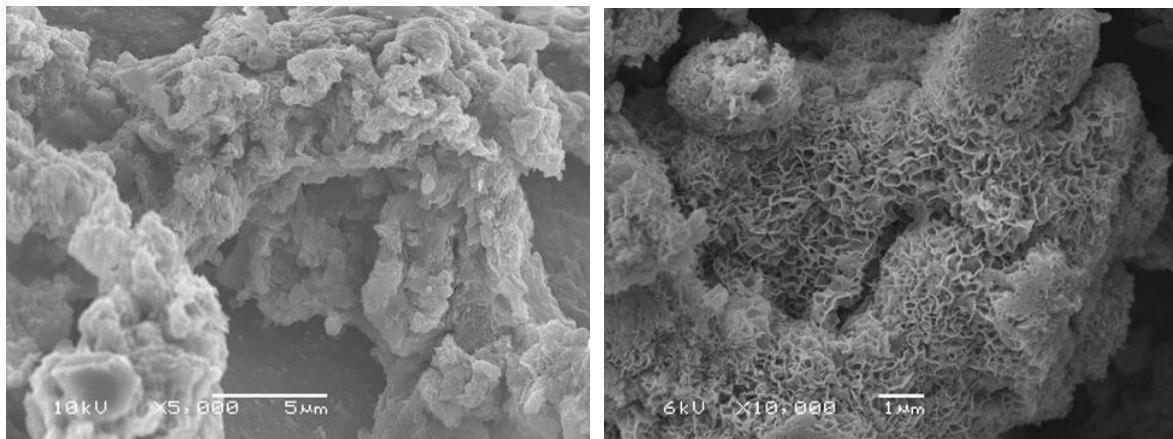
Een belangrijke stap in het ontrafelen van de processen en mechanismen die van belang zijn bij de start van het filterrijpingsproces is het vaststellen van het type mangaanoxide dat hierbij betrokken is. Ten behoeve van de karakterisering en identificatie van mangaanoxide, aanwezig in filtermediacoatings die worden toegepast in filters voor de verwijdering van mangaan, is gebruik gemaakt van een aantal analysetechnieken, te weten:

- Röntgendiffractie (XRD);
- Raman-spectroscopie;
- Elektronenmicroscopie en *Energy Dispersive X-ray analysis* (SEM-EDX);
- Elektronparamagnetische resonantie (EPR).

Met een combinatie van bovenstaande analysetechnieken is vastgesteld dat in alle onderzochte monsters van filtermediacoatings een amorf mangaanoxide van het type Birnessite aanwezig was. Van Birnessite is bekend dat het een mangaanoxide is met uitstekende adsorptie-eigenschappen voor diverse ionen, waaronder  $\text{Mn}^{2+}$ . Verder heeft Birnessite autokatalytisch oxidatieve eigenschappen. Beide eigenschappen maakt Birnessite uitermate geschikt voor een effectieve en efficiënte verwijdering van mangaan uit grondwater.

Een volgende stap in het onderzoek was het volgen van het rijpingsproces. Hiervoor is een proefinstallatieonderzoek uitgevoerd op productielocatie Grobbendonk van het Vlaamse waterbedrijf Pidpa. Gedurende het gehele rijpingsproces zijn monsters genomen van zowel het filtermateriaal als het spoelwater. Met behulp van de beschreven analysetechnieken is het gevormde mangaanoxide gekarakteriseerd en geïdentificeerd. Bovendien is het met de combinatie van SEM en EPR vastgesteld of Birnessite biologisch of fysisch-chemisch is gevormd. Op basis van deze

technieken kon worden vastgesteld dat de vorming van het mangaanoxide (Birnessite) op biologische wijze was gestart. Gedurende het rijpingsproces nam het aandeel fysisch-chemisch gevormd Birnessite toe. Na circa 450 tot 550 dagen bleek de Birnessite op het filtermateriaal volledig op fysisch-chemische wijze gevormd te zijn. De Birnessite in het spoelwater bleek gedurende het gehele filterrijpingsproces echter vooral op biologische wijze te zijn geproduceerd.



Afbeelding 1. SEM-opname biologisch (L) en fysisch-chemisch (R) geproduceerd Birnessite (foto's: Arie Zwijnenburg, Wetsus)

Tijdens het pilotonderzoek is ook de bacteriepopulatie in de mangaanverwijderingsfilters onderzocht. Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van een aantal moleculaire analysetechnieken:

- *Next generation DNA-sequencing* (een analysetechniek waarbij bacteriën op populatieniveau onderzocht kunnen worden);
- qPCR (een analysetechniek waarbij bacteriën (geslacht of soort) gekarakteriseerd worden op basis van DNA-verschillen);
- MALDI-TOF-MS-analyse (een analysetechniek waarbij bacteriën (geslacht of soort) gekarakteriseerd worden op basis van verschillen in aanwezige eiwitten).

## Resultaten

Tijdens dit onderzoek is een duidelijke verschuiving van de bacteriepopulatie tijdens de start van het ontmanganingsproces aangetoond. In het filter dat als voedingswater diende voor het mangaanverwijderingsfilter waren met name bacteriën van het geslacht *Gallionella* aanwezig (>97% van de totale bacteriepopulatie). De populatie in het spoelwater van het mangaanverwijderingsfilter bestond kort nadat de ontmanganing volledig was nog voor 'slechts' 12,4 % uit bacteriën van het geslacht *Gallionella*. Verder waren de bacteriegeslachten *Nitrospira* (25,7%) en *Pseudomonas* (14,3%) aanwezig. Ongeveer 47,6% van de bacteriepopulatie bestond uit kleine bacteriegroepen, die veelal niet volledig gekarakteriseerd zijn. Van *Nitrospira* is bekend dat het in staat is nitriet om te zetten in nitraat als onderdeel van de ammoniumoxidatie. De aanwezigheid van dit bacteriegeslacht is dus verklaarbaar, omdat naast mangaan ook ammonium werd omgezet in dit filter. Van *Pseudomonas* sp., en in het bijzonder *Pseudomonas putida*, is bekend dat het in staat is mangaan te oxideren. Uit qPCR-analyses is echter gebleken dat de soort *P. putida*, slechts in zeer geringe mate aanwezig was (< 0,01%). Met behulp van MALDI-TOF-MS zijn een aantal nauw verwante *Pseudomonas*-soorten aangetroffen, onder meer *P. gessardii*, *P. grimontii* en *P. korensis*. Het lijkt er dan ook op dat het bacteriegeslacht *Pseudomonas* betrokken is bij de start van het filterrijpingsproces. Tijdens dit

onderzoek is het, onder gecontroleerde laboratoriumcondities, niet gelukt geïsoleerde *Pseudomonas*-soorten  $Mn^{2+}$  te laten oxideren. Dit in tegenstelling tot een laboratoriumstam van *P. putida*. Of mangaanoxidatie in de proefinstallatie van Grobbendonk een solitaire actie is van dit bacteriegeslacht, dan wel een gezamenlijk proces met een consortium van ook andere bacteriën, is niet vastgesteld tijdens dit onderzoek.

De effectiviteit van Birnessite in filtermedia met mangaanoxidecoating (MOCS/MOCA) is vervolgens op praktijkschaal getest. Verse MOCA was in staat de rijpingstijd tot nul te reduceren. Droog MOCS was niet in staat de rijpingstijd te verkorten. Bovenstaande tests zijn echter uitgevoerd op twee verschillende locaties onder verschillende operationele condities. Bovendien was ook de kwaliteit van het grondwater op beide locaties verschillend.

Op basis van bovenstaande bevindingen zijn vervolgens op proefinstallatieschaal tests uitgevoerd met droog en vers gecoat filtermateriaal onder dezelfde condities. Tijdens dit onderzoek is nieuw filtermateriaal (zand en antraciet) gebruikt als referentie. Uit deze experimenten is geconcludeerd dat er bij gebruik van nieuw zand en nieuw antraciet sprake was van vergelijkbare filterrijpingstijden. Verder is vastgesteld dat bij toepassing van zowel vers MOCA als vers MOCS de filterrijpingstijd is gereduceerd tot nul. Droog gecoate filtermedia leidden slechts tot een tijdelijke adsorptie van  $Mn^{2+}$ .

Verder is tijdens het onderzoek de invloed van de terugspoeling van een filter op het filterrijpingsproces onderzocht. De frequentie van het terugspoelen van een filter had een belangrijke, negatieve, invloed op de start van het filterrijpingsproces. Hiermee vervult de filterspoeling dus een sleutelrol en is daarmee een zogenaamde sleutelfactor bij de start van het ontmanganingsproces. Gedurende het filterrijpingsproces neemt de invloed van de filterspoelingen af, ten gevolge van de ontwikkeling van een dikkere laag biomassa en/of autokatalytisch actief Birnessite.

Filterspoelingen hebben geen of slechts een marginale invloed op de mangaanverwijdering, wanneer gebruik gemaakt wordt van een laag vers MOCS of MOCA. De terugspoelfrequentie van een filter is vooral afhankelijk van de hoeveelheid geoxideerd  $Fe^{2+}$  ( $Fe(OH)_3$ ), die wordt afgevangen in het filter (de filterbelading met ijzer). Ook de belading van het filter met ijzer en de concentratie van  $Fe^{2+}$  in ruw water, kunnen hierdoor worden beschouwd als sleutelfactoren met betrekking tot de start van het ontmanganingsproces.

## Conclusie

Resumerend kan worden gesteld dat nieuwe en belangrijke inzichten zijn gepresenteerd met betrekking tot het ontrafelen van processen en mechanismen die betrokken zijn bij (de start van) het filterrijpingsproces.

Aangetoond is dat Birnessite, en niet Hausmannite, een cruciale rol speelt bij ontmanganing. De vorming van Birnessite begint biologisch, maar gedurende het ontmanganingsproces blijkt de vorming van fysisch-chemisch autokatalytisch Birnessite dominant. Bij de biologische ontmanganing spelen naar alle waarschijnlijkheid meerdere bacteriesoorten een rol, waaronder bacteriën van het geslacht *Pseudomonas*.



Op basis van deze inzichten is het voor waterbedrijven mogelijk, bij de engineering en in de dagelijkse bedrijfsvoering, maatregelen te nemen om het filterrijpingsproces te optimaliseren. Deze maatregelen kunnen zijn gericht op het creëren van optimale condities voor mangaanoxiderende bacteriën, waarbij met name de frequentie van de filterspoeling wordt beperkt (b.v. door het beperken van de belasting van het filter met ijzer). Verder kan gebruik gemaakt worden van vers gecoatete filtermedia (MOCS/MOCA), waardoor volledige eliminatie van de filterrijpingstijd realiseerbaar is.

### **Dankwoord**

Dit artikel is een samenvatting van het proefschrift *'Manganese removal from groundwater: role of biological and physico-chemical autocatalytical processes'*, waarmee Jantinus Bruins op 28 juni jl. promoveerde aan de Technische Universiteit Delft en UNESCO-IHE. De dank van de auteur gaat uit naar alle begeleiders bij de beide instellingen. Verder gaat zijn dank uit aan naar het begeleidingsteam bestaande uit vertegenwoordigers van Nederlandse kennisinstututen op het gebied van water en Vlaamse en Nederlandse Waterbedrijven. Tot slot een bijzonder woord van dank aan WLN en de twee moederbedrijven Waterleidingmaatschappij Drenthe en Waterbedrijf Groningen. Het hele proefschrift is te downloaden op:

<http://wln.nl/wp-content/uploads/2016/07/Proefschrift-Jantinus-Bruins.pdf>