

## Mangaan als sluipmoordenaar in de grondwaterzuivering

Weren de Vet (BW-Water.eu, TU Delft), Ron Burhenne, Rolf Cuijpers, Manfred Dullens, Kay Bouts (WML)

De biologische grondwaterzuiveringen in Susteren en Pey-Echt hebben jarenlang gekampt met doorslag van ijzer en mangaan. Bij PS Pey-Echt veroorzaakte de continue doorslag van mangaan periodieke bruinwaterklachten. Dit werd aanvankelijk opgelost door enkele bestaande voorfilters om te bouwen tot hoogbelaste nafilts. Op PS Susteren werd een onverwacht faalmechanisme ontdekt, namelijk de doorslag van niet-geoxideerd ijzer door de voorfilters. De oplossing bleek te liggen in groot onderhoud, de toepassing van grover filtermateriaal en spoeling zonder expansie. Hierdoor is de verwijdering van ijzer en mangaan in de voorfilters verbeterd, de productiecapaciteit met 30% verhoogd en het spoelwaterverlies gehalveerd.

De WML-pompstations (PS) Susteren en Pey-Echt, gebouwd in het midden van de vorige eeuw, gebruiken anaeroob grondwater uit de Roerdalslenk als bron voor de drinkwaterproductie. Dit grondwater bevat een lage concentratie ijzer, spoortjes ammonium en mangaan en is zacht tot zeer zacht. De waterkwaliteit op beide locaties is zeer vergelijkbaar, met uitzondering van de hardheid en de concentratie waterstofcarbonaat (zie tabel 1). Vanwege het geringe bufferend vermogen wordt het geproduceerde water op PS Susteren vóór distributie gemengd met water van een andere productielocatie om aan de WML-streefwaarde te voldoen.

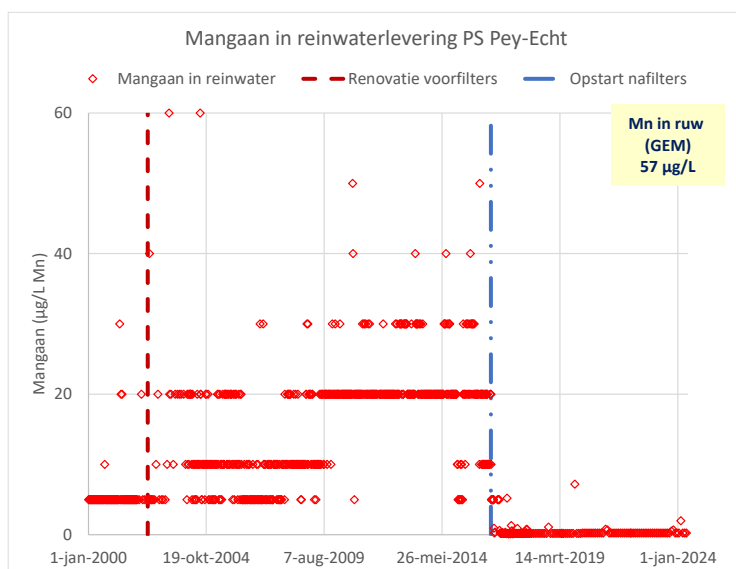
Tabel 1. Grondwaterkwaliteit PS Susteren en Pey-Echt, drinkwaternomen en WML-streefwaarden

Parameter	Eenheid	Grondwaterkwaliteit Gemiddelde en deviatie 2010-2023		Drinkwaternomen en - streefwaarden	
		PS Pey-Echt	PS Susteren	Drinkwater- besluit	WML- streefwaarde
pH	-	6,80 ± 0,05	6,78 ± 0,06	7.0 - 9.5	7,5 - 8,3
Totale Hardheid	mmol/L	1,29 ± 0,13	0,59 ± 0,04	-	-
Waterstofcarbonaat	mg/L HCO <sub>3</sub>	169 ± 19	79 ± 4	>60	>100
Ijzer	µg/L Fe	2539 ± 227	2775 ± 351	<200	<50
Mangaan	µg /L Mn	57 ± 9	49 ± 5	<50	<20
Ammonium	mg/L NH <sub>4</sub>	0,050 ± 0,015	0,052 ± 0,019	<0,20	<0,05

PS Pey-Echt en Susteren dateren respectievelijk uit 1957 en 1966, hebben een vergelijkbare zuiveringsopzet en zijn sindsdien diverse keren aangepast. Oorspronkelijk bestond het zuiveringsproces uitsluitend uit venturibeluchting met Broomwade-compressoren, nat bedreven drukfilters met ontgassingspotten en tot slot ontzuring met een chemicaliëndosering. Het water werd door de lagedrukpompen van de winning door de gehele zuivering geperst. Door het ontbreken van een debietregeling neemt het debiet per voorfilter tijdens de looptijd door verstopping af (declining rate-filtratie).

Begin jaren negentig werd de ontzuring op beide locaties vervangen door intensieve eindstandige ontgassing. Dit gebeurde door de installatie van beluchtungs- en ontgassingstorens (BOTs) op PS Pey-Echt (1991-1992) en door nafilts met grof filtermateriaal en tegenstroombeluchting op PS Susteren

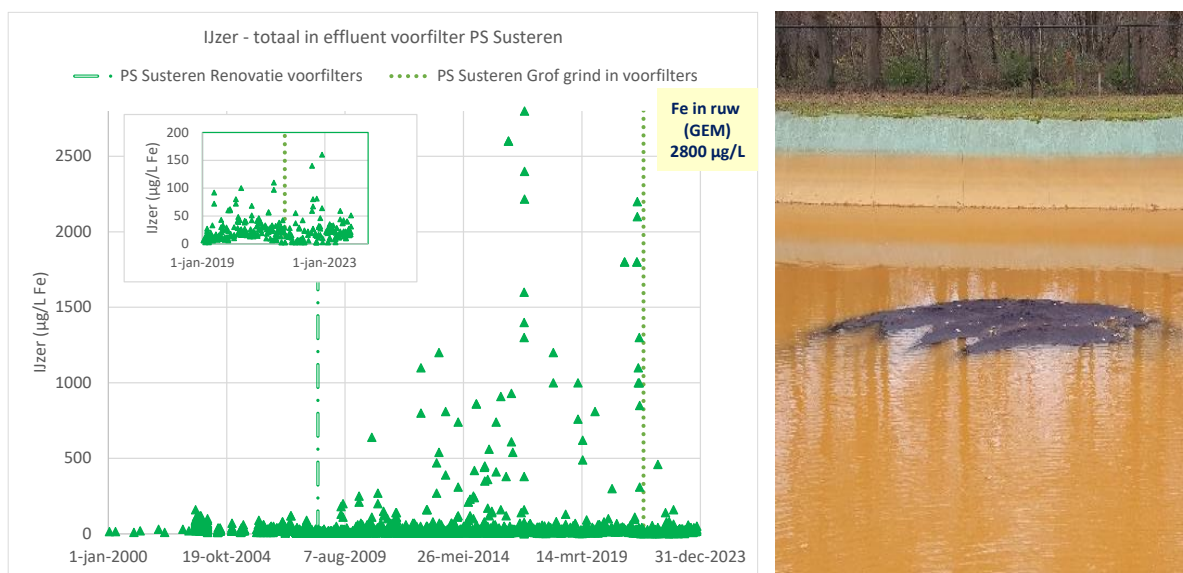
(1988-1989). Tussen 2002 en 2004 (PS Susteren) en tussen 2006 en 2008 (PS Pey-Echt) werden de bakelieten spoeldoppen met steunlagen vervangen door KSH-spoeldoppen (type D-36x0,5) tijdens groot onderhoud aan de voorfilters. Een deel van het filtermateriaal (0,8-1,25 mm) werd extern gereinigd, de rest werd vervangen door nieuw filterzand van dezelfde zeeffractie. In de jaren 2004 en 2005 is de beluchting van de voorfilters op beide locaties vervangen door zuurstofdosering. Enkele jaren na deze ombouw begonnen zich op beide locaties geleidelijk aan problemen te ontwikkelen met de kwaliteit van het geleverde drinkwater. De troebelingsgraad van het geleverde drinkwater was op beide locaties structureel verhoogd, net als de opwervelingspotentie in het voorzieningsgebied. Op PS Pey-Echt trad tussen 2002 en 2016 een geleidelijke terugval op in de ontmanging (zie afbeelding 1, links). Hoewel deze mangaandoorslag steeds binnen de wettelijke normen bleef, veroorzaakte dit aanzienlijke netvervuiling in het voorzieningsgebied en een intensief spui-onderhoud. In de zomer van 2015 leidde dit kwaliteitsprobleem bij piekvraag zelfs tot ernstige bruinwaterklachten door resuspensie van bezonken slib (zie afbeelding 1, rechts).



Afbeelding 1. Geleidelijke terugval (2002-2016) en herstel van ontmanging op PS Pey-Echt (links); bruin water in voorzieningsgebied (rechts, foto Facebook, 1-7-2015)

Na de ernstige bruinwaterklachten werd in een intensieve onderzoeks- en testperiode binnen een jaar een oplossing gerealiseerd voor de onvolledige ontmanging. Diverse procesingrepen op de voorfilters, zoals pH-verhoging met marmer en loogdosering, Stabilox-dosering, nieuw filtermateriaal en externe reiniging, bleken echter niet effectief. Er werd een duurzame oplossing gevonden door na de BOT een extra filtratiestap toe te voegen. Hierbij werden een Fuzzy-filter (getest tot 75 m/h) en een bestaand voorfilter (getest tot 30 m/h) als opties overwogen. Uit praktische overwegingen zoals Kiwa Watermark, kosten en doorlooptijd, is gekozen voor bestaande voorfilters. Sinds de ombouw van drie van de twaalf voorfilters tot nafilter ligt het mangaangehalte in de reinwaterlevering bijna steeds onder de rapportagegrens van de meetmethode (zie afbeelding 1, links) en is de spui-frequentie van het distributienet drastisch verlaagd. Deze tijdelijke oplossing heeft op PS Pey-Echt wel een capaciteitsverlies van ongeveer 20% veroorzaakt en geen verbetering gebracht in de ontmanging in de voorfilters (zie afbeelding 4 op pagina 5, links).

Op PS Susteren werd de troebeling van het reinwater niet door mangaan maar door ijzer veroorzaakt. Hoewel de tweede filtratiestap de doorslag van mangaan uit de voorfilters afving, bleek deze minder effectief voor ijzer. Na spoeling van een voorfilter werd daarnaast een piek in ijzer en troebelingsgraad gemeten in het effluent van de nafilts. Proefonderzoek in 2008 naar BOT en natte nafiltratie met fijn filterzand (0,4-0,8 mm) als alternatief voor droogfiltratie, liet zien dat ijzerdeeltjes die door het voorfilter slaan, ook in deze fijnere filterstap moeilijk te verwijderen zijn. Na groot onderhoud en de proceswijzigingen, sloeg tussen 2008 en 2021 het ijzer in het ruwe water steeds vaker en in hogere concentraties door de voorfilters heen (zie afbeelding 2, links). Bij een grondige evaluatie van PS Susteren in 2016 werden hopen filterzand in de spoelwatervijver ontdekt als gevolg van uitspoeling (zie afbeelding 2, rechts). Bij sommige voorfilters bleek nog maar slechts de helft van de oorspronkelijke bedhoogte (1,6 m) aanwezig. De mate van uitspoeling verschilde per voorfilter en bedroeg tot 15 cm bedhoogte per jaar. De uitspoeling van filterzand bleek gelijkmatig en uitsluitend tijdens de (gehele) lucht/waterfase van de spoeling plaats te vinden.



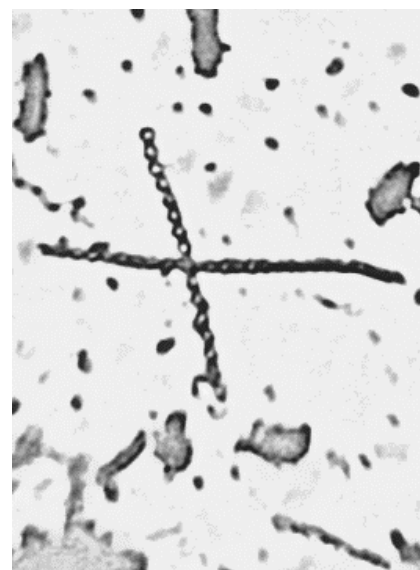
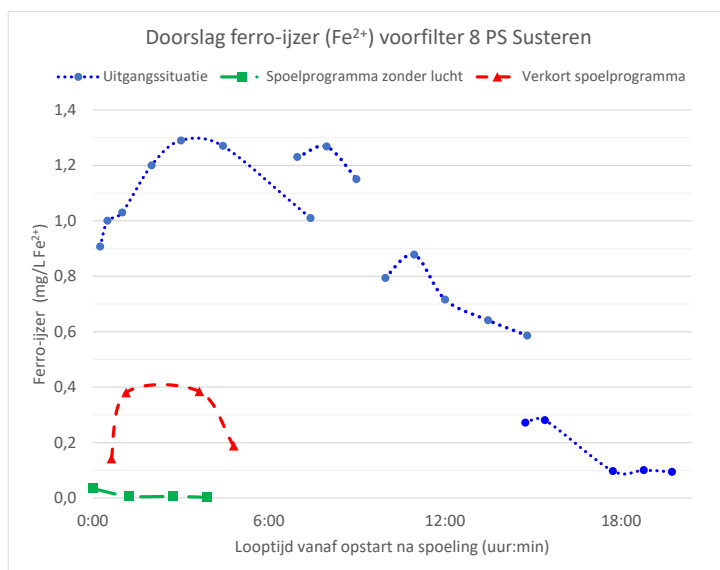
Afbeelding 2. Incidenteel hoge ijzerdoorslag door de voorfilters na renovatie (vanaf 2008), verholpen met grof filterzand (vanaf 2021; links); uitgespoeld filtergrind in de spoelwatervijver van PS Susteren (2016; rechts)

### Onverwacht faalmechanisme

In 2018 en 2019 is met een spectrofotometer van het type Hach DR 3900 en Hach LCK320-cuvettentests een uitgebreide meetcampagne uitgevoerd naar de speciatie van de ijzerdoorslag gedurende de looptijd van de voorfilters. Dit onderzoek onthulde een onverwacht faalmechanisme: het doorgeslagen ijzer kwam voor het overgrote deel voor in de gereduceerde, opgeloste vorm ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Na het spoelen bleef het ijzergehalte in het filtraat tot twaalf uur lang sterk verhoogd, met pieken tot maximaal 1,3 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  (zie afbeelding 3, links).

Doorslag van  $\text{Fe}^{2+}$  door een ingewerkt ontijzeringsfilter is verrassend. Bij een gangbaar faalmechanisme is niet de oxidatie van ijzer, maar het volledig afvangen van de gevormde ijzeroxiden het probleem. Bij de pH en temperatuur van het bovenwater op PS Susteren verloopt de vlokontijzering met de homogene oxidatie zeer traag en is de ijzerverwijdering grotendeels katalytisch en voor een aanzienlijk deel biologisch. In de voorfilters van PS Susteren trad daarbij een zeer sterke koekfiltratie op (door afzetting van ijzernerslagen) in de toplaag van het filterbed, met drukopbouw als gevolg. Door de

gunstige condities en de efficiëntie van het biologische proces groeiden ijzeroxiderende bacteriën direct bovenin het filterbed. Aan het einde van de looptijd bestond het ijzerslib bovenop het filter deels uit los gehechte, biologisch gevormde neerslag (zie afbeelding 3, rechts). Tijdens iedere spoeling werd de toplaag van het filterbed samen met een groot deel van deze biologische koeklaag uitgespoeld. Afbeelding 3 (links) laat zien dat een extensivering van het spoelprogramma leidde tot minder zanduitspoeling tijdens de spoeling en ijzerdoorslag aan het begin van de looptijd. Die verbetering was het sterkst zonder lucht/waterspoeling, maar dat spoelprogramma leidde tot onomkeerbare bedvervuiling. Door de lucht/waterfase sterk te verkorten werd een goed compromis gevonden.



Afbeelding 3. Verloop doorslag door een voorfilter van  $Fe^{2+}$  na spoeling, uitgangssituatie en na procesoptimalisaties, links); microscopopname van Gallionella-stalks in ijzerslib boven op filterbed aan einde looptijd; rechts)

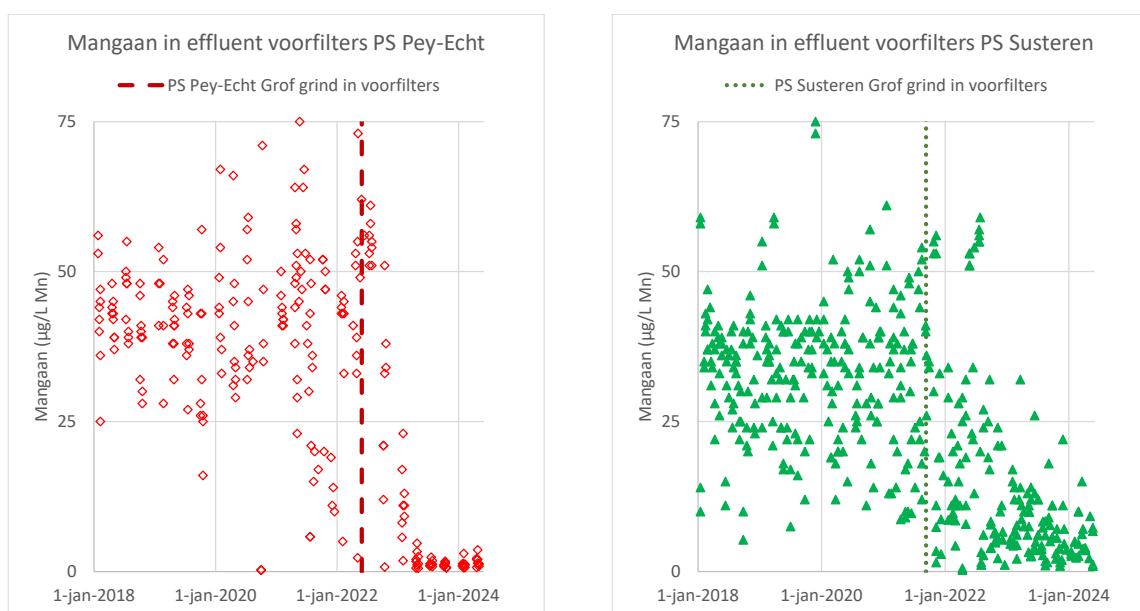
### Schijnbaar kleine proceswijzigingen met grote gevolgen

Een gangbare aanpak om de snelle verstopping van de toplaag ('koekfiltratie) te verminderen is de toepassing van grover filtermateriaal, waardoor de ijzerafzettingen over een grotere diepte van het filterbed worden afgevangen ('diepbedfiltratie'). Hiervoor zijn full-scale tests uitgevoerd, waarbij het fijne filterzand (0,8-1,25 mm) werd vervangen door grover filtergrind. Beide geteste fracties, 1,4-2,0 mm en 1,7-2,5 mm, produceerden een vergelijkbare, goede waterkwaliteit. Vanwege de grotere capaciteit en langere looptijden werden alle voorfilters op PS Susteren in de periode 2020-2021 voorzien van de grofste fractie. Het spoelprogramma is ongewijzigd gehouden ten opzichte van de situatie met fijner filterzand, waardoor in de naspoelfase niet langer met expansie wordt gespoeld. De uitspoeling van filtergrind tijdens de lucht/waterfase werd versterkt door 'sandboils' als gevolg van ernstige vervuiling van het luchtverdeelnets en verstopte spoeldoppen. Sandboils zijn ongelijkmatig over het wateroppervlak verdeelde, wild turbulente voorkeurstromen van de lucht/waterspoeling. Door lokaal sterk verhoogde spoelwater- en -luchtsnelheden, lijkt het zand te koken (er komen grote bellen lucht omhoog). Door dit geweld kan zand naar de spoelgoot meegevoerd worden.

Vanwege deze sandboils zijn, tegelijk met het nieuwe filtergrind, de spoeldoppen vervangen en luchtverdeelnets gereinigd. In de inzet links in afbeelding 2 is te zien dat de ijzerpieken in het effluent van de individuele voorfilters na deze procesaanpassingen verleden tijd zijn en de ijzerdoorslag vrijwel

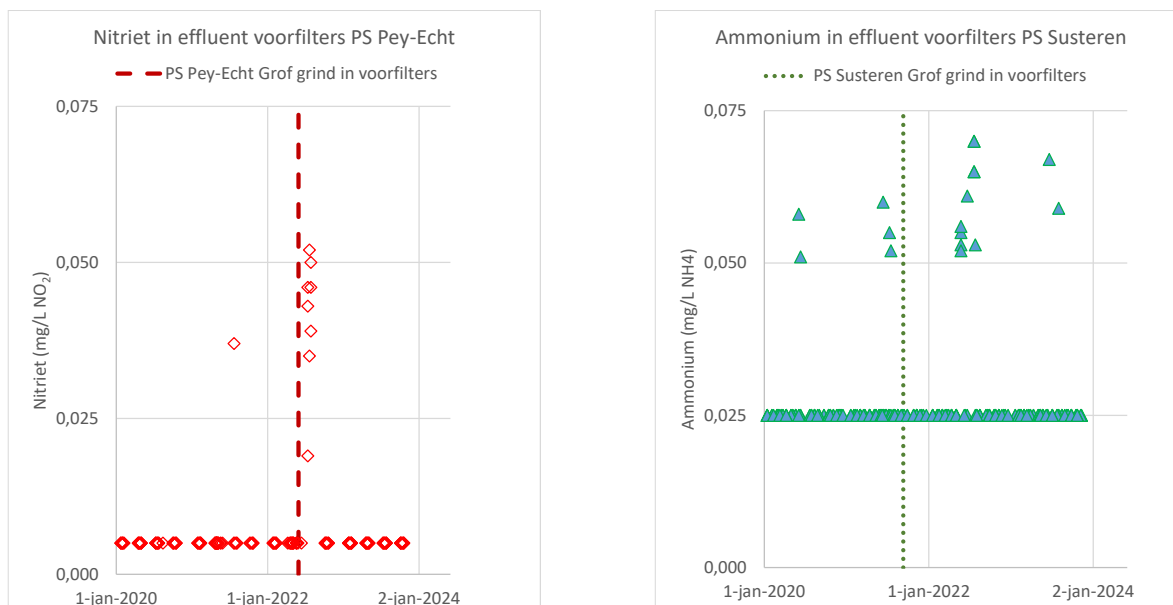
steeds onder 50 µg/L ligt. Door toepassing van de grovere filterfractie is de productiecapaciteit van de voorfilters van PS Susteren met 30% toegenomen (van 800 m<sup>3</sup>/h naar 1050 m<sup>3</sup>/h) en is het spoelwaterverlies, bij gelijkblijvende spoelprogramma en een in duur gehalveerde eerste filtraatafvoer, met 50% verlaagd.

Vanwege de positieve resultaten op PS Susteren, zijn de voorfilters op PS Pey-Echt in 2021-2022 ook voorzien van nieuwe spoeldoppen en grover filtergrind, met eveneens gunstige resultaten. Deze proceswijzigingen hebben op beide locaties een positief effect gehad op de ontmanging in de voorfilters (zie afbeelding 4). Op dat vlak is wel een verschil tussen beide locaties te zien: waar de ontmanging in de voorfilters na opstart met het nieuwe grind op PS Pey-Echt binnen ongeveer een half jaar volledig op gang was gekomen, is dit op PS Susteren na ruim twee jaar nog niet volledig het geval. Waarschijnlijk heeft de steunlaag, de laag met grof grind onderin het filter, in de oorspronkelijke filters van PS Susteren een rol gespeeld in de ontmanging. Het zou kunnen dat deze steunlaag heeft bijgedragen aan een betere verdeling van het spoelwater over het filteroppervlak of de ophoping van mangaanoxiderende bacteriën of katalytisch materiaal. Zonder deze steunlaag en met terugspoeling in expansie worden de filters dus mogelijk té schoon gespoeld, waardoor de ontmanging niet optimaal is.



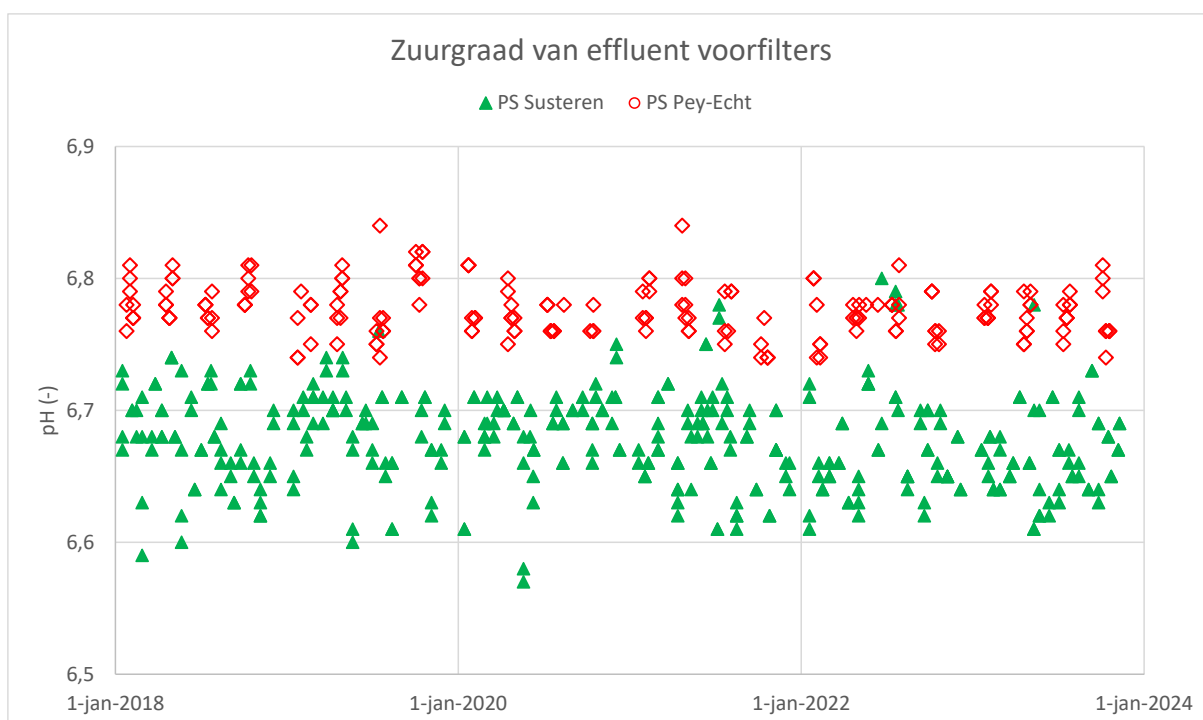
Afbeelding 4. Mangaan in het effluent van de voorfilters op PS Pey-Echt (links) en Susteren (rechts)

Ook de nitrificatie in de voorfilters vertoont op beide locaties een duidelijk verschil. Op PS Pey-Echt is een korte, maar duidelijke nitrietpiek zichtbaar na opstart met nieuw filtergrind, een teken dat de nitrificatie volledig op gang is gekomen (zie afbeelding 5, links). Op PS Susteren is nitriet ook na opstart met het nieuwe filtergrind nooit boven de rapportagegrens gemeten. Ammonium wordt daarentegen zowel vóór als na vervanging van het filtermateriaal wel met enige regelmaat in het effluent aangetroffen (zie afbeelding 5, rechts), wat betekent dat de nitrificatie niet volledig stabiel verloopt.



Afbeelding 5. Nitrietpiek in effluent voorfilters op PS Pey-Echt na opstart met grof grind (links); instabiele ammoniumdoorslag door voorfilters op PS Susteren (rechts)

Een laatste verschil tussen beide locaties is de pH van het voorfilteraat. Hoewel de ruwwaterkwaliteit voor de meeste parameters (zoals zuurgraad, ijzer, mangaan en ammonium) op beide locaties zeer vergelijkbaar is, leidt het verschil in waterstofcarbonaatgehalte tot een belangrijk verschil in pH van het voorfilteraat. Door het veel geringere bufferend vermogen op PS Susteren daalt de pH in het voorfilteraat daar sterker dan op PS Pey-Echt (zie afbeelding 6, gemiddeld resp. 6,67 en 6,77). Dit ogenschijnlijk kleine verschil kan een extra verklaring geven voor de tragere en vooralsnog onvolledige ontmanging en nitrificatie op PS Susteren, na introductie van de nieuwe procesvoering. Daarbij is de pH van het voorfilter-influent op beide locaties door de vervanging van de beluchting door zuurstofdosing licht verlaagd.



Afbeelding 6. Zuurgraad van het effluent van de voorfilters op PS Susteren en Pey-Echt

## Conclusie

Samenvattend tonen de ervaringen op PS Susteren en PS Pey-Echt aan dat lage concentraties mangaan en ammonium sluimerende problemen kunnen veroorzaken, die pas na verloop van tijd zichtbaar worden. De zuiveringsproblemen op deze locaties zijn veroorzaakt door achterstallig onderhoud en schijnbaar kleine proceswijzigingen, namelijk de vervanging van beluchting door zuurstofdosing en de verwijdering van grove steunlagen onderin de filters. De langzame maar voortdurende mangaandoorslag heeft geresulteerd in operationele problemen, zoals de vervuiling van de spoeldoppen en inefficiënte spoeling. Dit heeft de werking van de filters geleidelijk ondermijnd en hierdoor is de verwijdering van ijzer en mangaan sluipenderwijs teruggevallen. Dit heeft uiteindelijk geleid tot waterkwaliteitsproblemen zoals netvervuiling en bruinwaterklachten. Bij hogere concentraties mangaan in het grondwater kan de verstopping van de spoeldoppen in de voorfilters met vergelijkbare operationele problemen veel sneller optreden, zoals blijkt uit ervaringen op grondwaterproductielocaties van WML en andere drinkwaterbedrijven [1], [2].

Wanneer de drinkwaterkwaliteit steeds binnen het wettelijk kader valt, vormt dit geen trigger voor tijdig onderhoud, noch aanleiding tot procesoptimalisatie. Hoewel de drinkwaterkwaliteit aan de norm voldoet, is het daarom essentieel om het onderhoud volgens planning uit te voeren en het proces regelmatig te evalueren om deze langetermijnproblemen tijdig te kunnen aanpakken en te voorkomen.

## Referenties

1. Jonge, M. de, Schoonenberg, F., Vries, D. en Hartog, N. (2018). 'Ijzer- en mangaanverwijdering bij bereiding van drinkwater uit grondwater: praktijk en modellering'. *H<sub>2</sub>O-online*, 14 maart 2018. <https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/ijzer-en-mangaanverwijdering-bij-bereiding-van-drinkwater-uit-grondwater-praktijk-en-modellering?>

2. Vet, W.W.J.M. de, Burhenne, R., Gielens, G. & Roling, A. (2023). 'Klimaatvriendelijke grondwaterzuivering met biologische methaanoxidatie levert biologisch stabiel drinkwater'. *H<sub>2</sub>O-online*, 25 september 2023.  
<https://www.h2owaternetwerk.nl/vakartikelen/klimaatvriendelijke-biologische-methaanoxidatie-levert-biologisch-stabiel-drinkwater>