



BTO 2020.021 | Oktober 2020

BTO rapport

Fysisch-chemische eigenschappen van
oxides gevormd met verschillende
mangaan-ijzer verhouding en oxidant

Fysisch-chemische eigenschappen van oxides gevormd met verschillende mangaan-ijzer verhoudingen en oxidanten

BTO 2020.021 | Oktober 2020

Opdrachtnummer

402045-143

Projectmanager

Bas Wols

Opdrachtgever

BTO – Bedrijfsonderzoek (Brabant Water)

Auteur(s)

Martin Korevaar, Luuk de Waal

Kwaliteitsborger(s)

Prof. dr. ir. Emile Cornelissen

Begeleidingsgroep

Stephan van de Wetering (Brabant Water), Frans van de Graaf (Brabant Water)

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

Zuivering, Distributie, Mangaan, Bruin water, Sediment

Jaar van publicatie
2020

Meer informatie
Dr. Ir. Martin Korevaar
T 0306069515
E martin.korevaar@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

Oktober 2020 ©

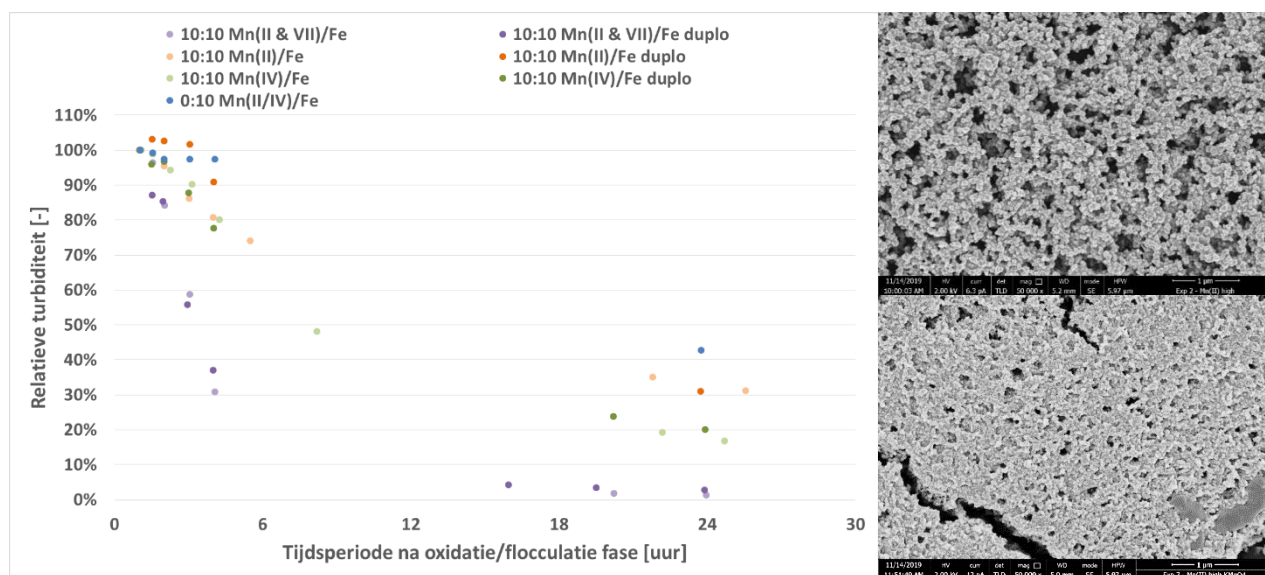
Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden veeelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevens bestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

BTO Managementsamenvatting

Keuze van oxidant van grote invloed bezinkgedrag mangaan-ijzer oxides, verhouding Mn/Fe van minder belang

Auteur(s) dr.ir. Martin Korevaar, Luuk de Waal MSc

Welk oxidant wordt gebruikt bij ijzer- en mangaan verwijdering in snelle zandfilters is van grote invloed op het bezinkgedrag van de gevormde ijzer-mangaanoxides. De initiële mangaan-ijzer verhouding is van minder belang. Dit is relevant omdat het verschil in bezinkgedrag misschien gerelateerd is aan de opwerverlingspotentie van het sediment dat zich vormt in het distributienet na snelle zandfilters en reinwaterkelder. En dus ook de kans op bruinwaterklachten.. Het verschil in bezinkgedrag blijkt uit onderzoek waarin bezinkingsproeven zijn uitgevoerd door verschillende verhoudingen Mn(II)/Fe(II) te oxideren met zuurstof (O_2) of kaliumpermanganaat ($KMnO_4$). De chemische eigenschappen van het neerslag zijn onderzocht met XRD en SEM-EDX. De fysische eigenschappen van het zijn onderzocht met bezinkingsproeven en zetapotentiaalmetingen. Uit de XRD-metingen blijkt dat het gevormde neerslag in elke proef amorf is (niet-kristallijn). De SEM-EDX-metingen wijzen op een heterogene verdeling van mangaan- en ijzer oxides na oxidatie met O_2 en een homogene verdeling na oxidatie met $KMnO_4$. De structuur van O_2 -geoxideerd neerslag is veel dichter. $KMnO_4$ geoxideerd neerslag bezinkt sneller én heeft een lager zetapotentiaal. De verhouding Mn/Fe heeft hierop geen invloed. Daarmee ondersteunen alle resultaten elkaar: de invloed van de gebruikte oxidant op het bezinkgedrag is groot, terwijl de invloed van de verhouding Mn/Fe maar klein is. Het is daarom belangrijk om dit mee te wegen in de keuze voor een oxidant in de bedrijfsvoering, ook met het oog op het tegengaan van (vorming van) sediment in het distributienet.



Links: de relatieve turbiditeit als functie van tijd in bezinkingsproeven met verschillende Mn/Fe-verhoudingen of oxidanten. Rechts: SEM beelden van neerslag na oxidatie met zuurstof (boven) of permanganaat (onder).

Belang: achterhalen van oorzaken verschillen in bruinwaterklachten

Distributienetwerken die gevoed worden door verschillende zuiveringsstations hebben niet altijd dezelfde (frequentie) van bruinwaterklachten. Bij Brabant Water geldt dit bijvoorbeeld voor de stations PS Welschap en PS Eindhoven. Ondanks dat in beide gevallen wordt voldaan aan de bedrijfsnorm voor ijzer en mangaan in reinwater, heeft het netwerk achter PS Eindhoven meer klachten dan het netwerk van PS Welschap. Het is onbekend waar dit verschil in aantal klachten door wordt veroorzaakt. Daarom is het ook niet bekend op welke manier de bedrijfsvoering kan worden aangepast om het aantal klachten te verminderen. Daarom worden in dit onderzoek twee verschillen tussen het reinwater van de stations nader onderzocht: het verschil in verhouding ijzer (Fe) en mangaan (Mn) in het reinwater en het verschil in de gebruikte oxidant in de zuivering (zuurstof of permanganaat).

Aanpak: bekerglasexperimenten van bezinking Mn-Fe oxides inclusief vaste stof analyses op bezinksel

Proeven zijn uitgevoerd om het bezinkgedrag te bestuderen van deeltjes die zich normaliter in drinkwatertransportleidingen vormen. Deze bezinkingsproeven vonden plaats in bekerglazen. Het feit dat bruinwaterklachten in verzorgingsgebieden van specifieke waterzuiveringen vaker voorkomen dan op andere locaties, is mogelijk verklaarbaar door het verschil in de oxidant die wordt gebruikt of de ratio van mangaan en ijzer in het reinwater. Om de hypothese te testen dat de verhouding tussen Fe(II) en Mn(II) tijdens oxidatie van invloed zijn op de zich vormende deeltjes, zijn hiervan verschillende verhoudingen toegevoegd aan zuurstofrijk water. Bovendien is KMnO_4 toegevoegd in enkele experimenten om de invloed van de oxidant te onderzoeken. Het ijzer en mangaan gaat oxideren en slaat neer als ijzer-mangaanoxides. De troebelheid van de vloeistof met deze oxides is door de tijd heen gevolgd als maat voor bezinkingssnelheid. Na het experiment is het bezinksel verzameld om nader te analyseren met XRD, SEM-EDX en zetapotentialmetingen.

Resultaten: gebruikte oxidant van grote invloed op bezinkingsgedrag en structuur neerslag

Uit de XRD-metingen blijkt dat al het gevormde neerslag amorf (niet-kristallijn) is bij gebruik van zuurstof als oxidant. De SEM-EDX-metingen tonen een heterogene verdeling van mangaan- en ijzeroxides over het gevormde neerslag aan; op enkele plekken komen dichtere concentratie mangaanoxides voor. Wanneer echter met kaliumpermanganaat (KMnO_4) wordt geoxideerd, leidt dit tot een homogene verdeling van de ijzer- en mangaanoxides. Bovendien is in dat geval de structuur van het neerslag veel minder dicht dan bij oxidatie met zuurstof. Ten slotte bezinkt het neerslag dat door oxidatie met KMnO_4 is gevormd sneller én heeft het een lagere zetapotential, terwijl de verhouding Mn/Fe hierop niet van invloed is. De dichtere structuur van het door KMnO_4 -gevormde neerslag is vanwege de hogere dichtheid een aannemelijke reden voor het sneller bezinken. Bovendien wijst in dit geval een lagere zetapotential op een grotere neiging van het neerslag om samen te klonteren tot grotere deeltjes, welke sneller bezinken. Daarmee ondersteunen alle resultaten elkaar: de invloed van de gebruikte oxidant op het bezinkgedrag is groot, terwijl de invloed van de verhouding Mn/Fe slechts klein is.

Toepassing: gebruikte oxidant kan van grote invloed zijn op bezinkingsgedrag in leidingnet

Welke oxidant in de bedrijfsvoering wordt gebruikt voor ijzer- en/of mangaanoxidatie is goed te controleren. Deze keuze moet worden gebaseerd op de normen voor het verwijderen van ijzer, mangaan en arseen. Maar de resultaten uit deze verkennende studie suggereren ook dat rekening moet worden gehouden met de invloed van de oxidant op het bezinkgedrag van het neerslag. Want uiteindelijk is het bezinkgedrag in het distributienetwerk van invloed op de hoeveelheid bruinwaterklachten en de benodigde spui-frequentie.

Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Fysisch/chemisch gedrag van troebelheid reinwater in distributienetten* (BTO 2020.021).

Samenvatting

Helder drinkwater is in Nederland de norm, maar zodra er troebel water uit de kraan komt krijgt het leverende drinkwaterbedrijf te maken met zogenaamde bruinwaterklachten. De kans op bruinwaterklachten worden onder meer veroorzaakt door de samenstelling van het reinwater van het leverende pompstation. Binnen Brabant Water heeft het distributiegebied dat gevoed wordt door pompstation Eindhoven relatief veel bruinwaterklachten. Uit eerder onderzoek (Ahmad & van de Wetering, 2018) lijkt dat het transport- en bezinkingsgedrag van het sediment dat ontstaat na pompstation Eindhoven heel anders is dan bij pompstation Welschap. Een belangrijk verschil tussen deze twee stations is de mangaan-ijzer verhouding en de dosering van kaliumpermanganaat (KMnO_4) dat alleen bij pompstation Eindhoven wordt gedoseerd. In dat onderzoek is het vermoeden ontstaan dat deze twee verschillen bijdragen aan het verschil in sediment, transportgedrag en opwervelpotentie en dus het verschil in de frequentie van bruinwaterklachten.

In dit onderzoek is met een reeks bezinkingsexperimenten, chemische analyses en vaste stof analyses bestudeerd wat de invloed van verschillende mangaan-ijzer verhoudingen is op de microscopische eigenschappen en het bezinkgedrag van de gevormde deeltjes. Daarnaast is ook het effect van een tweetal oxidanten hierop onderzocht. Uit dit onderzoek blijkt dat er voor de onderzochte verhoudingen van mangaan tot ijzer in het voedingswater geen significante verandering optreedt in het bezinkgedrag van de precipitaten. Gebruik van de sterke oxidant (kaliumpermanganaat) resulteerde wel in precipitaten die significant sneller bezonken vergeleken met de zwakke oxidant zuurstof.

Dit verschil is ook te zien in de analyses op het bezinksel. Met scanning electron microscopy met energy-dispersive X-Ray spectroscopy (SEM-EDX) is getoond dat met zuurstof geoxideerde precipitaten open, sponsachtige structuur hebben, terwijl ze door oxidatie met kaliumpermanganaat (KMnO_4) een heel compacte structuur hebben. Oxidatie met KMnO_4 levert dus neerslag met een hogere dichtheid wat er toe leidt dat ze sneller zullen bezinken. Dit is in overeenstemming met de bezinkingsproeven. Daarentegen geeft een verschil in Mn/Fe verhouding geen verschil in structuur. EDX laat zien dat in alle experimenten ijzer en mangaan homogeen verdeeld zijn over de precipitaten. Verder is de zetapotential van de precipitaten gelijk voor alle O_2 -geoxideerde experimenten; Mn/Fe verhouding heeft hierop geen invloed. Oxidatie met KMnO_4 halveert de zetapotential wat duidt op een sterkere neiging om samen te vlokken en dus sneller te bezinken. Dit is ook in overeenstemming met de bezinkingsproeven. Ten slotte tonen de X-Ray diffraction (XRD) resultaten dat alle precipitaten amorf zijn (dus niet-kristallijn).

Kortom, de oxidant heeft een sterkere invloed op het bezinkingsgedrag terwijl de invloed van de verhouding ijzer en mangaan te verwaarlozen is. Dit lijkt sterk samen te hangen met de gevormde microscopische structuren van de precipitaten.

Inhoud

<i>BTO Managementsamenvatting</i>	3
Samenvatting	6
Inhoud	7
1 Inleiding	8
2 Materialen en methoden	10
3 Resultaten en discussie	14
3.1 Turbiditeit / bezinkingsproeven	14
3.2 Absolute turbiditeit	16
3.3 Relatieve turbiditeit	17
3.3.1 Bezinkgedrag in mangaan(II) experimenten	17
3.3.2 Bezinkgedrag in mangaan(IV) experimenten	18
3.3.3 Bezinkgedrag in KMnO ₄ experimenten	19
3.4 Vaste stof analyse	20
3.4.1 SEM	20
3.4.2 EDX	22
3.4.3 Zeta potentiaal	27
3.4.4 X-Ray Diffraction	28
4 Conclusie	29
5 Aanbevelingen	30
6 Literatuur	31
7 Bijlage	32
7.1 Bijlage SEM	32
7.2 Bijlage EDX	39
7.2.1 Koolstof en mangaan?	46
7.3 XRD zuivere componenten	51

1 Inleiding

Pompstation (PS) Eindhoven is het grootste grondwaterzuivering van Brabant Water. Naar aanleiding van de inmiddels gestarte renovatie is er onderzoek gedaan naar het verbeteren van de waterkwaliteit en/of –kwantiteit. De waterkwaliteit van het reinwater voldoet al aan alle interne bedrijfsnormen en wettelijke normen. Maar desondanks heeft het distributiegebied van dit pompstation meer last van bruinwaterklachten dan andere distributiegebieden. In voorgaand onderzoek op PS Eindhoven zijn verschillende oorzaken onderzocht die dit konden verklaren (Ahmad & van de Wetering, 2018). Hierin wordt opgemerkt dat de ijzerconcentratie in het reinwater van WPB Eindhoven veel lager is vergeleken met andere pompstations, terwijl de mangaanconcentratie daar hoger is dan gebruikelijk. Daarmee heeft het dus ook een bovengemiddeld hoog mangaan-ijzer verhouding in het reinwater. Bovendien wordt er dit reinwater neerslag van mangaan gevonden terwijl dit bij andere pompstations niet het geval is. Dit neerslag en de hoge mangaanconcentratie worden in verband gebracht met het gebruik van KMnO_4 in de zuivering; andere pompstations doseren dat niet.

In ditzelfde onderzoek worden pilotstudies beschreven om het transport en bezinkingsgedrag van het reinwater van WPB Eindhoven ten opzichte van andere pompstations te bestuderen. Hiervoor is een 40 meter lange, transparante buis aangesloten op het reinwater van WPB Eindhoven. Om te dit te vergelijken met reinwater waarvan het distributiegebied minder bruinwaterklachten heeft, is een dergelijke opstelling ook in WPB Welschap gemaakt. WPB Welschap is gekozen vanwege de hoge ijzerconcentratie en lage mangaanconcentratie in het reinwater (en dus een veel lagere mangaan-ijzer verhouding). De beide opstellingen lieten grote verschillen zien in bezinkings- en transportgedrag. Deeltjes die voorkomen in het reinwater van WPB Welschap bezinken snel, namelijk, zodra ze de transparante buis binnenkomen. Bovendien blijven ze daar liggen en groeien langzaam in de tijd. Maar de deeltjes in het reinwater van WPB Eindhoven bezinken veel langzamer; ze liggen verspreid over de gehele lengte van de pilot. Bovendien verplaatsen ze zich langzaam met de stroomrichting. Dit gedrag zou heel goed de reden kunnen zijn voor de hogere frequentie bruinwaterklachten in het distributiegebied van WPB Eindhoven. De reden voor dit gedrag is vermoedelijk de hoge Mn/Fe verhouding, maar meer onderzoek is nodig om dit aan te tonen.

Het sediment in het distributienet achter grondwaterzuiveringen bestaat o.a. uit een combinatie van ijzer- en mangaanoxides. Dat is Fe(II) en Mn(II) uit het ruwwater dat is geoxideerd tot respectievelijk Fe(III) en Mn(IV) . Hoeveel Fe(II) en Mn(II) wordt geoxideerd hangt af van de verblijftijd en de sterkte van de oxidant. Doorgaans wordt in grondwaterzuivering zuurstof gebruikt als oxidant door het water te beluchten. Met zuurstof oxideert ijzer binnen enkele minuten bij een pH boven de 7, terwijl mangaan er bij die pH dagen over doet om volledig te oxideren¹ (Ahmad, van der Wal, Bhattacharya, & van Genuchten, 2019). Aan de andere kant, zal de veel sterkere oxidant KMnO_4 zowel ijzer als mangaan binnen enkele seconden volledig oxideren (Knocke, Van Benschoten, Kearney, Soborski, & Reckhow, 1991). Zou dit invloed kunnen hebben op de structuur van de gevormde deeltjes?

Van ijzer- en mangaanoxide suspensies is ook bekend dat er een verschil is in hun colloïdale stabiliteit. Een colloïdaal stabiele suspensie bevat deeltjes die niet bezinken. Deze bezinken niet doordat ze klein blijven en ze blijven klein doordat ze niet samenklonteren. De weerstand tegen samenklonteren wordt voor een groot deel bepaald door de oppervlaktelading van de deeltjes; deeltjes van gelijke lading stoten elkaar af en hoe groter de lading, hoe sterker ze afstoten. De oppervlaktelading is een eigenschap van het mineraal waaruit het deeltje bestaat. Voor ijzeroxides is de oppervlaktelading rond een pH van 8 maar klein en positief; deze klonteren makkelijk samen en zakken snel uit (Heyne & Heinz, 1994). Maar voor mangaanoxides is bij die pH de oppervlaktelading sterk negatief, klonteren niet samen, blijven klein en dus in suspensie (Heyne & Heinz, 1994). Maar hoe zich dit vertaalt naar een mengsel van ijzer

¹ Mangaan wordt dan ook vooral verwijderd in het filter door het veel snellere biologische oxidatie en oxidatie na adsorptie aan het filtermateriaal.

en mangaanoxides is niet eenvoudig en niet beschreven in literatuur. Bovendien hebben andere aanwezige ionen hier ook invloed op (Ahmad et al., 2019).

In bovenstaand onderzoek wordt geconstateerd dat het reinwater van WPB Eindhoven langzamer bezinkt dan bij WPB Welschap én dat de Mn/Fe verhouding daar groter is. In dit onderzoek wordt op een systematische manier nagegaan of er ook een causaliteit tussen deze twee observaties bestaat. Dit wordt gedaan door bezinkingsexperimenten in bekersglas uit te voeren met verschillende Mn/Fe verhoudingen met zuurstof als oxidant. Een verschil in bezinkingssnelheid zou dan een verband moeten laten zien met de Mn/Fe verhoudingen. Mangaan kan hoofdzakelijk als Mn(II), Mn(IV) of een combinatie hiervan Mn(II, IV) in het reinwater voorkomen; dit hangt onder anderen af van de verblijftijd. Daarom zijn de bezinkingsproeven uitgevoerd met zowel verschillende Mn/Fe verhoudingen als Mn redox staten (Mn(II) & Mn(II, IV)). De dosering van KMnO_4 is een ander verschil tussen WPB Welschap en WPB Eindhoven. Daarom worden deze proeven ook uitgevoerd met toevoeging van Mn(II) en KMnO_4 . Omdat uit hierboven beschreven literatuur blijkt dat er een verband bestaat tussen chemische structuur en fysisch gedrag van ijzer- en mangaanoxides zijn er ook gedetailleerdere analyses gedaan op het neerslag dat gevormd is in de bekersglazen. Dit zijn scanning electron microscopy met energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), X-Ray diffraction (XRD) en zetapotentiaal. Deze vaste stof analyses geven een consistent beeld van de relatie tussen chemische en fysische (microscopische) eigenschappen en (macroscopisch) bezinkingsgedrag.

2 Materialen en methoden

Materialen

Alle chemicaliën die gebruikt zijn voor de bereiding van de hieronder beschreven stockoplossingen waren van een hoge zuiverheidsklasse (reagent grade). Voor het aanpassen van de pH van oplossingen is 1M zoutzuur (HCl) en 1M natronloog (NaOH) gebruikt. Het zuurstof-vrij maken van oplossingen gebeurde middels bubbelen met stikstof (N₂) voor ten minste 20 minuten per 100 mL. Deze anoxische oplossingen werden vervolgens bewaard onder een overdruk aan stikstof. De ijzer(II); mangaan(II); mangaan(IV); en de gecombineerde ijzer(II) & mangaan(II) stockoplossingen zijn gemaakt door de in Tabel 1 weergegeven gewichten van respectievelijk FeSO₄•7H₂O (Boom BV®) en MnCl₂•4H₂O (Merck®) op te lossen in zuurstof-vrij 0.01M HCl. De permanganaat en bicarbonaat stockoplossingen zijn gemaakt door de in Tabel 1 weergegeven gewichten van respectievelijk KMnO₄ (J.T. Baker®) en NaHCO₃ (J.T. Baker®) op te lossen in 100 mL ultrapuur water (18.2MΩ cm⁻¹, Purelab® Chorus: Veolia Water). De mangaan(IV) stock is gemaakt door het in Tabel 1 weergegeven gewicht van MnCl₂•4H₂O (Merck®) op te lossen in 100 mL ultrapuur water waaraan 8.4 mg NaHCO₃ was toegevoegd en waar vervolgens de pH naar 9.0 werd gebracht door toevoeging van circa 1 mL 1M natronloog. Bij deze pH oxideerde (een deel van) het aanwezige Mn(II) naar Mn(IV) door te reageren met het opgeloste zuurstof. Er is Aangenomen is dat alle Mn(II) is naar Mn(IV) is geoxideerd.

Tabel 1: Samenstelling van de verschillende stocks die gebruikt zijn tijdens de experimenten

Naamgeving stockoplossing	Aanwezigen ionen	Toegevoegd gewicht chemicaliën [mg / 100 mL stock oplossing]
IJzer	Fe ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	995,6
Mangaan(II)-laag	Mn ²⁺ , Cl ⁻	70,9
Mangaan(II)-hoog	Mn ²⁺ , Cl ⁻	708,7
Mangaan(IV)	Mn ²⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	354,4
IJzer - Mangaan(II) combi	Fe ²⁺ , SO ₄ ²⁻	995,6
	Mn ²⁺ , Cl ⁻	283,5
Kaliumpermanganaat	K ⁺ , MnO ₄ ⁻	373,5

Overzicht van uitgevoerde experimenten

Er zijn in totaal een vijftal experimenten in duplo uitgevoerd, welke zijn weergegeven in Tabel 2. Bezinkproeven met een tweetal molaire verhoudingen van mangaan ten opzichte van ijzer (Mn/Fe = 1:10 en 10:10) zijn uitgevoerd met zowel de mangaan(II) stock als de mangaan(IV) stock in aanwezigheid van zuurstof. Deze proeven zijn gericht op het inzichtelijk maken van eventuele verschillen in bezinkgedrag bij verschillende mangaan/ijzer verhoudingen en/of redoxstaten van mangaan (mangaan(II) of mangaan(IV)) in de praktijkmatrix van pompstation Welschap (Brabant Water). Aan de praktijkmatrix (Tabel 3) is extra ijzer en mangaan toegevoegd (Tabel 2) omdat anders de concentratie te laag is om een meetbare invloed van ijzer en mangaan te zien op met name de turbiditeit (turbiditeit meting wordt hieronder geïntroduceerd). Daarnaast is voor de hoge mangaan-ijzerverhouding ook een bezinkproef uitgevoerd gebruik makend van de ijzer-mangaan(II) combistock in aanwezigheid van kaliumpermanganaat. Omdat KMnO₄ ook Mn bevat, is precies die hoeveelheid KMnO₄ gedoseerd waarbij de totale hoeveelheid Mn in oplossing uiteindelijk gelijk werd aan de concentratie Mn in het 10:10 Mn(II)/Fe experiment. Voor de bepaling van de correcte hoeveelheid

kaliumpermanganaat voor complete oxidatie van het aanwezige ijzer en mangaan(II), zijn de volgende reactievergelijkingen als uitgangspunt genomen:



Omdat er (stoichiometrisch) geen rekening is gehouden met het aanwezige organische stof in het water hetgeen (in ieder geval ten dele) wordt geoxideerd door permanganaat, is een 10% overdosering in de permanganaatstock toegepast.

Door eventuele verschillen in bezinkgedrag in de zuurstof-experimenten (10:10 Mn(II)/Fe en 10:10 Mn(IV)/Fe) en de kaliumpermanganaat-experimenten kan de invloed van oxidant op vorming van deeltjes in het leidingnet bestudeerd worden.

Tabel 2: Overzicht van uitgevoerde experimenten

Experiment naam	Doel-verhouding (molair) Mn/Fe	Toegepaste oxidant	Redoxstaat initieel aanwezige metaalionen	Doel-concentraties ijzer en mangaan in bekersglas
0:10 Mn(II/IV)/Fe	0:10			
1:10 Mn(II)/Fe	1:10	O ₂	Fe ²⁺ , Mn ²⁺	Fe: 5,0 mg/L Mn: 0,49 mg/L
10:10 Mn(II)/Fe	10:10	O ₂	Fe ²⁺ , Mn ²⁺	Fe: 5,0 mg/L Mn: 4,9 mg/L
1:10 Mn(IV)/Fe	1:10	O ₂	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ / Mn ⁴⁺	Fe: 5,0 mg/L Mn: 0,49 mg/L
10:10 Mn(IV)/Fe	10:10	O ₂	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ / Mn ⁴⁺	Fe: 5,0 mg/L Mn: 4,9 mg/L
10:10 Mn(II & IV)/Fe	10:10	KMnO ₄	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ / MnO ₄ ⁻	Fe: 5,0 mg/L Mn: 4,9 mg/L

Tabel 3: Chemische en fysische analyseresultaten van reinwater van pompstation Welschap (Brabant Water) waarop water verzameld is voor uitvoer van de experimenten

Datum	As	Ca	Fe	HCO ₃	Mn	NH ₄	Ortho-P	pH	SiO ₂	Troebelingsgraad
dd-mm-jjjj	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	–	mg/L	FTE
25-06-2019	1,32	31,4	33,1	152,8	0,121	0,048	0,070	7,97	17,4	0,279

Experimenteel protocol:

De bezinkproeven bij KWR zijn uitgevoerd met een zogenaamd bekglasapparaat. Hierin kan met één centrale aansturing een 3-tal bekerglazen continu en op dezelfde snelheid geroerd worden met een stalen roerder. Voor het onderzoek zijn Duran bekglazen gebruikt met een maximale inhoud van 2,3 liter. Deze bekerglazen staan in open verbinding met de atmosfeer en zijn voorzien van een transparante wand; een drietal keerschotten per bekglas aan de zijkant voor extra menging; en een bolvormige bodem voorzien van een aftapkraan. Aan de wanden van de bekerglazen is een RVS sample-unit geplaatst, waarmee op 3 centimeter afstand vanaf de onderste metalen rand van het bekglas een sample uit de vloeistof genomen kan worden middels hevelwerking (zie Figuur 1). Voor elk experiment werden de bekerglazen en de sample-unit vrijgemaakt van verontreinigingen met een verdunde oxaalzuuroplossing, waarna deze onderdelen driemaal met ultrapuur water werden doorspoeld. De reactoren en sample-units werden gevuld met 2L reinwater van pompstation Welschap (Brabant Water, voor compositie zie Tabel 2), waarbij de sample-units na het vullen dichtgeknepen werden middels een klem op het flexibele uiteinde. Bij de experimenten waarin zuurstof als enige oxidant aanwezig was, werden achtereenvolgens de mangaan- en ijzer doseringen aan de bekerglazen toegevoegd direct nadat het roeren van de bekerglazen op 150 rpm gestart werd. Maar omdat oxidatie met MnO_4^- vrijwel instantaan is, moeten ijzer en mangaan tegelijk worden toegevoegd. Daarom worden voor de experimenten met kaliumpermanganaat, eerst kaliumpermanganaat gedoseerd direct nadat het roeren van de bekerglazen op 150 rpm gestart werd, om direct daarna de ijzer-mangaan(II) *combinatie*oplossing te doseren. Wanneer de 60 minuten durende roerperiode / oxidatie-flocculatiefase verstreken was, stopte het bekglasapparaat abrupt met roeren. Dit moment markeert het begin van de bezinkfase, waarin het bezinkgedrag van de geoxideerde stoffen periodiek werd gevolgd over een totale tijdspanne van 24 uur. Tijdens alle experimenten was de watertemperatuur tussen de 18°C en 19°C.



Figuur 1: Overzichtsfoto van het drietal bekerglazen welke gebruikt zijn tijdens de bezinkproeven

Sampling en analysemethoden

Gedurende de bezinkingsexperimenten zijn er op diverse momenten samples genomen waarbij gebruik gemaakt is van de hiervoor beschreven sample-units. Hiervan is een overzicht weergegeven in Tabel 3. Elk sample dat tijdens het experiment genomen is, is dus afkomstig van een vaste hoogte in het bekersglas. Uitzondering hierop zijn de SEM-EDX, XRD en zetapotential monsters aangezien deze samples door middel van de aftapkraan aan de onderkant van het bekersglas uit een gemixte oplossing zijn genomen. De gedachte hierachter is dat precipitaten die uitzakken in de bekersglastest representatief zijn voor het leidingsediment dat zich vormt in het drinkwaterdistributienetwerk.

SEM-EDX analyse waarmee detailopnames van het oppervlak en samenstelling van de gevormde deeltjes is gemaakt is uitgevoerd bij het Wageningen Electron Microscopy Centre aan de Wageningen Universiteit (WUR) met een SEM apparaat (FEI Magellan 400) voorzien van een Oxford Instruments X-MAX X-ray detector voor de EDX-analyse. De samples in vloeistoffase werden op een filterpapier gebracht (Whatman Nuclpr 13mm 1.0 µm identifier number 131135012E), gedroogd aan de lucht voor 24 uur waardoor het geadsorbeerde water uit de precipitaatstructuur kon verdampen, om vervolgens middels dubbelzijdig carbon tape gefixeerd op een aluminium sample houder en gecoat met een 15µm dikke laag iridium middels een Leica SCD 500 sputtercoater.

De zetapotential metingen geven een inschatting van de oppervlaktelading en daarmee een maat voor de kracht van elektrostatische krachten tussen de gevormde deeltjes en zijn uitgevoerd bij de WUR middels een Malvern Zetasizer Ultra door middel van directe toevoeging van het sample aan een speciale cuvet en driemaal inverteren voor het starten van de meting.

De XRD metingen geven een mate van kristalliniteit van het sample weer en, wanneer beschikbaar, de samenstelling van de gevormde kristallen. De natte samples werden op de WUR gefiltreerd over een 0.45 µm filter onder een vacuüm, waarna het residu van het filteroppervlak verzameld en geanalyseerd werd door een Bruker D8 Advance voorzien van een LYNXEYE XE-T detector.

Aan de Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) samples werd 250µL 65% HNO₃ toegevoegd voordat de ijzer, mangaan, silicium, calcium en fosfor-gehalten werden geanalyseerd bij KWR in Nieuwegein.

Troebelheidsmetingen gedurende de oxidatie-flocculatie fase en bezinkfase werden direct na samplename uitgevoerd middels een Hach® 2100Q Portable Turbidimeter. De glazen cuvetten werden tweemaal gespoeld met ultrapuur water tussen de verschillende turbiditeitsmetingen door. pH en temperatuursmetingen werden uitgevoerd met een Radiometer Analytical PHM210 pH-meter waarvan de pH-kalibratie wekelijks uitgevoerd werd.

Tabel 4: Overzicht van parameters waarvoor gedurende het experiment samples zijn genomen uit het bekersglas

Parameter	Tijd	ICP-MS	ICP-MS	pH	Temp	Turbiditeit	XRD	SEM-EDX	Zetapotential
Fase	[min]	Gefilterd (0.45µm)	Ongefilterd	[-]	[°C]	[NTU]	Nat + droog	Nat	Nat
Oxidatie – coagulatie fase	2		x						
	10			x	x				
	50					x			
	60								
Bezinkfase	61	x				x			
	91	x				x			
	121	x				x			
	181	x				x			
	241	x				x			
	1500	x				x			
	>1501						x	x	x

3 Resultaten en discussie

3.1 Turbiditeit / bezinkingsproeven

De daadwerkelijk gerealiseerde molaire mangaan/ijzer (hierna: Mn/Fe) verhouding in de experimenten zijn weergegeven in Tabel 5 waarbij de procentuele afwijking in molaire doel-verhouding Mn/Fe ten opzichte van de doel-verhouding Mn/Fe (zie hoofdstuk 2 - Tabel 2) is weergegeven. Enkel voor het Mn(II) laag duplo experiment is de afwijking van de molaire doelverhouding groter dan plus (overdosering) of minus (onderdosering) 10% van de doel-verhouding Mn/Fe. De meest waarschijnlijke verklaring voor deze afwijking is een experimentele fout met/tijdens het toedienen van de doseringen aan de reactor. De afwijkingen van de doelverhouding Mn/Fe in de overige experimenten zijn allemaal binnen de 10% grens, hetgeen acceptabel geacht werd gezien deze afwijkingen grotendeels toe te schrijven zijn aan onontkoombare insluiting van (kleine) stikstofbellen tijdens het vullen van de stock-injectiespuiten. Wanneer binnen een bepaald experiment de twee duplo's vergeleken worden, valt op dat in het 10:10 Mn(II)/Fe experiment de absolute concentraties in de uiteindelijke oplossingen significant (circa 1 mg/L) afwijken van elkaar. Dit verschil in absolute dosering (waarbij de molaire verhoudingen in beide experimenten nauwelijks verschillen) heeft onder andere mogelijk invloed op het verschil in absolute turbiditeit welke gemeten is tijdens de bezinkproeven.

Tabel 5: Gemeten concentraties mangaan en ijzer en hun verhouding bij ieder van de experimenten

Experiment	Molaire Mn/Fe ratio in experiment	Afwijking van molaire doel-verhouding	Concentratie in reactor na dosering	
	[-]		Mn [µg/L]	Fe [µg/L]
0:10 Mn(II/IV)/Fe	0.00	0.0%	5	4675
1:10 Mn(II)/Fe	0.11	8.0%	495	4660
1:10 Mn(II)/Fe duplo	0.08	-22.9%	535	7050
10:10 Mn(II)/Fe	1.08	8.1%	5050	4750
10:10 Mn(II)/Fe duplo	1.10	9.9%	6040	5585
1:10 Mn(IV)/Fe	0.10	2.8%	490	4845
1:10 Mn(IV)/Fe duplo	0.10	4.5%	495	4815
10:10 Mn(IV)/Fe	1.01	1.2%	4795	4815
10:10 Mn(IV)/Fe duplo	1.06	6.1%	4960	4750
10:10 Mn(II & VII)/Fe	1.01	0.7%	5165	5215
10:10 Mn(II & VII)/Fe duplo	1.07	6.6%	5185	4945

Aan het begin van het experiment (t=2 minuten) wordt het totale aanwezige ijzer bepaald door middel van ICPMS. Aan het eind van het experiment (t = 24 uur), wordt weer het ijzergehalte bepaald met ICPMS, maar nu is het sample eerst gefilterd met een 0.45 µm filter; dit filter houdt al het naar Fe(III) geoxideerde ijzer tegen omdat Fe(III) neerslaat. Wanneer deze twee resultaten worden vergeleken, valt op dat >99% van al het initieel aanwezige ijzer verwijderd wordt na 24-uurs sedimentatie (zie Tabel 6). Dit betekent dat in ieder experiment het initieel aanwezige tweewaardige ijzer (Fe(II)) in 24h nagenoeg volledig omgezet is tot onoplosbare driewaardige ijzer (Fe(III)) deeltjes die groter zijn dan 0.45 µm.

De verwijdering van mangaan is echter alleen in het kaliumpermanganaat-experiment volledig, wat erop wijst dat toepassing van het permanganaat-ion als oxidant leidt tot volledige oxidatie van het initieel aanwezige tweewaardig mangaan (Mn(II)) tot onoplosbare vierwaardig mangaan (Mn(IV)) deeltjes die groter zijn dan 0.45µm.

In de experimenten waar zuurstof als oxidant gebruikt is, is de verwijdering van mangaan met door 0.45 µm filtratie na 24 uren sedimentatie onvolledig. Wat opvalt is dat de experimenten die uitgevoerd zijn met de Mn(II,IV) stock een factor 2 tot 4 hogere verwijdering hebben ten opzichte van de Mn(II) experimenten (zie Tabel 6). Deze resultaten lijken te bevestigen dat van Mn(II) en Mn(IV) enkel Mn(IV) verwijderd wordt door 24 uren sedimentatie gevolgd door 0.45µm filtratie. Er heeft dus geen volledige verwijdering van mangaan plaatsgevonden in dit tweetal experimenten. Dit betekent dat niet alle mangaan is geoxideerd en/of dat de gevormde deeltjes van mangaanoxide kleiner zijn dan de poriën van het filter; mangaanoxides zijn geneigd klein te blijven zeker bij pH>7 (Heyne & Heinz, 1994). Dit kan zijn veroorzaakt doordat de stockoplossing met Mn(IV) niet volledig is geoxideerd en dus uit een mengsel van Mn(II) en Mn(IV) bestaat. Welk deel van het mangaan in de stock is geoxideerd is niet bepaald, wel waren er vlokken zichtbaar; er is dus wel een deel van het mangaan geoxideerd.

Desalniettemin moet worden opgemerkt dat in de Mn(II) experimenten er een kleine fractie (5-8%) mangaan verwijderd werd. Het is echter onwaarschijnlijk dat zich in 24 uur en bij een pH van circa 8.0 (zie Tabel 3) een dermate significante hoeveelheid mangaan(IV) is gevormd (Davies & Morgan, 1989) (alleen Mn(IV) bezinkt en wordt afgefilterd). De meest voor de hand liggende verklaring voor deze observatie is absorptie van Mn(II) aan de vers gevormde ijzer(hydr)oxiden (Ahmad et al., 2019). Het feit dat de mangaanverwijdering afneemt met toenemende Mn(II) concentratie (0:10 Mn(II)/Fe, 1:10 Mn(II)/Fe en 10:10 Mn(II)/Fe) sluit hier bij aan. De rapportagegrens van de ICPMS analyse bij KWR is 0.6 µg/L voor mangaan-analyse, hetgeen betekent dat het gerapporteerde verschil (hoewel het slechts over tienden van microgrammen per liter gaat) wel degelijk significant is.

Tabel 6: overzicht van gemeten Fe en Mn concentraties voor (ICPMS ongefilderd) en na (ICPMS 0.45 µm gefilderd) het bezinkingsexperiment uitgedrukt in verwijderingspercentages

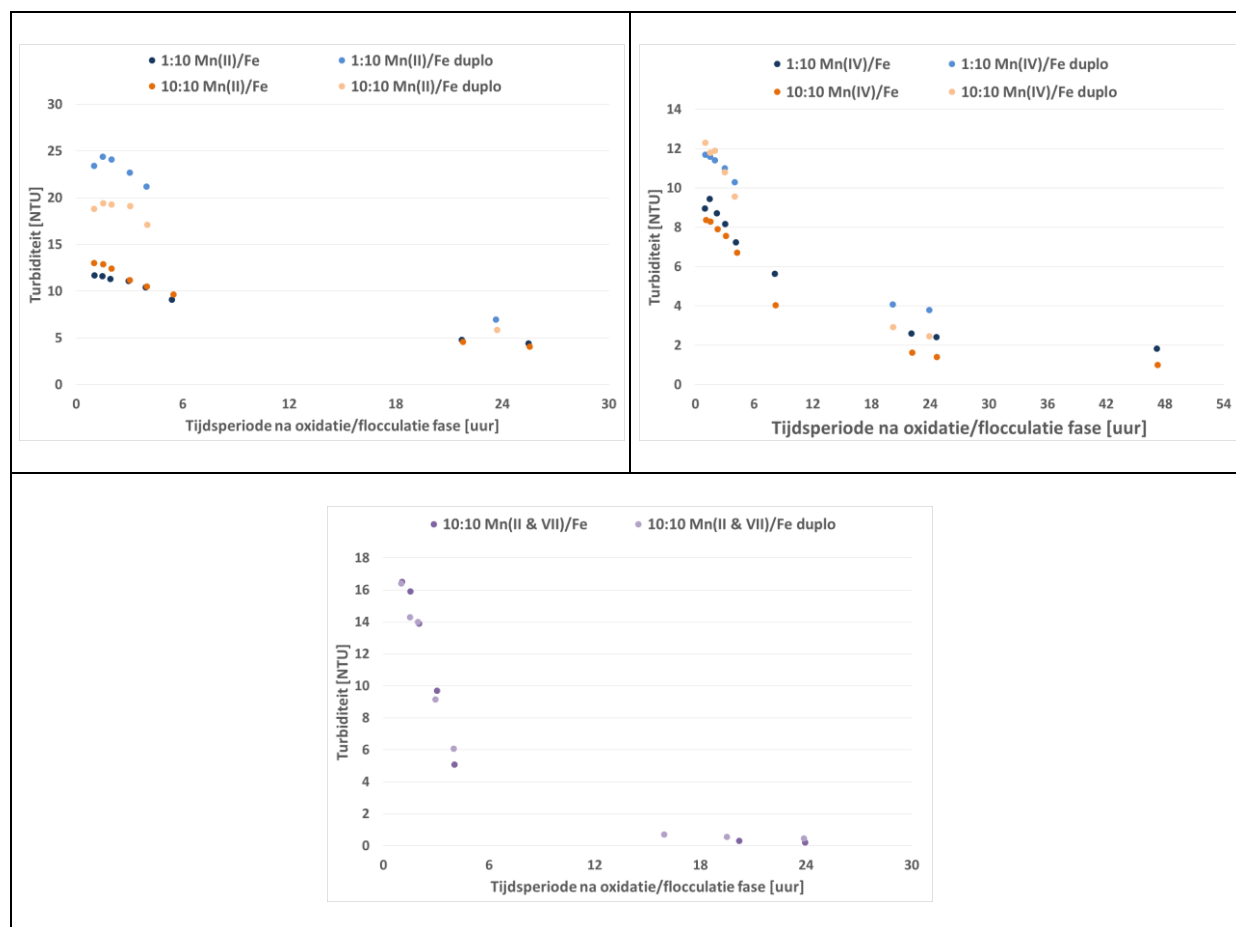
Experiment	Parameter	Eenheid	0:10 Mn(II/IV)/Fe	1:10 Mn(II)/Fe	10:10 Mn(II)/Fe	1:10 Mn(IV)/Fe	10:10 Mn(IV)/Fe	10:10 Mn(II & VII)/Fe
ICPMS ongefilderd t=2min	Fe	µg/L	4675	7050	5585	4815	4750	5215
	Mn	µg/L	5.4	535	6040	495	4960	5165
ICPMS 0.45µm gefilderd t=1500 min	Fe	µg/L	28	13	12	19	17	5.9
	Mn	µg/L	4.7	490	5755	390	3830	2
Verwijderingspercentage na 24h sedimentatie en 0.45 µm filtratie	Fe	µg/L	99%	100%	100%	100%	100%	100%
	Mn	µg/L	13%	8%	5%	21%	23%	100%

Samenvattend blijkt uit deze resultaten dat de verschillen in mangaan-verwijdering 1) slechts in beperkt mate aanwezig zijn tussen de lage en hoge verhouding Mn/Fe in de zuurstof-gedreven experimenten en 2) slechts in beperkte mate verwijderd wordt (range: 5 – 25%) in het blanco-, het Mn(II)- en het Mn(IV) experiment. Een mogelijke verklaring voor dit beperkte verschil is dat van de Mn(IV) stock onterecht is aangenomen dat deze volledig is geoxideerd; er zit dus nog voor een (onbekend) deel Mn(II) in die stock. Wanneer in plaats van zuurstof als oxidant kaliumpermanganaat wordt gebruikt, vindt volledige mangaanverwijdering van de hoge concentratie mangaan plaats: een groot verschil ten opzichte van de zuurstof-gedreven experimenten.

3.2 Absolute turbiditeit

Om het bezinkgedrag te volgen in de 24 uur sedimentatiefase van ieder experiment, zijn op vaste tijdsintervallen turbiditeit-samples genomen uit een vaste hoogte in de reactor (meer detail in hoofdstuk 2). In Figuur 2 zijn de absolute meetwaarden van de Mn(II)-, Mn(IV)- en KMnO_4 -experimenten weergegeven. Voor experimenten met Mn(II), is het verschil tussen de duplo metingen groter dan tussen de verschillende mangaan-ijzer verhoudingen. Dit is ook het geval voor de Mn(IV)-experimenten, zij het in mindere mate. Hierbij moet er op worden gewezen dat bij de Mn(II) experimenten er een significant afwijkende mangaan/ijzer verhouding in de dosering aanwezig was (zie Tabel 5 in 3.1). Dit zou het verschil kunnen verklaren.

Voor de experimenten waar kaliumpermanganaat aanwezig was als oxidant, zijn de absolute waarden van de turbiditeit tussen de duplo experimenten vrijwel identiek. Terwijl het verschil tussen de duplo's wel groot is wanneer zuurstof als oxidant is gebruikt; bij die experimenten is de waarde van absolute turbiditeit niet reproduceerbaar. Dit maakt het lastig de verschillende experimenten te vergelijken. Dit kan worden ondervangen door de turbiditeit te normeren naar de initiële turbiditeit (gemeten direct na de oxidatie/flocculatie fase van het experimenten). Dit is zinnig in deze context omdat niet de turbiditeit zelf als parameter relevant is, maar de bezinkingssnelheid; deze relateert aan de afname van (relatieve) turbiditeit in de tijd op een plek in het bekersglas. Omdat de relatieve turbiditeit het vergelijken van de experimenten makkelijker maakt, zal deze in het vervolg van dit rapport gebruikt worden.



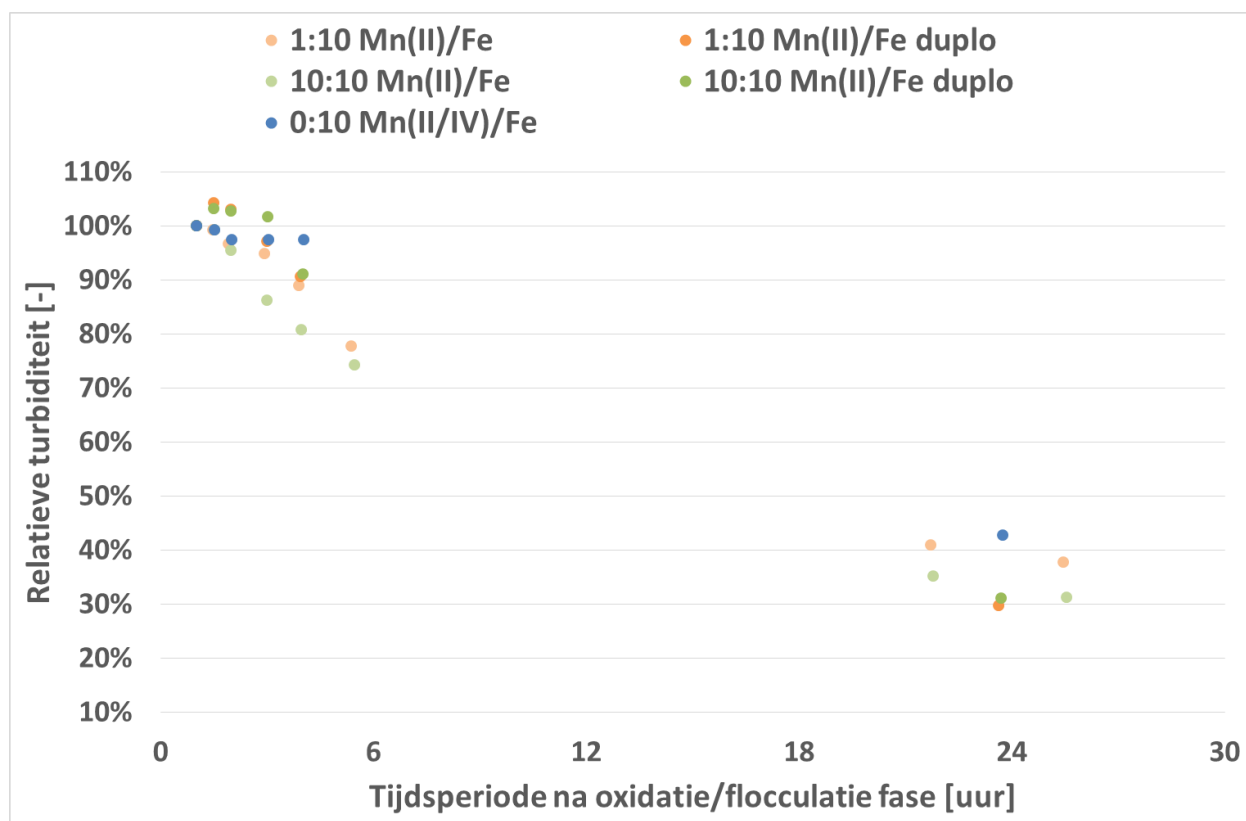
Figuur 2: overzicht van de gemeten absolute turbiditeit gedurende de verschillende experimenten

3.3 Relatieve turbiditeit

Een afname van turbiditeit ten opzichte van de initiële turbiditeit (= relatieve turbiditeit) op een vaste locatie in een bekeerglas is een maat voor de snelheid waarmee deeltjes in de suspensie bezinken. In de paragrafen hieronder wordt de relatieve turbiditeitsafname tussen de verschillende experimenten besproken.

3.3.1 Bezinkgedrag in mangaan(II) experimenten

In Figuur 3 is relatieve turbiditeit uitgezet tegen de tijd voor de 0:10 Mn(II/IV)/Fe, 1:10 Mn(II)/Fe en 10:10 Mn(II)/Fe experimenten. Wat opvalt is dat alle metingen dicht bij elkaar liggen, zowel de 0:10 Mn(II/IV)/Fe, 10:10 Mn(II)/Fe, 1:10 Mn(II)/Fe en hun duplo's. Het verschil tussen de eerste meting en duplo meting is voor beide gevallen groter dan het verschil tussen de 10:10 Mn(II)/Fe en 1:10 Mn(II)/Fe experimenten. De invloed van Mn/Fe-verhouding op de bezinksnelheid is dus niet significant. In alle gevallen is de uiteindelijke turbiditeit lager dan de blanco, waarbij geen mangaan gedoseerd was. Dit suggereert dat de aanwezigheid van mangaan(II) een beperkt positief effect (circa 5-10%) heeft op de uiteindelijke relatieve turbiditeitsdaling na een 24-uurs bezinkperiode.



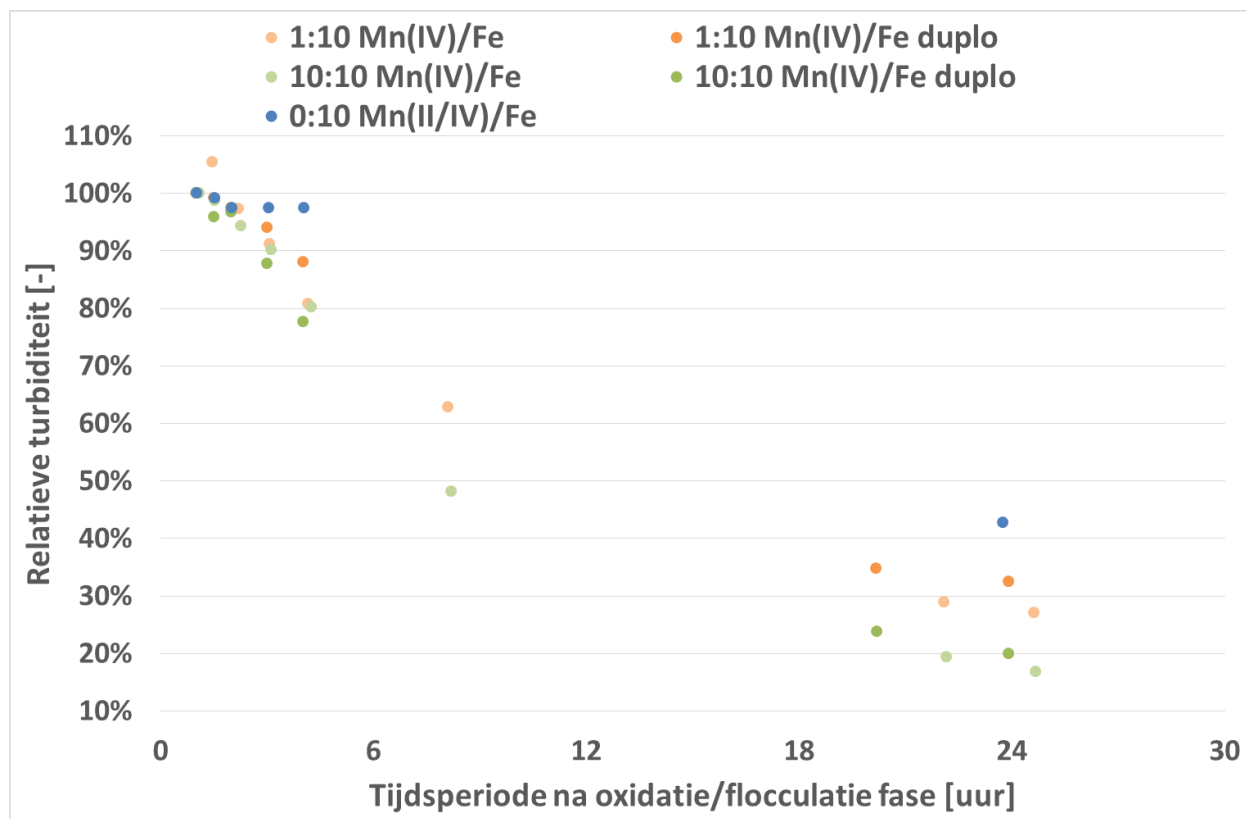
Figuur 3: Relatieve turbiditeit gedurende de mangaan(II) experimenten

3.3.2 Bezinkgedrag in mangaan(IV) experimenten

De turbiditeitsmetingen tijdens de 0:10 Mn(II/IV)/Fe, 1:10 Mn(IV)/Fe en 10:10 Mn(IV)/Fe experimenten zijn als relatieve turbiditeit uitgezet in Figuur 4. Wat opvalt, is dat er nauwelijks verschil zit in de relatieve turbiditeit per meetpunt voor de twee duplo experimenten gedurende het gehele experiment, terwijl het procentuele verschil in relatieve turbiditeit van de meetpunten in de eerste set experimenten 1) groter is en 2) constant is door het hele experiment heen. In alle gevallen is de uiteindelijke turbiditeit lager dan de blanco, waarbij geen mangaan gedoseerd was. Hieruit valt op te maken dat:

- De precieze omstandigheden waarop een experiment wordt uitgevoerd invloed hebben op de bezinksnelheid van de gevormde deeltjes;
- De Mn(IV) - ijzerverhouding geen invloed heeft op het bezinkgedrag van de gevormde deeltjes.
- De aanwezigheid van Mn(IV) een beperkt positief effect (circa 5-10%) heeft op de uiteindelijke relatieve turbiditeitsdaling na een 24-uurs bezinkperiode;
- Hierbij moet worden aangemerkt dat het waarschijnlijk is dat maar een klein deel van het toegevoegde mangaan daardwerkelijk tot Mn(IV) is (zie discussie onder Tabel 6).

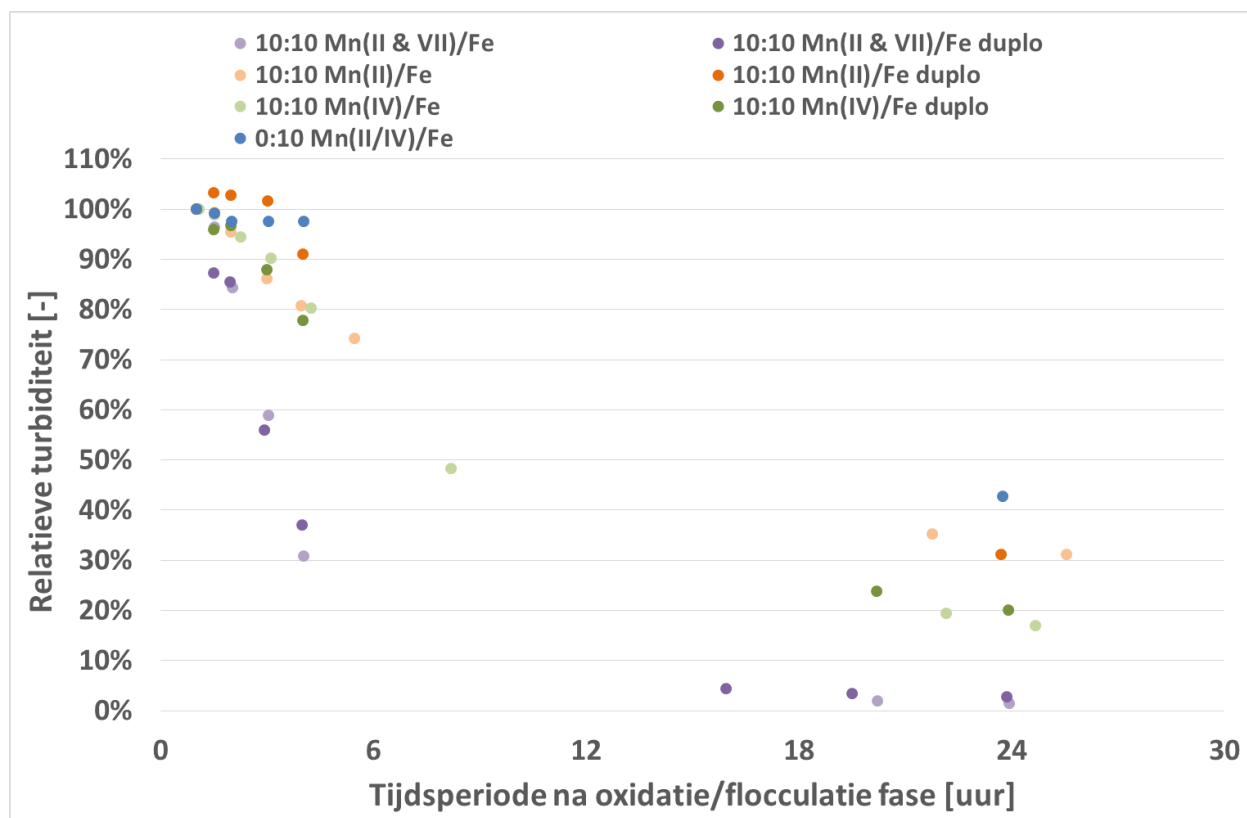
Ondanks verschillen in absolute turbiditeit tussen de duplo-experimenten zijn de relatieve turbiditeitsafnamen zeer vergelijkbaar; dit toont aan dat de uitgevoerde bezinkproeven met Mn(IV) reproduceerbaar zijn. Hierbij moet worden opgemerkt dat in de eerste set experimenten er voor zowel het 1:10 Mn(IV)/Fe als het 10:10 Mn(IV)/Fe experiment een aparte mangaan(IV) stock is gemaakt waaruit gedoseerd is en dat bij de duplo-experimenten één mangaan(IV) stockoplossing is gebruikt.



Figuur 4: Relatieve turbiditeit gedurende de Mn(IV) experimenten

3.3.3 Bezinkgedrag in KMnO_4 experimenten

De turbiditeitsmetingen tijdens de 0:10 Mn(II/IV)/Fe, 10:10 Mn(II)/Fe, 10:10 Mn(IV)/Fe en 10:10 Mn(II & VII)/Fe experimenten zijn als relatieve turbiditeit uitgezet in Figuur 5. Aangezien de Mn(II) en Mn(IV) experimenten reeds besproken zijn in secties 3.3.1 en 3.3.2 respectievelijk, ligt in deze paragraaf de focus op de 10:10 Mn(II & VII)/Fe experimenten. Wat opvalt, is dat met name de initiële en finale relatieve turbiditeit van beide 10:10 Mn(II & VII)/Fe experimenten grote overeenkomst vertonen, hetgeen aantoont dat de experimenten reproduceerbaar waren. In vergelijking met de 0:10 Mn(II/IV)/Fe, 10:10 Mn(II)/Fe en 10:10 Mn(IV)/Fe experimenten is de snelheid waarmee de relatieve turbiditeit afneemt hoger en de finale relatieve turbiditeit significant lager voor de 10:10 Mn(II & VII)/Fe experimenten.



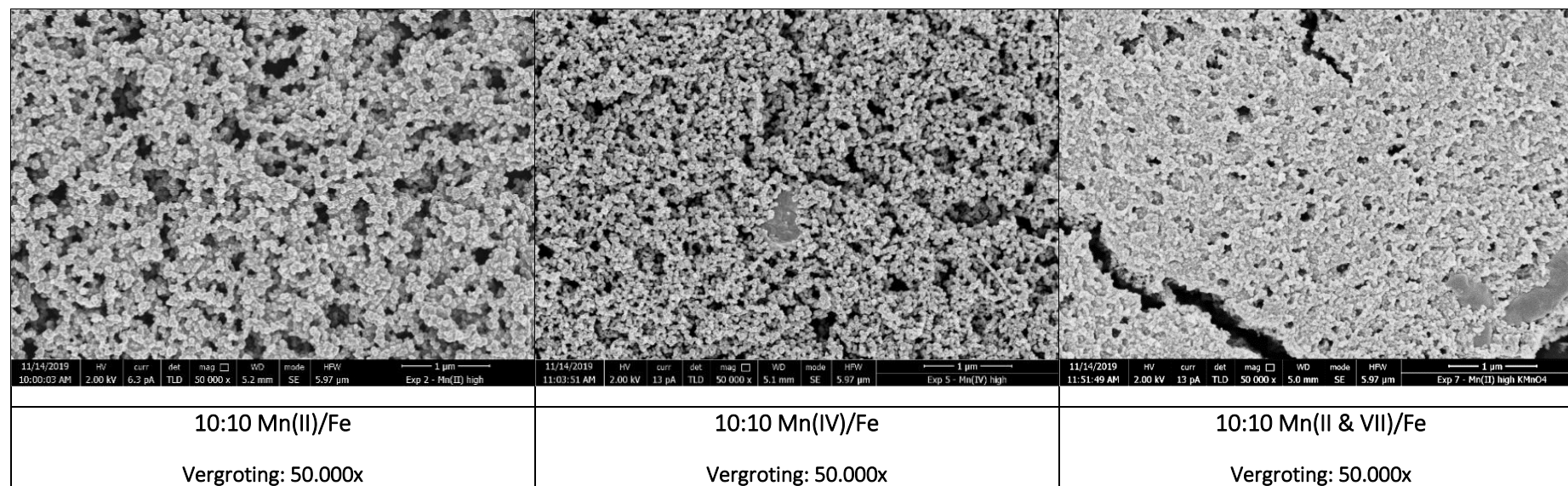
Figuur 5: Relatieve turbiditeit gedurende de KMnO_4 experimenten

3.4 Vaste stof analyse

3.4.1 SEM

Scanning electron microscopy (SEM) is een analysetechniek die het mogelijk maakt om zeer gedetailleerde foto-opnamen van het sample-oppervlak te nemen². In Figuur 1 zijn de SEM opnamen van de oppervlakken van de gevormde precipitaten in de 10:10 Mn(II)/Fe, 10:10 Mn(IV)/Fe en 10:10 Mn(II & VII)/Fe experimenten getoond bij 50.000x vergroting. De grijze bolletjes zijn typische structuren van ijzer(hydr)oxides, en de zwarte plekken tussen de bolletjes is lucht / ruimte (*Pers. comm. Marcel Giesbers (WUR), 2020*). Deze zwarte ruimten waren ten tijde van de precipitatie gevuld met water, hetgeen verdampt is uit de structuur tijdens de samplevoorbereiding (zie Hoofdstuk 2). Deze zwarte ruimten zijn voornamelijk te zien bij de 10:10 Mn(II)/Fe en 10:10 Mn(IV)/Fe experimenten. De zwarte scheur welke zichtbaar is bij het 10:10 Mn(II & VII)/Fe experiment is waarschijnlijk ontstaan tijdens de sample voorbereiding; het precipitaatoppervlak in waterige omgeving is waarschijnlijk dicht gepakt. Deze observatie is meteen ook de belangrijkste conclusie: het ziet ernaar uit dat precipitaten die gevormd worden in aanwezigheid van kaliumpermanganaat naar verwachting minder water bevatten en een ‘minder open’ (lees: niet-poreuze) structuur heeft. Precipitaten die gevormd zijn in aanwezigheid van zuurstof hebben duidelijk een ‘meer open’ (lees: poreuze / sponsachtige) structuur. Wanneer de precipitaat-oppervlakte van de 10:10 Mn(II)/Fe en 10:10 Mn(IV)/Fe experimenten met elkaar vergeleken wordt, zijn de verschillen minimaal. Zie bijlage 7.1 voor lagere (15.000x) en hogere (250.000x) vergrotingen. Het significante verschil tussen de KMnO_4 en de Mn(II) / Mn(IV) precipitaat-oppervlakken is ook bij een sterkere vergroting duidelijk te zien, terwijl het verschil tussen de Mn(II) en de Mn(IV) precipitaat-oppervlakten ook bij hogere vergroting minimaal is.

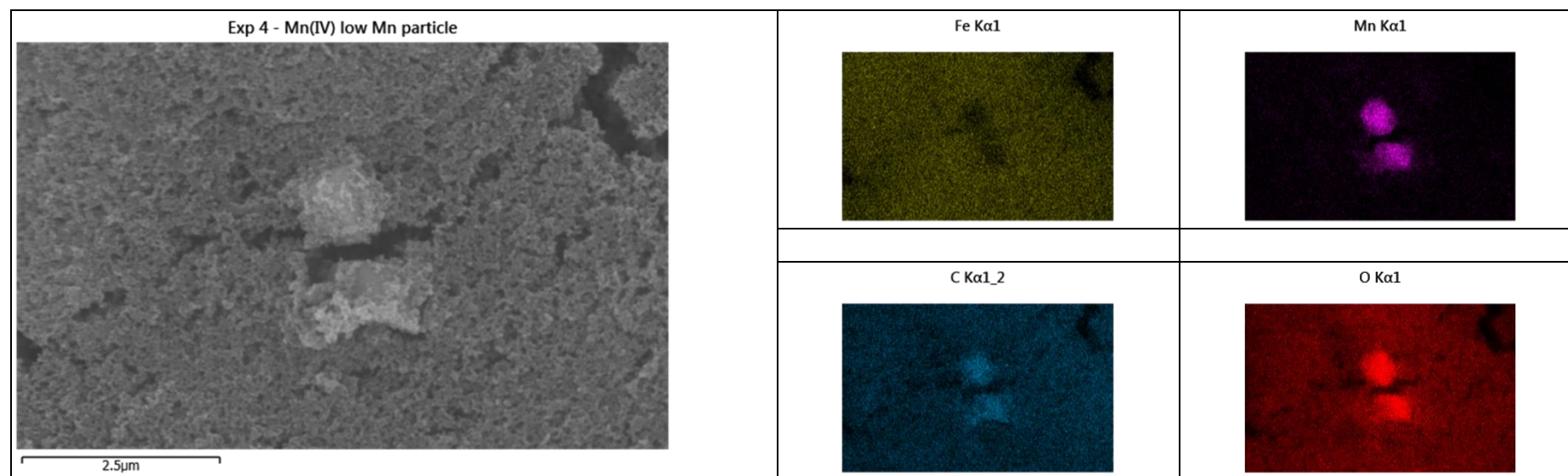
² Vanwege deze hoge resolutie is slechts een kleine hoeveelheid sample voldoende voor de analyse, en kan men slechts een klein gedeelte van het totale oppervlak analyseren. Uit SEM analyses kunnen dus geen conclusies over het gehele sample worden getrokken, maar observaties in het sample kunnen wel een sterke bijdrage leveren aan de feitelijke kennis over het betreffende oppervlak en het aantonen van specifieke features op/aan het oppervlak. Het SEM signaal wat gedetecteerd wordt komt uit circa de bovenste 100 nm van het sample.



Figuur 1: SEM foto's van de oppervlakken van tijdens de 10:10 Mn(II)/Fe (links), 10:10 Mn(IV)/Fe (midden) en 10:10 Mn(II & VII)/Fe (rechts) experimenten gevormde precipitatie. De vergroting van elk van de foto's is 50.000x. Het gefotografeerde oppervlakte is circa 5 µm breed (1/200^{ste} millimeter).

3.4.2 EDX

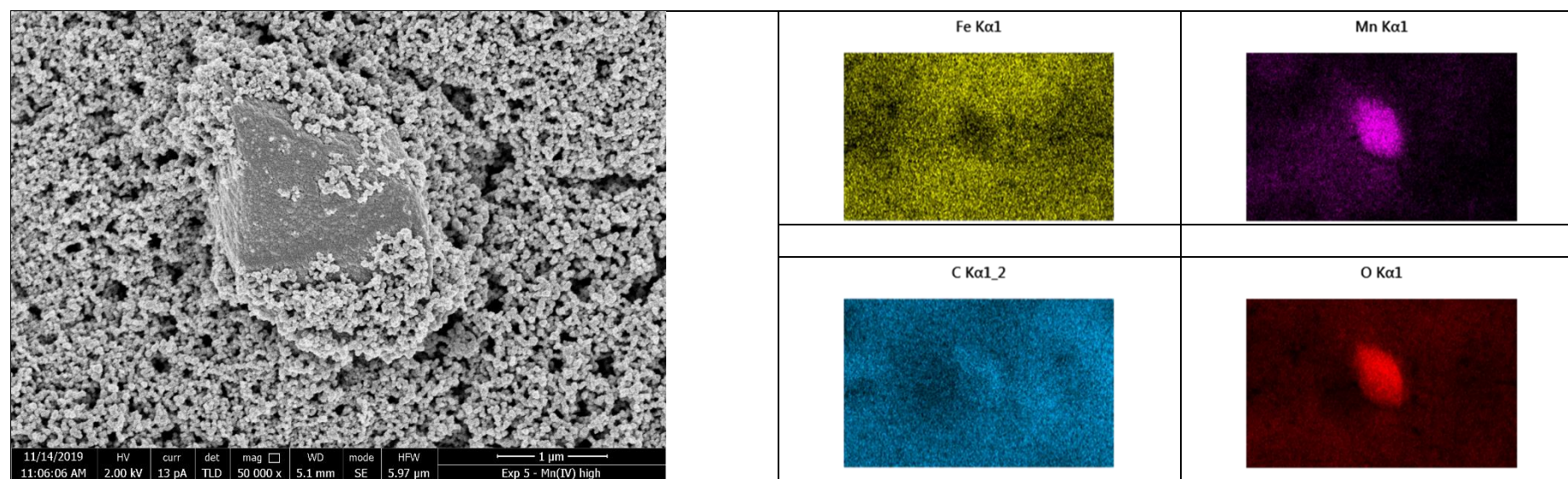
Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) kan worden uitgevoerd in een SEM wanneer deze voorzien is van een voor EDX geschikte detector³. Ter illustratie is op onderstaande SEM-EDX analyse (zie Figuur 2) een gedeelte van het oppervlak van een precipitaat gevormd tijdens het 1:10 Mn(IV)/Fe experiment te zien. Uit de element-analyse blijkt dat ijzer uniform op het oppervlak aanwezig is, behalve op de plek van twee deeltjes in het midden van de SEM foto. De element-analyse van mangaan laat zien dat mangaan in verhoogde mate aanwezig is in deze twee deeltjes, maar slechts zeer beperkt in het overige deel van het oppervlak. Uit de zuurstof element-analyse kan vervolgens worden afgeleid dat het beeld bestaat uit ijzeroxiden met een tweetal mangaanoxide deeltjes in het midden. De zuurstofatomen zijn in hogere dichtheid aanwezig in de mangaan-oxiden in vergelijking met de omliggende ijzeroxiden. Wat verder opvalt, is dat het element koolstof in licht verhoogde concentraties aanwezig is op/aan de mangaan-oxiden in vergelijking tot de ijzeroxiden. Zie bijlage 7.2.1 voor meer informatie over deze observatie en mogelijke implicaties voor de nagroeipotentie in het distributienet.



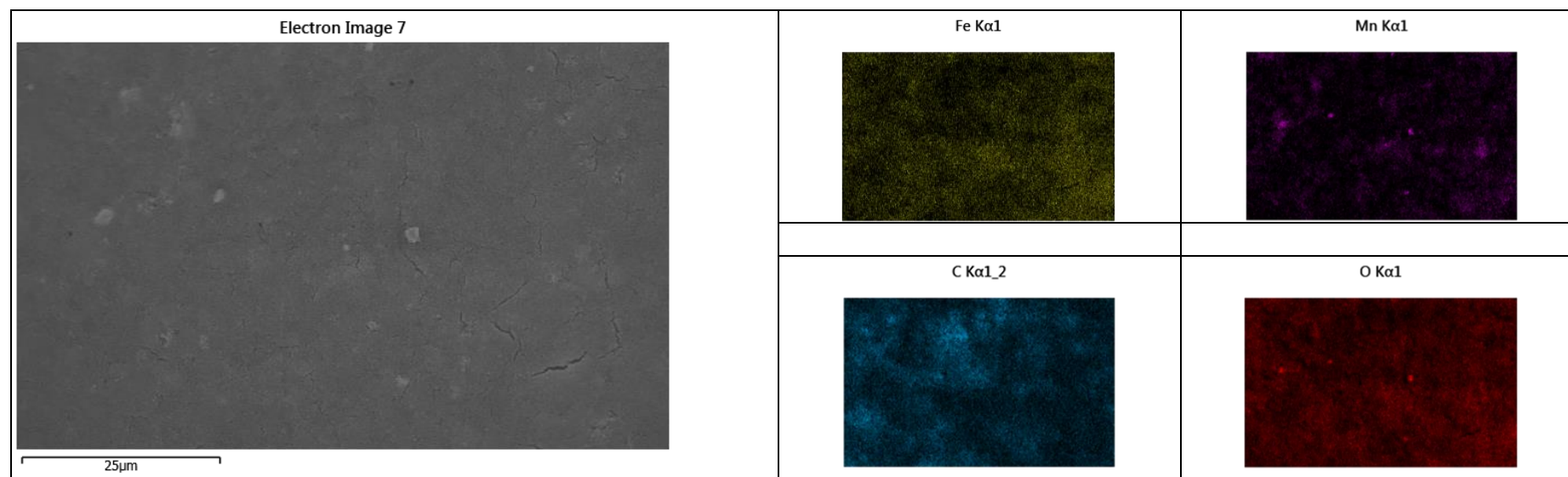
Figuur 2: SEM-EDX analyse van de oppervlakte van een precipitaat gevormd tijdens het 1:10 Mn(IV)/Fe experiment. De EDX analyses geven het relatieve signaal van het desbetreffende element weer

³ Deze detector detecteert X-ray straling die vrijkomt uit het sample. Hoog energetische elektronen exciteren elektronen uit de binnenste elektronenschil van een atoom. Wanneer een elektron uit een buitengelegen schil het 'gat' in de binnenste elektronenschil van een element opvult wordt een X-ray met een bepaalde hoeveelheid energie uitgezonden. De hoeveelheid energie van deze X-ray is element-specifiek en door deze X-rays (en hun energie) te detecteren kan de element-compositie van een sample bepaald worden. Detecteerbare X-rays komen uit circa de bovenste 200 – 400 nm van het sample. De element-compositie kan voor een heel gebied in een sample worden bepaald, maar ook voor specifieke posities in het sample. Lokale verschillen in compositie kunnen op deze manier worden onderzocht en in beeld worden gebracht.

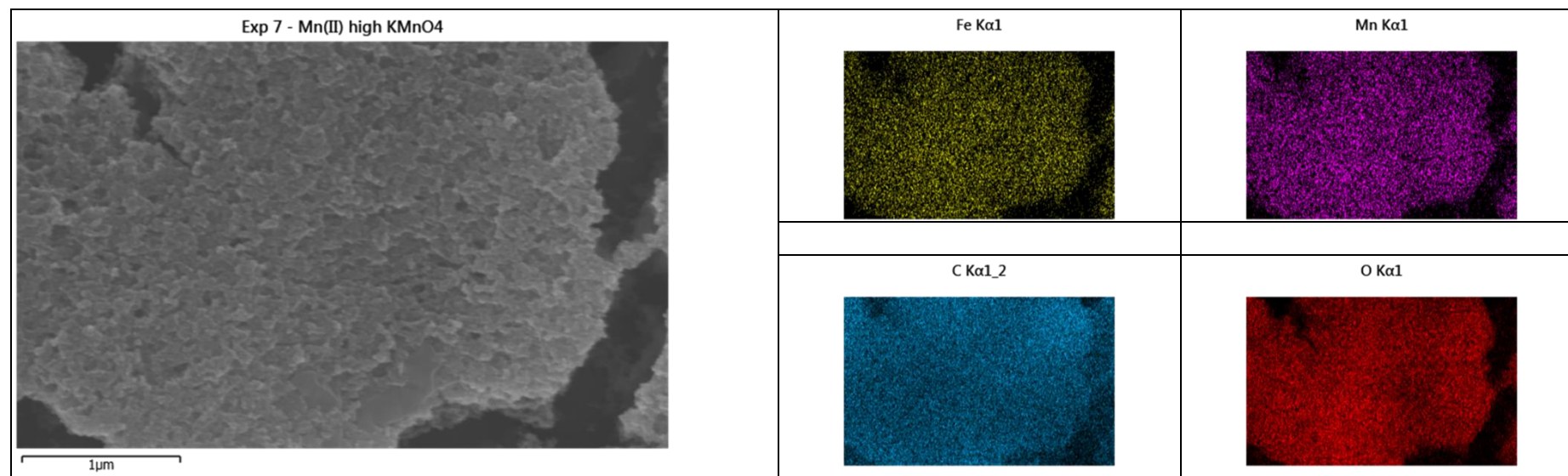
Voor elk van de experimenten is op een representatief vlak van het precipitaat-opppervlakte een SEM foto gemaakt op 50.000x vergroting, waarvan er een drietal zijn getoond in 3.4.1. Bij elk van deze SEM foto's is een EDX analyse gedaan van de complete foto. De resultaten van deze EDX analyses in grafiekvorm zijn terug te vinden in bijlage 7.2. Uit deze analyses blijkt dat enkel bij het 10:10 Mn(IV)/Fe sample en de 10:10 Mn(II & VII)/Fe sample het relatieve massapercentage van mangaan aan het oppervlakte hoger was dan 1 massaprocent van het totaal. In Figuur 4 en Figuur 5 worden de SEM-EDX analyses van de precipitaat-opppervlakten uit deze experimenten getoond, respectievelijk. Wat direct opvalt, is het feit dat het gedetecteerde mangaan in de KMnO_4 experimenten uniform verdeeld is over het precipitaatoppervlak, terwijl er bij het 10:10 Mn(IV)/Fe experiment duidelijk mangaan-hotspots te zien zijn op de EDX analyse (paarse stippen). Deze mangaanoxide deeltjes zijn ook aangetroffen op de oppervlakte van in het 1:10 Mn(IV)/Fe experiment gevormde precipitaten, zoals te zien is in Figuur 2. Een detailopname van een mangaanoxide gevonden op het oppervlak van de in het 10:10 Mn(IV)/Fe experiment is weergegeven in Figuur 3. Dit wijst erop dat deze mangaanoxiden waarschijnlijk reeds gevormd zijn bij de productie van de mangaan(IV) stock oplossing (zie hoofdstuk 2). Dit wordt nog eens bevestigd door het feit dat het mangaan oxide veel dichter gepakt eruit ziet ten opzichte van de omringende ijzeroxiden, terwijl in de KMnO_4 experimenten er geen mangaanoxiden lokaal zijn aangetroffen. De uniforme aanwezigheid van mangaan in de oppervlakte van precipitaten die in aanwezigheid van KMnO_4 gevormd zijn uit Mn(II) en de afwezigheid van mangaan in de oppervlakte van precipitaten die in aanwezigheid van zuurstof gevormd zijn in aanwezigheid van Mn(II) duiden op een fundamenteel verschil in precipitaat opbouw ten gevolge van oxidatie met zuurstof tegenover kaliumpermanganaat.



Figuur 3: SEM-EDX analyse van een opvallende structuur op de oppervlakte van een precipitaat gevormd tijdens het 10:10 Mn(IV)/Fe experiment. De EDX analyses geven het relatieve signaal van het desbetreffende element weer.

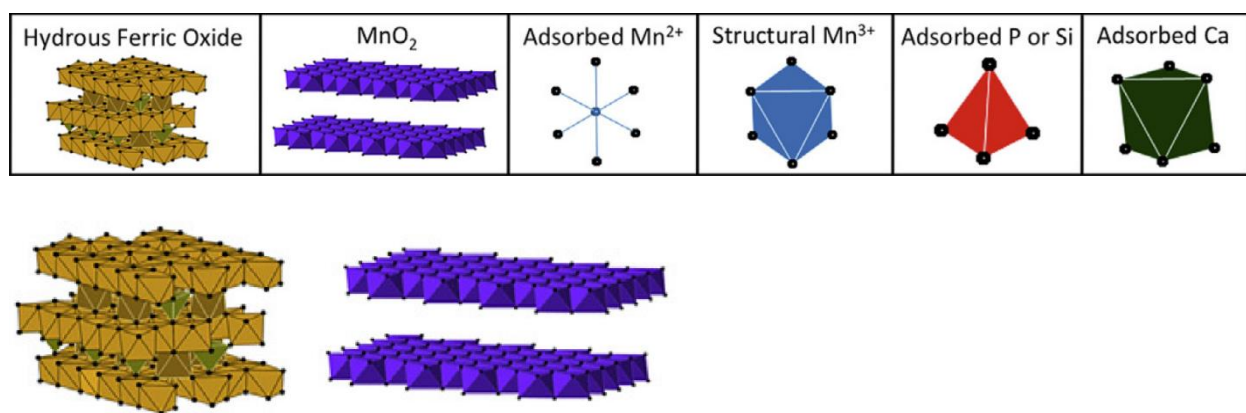


Figuur 4: SEM-EDX analyse van de oppervlakte van een precipitaat gevormd tijdens het 10:10 Mn(IV)/Fe experiment. De EDX analyses geven het relatieve signaal van het desbetreffende element weer.



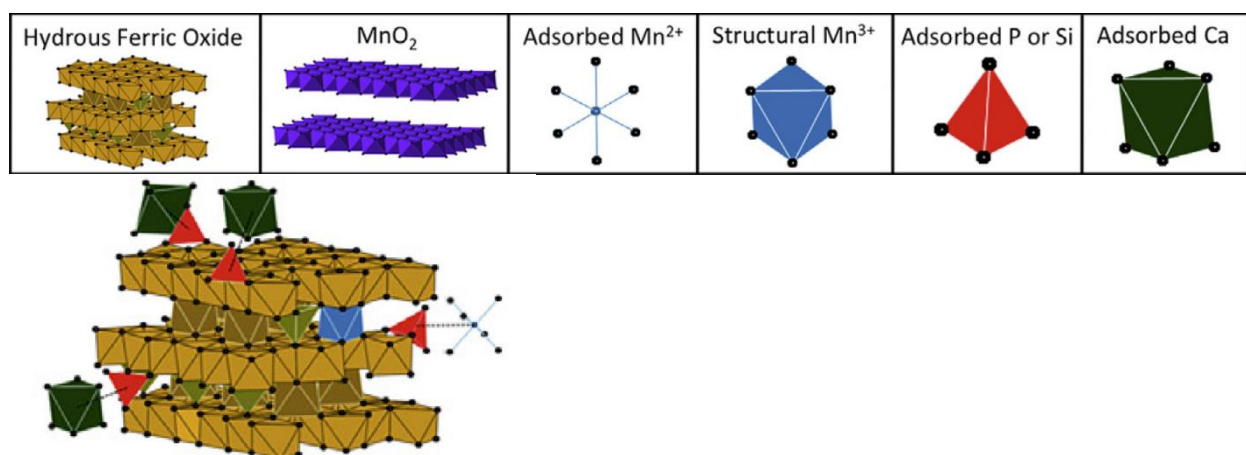
Figuur 5: SEM-EDX analyse van de oppervlakte van een precipitaat gevormd tijdens het 10:10 Mn(II & VII)/Fe experiment. De EDX analyses geven het relatieve signaal van het desbetreffende element weer.

Wanneer KMnO_4 als oxidant aanwezig is in de oplossing worden de zich vormende mangaanoxiden op een uniforme wijze opgenomen in de precipitaatstructuur. In aanwezigheid van zuurstof is er in de Mn(II) experimenten geen co-precipitatie gevonden in de precipitaatstructuur. In de Mn(IV) experimenten zijn wel mangaanoxiden geobserveerd, maar deze waren slechts lokaal in het sample aanwezig en hadden een structuur die niet gelijkend was op de omliggende sponsachtige ijzer(hydr)oxide structuur. Deze observaties komen overeen met resultaten uit de literatuur (Ahmad et al., 2019). Uit deze literatuur volgt namelijk dat wanneer een mengsel van ijzer en mangaan geoxideerd wordt middels kaliumpermanganaat er twee fasen ontstaan bestaande uit mangaanoxiden en ijzer(hydr)oxiden (zie Figuur 6). Aangezien deze oxides bij pH=7.9 een tegenovergestelde lading hebben trekken ze elkaar middels elektrostatische krachten aan, welke de vorming van een dichte structuur waarin ijzer en mangaan uniform verdeeld zijn tot gevolg heeft. Deze tegenovergestelde lading heeft ook positieve invloed op de te verwachten coagulatie die optreedt. De geobserveerde verwijdering van mangaan uit de waterfase door bezinking gevolgd door 0.45 μm filtratie van 100% in deze experimenten (zie Tabel 6) ondersteund deze hypothese betreft de coagulatie.



Figuur 6: Separate ijzer(hydr)oxide (geel) en mangaanoxide (blauw) fase na oxidatie middels KMnO_4 (adapted from Ahmad et al., 2019)

Uit (Ahmad et al., 2019) volgt ook dat oxidatie van ijzer en mangaan met zuurstof resulteert in precipitaten die bijna volledig bestaan uit ijzer met een kleine fractie geadsorbeerd mangaan (zie Figuur 7). De geobserveerde onvolledige verwijdering van mangaan uit de waterfase na sedimentatie en 0.45 μm filtratie (zie Tabel 6); de afwezigheid van mangaan in de EDX analyse van de Mn(II) experimenten de significant lagere aanwezigheid van mangaan in de Mn(IV) experimenten (zie bijlage 7.2); en de gelokaliseerde aanwezigheid van mangaanoxide met afwijkende morfologie (zie Figuur 3) zijn hiermee in overeenstemming.

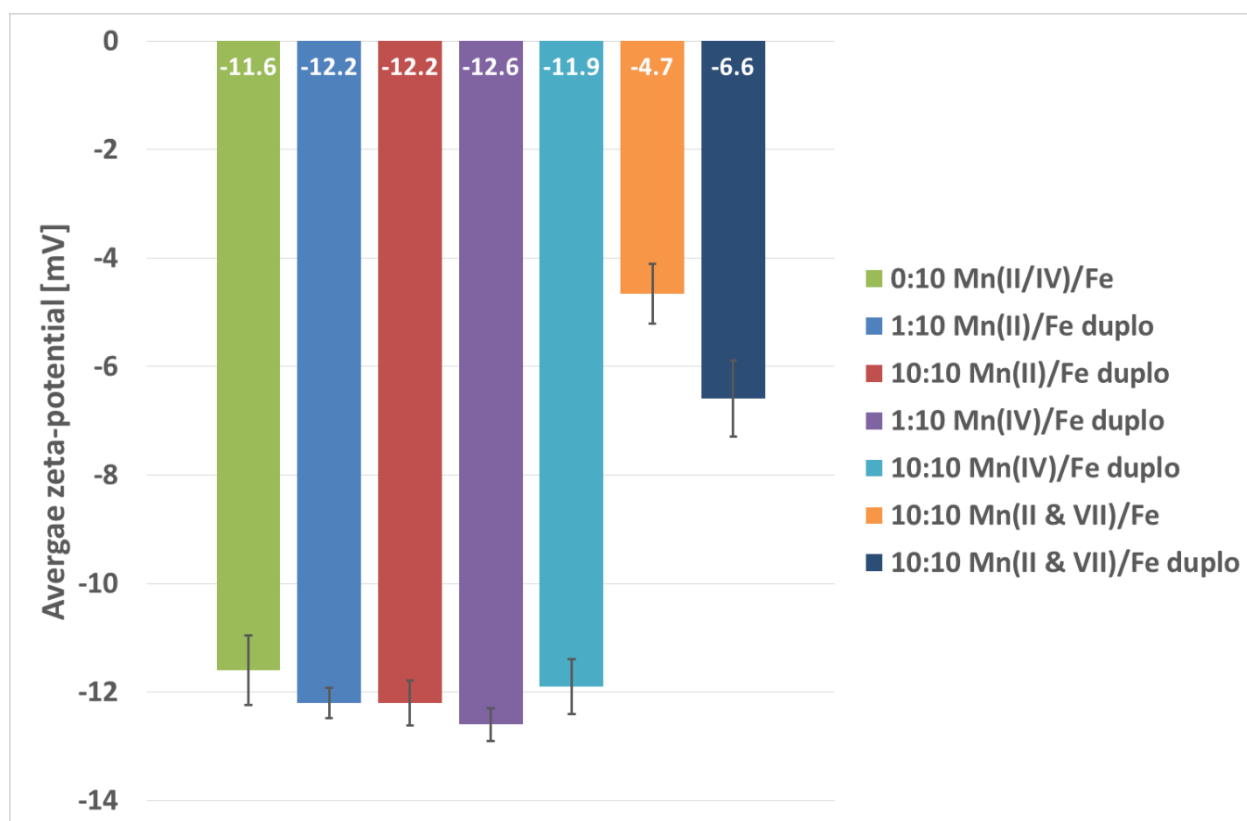


Figuur 7: IJzer(hydr)oxide precipitaat met geadsorbeerd mangaan gevormd middels oxidatie door zuurstof (aangepast van Ahmad et al., 2019)

3.4.3 Zeta potentiaal

De zetapotential van een gesuspendeerd deeltje is indicatief voor de oppervlaktelading van dat deeltje. Zetapotential metingen zijn daarmee uitermate geschikt voor het inschatten van de mate van elektrostatische interactie (aanrekkling / repulsie) tussen gesuspendeerde deeltjes in een oplossing. Hoe groter de absolute waarde van de zetapotential, hoe stabiel de suspensie over het algemeen is. Een stabiele suspensie is een oplossing waarin de deeltjes niet agglomereren en daardoor niet uitzakken.

De resultaten van de zetapotential metingen van de in de experimenten gevormde precipitaten zijn weergegeven in Figuur 8. De verschillen tussen de onder zuurstof gevormde precipitaten is niet significant. Het is dus aannemelijk dat deze precipitaten vergelijkbaar bezinkgedrag vertonen. De gemeten zetapotential van de precipitaten die gevormd zijn in aanwezigheid van kaliumpermanganaat is in absolute waarde kleiner dan de gemeten zetapotential van de in aanwezigheid van zuurstof gevormde precipitaten. Dit betekent dat je op basis van deze getallen mag verwachten dat de precipitaten die gevormd zijn in aanwezigheid van kaliumpermanganaat gemakkelijker agglomereren, gegeven een bepaalde watermatrix. Deze verwachtingen komen overeen met het geobserveerde bezinkgedrag van de in de experimenten gevormde precipitaten (zie paragraaf 3.3). Voor de onder zuurstof gevormde precipitaten is binnen de tijdspanne van de zetapotential meting (enkele minuten) deze uitzakking echter zeer beperkt, waarmee de invloed op de meting ook beperkt is. Voor de precipitaten die gevormd zijn in aanwezigheid van kaliumpermanganaat was dit echter niet het geval: significante uitzakking van de deeltjes vond dermate snel plaats, dat dit van invloed was op de zetapotential meting. De in Figuur 8 weergegeven waarden voor deze precipitaten zijn dan ook gemeten met een grotendeels uitgezakte oplossing, waarbij de meest stabiele precipitaten de uiteindelijke meetwaarde hebben bepaald. De zetapotential metingen zijn dus primair ondersteunend aan het eerder geobserveerde bezinkgedrag, maar kunnen niet gebruikt worden om een absolute verklaring voor het bezinkgedrag te leveren.



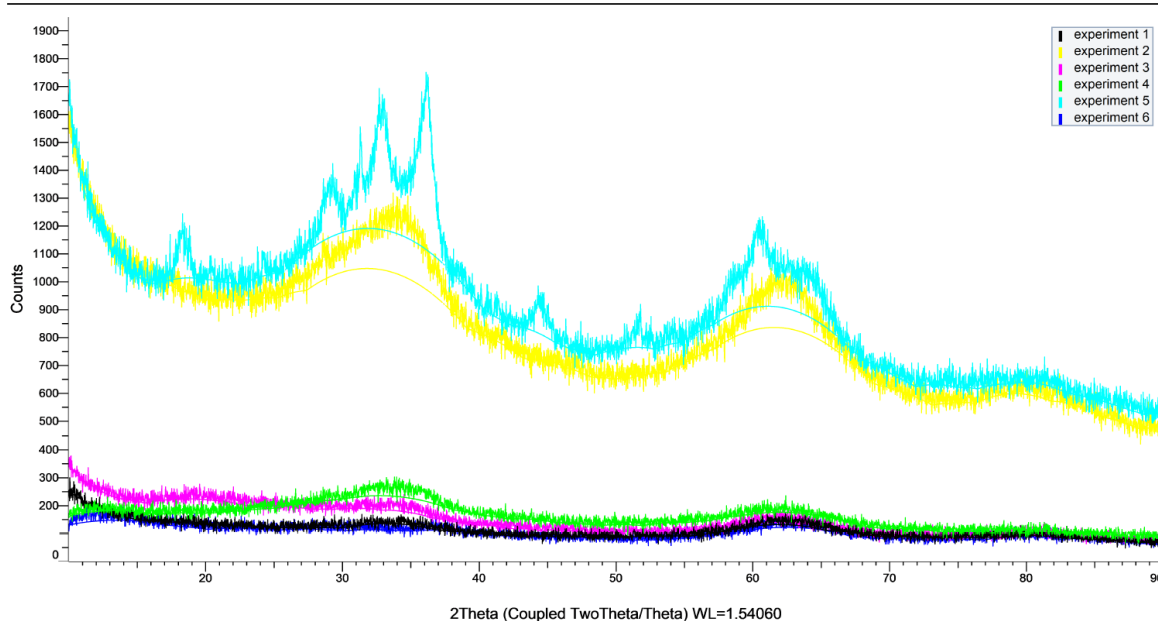
Figuur 8: Gemeten zetapotential van de in de experimenten gevormde precipitaten

3.4.4 X-Ray Diffraction

Een kristallijn deeltje is opgebouwd uit regelmatig en periodiek gerangschikte atomen of moleculen. Vanwege deze structuur in de opbouw, worden inkomende elektromagnetische straling (röntgenstraling) op een component-specifieke manier afgebogen. Door de intensiteit van deze afgebogen elektromagnetische straling onder een specifieke hoek te meten en te vergelijken met een database, kan de identiteit van specifieke componenten in het kristallijne sample achterhaald worden. In amorse samples komen geen regelmatige en periodiek gerangschikte atomen of moleculen voor. Het uitvoeren van een X-ray diffraction (XRD) experiment op een amorse stof geeft dus geen bruikbare data betreft de identiteit van de componenten in het sample op

De resultaten van de XRD analyse zijn weergegeven in Figuur 9. De tellingeng van de detector zijn uitgezet tegen de hoek waaronder de samples gemeten zijn. In geen van de experimenten zijn hoge pieken waargenomen, zoals te zien is in bijlage 7.3 waar de spectra van de zuivere componenten ter referentie zijn weergegeven. Enkel de precipitaten die gevormd zijn tijdens het 10:10 Mn(IV)/Fe experiment laten enkele kleine pieken zien welke door de database geïdentificeerd werden als Hausmannite (Mn_2O_3), wat een type mangaanoxide is. Deze zwakke signalen zouden afkomstig kunnen zijn aan de mangaankristallen die waargenomen zijn op de SEM-EDX analyse in dit sample (zie Figuur 3). Het signaal is echter dermate zwak (in alle experimenten), dat gesteld kan worden dat alle samples een amorse structuur hebben. Dit is in overeenstemming met de SEM analyse resultaten, waarin een onregelmatige sponsstructuur geobserveerd werd bij alle samples (zie 3.4.1).

oxide measurements



Figuur 9: XRD analyse resultaten van de verschillende experimenten. Exp 1: 1:10 Mn(II)/Fe, Exp 2: 10:10 Mn(II)/Fe, Exp3: 0:10 Mn(II/IV)/Fe, Exp 4: 1:10 Mn(IV)/Fe, Exp 5: 10:10 Mn(IV)/Fe, Exp 6: 10:10 Mn(II & VII)/Fe

4 Conclusie

In deze studie zijn verschillende soorten modelsediment gecreëerd door verschillende verhoudingen Mn(II)/Fe(II) te oxideren met zuurstof (O_2) of kaliumpermanganaat ($KMnO_4$). Hiervan zijn het fysisch en chemisch gedrag verder gekarakteriseerd. Dit is een verkenning om de fysisch/chemisch eigenschappen gedrag van sediment te kunnen relateren aan de troebelheid in distributienetten.

Uit dit onderzoek blijkt dat er voor de onderzochte verhoudingen van mangaan tot ijzer in het voedingswater geen significante verandering optreedt in het bezinkgedrag van de precipitaten. Hierbij is ook onderzocht of de dosering van mangaan als mangaanoxide (Mn(IV)) in plaats van opgelost mangaan (Mn(II)) verschil in bezinkgedrag oplevert. De resultaten geven hier geen uitsluitsel over omdat de stockoplossing voor Mn(IV) waarschijnlijk niet volledig is geoxideerd; de stock bevat mangaan waarschijnlijk voornamelijk als Mn(II) en maar beperkt als Mn(IV). Het maakt daarbij niet uit of het mangaan als opgelost mangaan (Mn(II)) of (deels) neergeslagen mangaan (Mn(IV)) is gedoseerd. Maar het is ook niet zeker. Gebruik van de sterke oxidant (kaliumpermanganaat) resulteerde wel in precipitaten die significant sneller bezonken vergeleken met de zwakke oxidant zuurstof.

Dit verschil is ook te zien in de analyses op het bezinksel. Met scanning electron microscopy met energy-dispersive X-Ray spectroscopy (SEM-EDX) is getoond dat met zuurstof geoxideerde precipitaten open, sponsachtige structuur hebben, terwijl de door kaliumpermanganaat ($KMnO_4$) geoxideerde precipitaten een compactere structuur hebben. Oxidatie met $KMnO_4$ levert dus neerslag met een hogere dichtheid wat er toe leidt dat ze sneller zullen bezinken. Dit is in overeenstemming met de bezinkingsproeven. Daarentegen geeft een verschil in Mn/Fe verhouding geen verschil in structuur. EDX laat zien dat in alle experimenten ijzer en mangaan homogeen verdeeld zijn over de precipitaten. Verder is de zetapotential van de precipitaten gelijk voor alle O_2 -geoxideerde experimenten; Mn/Fe verhouding heeft hierop geen invloed. Oxidatie met $KMnO_4$ halveert de zetapotential wat duidt op een sterkere neiging om samen te vlokken en dus sneller te bezinken. Dit is ook in overeenstemming met de bezinkingsproeven. Ten slotte tonen de X-Ray diffraction (XRD) resultaten dat alle precipitaten een niet-kristallijne (amorfe) structuur hebben.

Kortom, de oxidant heeft een sterkere invloed op het bezinkingsgedrag terwijl de invloed van de verhouding ijzer en mangaan verwaarloosbaar klein is. Dit lijkt sterk samen te hangen met de gevormde microscopische structuren van de precipitaten.

5 Aanbevelingen

Uit dit onderzoek is gebleken dat met name de oxidant significante invloed heeft op de chemische en fysische eigenschappen van de zich vormende ijzer- en mangaanoxiden. Het behoeft dan ook de aanbeveling om het fundamentele mechanisme achter de vermeende dichtere vlok-structuur van de precipitaten die gevormd zijn in de aanwezigheid van kaliumpermanganaat nader op te helderen. Daarvoor zal eerst moeten worden opgehelderd of de vlokstructuur verschilt door het gebruik van een sterke oxidant óf dat het komt door de aanwezigheid van mangaan in de oxidant. Dit kan door de experimenten in dit onderzoek te herhalen met een andere sterke oxidant die geen mangaan bevat. De verwachting is dat met name de sterkte van de oxidant de vlokstructuur beïnvloedt; dit bepaalt immers de snelheid waarmee oxidatie plaatsvindt. Om dit te onderzoeken moeten vergelijkbare experimenten worden gedaan als in dit onderzoek waarbij steeds dezelfde oxidant wordt gebruikt. Door tussen de experimenten de concentratie van de oxidant te variëren worden er effectief verschillende oxidatiereactiesnelheden opgelegd; de reactiesnelheid schaalte immers met de oxidant concentratie. Deze concentratie moet dan wel gedurende het experiment constant gehouden worden door de oxidant toe te voegen omdat de oxidant wordt verbruikt wanneer het ijzer of mangaan oxideert. Als de structuur van vlokken hiermee gestuurd kunnen worden, dient het aanbeveling ook te onderzoeken wat de invloed is van andere waterkwaliteit parameters zoals pH of NOM-concentratie. Hiermee kunnen betere voorspellingen worden gedaan aangaande het bezinkgedrag van precipitaten in andere watersamenstellingen. Dit heeft relevantie voor de bezinking van spoelwater van zandfilter, (wellicht) filtreerbaarheid in zandfilters en (misschien) ontstaan van sediment in het leidingnet.

De conclusies in dit rapport leunen sterk op de resultaten van de SEM analyse waarin het verschil in structuur van de vlokken is getoond. Maar zoals ook is aangegeven, is SEM niet geschikt om hier kwantitatieve uitspraken over te doen doordat een SEM meting maar een klein deel van het monster analyseert; deze meting hoeft daardoor niet representatief te zijn voor de het monster in zijn geheel. Het dient daarom aanbeveling om te onderzoeken of er geen alternatieve methoden bestaan die het verschil in vlokstructuur ook kunnen aantonen. Deze alternatieve methode moet dan wel kwantitatieve resultaten voor het gehele sample geven.

Aanbevolen wordt om verder te onderzoeken of de dosering van geprepareerde mangaanoxiden kan leiden tot formatie van dichtere vlokken en zo functioneren als flocculatiehulpmiddel. De resultaten uit dit onderzoek laten zien dat het creëren van de mangaanoxides beter gecontroleerd moet worden om deze hypothese te kunnen verifiëren of falsificeren. Dit kan worden bereikt door te controleren op volledige oxidatie van de stock met mangaanoxides. Verder kan deze stock op verschillende manieren worden verkregen door Mn(II) te oxideren met e.g. permanganaat en zuurstof. Het is waard te onderzoeken of deze verschillende methodes om de stock te maken uiteindelijk invloed heeft op het bezinkgedrag in de experimenten.

Ten slotte adviseren wij om te onderzoeken hoezeer de resultaten van dit onderzoek te vertalen zijn naar het gedrag van ijzer-mangaanoxides in het reinwater of het leidingnet. Het belangrijkste verschil is dat de concentraties ijzer en mangaan in het reinwater veel lager zijn dan in de experimenten van dit onderzoek. Zulke lage concentraties leveren geen meetbare verschillen van troebelheid mochten ze bezinken. Liggen de concentraties zo dicht bij de detectiegrens van ICPMS dat ook die techniek niet gebruikt kan worden om oxidatie van ijzer en mangaan aan te tonen. De methoden uit dit onderzoek die wel gebruikt kunnen worden voor lage concentraties zijn zetapotential en SEM-EDX analyses. Als de experimenten uit dit onderzoek zouden worden herhaald met een lagere concentratie ijzer en mangaan en daarbij zouden dezelfde fenomenen worden gezien als bij de resultaten van dit onderzoek, geeft dat een indicatie dat de andere resultaten ook te vertalen zijn naar lagere concentraties.

6 Literatuur

Ahmad, A., & van de Wetering, S. (2018). *Iron removal under variable groundwater quality (KWR 2018.044)*.

Ahmad, A., van der Wal, A., Bhattacharya, P., & van Genuchten, C. M. (2019). Characteristics of Fe and Mn bearing precipitates generated by Fe(II) and Mn(II) co-oxidation with O₂, MnO₄ and HOCl in the presence of groundwater ions. *Water Research*, 161, 505–516. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.036>

Benschoten, V., & Knocke, W. R. (1992). *Kinetic Modeling of Manganese*. 26(7), 1327–1333.

Davies, S. H. R., & Morgan, J. J. (1989). Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *Journal of Colloid And Interface Science*, 129(1), 63–77. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90416-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90416-5)

Heyne, R., & Heinz, H. (1994). Size and Zeta Potential of Oxidised Iron and Manganese in Water Treatment. *Arbeitsmedizin Sozialmedizin Umweltmedizin*, 29(9), 364–367. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE)

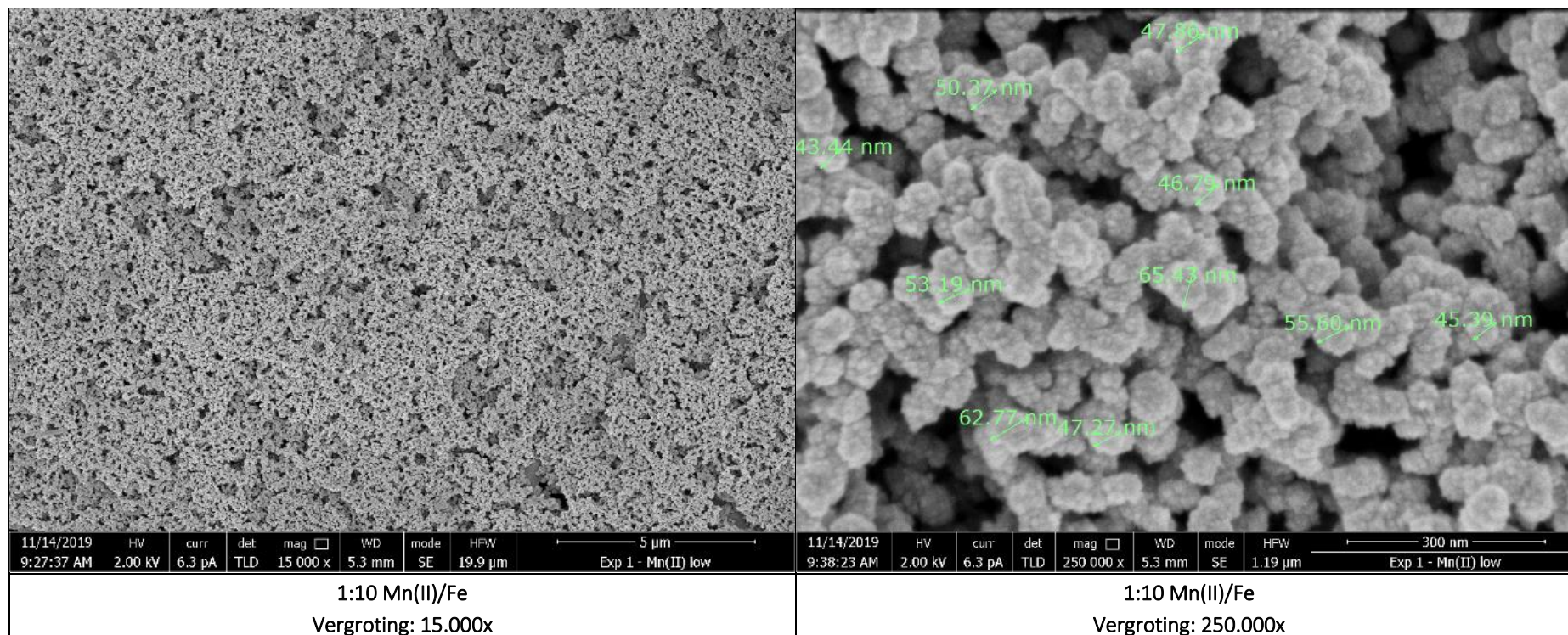
Knocke, W. R., Van Benschoten, J. E., Kearney, M. J., Soborski, A. W., & Reckhow, D. A. (1991). Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide (Vol. 83). Retrieved from <https://www.awwa.org/publications/journal-awwa/abstract/articleid/12652.aspx>

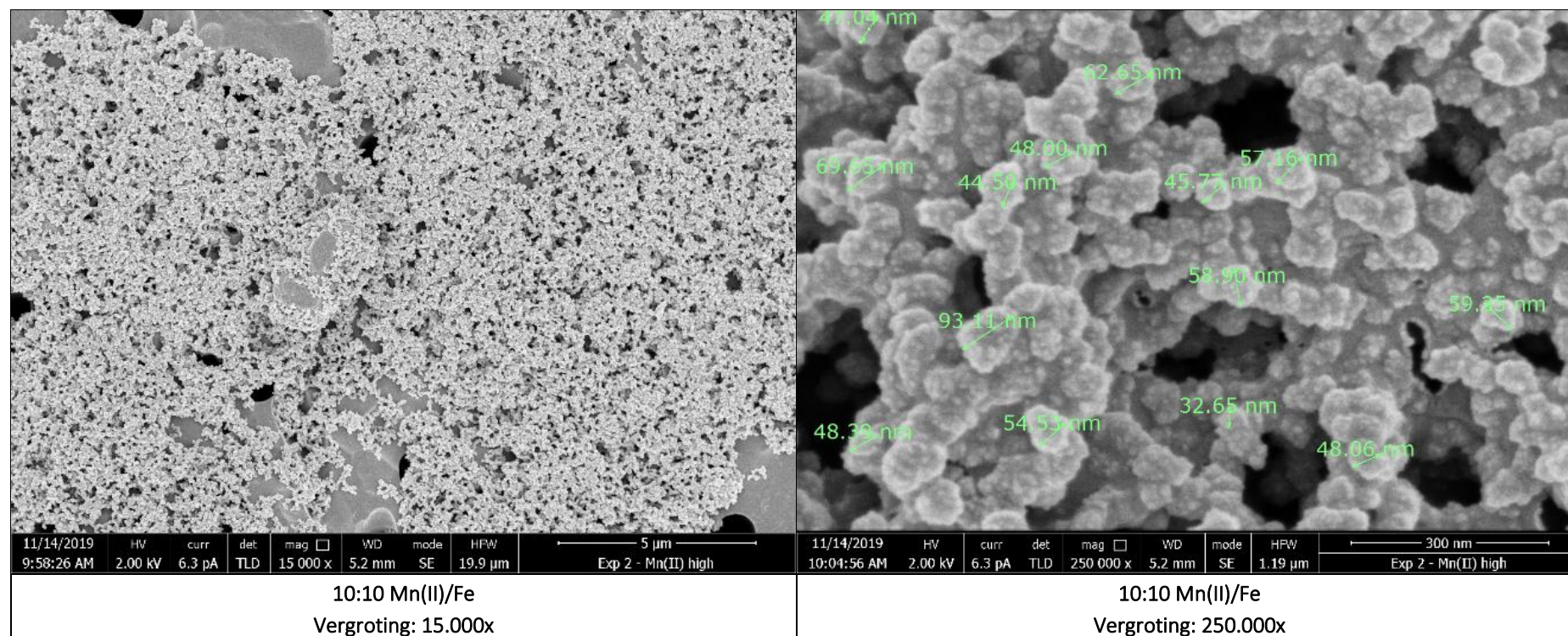
Li, G.-X., Huaug, Y.-H., Chen, T.-C., Shih, Y.-J., & Zhang, H. (2012). Reduction and Immobilization of Potassium Permanganate on Iron Oxide Catalyst by Fluidized-Bed Crystallization Technology. *Applied Sciences*, 2(1), 166–174. <https://doi.org/10.3390/app2010166>

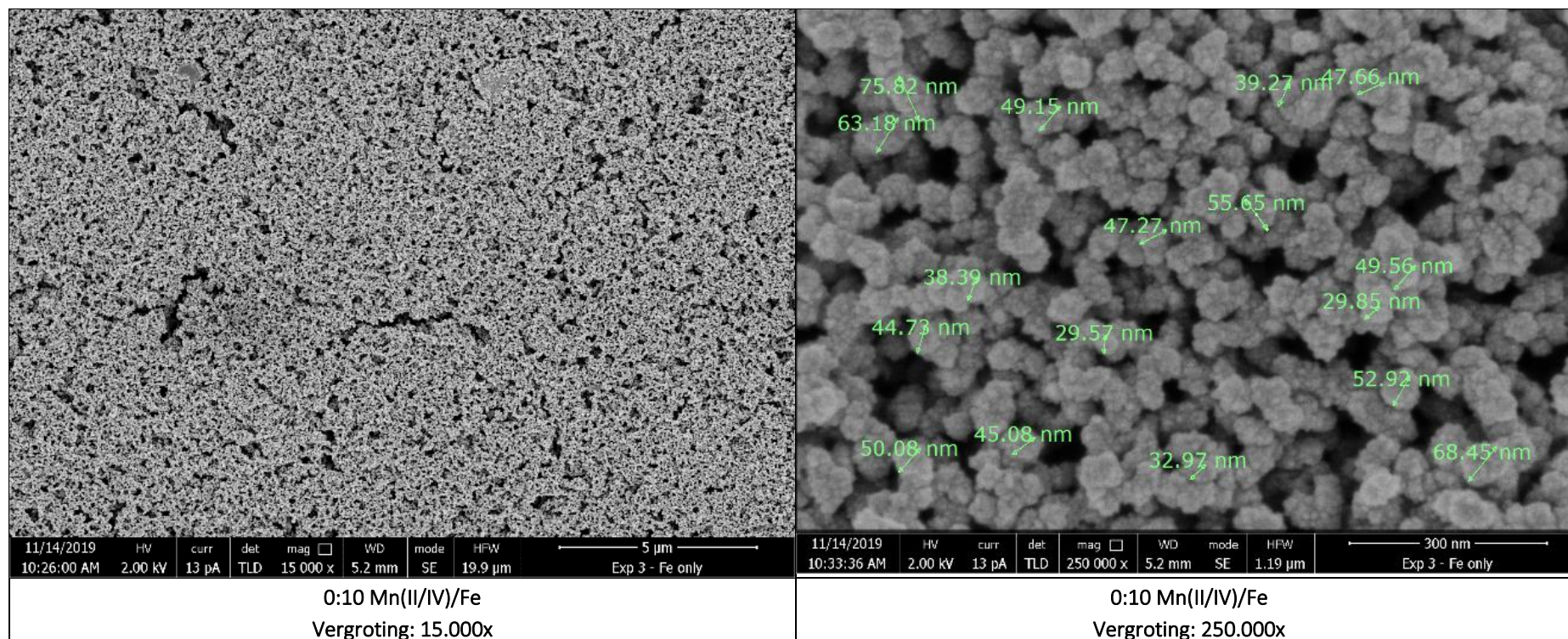
Pers. comm. Marcel Giesbers (WUR). (2020).

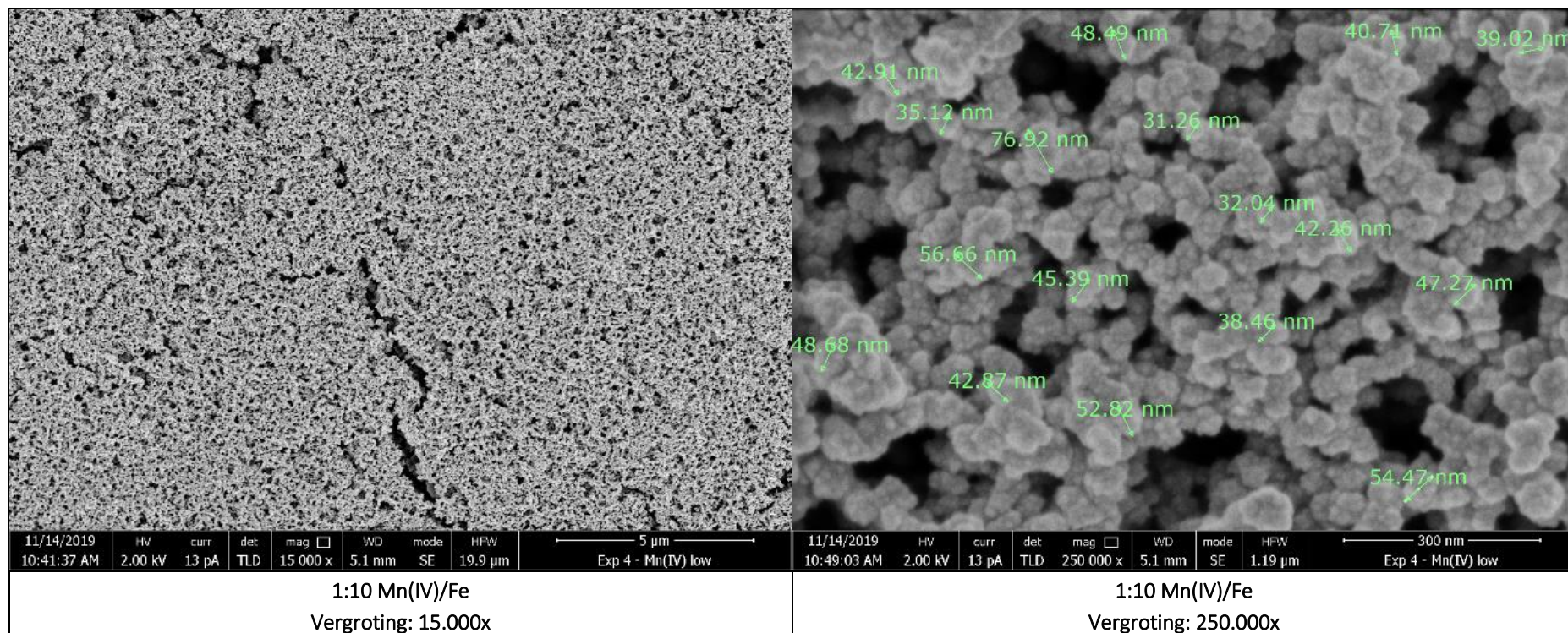
7 Bijlage

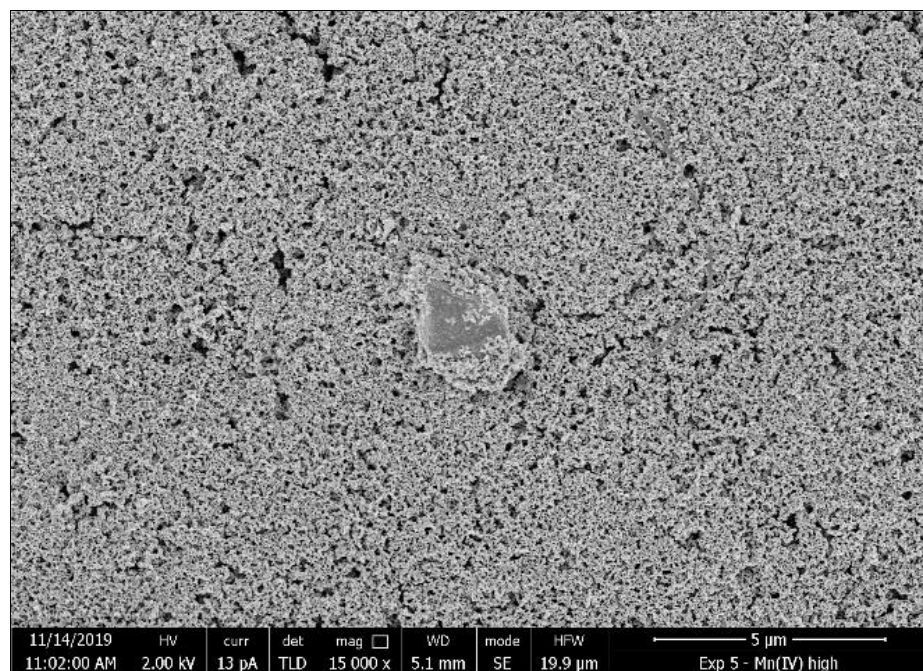
7.1 Bijlage SEM



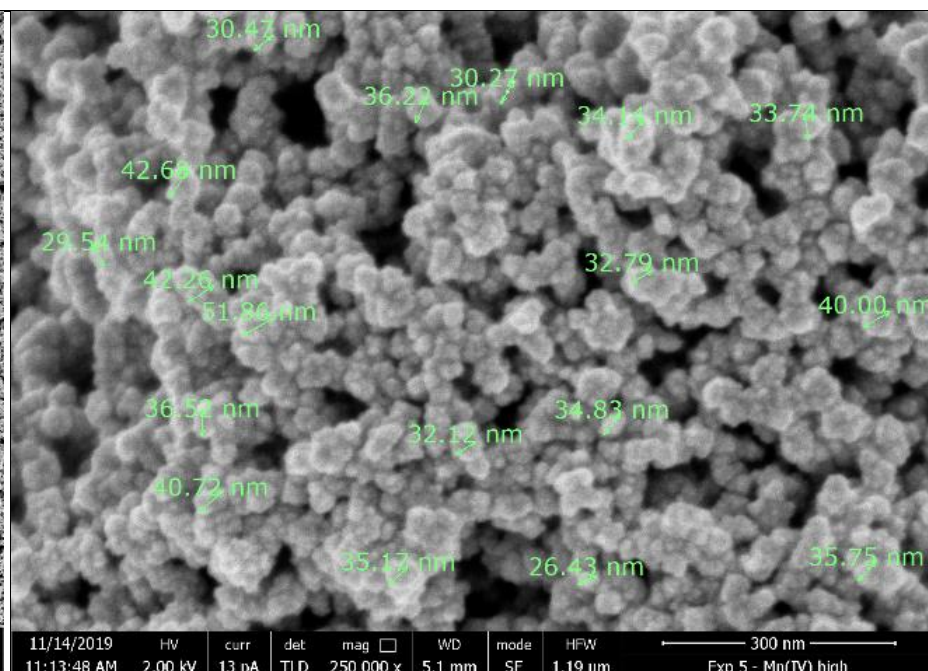




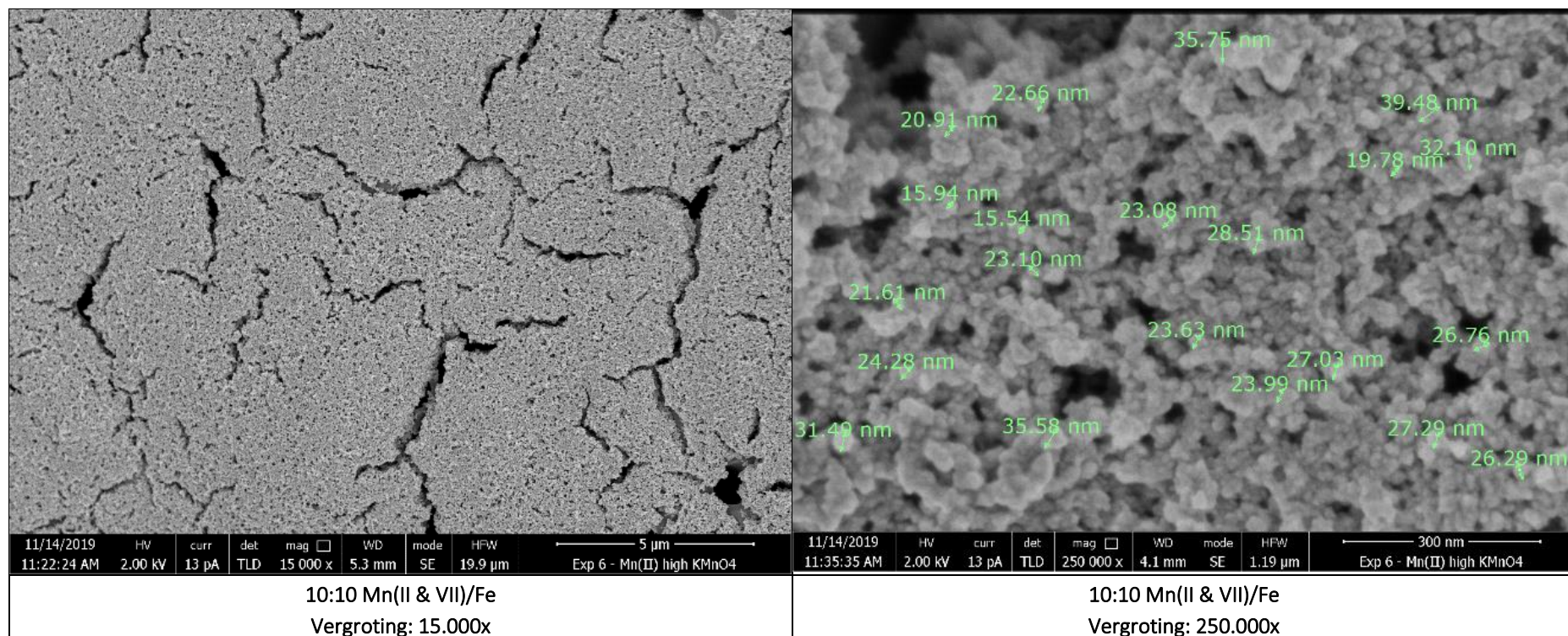


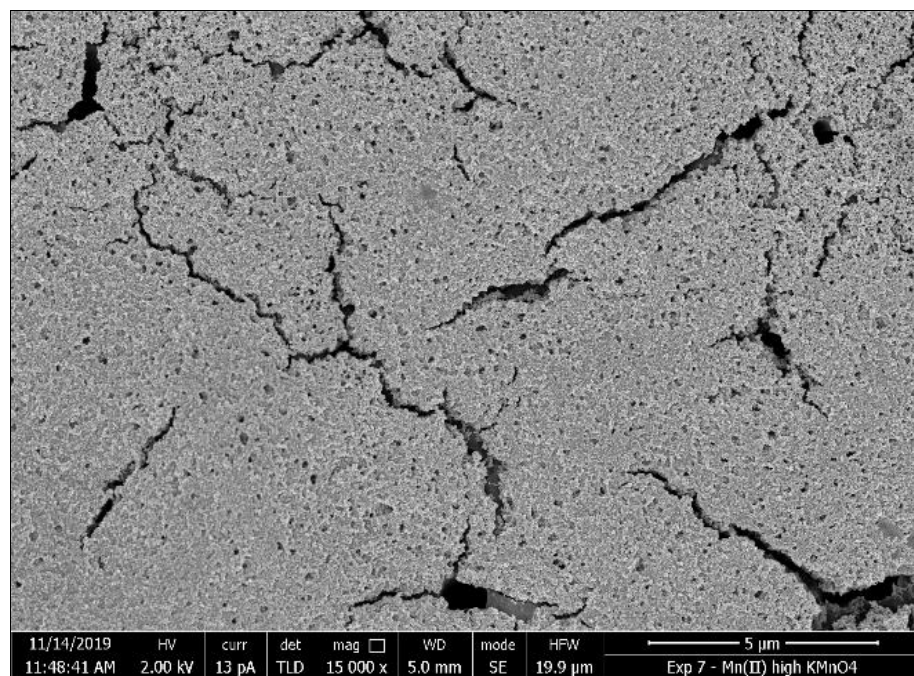


10:10 Mn(IV)/Fe
Vergroting: 15.000x

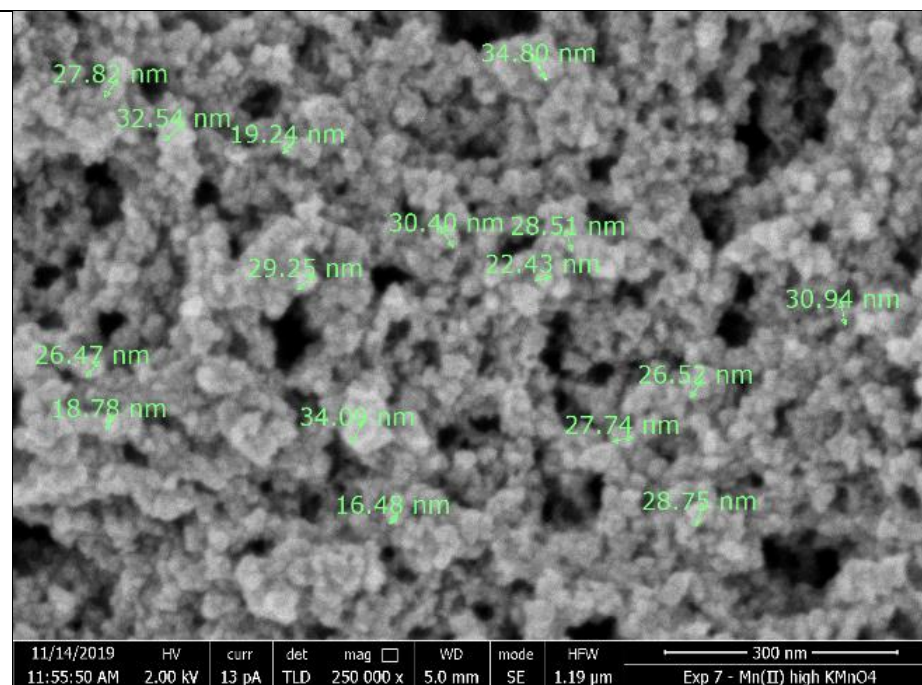


10:10 Mn(IV)/Fe
Vergroting: 250.000x



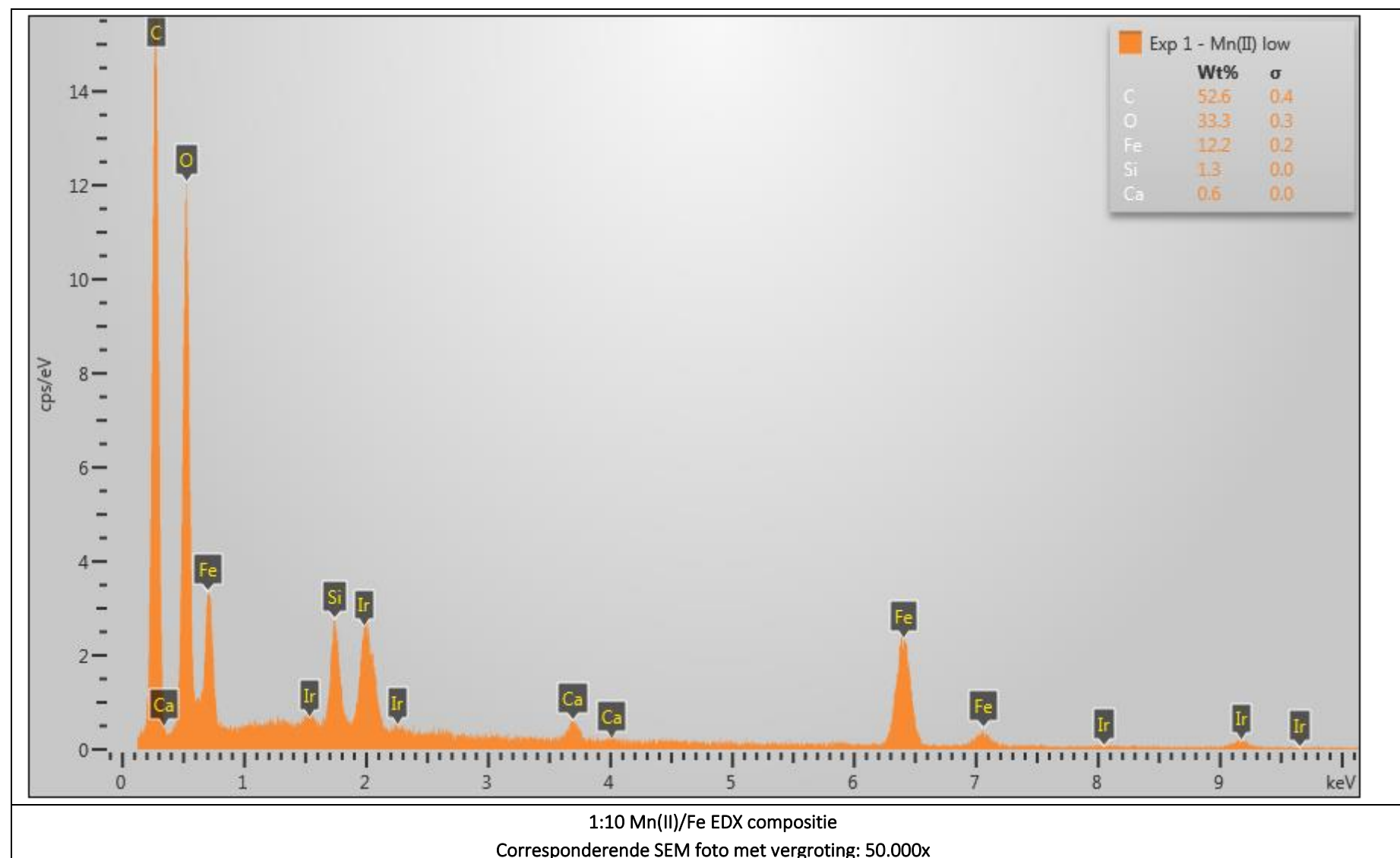


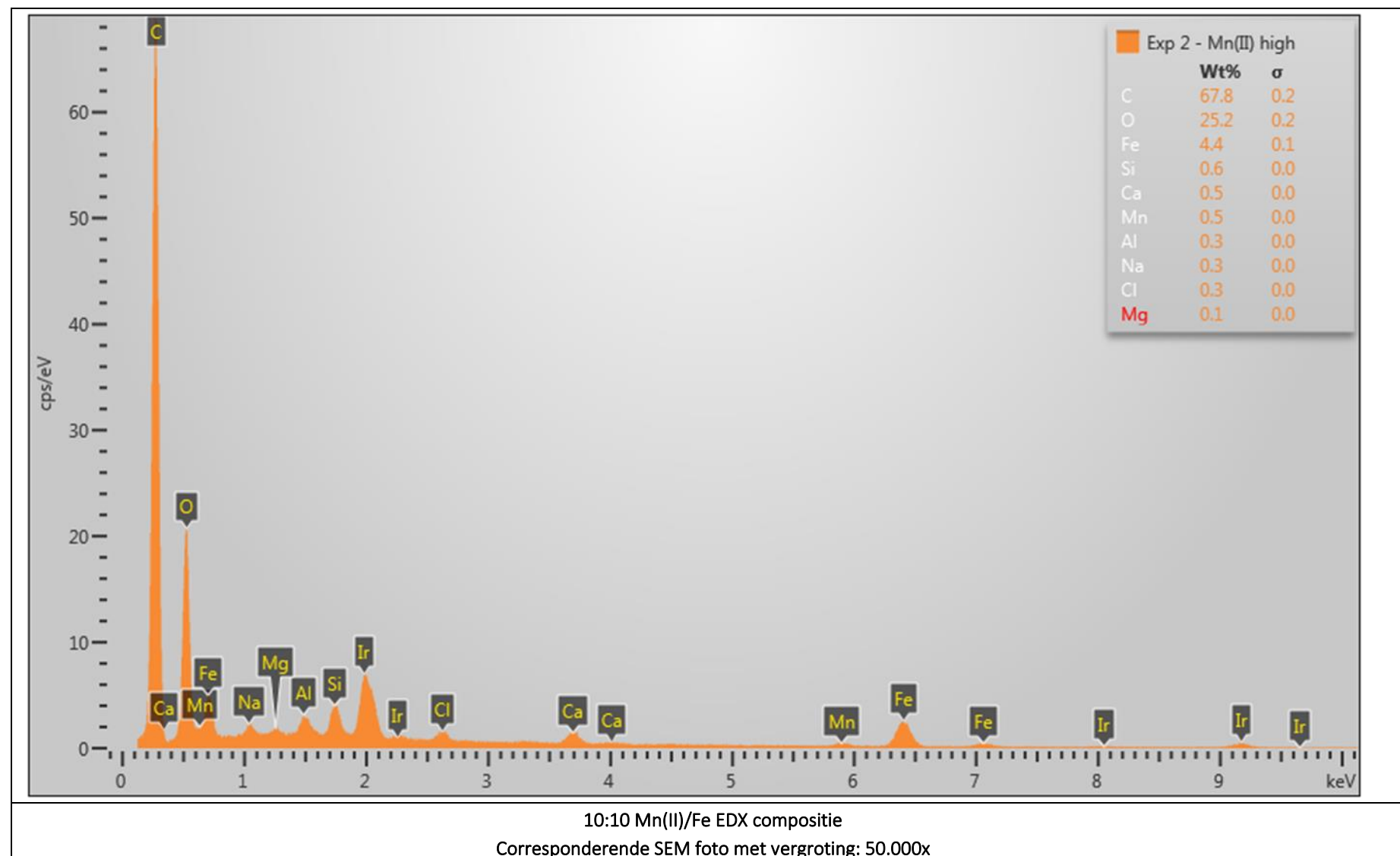
10:10 Mn(II & VII)/Fe duplo
Vergroting: 15.000x

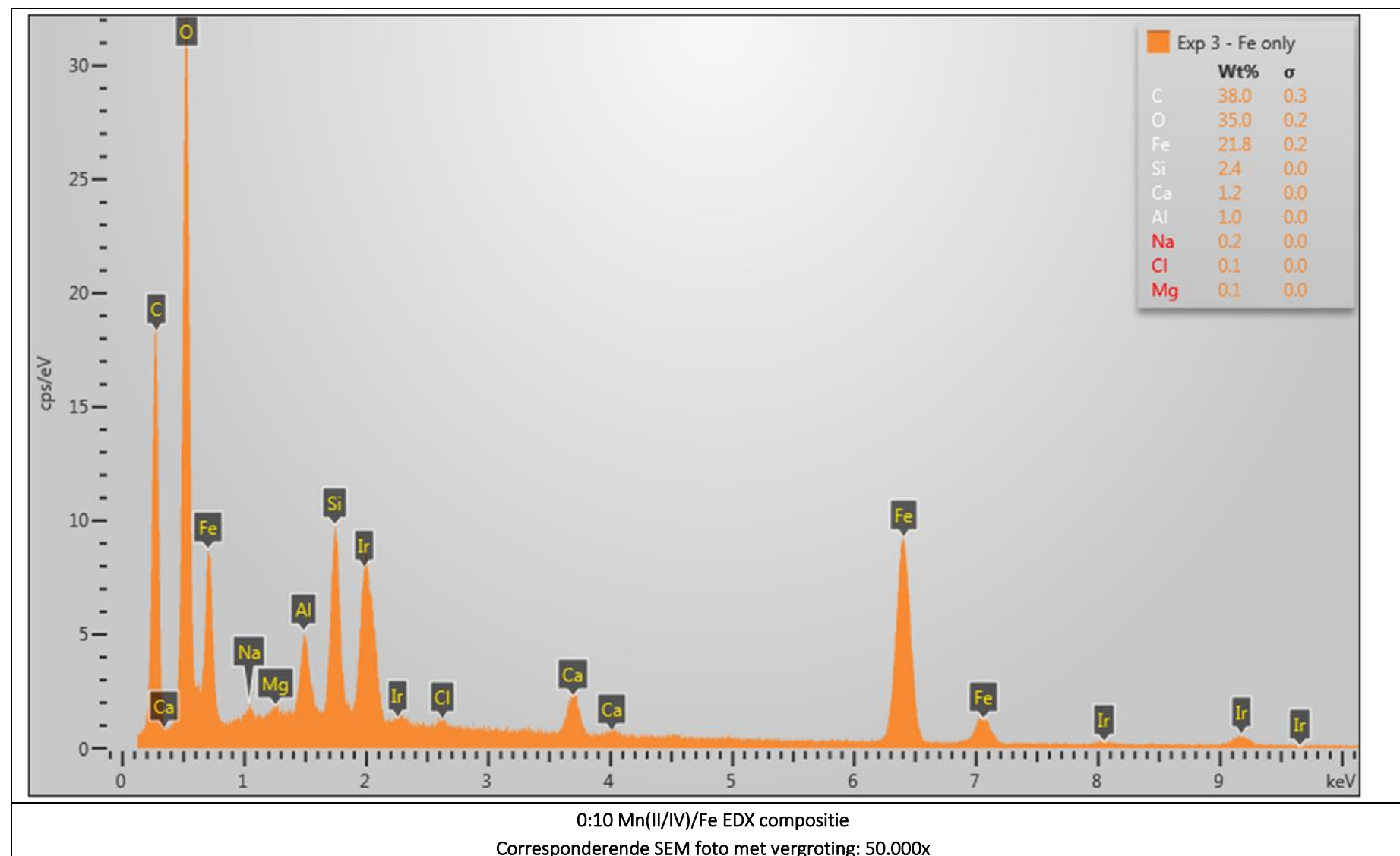


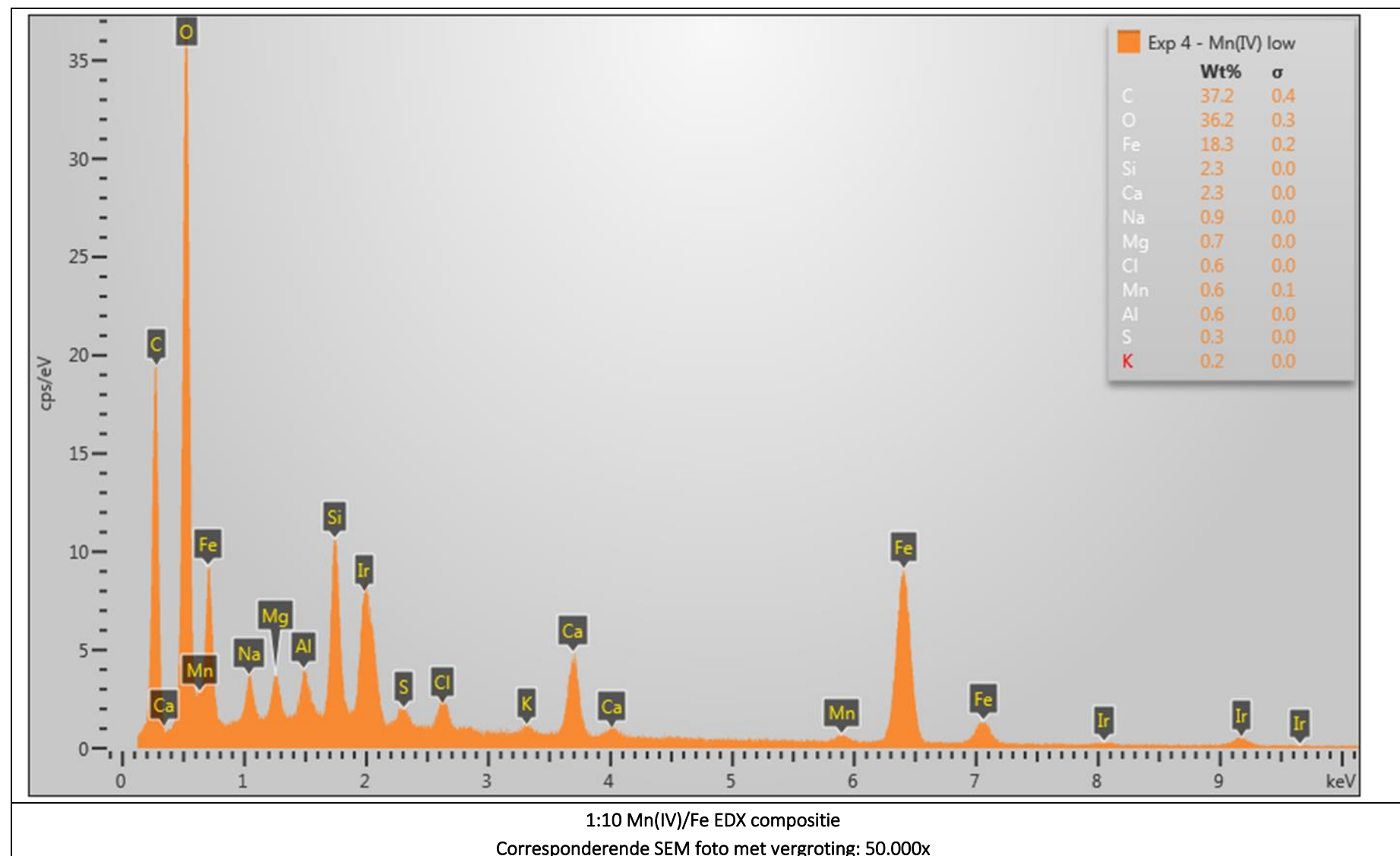
10:10 Mn(II & VII)/Fe duplo
Vergroting: 250.000x

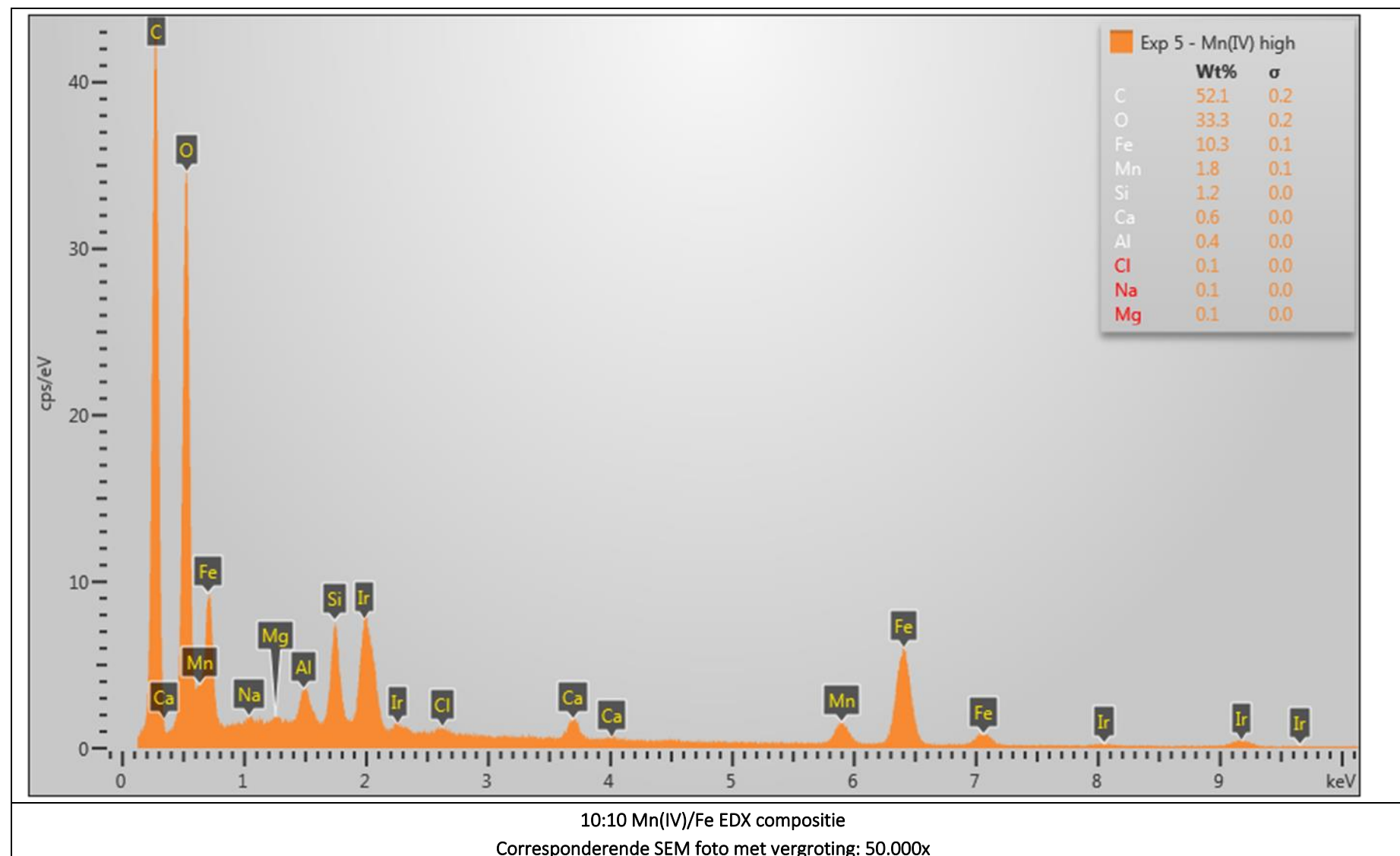
7.2 Bijlage EDX

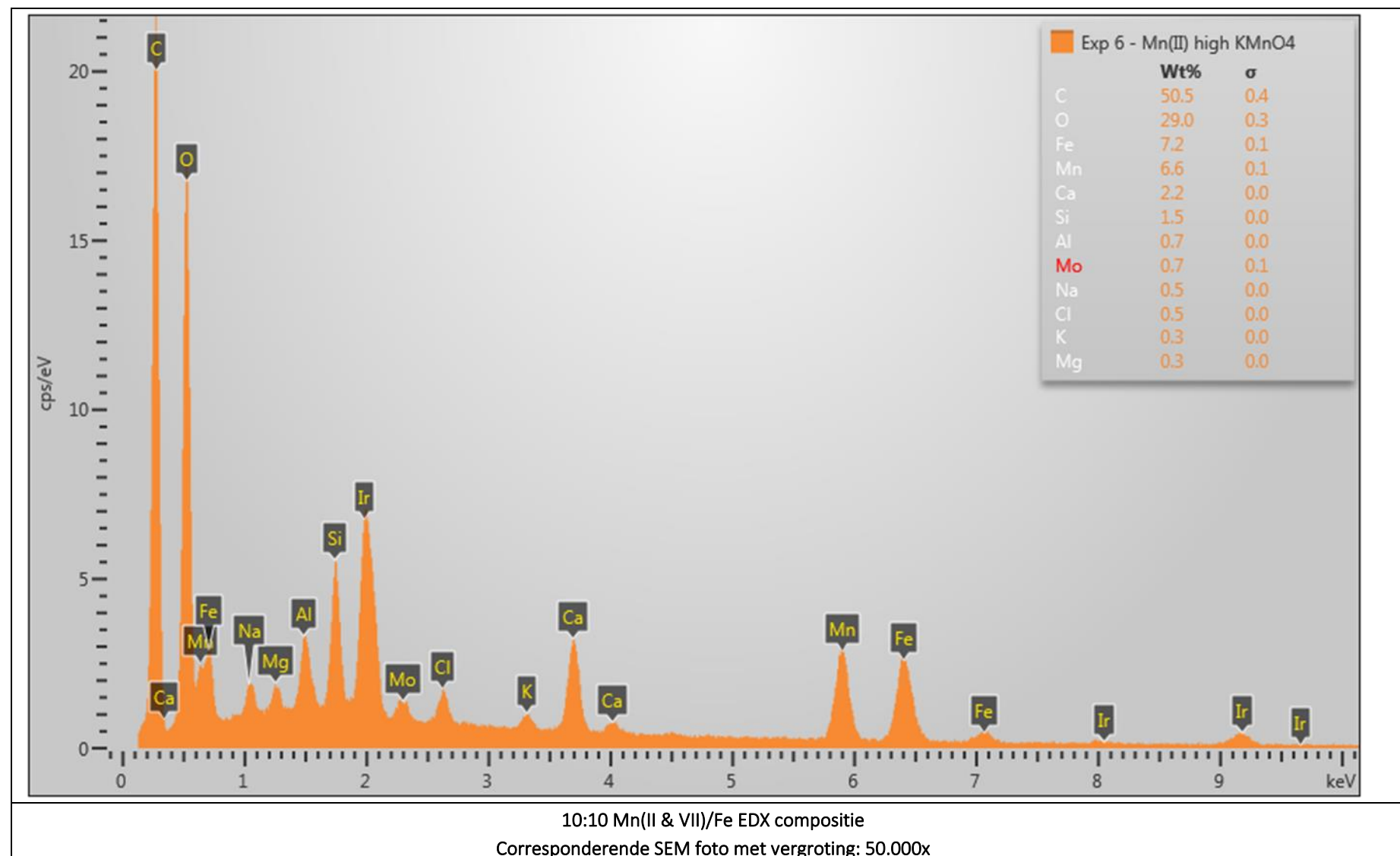


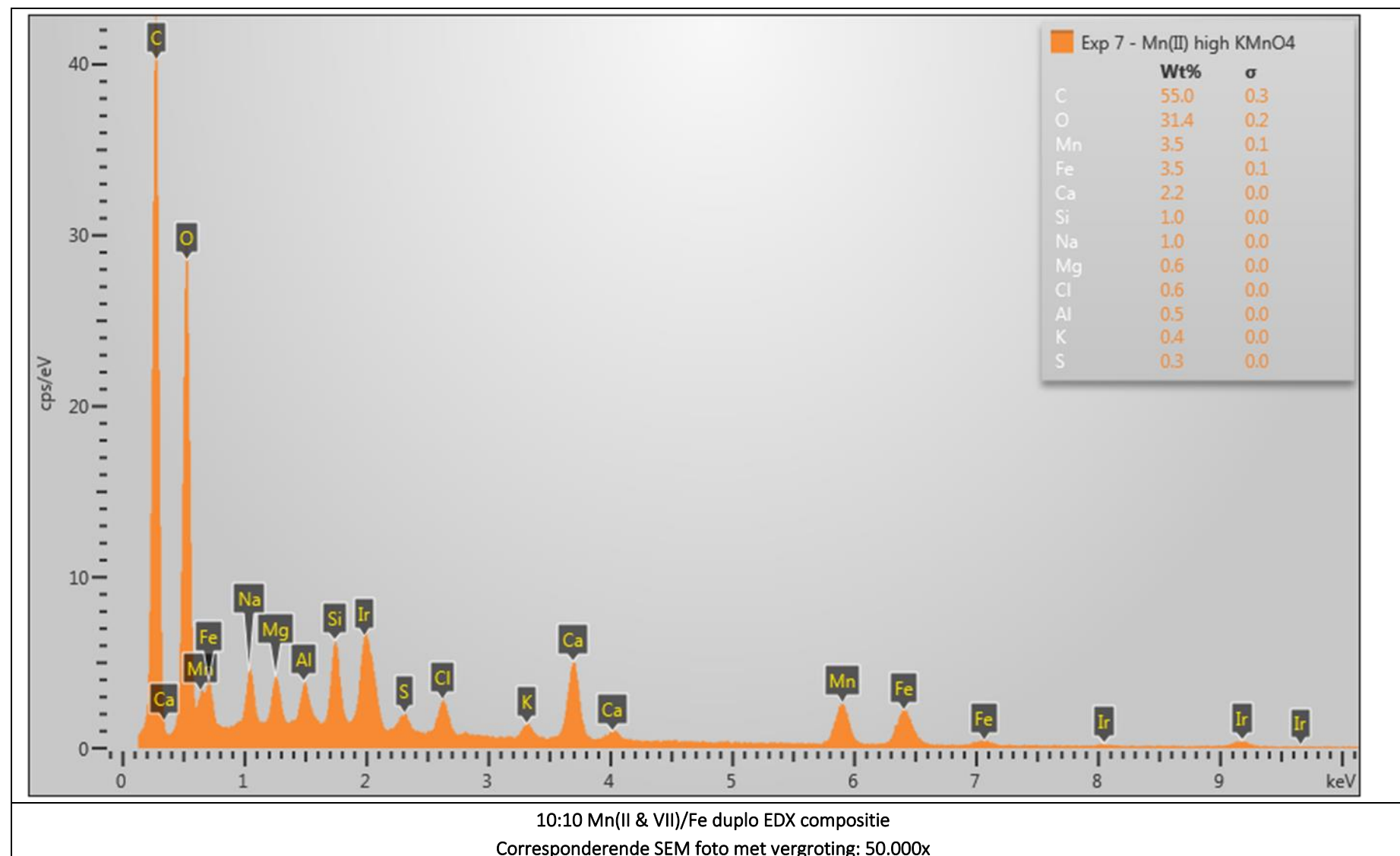






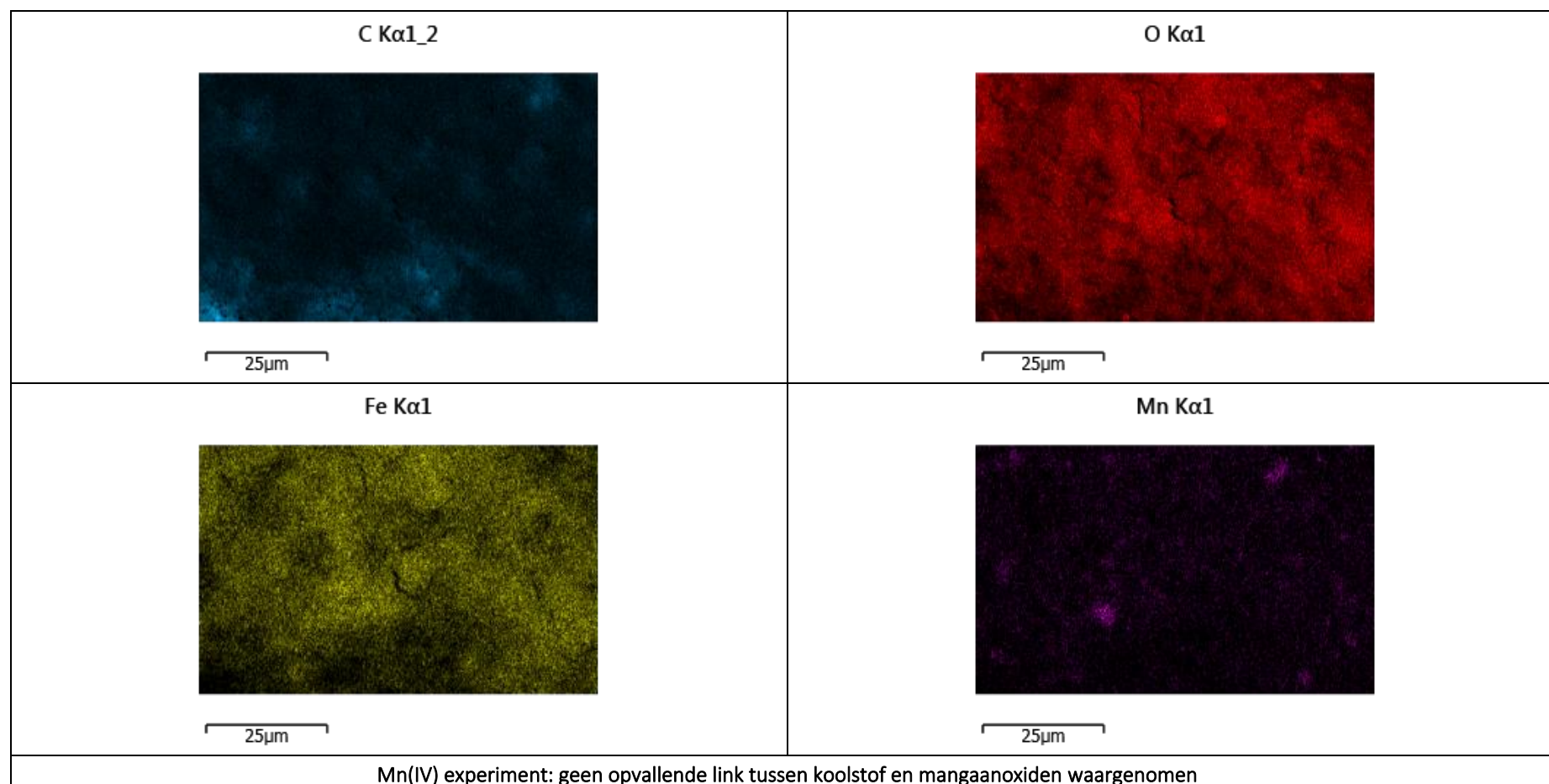


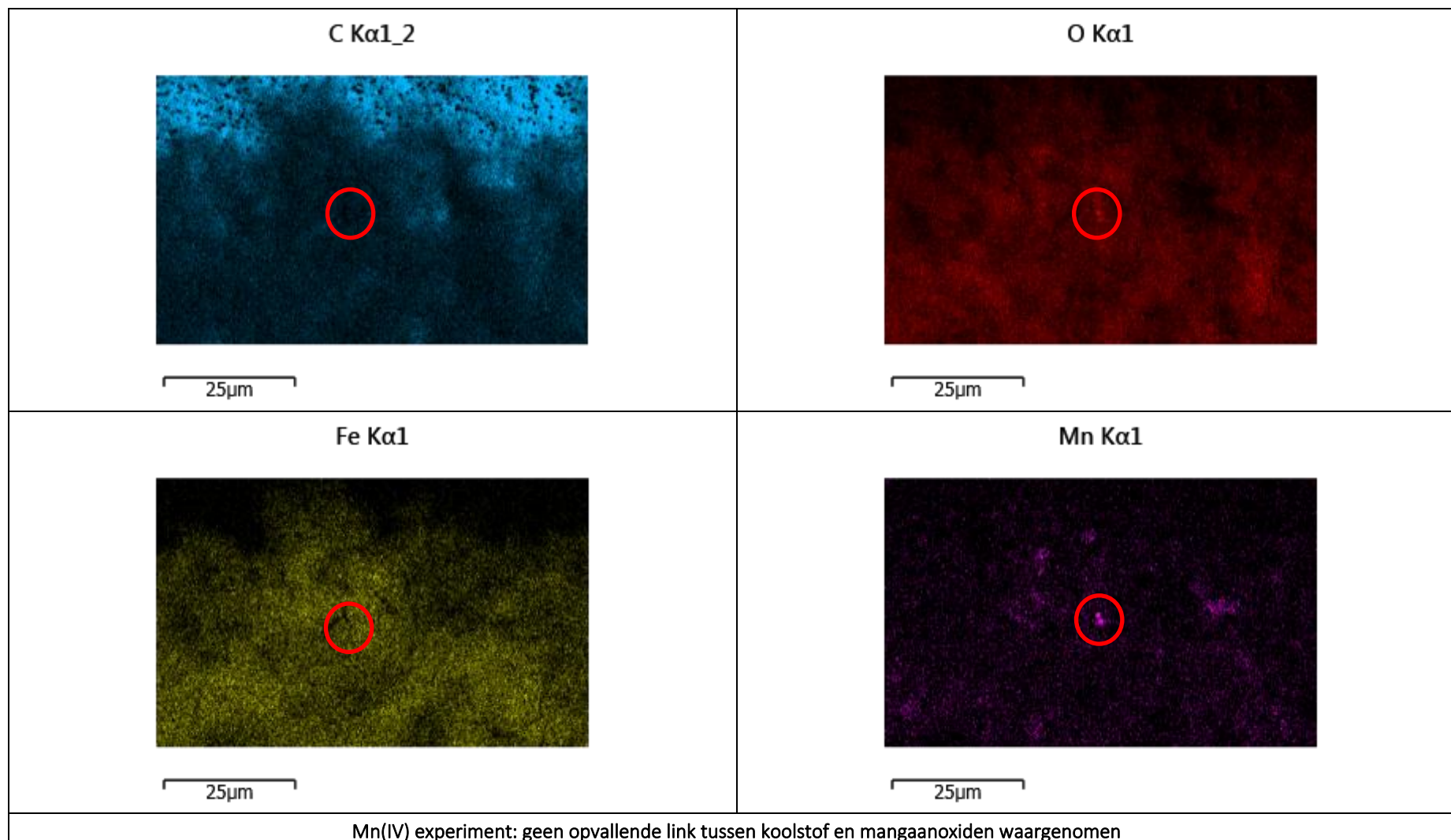


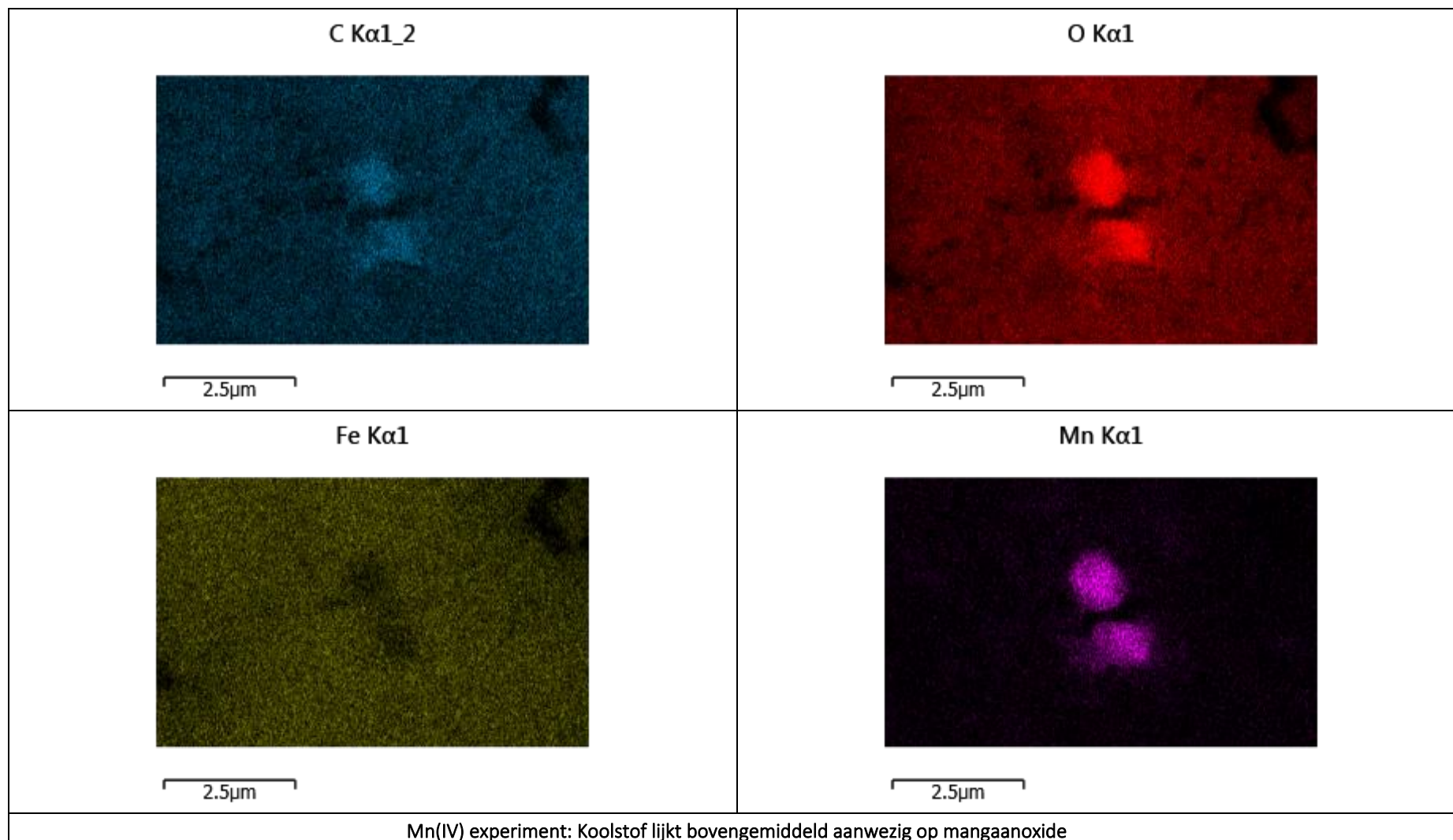


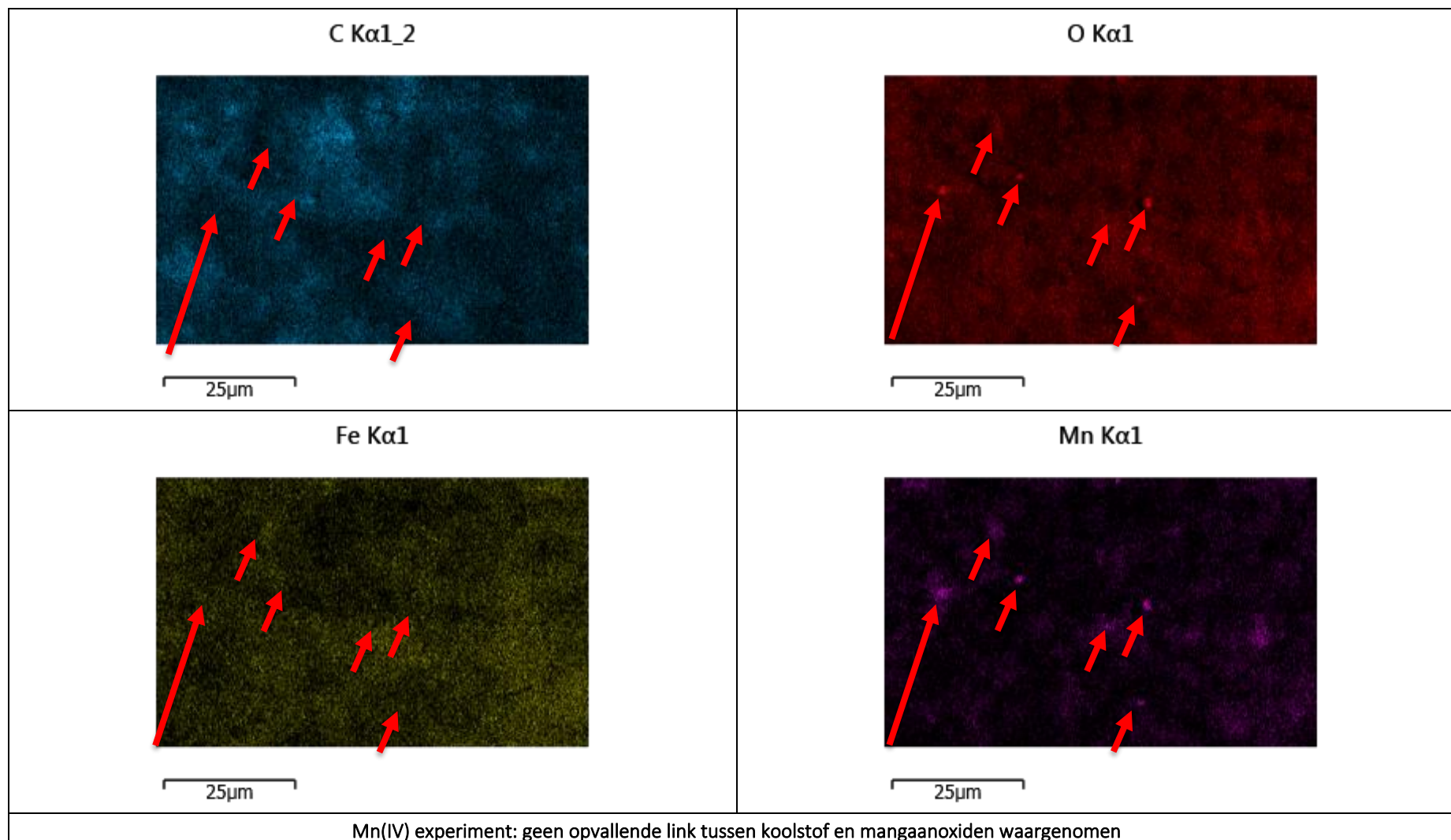
7.2.1 Koolstof en mangaan?

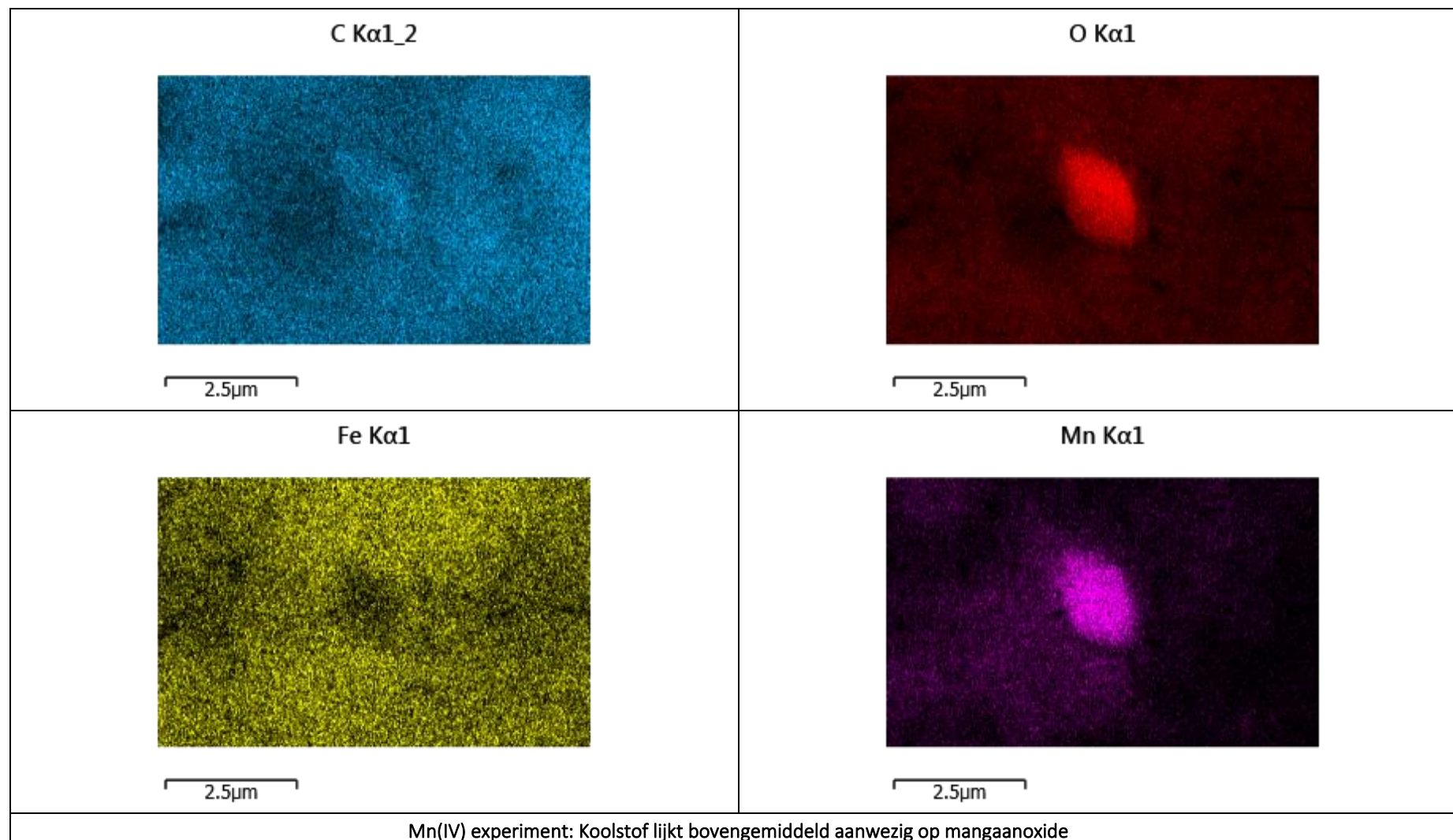
Koolstof lijkt op diverse SEM-EDX analyses verhoogd aanwezig te zijn op de gevonden mangaanoxide deeltjes. In het geval dat dit assimileerbaar koolstof betreft, zou dit kunnen betekenen dat mangaanoxiden een verhoogde potentie hebben voor het stimuleren van nagroei in het drinkwaterdistributienet in vergelijking met ijzeroxiden. Of dit daadwerkelijk het geval is, is niet hard te maken met de onderzoeksresultaten uit dit onderzoek alleen. Specifiek onderzoek gericht op de identificatie van organisch koolstof aan mangaan- en ijzer(hydr)oxiden wordt daarom aanbevolen. In deze bijlage zijn alle voor deze hypothese relevante EDX resultaten gepresenteerd. In een tweetal gevallen lijkt de link tussen mangaan oxiden en aanwezigheid van koolstof duidelijk, maar niet in alle experimenten. De aanwezige organische stof tijdens de matrix was het in Welschap reinwater aanwezige organische materiaal ten tijde van de monstername.











7.3 XRD zuivere componenten

