

Pieter Stuyfzand, Kiwa Water Research / Vrije Universiteit Amsterdam

Naar een effectievere diagnose, therapie en preventie van chemische put- en drainverstopping

Pompputten, leidingen en zuiveringen die verstopen, zijn duur en brengen de leveringszekerheid in gevaar. Terwijl de wetenschappelijke aandacht en aanpak de afgelopen jaren in Nederland uitging naar mechanische putverstopping (op de boorgatwand), bleef chemische putverstopping genadeloos toeslaan. Op veel puttenvelden in Nederland (en in de wereld) aanvaardt men de moeizame lijdensweg van een chemisch constiperende put, drain of leiding, zonder te weten dat er specifieke remedies bestaan en zinvolle preventieve maatregelen. Een snelle diagnose en een toegesneden aanpak zijn essentieel bij chemische verstopping, aangezien een neerslag in de tijd steeds hardnekkiger wordt. Het is wenselijk hiervoor een geprotocolleerde werkwijze te ontwikkelen, zoals in de geneeskunde.

Ook pompputten hebben niet het eeuwige leven. Op de loer liggen verzanding, corrosie, biologische verstopping, mechanische verstopping van de boorgatwand (door deeltjes), en zeker niet de minst onbelangrijke, chemische verstopping van putfilter (zie foto), pomp en leidingen.

Genoemde kwalen leiden niet alleen tot extra kosten voor onderhoud, versnelde afschrijving, een groter aantal reserveputten en hoger energieverbruik, maar ook tot extra milieubelasting via chemicaliëngebruik en meer nieuwbouw en sloop. Bovendien vermindert zo de leveringszekerheid. In Nederland lijdt volgens schattingen 30 procent van de putten onder verstopping door chemische neerslagen, dat is evenveel als onder mechanische putverstopping lijdt¹⁾. In het buitenland liggen de cijfers voor de chemische variant nog beduidend hoger. Chemische verstopping van zuivering en transportleidingen zorgt voor vergelijkbare problemen.

Onderzoek naar putverstopping kent een vrij lange historie. Onderzoek naar putverstopping door ijzerneslagen startte in Nederland in 1968 en mondde in 1975 uit in Kiwa Mededeling 38²⁾. Verzanding van putten werd in 1976 aangepakt met het

verschijnen van Kiwa Mededeling 43³⁾, waarin de omstorting en het maximaal toelaatbare putdebiet centraal stonden. In de periode 2000-2006 is vervolgens collectief onderzoek uitgevoerd naar de mechanische putverstopping, in BTO- en BTS-verband. Belangrijke inzichten in het proces zijn daaruit voortgekomen⁴⁾, twee proefschriften zijn in voorbereiding en zowel curatieve als preventieve maatregelen worden inmiddels uitgetest. Met het verschijnen van het boek 'Regeneriering en Saniering van Brunnen' door Houben & Treskatis⁵⁾ zijn tenslotte nieuwe inzichten geopenbaard in onder andere de oorzaken van chemische putverstopping en in een doelmatiger regeneratie. Toch kwam tijdens een in juni 2006 gehouden workshop over chemische putverstopping naar voren dat chemische putverstopping een zeer algemeen probleem vormt in Nederland en Vlaanderen. Een probleem waarvan behandeling en preventie nog steeds verbetering behoeven.

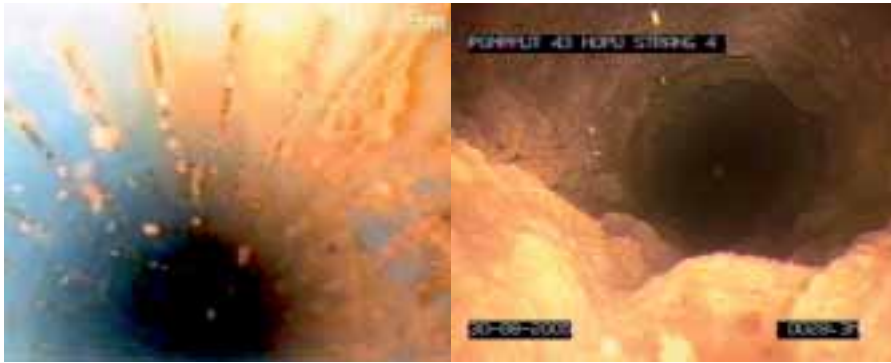
Typen en oorzaken

Navolgende neerslagen worden onderscheiden, in volgorde van afnemend voorkomen (tabel 1): de ijzer(hydr)oxiden ferrihydriet ($\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, vereenvoudigd tot $\text{Fe}(\text{OH})_3$) en goethiet ($\alpha\text{-FeOOH}$); mangaanoxiden (vooral hausmanniet = Mn_3O_4 , doch

tevens MnOOH en MnO_2), die in Duitsland vrij frequent voorkomen bij oeverfiltratwinningen; kalk (CaCO_3), vooral in kalksteen aquifers; en aluminiumhydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), in bovenin verzuurde freatische aquifers.

De belangrijkste oorzaken van chemische putverstopping zijn in volgorde van afnemende betekenis: de menging van verschillende watertypen in en rond de pompput (afbeelding 5), kortsluitstroming via het boorgat (bijvoorbeeld door slechte klei-afdichtingen) of putfilter (bijvoorbeeld tijdens stilstand in een pakket met verticale drukverschillen), ontgassing vooral bij vacuümsystemen en freatische putten met zeer grote afpompingskegel, introductie van atmosferisch zuurstof bij te grote afpompingskegel én turbulente stroming in de put.

De belangrijkste reacties die tot neerslagvorming leiden zijn in tabel 1 samengevat. Micro-organismen spelen een belangrijke rol als katalysator van de meeste reacties. Vooral de ijzeroxiderende bacteriën *Gallionella ferruginea*, *Thiobacillus ferrooxidans* en *Leptothrix ochracea* zijn bekend. Zij zijn essentieel voor de verstopping omdat zij de oxidatie vele malen versnellen en hun biomassa (inclusief slijmen) sterk bijdraagt aan het verstoppingsproces. *Gallionella*



Voorbeelden van verstoppende ijzereerslagen in een verticale pompput (links: foto van Waternet) en een horizontale pompput (rechts: foto van Hydron Midden-Nederland).

een verhoogde temperatuur (gunstig voor endotherme reacties en vooral bacteriegroei), de aanwezigheid van kristalliatiekernen (veelal het neergeslagen materiaal zelf) en afwezigheid van inhibitoren (die de precipitatie vertragen of verhinderen). Illustratief is de formule voor de reactiekinetiek van ijzeroxidatie door zuurstof (reactie 1B in tabel 1), die kan bogen op uitvoerig onderzoek^(6,7,8):

$$d[Fe^{2+}]/dt = k_1[Fe^{2+}][O_2][H^+]^{-2} + k_2[Fe(III)][Fe^{2+}][O_2][H^+]^{-1}$$

met: [X] = activiteit van X in oplossing [mol/L];
 $k_1 = 3 \cdot 10^{-12} \cdot 0.0464 e^{0.1535T}$;
 $k_2 = 1.71 \cdot 10^{-5}$
 T = temperatuur [°C]

De tweede term kan worden verwaarloosd, de temperatuurcorrectie is berekend uit literatuurgegevens⁸⁾. Uit afbeelding 1 volgt dat de vorming van ijzerhydroxidevlokken zeer sterk afhangt van pH en temperatuur.

Wanneer we de menging doorrekenen van twee watertypen, een zuurstofloze ijzerrijke met een zuurstofhoudende ijzerloze, beide iets oververzadigd aan kalk, dan blijkt uit afbeelding 2 het volgende. De hoogste reactiesnelheid hoeft geenszins samen te vallen met een optimale 1:1 mengverhouding.

In afbeelding 2 ligt het optimum bij 80 procent (sub)oxisch met 20 procent anoxisch water, als gevolg van de hogere pH van eerstgenoemde. Verder blijkt de menging van twee kalkverzadigde watertypen de kalkverzadigingsindex te verlagen, een bekend gegeven, hetgeen kalkprecipitatie als hoofdbron van verstopping hier uitsluit.

Diagnose en therapie

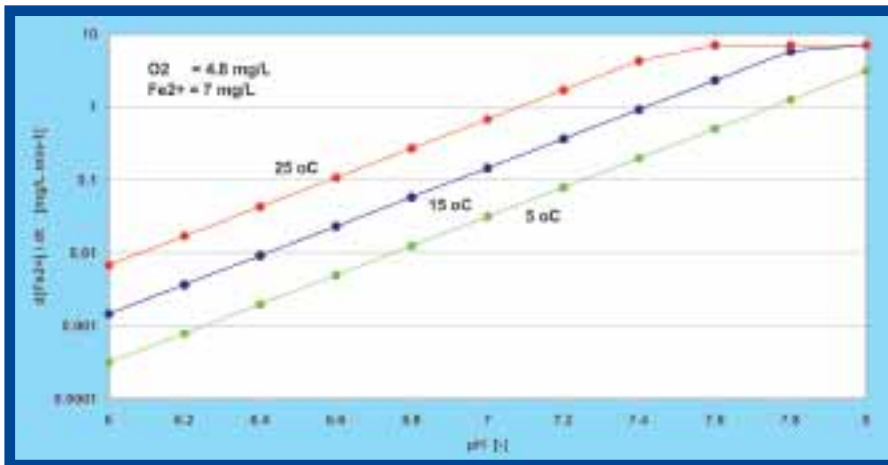
Een juiste behandeling, bewaking en preventie vergen een geprotocolleerde aanpak, in analogie met de geneeskunde (afbeelding 3). Maar al te vaak wordt bijvoorbeeld een door ijzerhydroxiden verstopte put routinematig geregenereerd met chloorbleekloog. Dat oxideert de organische aangroei, hetgeen kortdurend iets helpt maar zeer ongunstig uitpakt jegens de ijzerhydroxiden die juist versneld verhardten tot slechter oplosbaar goethiet. Wat dus ontbreekt, is een goede diagnose van de oorzaak van putverstopping, via een grondige anamnese (opname van voorgeschiedenis put inclusief data van verstopping en chemische analyses) en eventueel aanvullend onderzoek. Op basis van de uitslagen volgt een plan van aanpak inclusief het recept voor regeneratie (indien zinvol). De resultaten dienen bewaakt te worden om hetzij de diagnose hetzij de therapie bij te stellen.

Essentieel is natuurlijk het onderscheiden van chemische en mechanische verstopping en in geval van chemische verstopping het type afzetting. Het is van het grootste belang om de behandeling van een chemische verstopping zo snel mogelijk in te zetten, omdat het neerslag anders verhard of verdicht (afbeelding 4). Met het chemisch rijpen nemen namelijk het

Nr	Basech	Zuur	Voorkomen	Verloppende fase
OPGELOSTE REAGENTA				
1A	$O_2 + 4 Fe^{2+} + 8 HCO_3^- + 2 H_2O \rightarrow 4 Fe(OH)_3 + 8 CO_2$		CCC	Ferrihydroxiet
1B	$O_2 + 4 Fe^{2+} + 10 H_2O \rightarrow 4 Fe(OH)_2 + 8 H^+$		C	Ferrihydroxiet
2A	$O_2 + 8 Mn^{2+} + 12 HCO_3^- \rightarrow 2 Mn_2O_3 + 12 CO_2 + 8 H_2O$		CC	Haassteenit (Mn ₂ O ₃)
2B	$O_2 + 8 Mn^{2+} + 8 H_2O \rightarrow 2 Mn_2O_3 + 12 H^+$		R	Haassteenit (Mn ₂ O ₃)
3	$Ca^{2+} + 2 HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$		CC	Calciet
4	$Al^{3+} + 3 HCO_3^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3 CO_2$		R	Gibbalet
5	$2 Si_2 + NH_4^+ + 2 HCO_3^- \rightarrow 2 CH_4 + NH_3 + (2-x) CO_2 + 2 H_2O$		G?	Silicium
6	$(2-x) O_2 + CH_4 \rightarrow x CH_4 + (1-x) CO_2 + (2-x) H_2O$		G?	Silicium
7A	$NO_2^- + 3 Fe^{2+} + 8 HCO_3^- + 3 H_2O \rightarrow 3 Fe(OH)_3 + 0.5 N_2 + 9 CO_2$?	Ferrihydroxiet
7B	$NO_2^- + 6 Fe^{2+} + 12 H_2O \rightarrow 3 Fe(OH)_2 + 0.5 N_2 + 9 H^+$?	Ferrihydroxiet
8A	$NO_3^- + 3 Fe^{2+} + 8 HCO_3^- + 2 H_2O \rightarrow 3 Fe(OH)_3 + 0.5 N_2 + 8 CO_2$?	Ferrihydroxiet
8B	$NO_3^- + 2 Fe^{2+} + 7 H_2O \rightarrow 2 Fe(OH)_3 + 0.5 N_2 + 5 H^+$?	Ferrihydroxiet
BIOFILM = OPGELOSTE REAGENTA				
9	$SO_4^{2-} + 2 CH_4 + Fe^{2+} \rightarrow FeS + 2 CO_2 + 2 H_2O$		CC	Biomassa + Hydrozooliet
10	$2 SO_4^{2-} + 3 CH_4 + Fe^{2+} \rightarrow FeS_2 + 2 HCO_3^- + 1.5 CO_2 + 2.5 H_2O$		CC	Biomassa + Pyriet

CCC = zeer algemeen; CC = algemeen; C = minder algemeen; R = zeldzaam

Tabel 1. Overzicht van de belangrijkste reacties die tot verstoppende neerslagen leiden. Het belang van de reacties met voorkomen = ?, is onbekend en verdient nader onderzoek.



Afb. 1: De oxidatiesnelheid van Fe²⁺-ionen door zuurstof (d[Fe²⁺]/dt) volgens reactie 1B in tabel 1, berekend met Eq.1, neemt toe met pH en temperatuur.

is autotroof (chemolithotroof) en dus in staat om zich met opgelost koolzuurgas te voeden. Deze opname van CO₂ en de oxidatie van slijmen en dode cellen in de biofilm mede door sulfaat verklaren dat het verstoppende materiaal tevens uit enige kalk en ijzersulfiden kan bestaan.

Risicofactoren

De belangrijkste risicofactoren laten zich direct uit de reactievergelijkingen in tabel 1 afleiden, wetende dat een snelle reactie, hoge omzetting en goede aanhechting de

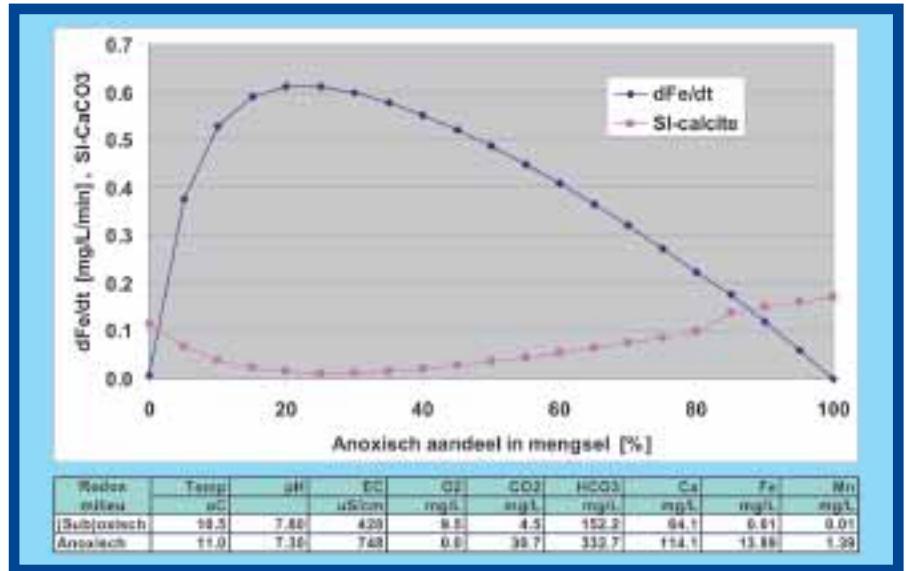
verstopping bevorderen. Doorslaggevend bij het ontstaan van neerslagen zijn dus de aanwezigheid rond het pompfilter van watertypen die met elkaar reageren, een goede menging van die watertypen door turbulentie in combinatie met lange contacttijden, hoge concentraties reagentia, een voorspoedige afvoer van reactieproducten (met name koolzuur) én ruwe oppervlakken en semistagnante zones in de put. Daarbij voegen zich de aanwezigheid van bovengenoemde bacteriën, voldoende nutriënten voor hen (met name stikstof en fosfaat),

reactieve oppervlak van het neerslag en de oplosbaarheid af. Dat is ongunstig voor een effectieve behandeling. Een effectieve behandeling start met mechanische middelen (zoals borstelen, jutteren, hoge druk lans en jetting) en wordt gevolgd door introductie (lieft sectiegewijs) van chemicaliën inclusief langdurig jutteren. Daarbij kan men zich bedienen van oxidatoren als waterstofperoxide en chloorbleekloog indien biomassa het hoofdprobleem vormt; zuren als HCl (redox-inert), oxaalzuur (tevens reductor) en HNO₃ (tevens oxidator) indien het kalk, ijzer(hydr)oxiden of aluminiumhydroxide betreft; complexerende agentia zoals calgon (polyfosfaat) en Na-citraat als aanvulling op de zuren of reductoren ter verhoging van de oplosbaarheid van de metalen én reductoren plus complexvormers. Laatstgenoemde is de aangewezen methode voor oplossing van ijzer(hydr)oxiden. Het Duitse, gepatenteerde Aixtractor 2.0 is zo'n middel dat uitstekend presteert⁹. Het is vergelijkbaar met een oude methode in de bodemkunde¹⁰, die bestaat uit Na-dithioniet, Na₂CO₃ en Na-citraat. Voordeel ervan is dat het niet zuur is, zodat metalen onderdelen van de put niet corroderen en het geen agressiviteit verliest aan bijvoorbeeld schelpkalk in de aquifer. Voor meer achtergrondinformatie en uitvoeringsdetails bij putregeneratiemethoden zie^{4),5)}.

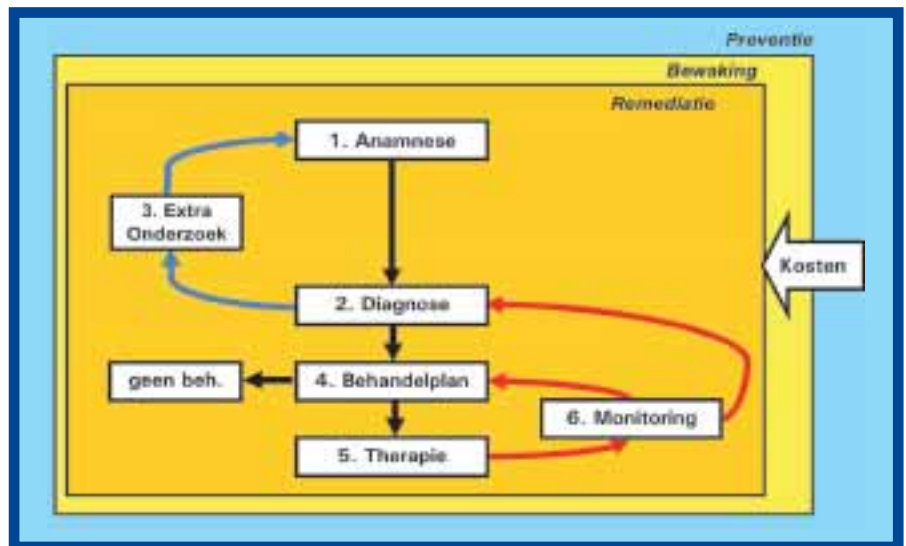
Preventie en bewaking

Preventieve maatregelen tegen chemische neerslagen kunnen bijvoorbeeld bestaan uit een gescheiden ondiepe en diepe winning (afbeelding 5), algehele verdieping van de winning, een beter putontwerp, of een aangepast putschakelschema. Een oude oplossing biedt de zogenaamde haalbuisconstructie, waarbij het diepere ijzerrijke grondwater gescheiden onttrokken wordt van het ondiepe zuurstofrijke water. Dit systeem leidt tot aanzienlijk minder neerslagvorming in het putfilter zoals Kiwa-Mededeling 38 laat zien (afbeelding 6), maar verplaatst het probleem naar de stijgleiding, afsluiters, transportleiding en zelfs de nazuivering (aldus P. Dammers van DZH). Problemen bij de pompput kunnen echter ten dele voorkomen worden met de zogeheten olifantstand⁹⁾.

Het succes van een putregeneratie staat of valt met een vroegtijdige diagnose en snelle, toegesneden aanpak. Dat vergt een gedegen bewaking (monitoring) van de mate van verstopping (oplopende drukverschil tussen formatie en put of dalende specifieke debiet) en de aard van verstopping (mechanisch of chemisch, type neerslag). Dat kan via regelmatige peiling van stijghoogten binnen de put en in de omstorting (zie ook⁴⁾), regelmatige debietsmetingen en periodieke analyse van het opgepompte water uit elke put op bijvoorbeeld O₂, NO₃ en Fe-totaal, of op zwevend stof via een high volume sampler. Het volstaat daarbij om het afgefilterde materiaal te analyseren op Fe, Mn, Ca en Al na HNO₃-extractie of het geheel met XRF te analyseren. De inzet van online technieken zoals divers, de UV-sonde en troebelingsmetingen, biedt goede perspectieven.

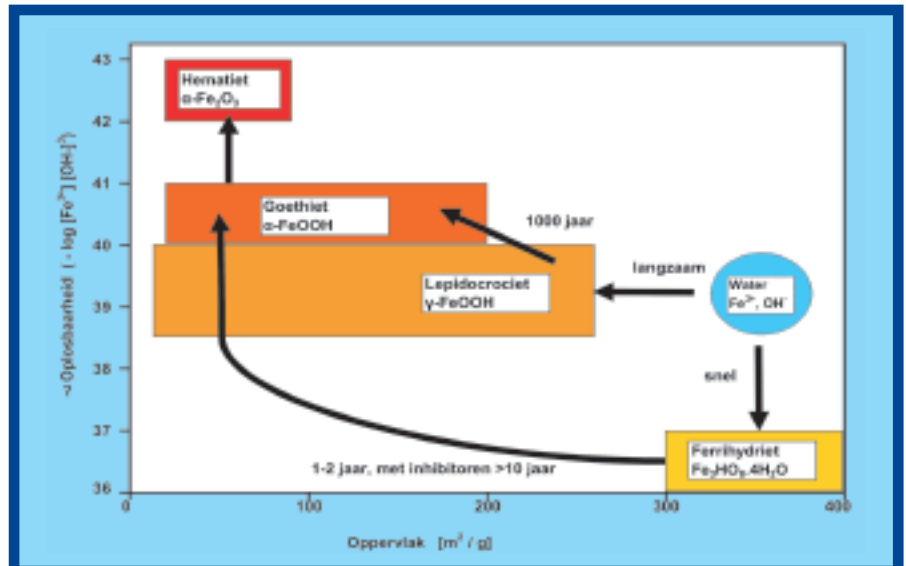


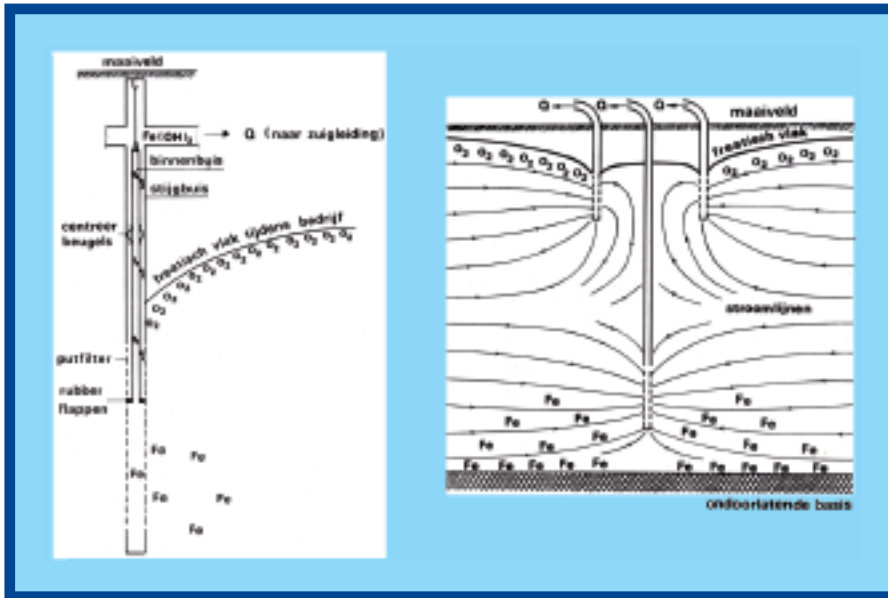
Afb. 2: De kinetiek van ijzeroxidatie (dFe/dt) hangt ook af van de mengverhouding, en de kalkverzadigingsindex (SI) van het mengsel neemt af ten opzichte van de eindleden. Berekeningen zijn uitgegaan van onderstaande twee waterkwaliteiten.



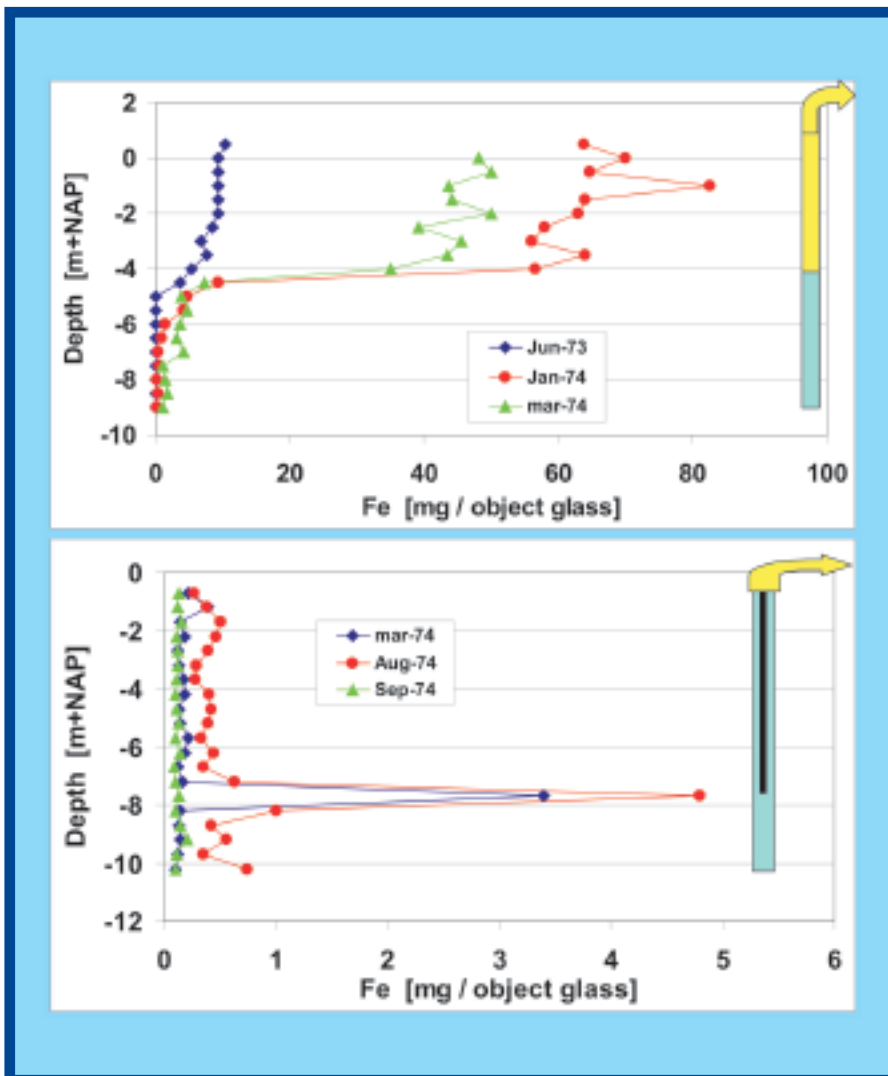
Afb. 3: Voorkomen is beter dan genezen. Een verstoppende pompput vergt een geprotocolleerde aanpak ongeveer volgens de geneeskunde.

Afb. 4: Rekristallisatie (chemische rijping door waterverlies) van vers ferrihydriet (algemeen) en lepidocrociet (zelden) tot goethiet (algemeen) en eventueel hematiet (zelden). Gebaseerd op gegevens in⁹⁾.





Afb. 5: Maatregelen ter preventie van chemische putverstopping kunnen bestaan uit de gescheiden winning van bijvoorbeeld diep ijzerrijk en ondiep zuurstofrijk grondwater, binnen hetzij een pompput via een haalbuis (links, naar²⁾), hetzij een grondwaterwingebied (rechts, naar¹⁾).



Afb. 6: Het succes van de haalbuis in het voorkomen van verstopping door ijzernerlagen blijkt uit het verschil in afgezet ijzer op objectglasjes die telkens voor 14 dagen in de pompput gehangen werden op de aangegeven diepten. Boven: zonder haalbuis. Onder: met haalbuis. Beide situaties kennen een centrale zuigleiding. De eerste metingen betreffen een schone put. In de latere metingen zonder haalbuis vertoont de ijzerafzetting een uitbreiding naar de diepte. De metingen met haalbuis op aangegeven diepte (maart en augustus 1974) laten zien dat zich ter plaatse van de haalbuis ijzer afzet. In september 1974 werd de haalbuis opgetrokken naar 4 m-NAP, hetgeen tot aanzienlijk minder ijzerafzetting leidde. Bewerking van gegevens in²⁾.

Onderzoeksbehoefte

De kosten van chemische putverstopping bedragen vermoedelijk, voor de drinkwatervoorziening in Nederland, zes miljoen euro per jaar. Dit is vergelijkbaar met de kosten van mechanische putverstopping¹⁾. Het betreft zo'n 1.200 pompputten, die dus elk jaarlijks 5.000 euro extra kosten. Met een geprotocolleerde aanpak stoeënd op collectief, integraal onderzoek (bijvoorbeeld in BTO-verband, van bron t/m zuivering) moet het mogelijk zijn om de pandemische, chemische putverstopping te voorkomen of beter beheersbaar te maken en zo de kosten minstens te halveren. De toenemende verspreiding van nitraat vormt een belangrijk punt van aandacht, omdat nitraat met tweewaardige ijzerionen kan reageren en zo de pandemie helpt te escaleren. Hier liggen wetenschappelijke vragen of die reactie wel voldoende snel verloopt en in hoeverre bacteriën helpen.

Collectief onderzoek zou zich moeten richten op onder andere protocollen voor bewaking, therapie en preventie, een evaluatie van de effecten van chemische neerslagen op leidingen en nazuivering, methoden ter herkenning van redoxgrensvlakken in de bodem en ter bepaling van hun verplaatsingssnelheid én de hydraulische en hydrogeochemische processen in een putfilter tijdens stilstand van de pomp.

LITERATUUR

- Schrama E., M. Balemans en C. van Beek (2001). Quick scan putverstopping en regeneratie bij 5 waterbedrijven. Kiwa-rapport BTO 2001-169c.
- Kobus E. en W. Vlasblom (1975). Putverstopping door ijzernerlagen te Castricum. Kiwa-Mededeling 38.
- Kobus E., T. Olsthoorn, H. Tuinzaad en A. de Vogel (1976). Omstortingen van waterwinningsputten en het maximaal toelaatbare putdebiet. Kiwa-Mededeling 45.
- IF Technology (2006). Voorkomen en verwijderen van putverstopping door deeltjes op de boorgatwand; richtlijnen voor ontwerp, realisatie, bedrijfsvoering en regeneratie van pompputten. Kiwa Water Research.
- Houben G. en C. Treskatis (2003). Regenerierung und Sanierung von Brunnen. Oldenbourg Industrieverlag München.
- Just G. (1908). Z. Phys. Chem nr. 63, pag. 385.
- Lerk C. (1965). Enkele aspecten van de ontijzering van grondwater. Proefschrift TH Delft.
- Stumm W. en J. Morgan (1981). Aquatic chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. J. Wiley & Sons.
- Peters J., A. Stakelbeek, J. Demarteau, Q. Slings en J. Mostert (1990). Optimalisatie en renovatie infiltratiegebied Castricum; masterplan. Kiwa-rapport SWO 90.256.
- Mehra O. en M. Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In 'Clays and clay minerals'. Proceedings 7th Natl. Congr., Pergamon, London.
- Van Beek C. en M. Brandes (1977). Regeneratie van putten. H₂O nr. 10, pag. 546-551.
- Van den Berg G., G. Cirkel en B. Drijver (2007). Aanpak putverstopping door chemische neerslagen kan en moet effectiever. H₂O nr. 8, pag. 16-17.