



Karakterisatie van ijzerslib en -zand

Een verkenning van de mogelijkheden van het gebruik van deze reststoffen om fosfaatverliezen vanuit landbouwgronden naar het oppervlaktewater te verminderen

Alterra-rapport 2047
ISSN 1566-7197

G.F. Koopmans, W.J. Chardon en J.E. Groenenberg

Karakterisatie van ijzerslib en -zand

Karakterisatie van ijzerslib en -zand

Een verkenning van de mogelijkheden van het gebruik van deze reststoffen om fosfaatverliezen vanuit landbouwgronden naar het oppervlaktewater te verminderen

G.F. Koopmans, W.J. Chardon en J.E. Groenenberg

Alterra-rapport 2047

Alterra Wageningen UR
Wageningen, 2010



Referaat

Koopmans, G.F., W.J. Chardon en J.E. Groenenberg, 2010. Karakterisatie van ijzerslib en -zand en een verkenning van de mogelijkheden van het gebruik van deze reststoffen om fosfaatverliezen vanuit landbouwgronden naar het oppervlaktewater te verminderen. Wageningen, Alterra, Alterra-Rapport 2047_binnenwerk. 52 blz.; 8 fig.; 14 tab.; 47 ref.

Het fosfaatgehalte van Nederlandse landbouwgronden in gebieden met (intensieve) veehouderij is vaak hoog. Dit leidt tot ongewenste fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater. Perceelsgerichte maatregelen zijn noodzakelijk om deze verliezen te verminderen en de oppervlaktewaterkwaliteit te verbeteren. Een voorbeeld hiervan is het inwerken van fosfaatbindende materialen in 'iron reactieve barriers' in de bodem of het toepassen van deze materialen in filters die aan het uiteinde van drainagebuizen kunnen worden gekoppeld. Ijzerslib (Fe-slib) en -zand (Fe-zand) kunnen worden gebruikt voor het binden van fosfaat. Alterra heeft samen met het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. onderzoek gedaan naar de fysisch-chemische eigenschappen van Fe-slib en -zand en de effectiviteit van deze reststoffen om fosfaat te binden. De resultaten hiervan worden in dit rapport beschreven. Bovendien worden de mogelijkheden voor toepassing van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' en filters verder uitgewerkt.

Trefwoorden: fosfaat, verliezen, maatregelen, ijzerslib, ijzerzand, filters, iron reactive barriers, adsorptie-isothermen.

ISSN 1566-7197

Dit rapport is gratis te downloaden van www.alterra.wur.nl (ga naar 'Alterra-rapporten'). Alterra Wageningen UR verstrekt geen gedrukte exemplaren van rapporten. Gedrukte exemplaren zijn verkrijgbaar via een externe leverancier. Kijk hiervoor op www.boomblad.nl/rapportenservice.

© 2010 Alterra Wageningen UR, Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland
Telefoon 0317 48 07 00; fax 0317 41 90 00; e-mail info.alterra@wur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra Wageningen UR.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alterra-rapport 2047
Wageningen, juni 2010

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
1.1 Achtergrond	11
1.2 Aanvullende maatregelen	11
1.3 Onderzoek	12
1.3.1 Fase 1	13
1.3.2 Fase 2	13
1.3.3 Fase 3	14
1.4 Doelstelling	14
1.5 Leeswijzer	15
2 Materiaal en methoden	17
2.1 Herkomst van het ijzerslib en -zand	17
2.2 Voorbewerking van ijzerslib en -zand	18
2.3 Karakterisering van fysisch-chemische eigenschappen van ijzerslib en -zand	18
2.3.1 Algemene eigenschappen	18
2.3.2 Totale en beschikbare gehalten van verschillende elementen	19
2.3.3 Speciatie van ijzer	19
2.4 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: schudproeven	21
2.4.1 Fosfaatadsorptie-isotherm	21
2.4.2 Competitie tussen ortho-fosfaat en DOC	22
2.5 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: kolomproeven	23
3 Resultaten en discussie	27
3.1 Karakterisatie van fysisch-chemische eigenschappen van ijzerslib en -zand	27
3.1.1 Algemene eigenschappen	27
3.1.2 Totale en beschikbare gehalten van verschillende elementen	29
3.1.3 Speciatie van ijzer	32
3.2 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: schudproeven	34
3.2.1 Adsorptie-isotherm	34
3.2.2 Competitie tussen fosfaat en DOC	37
3.3 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: kolomproef	38
4 Praktische mogelijkheden voor het gebruik van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' en filters	43
4.1 Maximale waterdoorlaatbaarheid	43
4.1.1 Fe-slib in 'iron reactive barriers'	43
4.1.2 Fe-slib in filters	43
4.1.3 Fe-zand in 'iron reactive barriers' en filters	44
4.2 Totale en beschikbare arseen- en zware metalengehalten	44
4.3 Hoeveelheid Fe-slib in filters	45
5 Conclusies	47
Literatuur	51

Woord vooraf

Het in dit rapport beschreven onderzoek is uitgevoerd in het kader van het project getiteld 'Het gebruik van nitraatreducerende en fosfaatbindende materialen om lekken in nutriëntenkringlopen te dichten'. Dit project, waarvan Alterra de penvoerder is en het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. één van de samenwerkingspartners, wordt gefinancierd door SenterNovem. Hierbij willen de auteurs Rien van Oers, werkzaam bij Brabant Water N.V. als specialist op het gebied van 'Terreinen en Reststoffen' bedanken voor zijn vooruitziende blik om het hergebruik van reststoffen zoals ijzerslib en -zand voor milieukundige toepassingen in de bodem te stimuleren én voor de prettige samenwerking. Wij bedanken Rémi Dupas voor het uitvoeren van een aantal laboratoriumproeven, Jaap Nelemans en Willeke van Tintelen voor de uitvoering van de kolomproeven, en Erwin Temminghoff voor zijn hulp bij de opzet van de laboratoriumproeven.

Samenvatting

Het fosfaatgehalte van Nederlandse landbouwgronden in gebieden met (intensieve) veehouderij is vaak hoog doordat gedurende lange tijd veel meer fosfaat via dierlijke mest en kunstmest is aangevoerd dan via de oogst van het gewas is afgevoerd. De verhoogde fosfaatgehalten leiden tot ongewenste verliezen naar het oppervlaktewater. Verrijking van het oppervlaktewater met fosfaat veroorzaakt een overmatige groei van planten, in het bijzonder bepaalde algensoorten, waardoor het water groen kleurt ('groene soep') en troebel wordt (eutrofiëring). De urgentie om deze problematiek aan te pakken is groot. Het oppervlaktewater moet in de nabije toekomst (2015) voldoen aan de kwaliteitseisen van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). De hoofddoelstelling van deze richtlijn is het bereiken van een goede ecologische en chemische waterkwaliteit. In gebieden met hoge fosfaatverliezen zijn aanvullende maatregelen nodig om in 2015 aan de eisen van de KRW te kunnen voldoen.

Perceelsgerichte maatregelen zijn noodzakelijk om de fosfaatverliezen te verminderen en de oppervlaktewaterkwaliteit te verbeteren. Deze maatregelen moeten kosteneffectief zijn en inpasbaar in de praktijk. Een mogelijk voorbeeld hiervan is het inwerken van fosfaatbindende materialen in waterdoorlatende ijzerschermen in de bodem ofwel 'iron reactive barriers' of het toepassen van deze materialen in filters die aan het uiteinde van drainagebuizen kunnen worden gekoppeld. Ijzerslib (Fe-slib) en -zand (Fe-zand) kunnen worden gebruikt voor het binden van fosfaat. Dit is mogelijk omdat deze materialen relatief veel ijzeroxide bevatten. Ijzeroxide heeft een grote capaciteit om fosfaat te binden. Ijzerslib en -zand komen vrij als reststoffen tijdens de zuivering van grondwater voor drink- en industriewater. Om Fe-slib en -zand te kunnen toepassen in 'iron reactive barriers' of filters zijn gegevens nodig van de fysisch-chemische eigenschappen en de effectiviteit van deze reststoffen om fosfaat te binden. Deze gegevens zijn door onderzoekers van Alterra verzameld in het kader van het project getiteld 'Het gebruik van nitraatreducerende en fosfaatbindende materialen om lekken in nutriëntenkringlopen te dichten'. Dit project, waarvan Alterra de penvoerder is en het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. één van de samenwerkingspartners, wordt gefinancierd door SenterNovem. De fysisch-chemische eigenschappen en de effectiviteit van Fe-slib en -zand om fosfaat vast te leggen worden in dit rapport beschreven en worden gebruikt om de mogelijkheden voor toepassing van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' en filters verder uit te werken.

Ijzer en Ca zijn kwantitatief gezien de belangrijkste elementen in Fe-slib en -zand. Het Fe in deze reststoffen is grotendeels aanwezig in de vorm van amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ terwijl Ca voorkomt als CaCO_3 . Bij toetsing van de totale gehalten van As en zware metalen in Fe-slib en -zand aan de normen die gelden als deze reststoffen aan de bodem worden toegediend blijkt alleen het totale Cd-gehalte in Fe-slib norm-overschrijdend te zijn; de gehalten van As en overige zware metalen zijn veel lager dan de normen.

Het Fe-slib is goed in staat om fosfaat vast te leggen in eenvoudige schudproeven die zijn gebruikt om adsorptie-isothermen te bepalen. De vorm van de isotherm is steil bij lage fosfaatconcentraties in oplossing maar vlak duidelijk af bij een toenemende concentratie. Bij een hogere fosfaatconcentratie kan het Fe-slib dus minder goed fosfaat binden. Er is duidelijk sprake van reactiekinetiek; de binding van fosfaat aan het Fe-slib neemt toe met de tijd terwijl de fosfaatconcentratie afneemt. Binding van fosfaat aan in het Fe-slib aanwezige Fe-oxiden is het dominante bindingsmechanisme. De fosfaatbindingscapaciteit van Fe-slib is hoger dan van natuurlijke ijzermineralen zoals goethiet. Tijdens de kolomproeven is zowel Fe-slib als Fe-zand goed in staat om fosfaat vast te leggen. Doorbraak van fosfaat duurt langer als de kolom meer Fe bevat in de vorm van Fe-slib of -zand. Het Fe-slib in de kolomproeven legt meer fosfaat vast dan verwacht op basis van de adsorptie-isothermen. Dit is het gevolg van reactiekinetiek van fosfaat. Dit effect zal in de praktijk optreden als het

filtermateriaal langere tijd in filters wordt gebruikt en Fe-oxiden lang aan fosfaat worden blootgesteld. Het is moeilijk om bij het bepalen van de benodigde hoeveelheid filtermateriaal in kwantitatieve zin rekening te houden met dit effect, omdat er geen eenvoudige rekenmodellen bestaan die rekening houden met reactiekinetiek.

De maximale waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib is lager dan die van zandgronden. Dit heeft gevolgen voor de toepasbaarheid van Fe-slib in 'iron reactive barriers' in zandgronden. Deze zandgronden zijn juist belangrijk omdat de fosfaatproblematiek zich in Nederland voor een belangrijk deel afspeelt op deze grondsoort. Bij het inwerken van Fe-slib met een lage doorlaatbaarheid in schermen in zandgronden bestaat het risico dat er een verticale laag ontstaat met een hogere hydraulische weerstand dan die van de omringende bodem.

Geadviseerd wordt om voor 'iron reactive barriers' een Fe-slib/zandmengsel met maximaal 10% Fe-slib te gebruiken, omdat de waterdoorlaatbaarheid dan nog steeds duidelijk hoger is dan die van zandgronden. De maximale waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib is te laag voor gebruik in filters als die gekoppeld worden aan een drainagebuis. Een filter met alleen Fe-slib werkt als een prop waardoor de drainagebuis en het bodemprofiel uiteindelijk vollopen met water. Zelfs als Fe-slib wordt gemengd met zand is de waterdoorlaatbaarheid nog te laag om het afgevoerde water volledig door het filter te leiden. Door het Fe-slib te granuleren tot een product met een grovere textuur kan de waterdoorlaatbaarheid sterk toenemen. Een voorbeeld hiervan is FerroSorp®; dit is een gegranuleerd product met een zeer hoge filtercapaciteit. Het is nog onzeker of Fe-zand een voldoende hoge waterdoorlaatbaarheid heeft om te kunnen worden toegepast in filters; dit moet worden getest in het veld. Of Fe-zand en FerroSorp® in filters voldoende fosfaat kunnen verwijderen uit drainagewater zal moeten blijken uit veldproeven.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

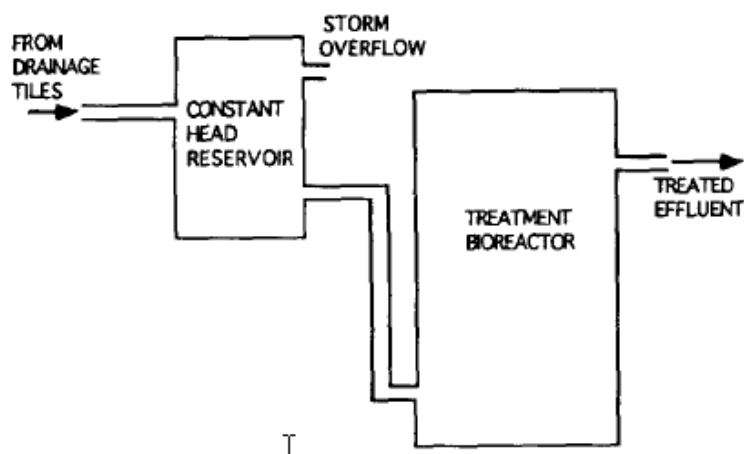
Het stikstof- en fosfaatgehalte van Nederlandse landbouwgronden in gebieden met (intensieve) veehouderij is vaak hoog doordat gedurende lange tijd veel meer stikstof en fosfaat via dierlijke mest en kunstmest is aangevoerd dan via de oogst van het gewas is afgevoerd. Een neveneffect van het gebruik van dierlijke mest is de gestage aanvoer van koper en zink naar de bodem. De verhoogde gehalten van nutriënten en zware metalen in de bodem leiden tot ongewenste verliezen naar het oppervlaktewater. In het Nederlandse oppervlaktewater zijn de stikstof- en fosfaatconcentraties vaak hoog en veroorzaken eutrofiëring (RIVM, 2002). De aanvoer van koper en zink via dierlijke mest naar landbouwgronden leidt tot overschrijdingen van het Maximaal Toelaatbare Risiconiveau (MTR) in het oppervlaktewater; daarnaast zijn arseen en nikkel vaak in verhoogde concentraties aanwezig (Bonten en Groenenberg, 2008). Dit kan tot toxiciteiteffecten leiden bij aquatische organismen. De urgentie om deze problematiek aan te pakken is groot. Het oppervlaktewater moet in de nabije toekomst (2015) voldoen aan de kwaliteitseisen van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). De hoofd-doelstelling van deze richtlijn is het bereiken van een goede ecologische en chemische waterkwaliteit.

De relatieve bijdrage van stikstofverliezen uit landbouwgronden aan de totale stikstofbelasting van het Nederlandse oppervlaktewater werd voor 2000 geschat op 60%; de bijdrage van andere bronnen zoals industrie en rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) op respectievelijk 4 en 32% (RIVM, 2002). Voor fosfaat werd de bijdrage van landbouwgronden geschat op 44% en de bijdrage van industrie en RWZI's op respectievelijk 16 en 32%. Voor koper en zink werd de bijdrage van landbouwgronden geschat op circa 30 tot 40% (Bonten en Groenenberg, 2008). Ten opzichte van de situatie in 1985 is de bijdrage van stikstof en fosfaat van industrie en RWZI's drastisch afgenomen, maar een verdere afname is relatief kostbaar. Hierdoor is de aandacht van de Nederlandse overheid verschoven naar het verminderen van nutriëntenverliezen uit landbouwgronden. Zware metalenverliezen staan in vergelijking met nutriënten daartegenover nog veel minder in de belangstelling van de overheid. In sommige delen van het landelijk gebied zal met het generieke brongerichte beleid niet kunnen worden voldaan aan de eisen die de KRW stelt aan de oppervlaktewaterkwaliteit. Als gevolg van de ophoping van fosfaat en stikstof en koper en zink in landbouwgronden in het verleden ontstaat een nalieffect waarbij de verliezen van deze nutriënten en zware metalen gedurende langere tijd onveranderd hoog kunnen blijven (Van der Bolt et al., 2003; Chardon, 2006). In deze gebieden zijn daardoor aanvullende maatregelen nodig om in 2015 aan de eisen van de KRW te kunnen voldoen.

1.2 Aanvullende maatregelen

Maatregelen in aanvulling op het generieke brongerichte beleid die op plek- en perceelsniveau kunnen worden toegepast zijn noodzakelijk om de verliezen van fosfaat door middel van uitspoeling van bodemwater door de slootwand en drainagebuizen naar het oppervlaktewater te verminderen. Dergelijke maatregelen moeten kosteneffectief zijn en inpasbaar in de praktijk. Voorbeelden van gangbare maatregelen zijn de aanleg van helofytenfilters of bufferstrips en het onttrekken van fosfaat aan de grond door middel van het oogsten en afvoeren van een gewas zonder fosfaatbemesting (uitmijnen) (Ligtvoet et al., 2008). Nadelen van helofytenfilters en bufferstrips zijn het grote ruimtebeslag en hoge kosten (Noij et al., 2008). Het succes van uitmijnen is sterk afhankelijk van de plaatselijke condities. Uitmijnen biedt bijvoorbeeld geen oplossing om fosfaatuitspoeling te verminderen als het fosfaat zich heeft verspreid in bodemlagen onder de bewortelbare zone (Koopmans et al., 2004b). Een alternatief voor deze maatregelen is het inwerken van fosfaatbindende

materialen in zogenaamde waterdoorlatende ijzerschermen ofwel 'iron reactive barriers' in de bodem of het toepassen van dergelijke materialen in filters die aan het uiteinde van drainagebuizen kunnen worden gekoppeld (figuur 1). IJzerhoudend slib (Fe-slib) en zand (Fe-zand) kunnen worden gebruikt voor het binden van fosfaat. Dit is mogelijk omdat deze materialen relatief veel Fe-oxide bevatten. IJzeroxide bezit een grote capaciteit om ortho-fosfaat (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988) en organische fosfaatverbindingen uit de bodemoplossing en het drainagewater vast te leggen. IJzerslib en -zand komen vrij als reststoffen tijdens de zuivering van grondwater voor drink- en industriewater. Er is tot nog toe echter weinig onderzoek verricht naar het mogelijke hergebruik van de bovengenoemde reststoffen in 'iron reactive barriers' of filters om fosfaatverliezen uit landbouwgronden naar het oppervlaktewater te verminderen.



Figuur 1

Voorbeeld van een filtersysteem (Blowes et al., 1994).

Het Fe-slib en -zand welke in het in dit rapport beschreven onderzoek zijn gebruikt zijn afkomstig van het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. Deze materialen worden voor een belangrijk deel hergebruikt. Het Fe-slib wordt geleverd aan de baksteenindustrie, toegepast in geluidswallen en gebruikt als sulfaatbinder voor RWZI's, bij mestvergisting en in leerlooierijen. Het Fe-zand vindt een weg naar de betonindustrie. Hergebruik van het Fe-slib voor de productie van bakstenen wordt bemoeilijkt door de grote transportafstanden tussen de waterproductiebedrijven in Brabant en de baksteenindustrie elders in Nederland; dit leidt tot hoge afzetkosten. Voor het hergebruik van Fe-slib in leerlooierijen dient een relatief hoge financiële bijbetaling door Brabant Water N.V. plaats te vinden. Hergebruik van Fe-slib en -zand in landbouwgronden in de provincie Brabant om fosfaatverliezen naar het oppervlaktewater te verminderen verdient dus de voorkeur. Brabant Water N.V. kent 34 waterproductiebedrijven met een goede geografische verspreiding, en dit garandeert goede lokale aanvoermogelijkheden om deze reststoffen op een kosteneffectieve wijze te hergebruiken.

1.3 Onderzoek

Voor het gebruik van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' of filters zijn gegevens nodig van de fysisch-chemische eigenschappen en de effectiviteit van deze materialen om fosfaat te binden. Deze gegevens kunnen worden vastgesteld door middel van experimenteel onderzoek in het laboratorium. De resultaten van dergelijk onderzoek worden in dit rapport beschreven. Het onderzoek bestaat uit drie verschillende fasen. Tijdens de eerste fase zijn de fysisch-chemische eigenschappen van het Fe-slib en -zand uitgebreid gekarakteriseerd. Tijdens de tweede fase is de effectiviteit van Fe-slib om fosfaat te binden vastgesteld met behulp van een-

voudige schud-proeven. Tijdens de derde fase is de effectiviteit van zowel Fe-slib als -zand om fosfaat te binden onderzocht in kolomproeven. Deze fasen worden in de volgende subparagrafen verder toegelicht.

1.3.1 Fase 1

Textuur, organische stof (OS) en de dichtheid zijn bepaald, omdat deze eigenschappen de waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib en -zand beïnvloeden (Wösten et al., 2001). De waterdoorlaatbaarheid is belangrijk omdat tijdens het zuiveren van het afvoerwater uit drainagebuizen met filters er geen wateroverlast mag ontstaan; als het filtermateriaal een te lage doorlaatbaarheid heeft werkt het filter als een prop waardoor de drainagebuis en het bodemprofiel uiteindelijk vollopen met water. Voor een boer is het belangrijk om het land te kunnen bewerken; als het land nat is dan is dit niet mogelijk. Dit ondermijnt de acceptatie en het draagvlak van deze maatregel voor toepassing in de praktijk.

Het CaCO_3 -gehalte van Fe-slib en -zand is bepaald omdat het fosfaat kan binden en het de pH buffert; de pH beïnvloedt in sterke mate het bindingsgedrag van ortho-fosfaat aan Fe-oxide, waarbij bij toenemende pH minder ortho-fosfaat wordt gebonden. Daarnaast kan CaCO_3 dienen als bron voor Ca, en kan ortho-fosfaat neerslaan met Ca als calciumfosfaat. Het specifieke oppervlak van beide reststoffen is bepaald omdat dit een maat geeft voor de reactiviteit van Fe-slib en -zand ten aanzien van fosfaat.

Het totale Fe-gehalte van Fe-slib en -zand is bepaald omdat dit een indicatie geeft van de hoeveelheid Fe die mogelijk aanwezig is in de vorm van Fe-oxide. Met andere woorden: het Fe-gehalte geeft een indicatie van de capaciteit van beide reststoffen om fosfaat te binden. IJzerslib en -zand kunnen naast Fe ook fosfaat, arseen en zware metalen bevatten, omdat deze elementen van nature aanwezig zijn in het grondwater. De input van fosfaat, arseen en zware metalen is ongewenst omdat dit kan leiden tot een verslechtering van de bodem- of oppervlaktewaterkwaliteit en deze input dient daarom bekend te zijn. Een totale hoeveelheid van een element geeft echter geen indicatie van de hoeveelheid die beschikbaar is voor opname door planten of voor uitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater tijdens het gebruik van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' of filters. Daarom is, in aanvulling op het totale gehalte, de beschikbare hoeveelheid van fosfaat, arseen en zware metalen in deze reststoffen bepaald.

In Fe-slib en -zand is Fe waarschijnlijk voor het grootste deel aanwezig in de vorm van oxiden. De aard van deze Fe-oxiden kan verschillen van meer amorf tot juist meer kristallijn materiaal (Schwertmann en Taylor, 1989). Dit hangt onder meer af van de leeftijd van het Fe-slib en -zand en de temperatuur waarbij deze reststoffen zijn bewaard. Amorfe Fe-oxiden hebben gewoonlijk een hogere affiniteit en capaciteit om fosfaat vast te leggen dan kristallijne Fe-oxiden. De verdeling van de totale hoeveelheid Fe over deze verschillende vormen wordt speciatie genoemd. De speciatie van het Fe in Fe-slib en -zand is bepaald om de reactiviteit van deze reststoffen ten aanzien van fosfaat te kunnen voorspellen.

1.3.2 Fase 2

De fosfaatadsorptie-isotherm van Fe-slib is bepaald met behulp van eenvoudige schudproeven. Een dergelijke isotherm geeft het verband weer tussen de hoeveelheid gebonden fosfaat aan de vaste fase van het Fe-slib en de fosfaatconcentratie in oplossing. Een adsorptie-isotherm kan worden bepaald door een bekende hoeveelheid materiaal te schudden met een oplossing welke een bekende fosfaatconcentratie bevat. Door het meten van de opgeloste fosfaatconcentratie na een bepaalde schudtijd kan worden berekend hoeveel fosfaat door het materiaal is gebonden. De adsorptie-isotherm wordt verkregen door, voor uiteenlopende beginconcentraties, in een grafiek de berekende hoeveelheid gebonden fosfaat uit te zetten tegen de gemeten eindconcentratie van fosfaat in oplossing. Op basis van deze adsorptie-isotherm kan het fosfaatbindend vermogen

die overeenkomt met een specifieke opgeloste fosfaatconcentratie worden berekend. Met deze gegevens kan ruwweg worden geschat hoeveel Fe-slib nodig is in een filter om een afvalwaterstroom met een bekend debiet en fosfaatconcentratie te zuiveren.

Naast de fosfaatadsorptie-isotherm is het belang van competitiegedrag tussen fosfaat en opgelost organisch materiaal ofwel 'Dissolved Organic Carbon' (DOC) voor fosfaatbinding aan Fe-slib onderzocht. In de bodem-oplossing en in het drainage- en greppelwater komt niet alleen ortho-fosfaat voor maar eveneens andere stoffen welke kunnen binden aan Fe-oxiden. Dit zijn met name negatief geladen organische deeltjes (De Ruijter en Boumans, 2005; Ros et al., 2010). DOC bestaat uit humus- en fulvazuren en meer eenvoudige hydrofiele organische zuren welke afhankelijk van de pH meer of minder negatief geladen zijn: de negatieve lading neemt toe bij hogere pH. Deze organische zuren kunnen net als ortho-fosfaat binden aan Fe-oxiden in het Fe-slib (Weng et al., 2008). Tussen ortho-fosfaat en DOC kan dus competitie bestaan om te binden aan de bindingsplaatsen van het Fe-slib. Met andere woorden: in de aanwezigheid van humus- en/of fulvozuur kan de effectiviteit van Fe-slib om fosfaat te binden lager zijn dan in de afwezigheid van deze organische zuren. Het is dus belangrijk om te weten of dit effect in de praktijk kan optreden. Dit competitie-effect is getoetst in eenvoudige schudproeven.

1.3.3 Fase 3

Kolomproeven zijn uitgevoerd omdat met eenvoudige schudproeven slechts een beperkt beeld wordt verkregen van de werking van Fe-slib en -zand in een filter. Tijdens schudproeven wordt Fe-slib geschud met een oplossing welke fosfaat bevat in een gesloten systeem. In een filter gevuld met Fe-slib of -zand percoleert het afvoerwater uit drainagebuizen met het daarin opgeloste fosfaat door deze reststoffen. In een kolomproef wordt deze situatie beter nagebootst. Bovendien kan in een dergelijke proef het effect van tijd op de mate van fosfaatbinding door Fe-slib en -zand beter worden vastgesteld. Bij schudexperimenten over langere tijd treedt gewoonlijk erosie van deeltjes op waardoor fosfaatbinding wordt overschat. Dit is niet het geval bij een kolomproef.

1.4 Doelstelling

Het in dit rapport beschreven onderzoek is uitgevoerd in het kader van het project 'Het gebruik van nitraat-reducerende en fosfaatbindende materialen om lekken in nutriëntenkringlopen te dichten'. Het uiteindelijke doel hiervan is het ontwikkelen van wetenschappelijk onderbouwde en kosteneffectieve maatregelen die inpasbaar zijn in de praktijk. Dit project, waarvan Alterra de penvoerder is en het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. één van de samenwerkingspartners, wordt gefinancierd door SenterNovem. De resultaten van het in 1.3 beschreven onderzoek worden in dit rapport gepresenteerd en worden gebruikt om de mogelijkheden voor toepassing van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' en filters verder uit te werken. Deze maatregelen worden in de nabije toekomst getoetst in de vorm van veldproeven; deze proeven vallen echter buiten het in dit rapport beschreven onderzoek.

De doelstellingen van het in dit rapport beschreven onderzoek zijn:

- het vaststellen van de fysisch-chemische eigenschappen van het Fe-slib en -zand;
- het kwantificeren van de effectiviteit van Fe-slib om fosfaat te binden en het vaststellen van het belang van competitiegedrag tussen fosfaat en DOC in eenvoudige schudproeven;
- het onderzoeken van de effectiviteit van zowel Fe-slib als -zand om fosfaat vast te leggen in kolomproeven;
- het uitwerken van de praktische mogelijkheden voor het gebruik van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' of filters op basis van de resultaten van het laboratoriumonderzoek.

1.5 Leeswijzer

In hoofdstuk 2 zijn de gebruikte materialen en methoden beschreven. De resultaten van het laboratorium-onderzoek worden in hoofdstuk 3 op beknopte wijze gepresenteerd. In hoofdstuk 4 worden de praktische mogelijkheden voor het gebruik van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' of filters bediscussieerd. Het rapport wordt afgesloten met hoofdstuk 5 waarin de conclusies van het onderzoek worden vermeld.

2 Materiaal en methoden

2.1 Herkomst van het ijzerslib en -zand

De in dit onderzoek gebruikte reststoffen zijn afkomstig van het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. Het Fe-slib is afkomstig van de locatie Vessem en het Fe-zand van de locatie Someren. Deze reststoffen ontstaan tijdens de zuivering van grondwater voor de productie van drink- en industriewater. In tabel 1 zijn de jaarlijkse hoeveelheid opgepompt grondwater (ruwwater), de Fe-concentraties van het ruwwater en het gezuiverde water (rein water) en de hoeveelheid Fe-slib gegeven voor de locaties Vessem en Someren.

Tabel 1

Karakteristieken van de drinkwaterproductielocaties Someren en Vessem (Brabant Water N.V., 2009).

Locatie	Ruwwater [m ³ j ⁻¹]	Fe-concentratie ruwwater [mg l ⁻¹]	Fe-concentratie rein water [mg l ⁻¹]	Fe-slib productie [ton ds j ⁻¹] ^a	Huidige bestemming
Someren	2 549 042	6.8	0.013	42	baksteenindustrie
Vessem	4 467 465	9.9	0.001	138	baksteenindustrie

^a Droge stof.

De aanwezigheid van Fe in het ruwwater veroorzaakt een bruine kleur en een onaangename smaak. Het Fe wordt uit het ruwwater verwijderd door het water door filters te leiden. Op de bodem van de filters van de locatie Vessem wordt een bed van marmerkorrels (CaCO₃) gebruikt, terwijl op de bodem van de filters van de locatie Someren een laag grof zand is aangebracht. Het opgepompte grondwater wordt op de filters gespreid en belucht. Hierdoor oxideert het in het water opgeloste Fe²⁺ tot Fe(OH)₃:



Bij de bovenstaande reactie wordt zuur geproduceerd. Op de locatie Vessem wordt dit zuur geneutraliseerd door het oplossen van de marmerkorrels:



Op de locatie Someren wordt geen additief toegevoegd om het zuur te neutraliseren. De filters verstopen regelmatig als gevolg van het neerslaan van vaste deeltjes van Fe(OH)₃ en moeten dan worden doorgespoeld met water. Dit genereert een afvalwaterstroom met o.a. Fe(OH)₃ die naar een bezinkvijver wordt geleid. Als de vijver vol is, dan wordt het sediment overgepompt naar een droogbed waarin drainagebuizen zijn aangebracht. In het droogbed ontstaat uiteindelijk een steekvast product van Fe-slib (zie foto 1). Het vochtpercentage van het op de locatie Vessem geproduceerde Fe-slib is circa 55%.

Op de locatie Someren vormt het geproduceerde Fe(OH)₃ een coating rondom de zandkorrels in het filterbed waardoor Fe-zand ontstaat. Na verloop van tijd worden de filterbedden geruimd omdat er bijvoorbeeld een

verontreiniging optreedt van bacteriën die op het Fe-zand groeien of omdat de waterdoorlaatbaarheid van de zandfilters afneemt. Het vochtpercentage van het op de locatie Someren geproduceerde Fe-zand is circa 15%.



Foto 1

Het droogbed van Fe-slib bij de locatie Vessem van Brabant Water N.V.

2.2 Voorbewerking van ijzerslib en -zand

Het Fe-slib en -zand is na aankomst bewaard in een koelcel bij 3 °C om mogelijke veranderingen als gevolg van microbiële activiteit te voorkomen. Er is gekozen om de reststoffen te vriesdrogen in plaats van drogen bij 40 °C, omdat drogen bij een verhoogde temperatuur kan leiden tot veranderingen in de fysisch-chemische eigenschappen van Fe-oxiden. Na vriesdrogen zijn de reststoffen gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 2 mm.

2.3 Karakterisering van fysisch-chemische eigenschappen van ijzerslib en -zand

2.3.1 Algemene eigenschappen

Algemene eigenschappen van het Fe-slib en -zand, zoals vocht, textuur, CaCO_3 en OS, zijn bepaald volgens Houba et al. (1997). Het vochtpercentage is bepaald als het verschil in gewicht voor en na drogen van deze reststoffen bij 105 °C. De volgende textuurklassen zijn bepaald: 0-2 μm (klei), 2-50 μm (silt) en 50-2000 μm (zand). Deze textuurklassen zijn bepaald via de zeef- en pipetmethode, na het verwijderen van CaCO_3 en OS uit het Fe-slib en -zand. CaCO_3 is bepaald als het volume aan CO_2 na toevoegen van HCl. OS is zowel bepaald via de gloeiverliesmethode als via de Kurmiesmethode. Bij de gloeiverliesmethode is een correctie gemaakt voor

het uit klei en Fe_2O_3 afkomstige water. Voor klei is een factor van 0.07 gebruikt (Houba et al., 1997) terwijl voor het percentage van Fe_2O_3 een factor van 0.15 is gebruikt (persoonlijke mededeling R.P.J.J. Rietra). Bij de Kurniesmethode wordt het organische koolstofgehalte spectrofotometrisch bepaald; bij het omrekenen van dit gehalte naar OS is een koolstofpercentage van OS van 58% aangenomen (Houba et al., 1997). De dichtheid van Fe-slib en -zand is gemeten met een maatschepje van 10 ml. Het specifieke oppervlak van deze reststoffen is gemeten volgens de BET- N_2 adsorptiemethode.

De maximale verzadigde waterdoorlaatbaarheid (K_{sat}) van Fe-slib en -zand is geschat volgens Wösten et al. (2001), waarbij voor Fe-slib de rekenregel voor de bovengrond van zavel- en kleigronden is toegepast terwijl voor Fe-zand de regel voor zandgronden is toegepast. Daarnaast is voor verschillende mengsels van Fe-slib en uitgezuurd niet-reactief kwartzand en Fe-zand de K_{sat} gemeten. De volgende mengsels van Fe-slib en zand zijn gebruikt: 5% slib en 95% zand, 10% slib en 90% zand, 20% slib en 80% zand en 50% slib en 50% zand (g/g). Deze bepaling is in enkelvoud uitgevoerd. Voor ieder monster is een ring met een inhoud van 2865 ml gevuld. De monsters zijn vervolgens verzadigd door de ring van de onderzijde te vullen. Vervolgens zijn na één dag achtereenvolgens drie metingen van de K_{sat} aan hetzelfde verzadigde monster uitgevoerd (meting 1). Deze drie metingen zijn zes dagen na verzadiging herhaald (meting 2).

2.3.2 Totale en beschikbare gehalten van verschillende elementen

De totale gehalten van verschillende macro-elementen ($> 100 \text{ mg kg}^{-1}$) zoals Al, Ca, Fe, Mg, Mn, P en S en die van sporenelementen ($< 100 \text{ mg kg}^{-1}$) zoals As en zware metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) zijn bepaald met een destructie met Aqua Regia (Houba et al., 1997). Aqua Regia is een mengsel van geconcentreerd HNO_3 en HCl. De bovengenoemde elementen zijn in de Aqua Regia-destruaten gemeten met de ICP-AES (Thermo).

Fosfaat kan zowel in een anorganische als in een organisch vorm aanwezig zijn. Het gehalte aan organisch fosfaat is berekend als het verschil tussen de totale hoeveelheid fosfaat en de hoeveelheid anorganisch fosfaat (Kuo, 1996). De totale hoeveelheid fosfaat is bepaald na verbranding van OS in het Fe-slib en -zand bij 550°C in een moffeloven, gevolgd door een extractie met $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, terwijl anorganisch fosfaat direct is geëxtraheerd met $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. De fosfaatconcentratie in H_2SO_4 is gemeten met de SFA (Skalar SK¹²).

De beschikbare hoeveelheid van fosfaat, arseen en zware metalen is bepaald met een extractie met 1:10 (g:v) 0.01 M CaCl_2 waarmee de bodemoplossing wordt gesimuleerd. Deze extractie is uitgevoerd volgens Houba et al. (2000). Zowel de anorganische als de totale fosfaatconcentratie in 0.01 M CaCl_2 is bepaald; anorganisch fosfaat is gemeten met de SFA terwijl de totale concentratie is gemeten met de ICP-AES. De totale concentraties van As en zware metalen zijn eveneens met de ICP-AES gemeten. Daarnaast zijn de pH en de DOC-concentratie bepaald. Het DOC is met de SFA gemeten.

2.3.3 Speciatie van ijzer

2.3.3.1 Extractiemethoden

De hoeveelheid amorf Fe-oxide is bepaald met een extractie met zure ammoniumoxalaat volgens Schwertmann (1964). De totale hoeveelheid ijzeroxide is bepaald met een extractie met een mengsel van dithioniet, citroenzuur en bicarbonaat (DCB) volgens Mehra en Jackson (1960). De hoeveelheid kristallijn Fe-oxide is berekend als het verschil tussen de totale hoeveelheid Fe-oxiden en de hoeveelheid amorf Fe-oxiden (Schwertmann en Taylor, 1989). Het is belangrijk om niet alleen Fe, maar ook Al en Mn te meten, omdat de oxiden van deze metalen net als die van Fe goed in staat zijn om fosfaat te binden. Deze concentraties zijn met de ICP-AES gemeten (Varian).

2.3.3.2 pH-proef

Achtergrond

Met een eenvoudige schudproef kan meer specifieke informatie worden verkregen over het in het Fe-slib aanwezige ijzermineraal. Dit is een proef waarbij verschillende volumes aan zuur worden toegevoegd aan suspensies van Fe-slib om op een breed bereik van de pH uit te komen. Onder invloed van het zuur lost het ijzermineraal op. Deze reactie ziet er als volgt uit:



Het ijzermineraal kan bijvoorbeeld amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$, maghemite, lepidocrocite, hematiet of goethiet zijn (Lindsay, 1979). Deze reactie kan worden uitgedrukt in de vorm van een evenwichtsconstante:

$$K^\circ = \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{H}^+)^3} \quad (2)$$

waarbij K° de evenwichtsconstante is, Fe^{3+} de vrije Fe-concentratie (M) en H^+ de protonconcentratie (M). Door het meten van de opgeloste Fe-concentratie en de pH in de suspensies met Fe-slib kan de evenwichtsconstante van het ijzermineraal in het Fe-slib worden berekend. Deze berekende waarde kan vervolgens worden vergeleken met waarden die in literatuur bekend zijn voor de verschillende bovengenoemde ijzermineralen om op deze manier achter de identiteit van het ijzermineraal in het Fe-slib te komen.

2.3.3.3 Uitvoering

Het Fe-slib is in een verhouding van 1:1000 (g:v) geschud met oplossingen waaraan verschillende hoeveelheden zuur zijn toegevoegd. Deze gewicht:vloeistofverhouding is gekozen op basis van Weng et al. (2008). De schudproef is uitgevoerd in centri-fugebuizen met een volume van 250 ml. Het ijzerslib is toegediend in de vorm van een suspensie. De moedersuspensie is gemaakt door 4 gram Fe-slib af te wegen in een oplossing van 4 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in een maatkolf met een volume van 2 liter. Aan iedere centrifugebuis is 15 ml moedersuspensie toegevoegd om op een hoeveelheid slib van 0.03 gram uit te komen. Tijdens het vullen van de centrifugebuizen is de moedersuspensie goed geroerd. Vervolgens zijn verschillende volumes zuur in de vorm van 0.14 M HNO_3 toegevoegd, namelijk: 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 en 1 ml. Het totale volume in iedere centrifugebuis is op 30 ml gebracht met Ultra Pure Water (UPW). De eindconcentratie van $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ was 2 mM. De proef is in tweevoud uitgevoerd. Alle oplossingen zijn bereid in UPW. De centrifugebuizen lagen tijdens het schudden in een horizontale positie in de lengterichting van het schudapparaat en de schudsterkte bedroeg 57 slagen min^{-1} . De pH is na 2, 24 en 72 uur gemeten; na 72 uur waren de veranderingen in de pH verwaarloosbaar en is de proef gestopt. Alle centrifugebuizen zijn gecentrifugeerd bij 13.300 rounds min^{-1} (rotor S600; 25 600 g). De centrifugaten zijn gefiltreerd over een koolstofvrij filter met een poriëndiameter van 0.45 μm (Aquatron, Schleicher en Schuell).

De volgende metingen zijn uitgevoerd: pH, DOC, Ca en Fe. De DOC-concentratie is berekend als het verschil tussen totaal-C en de anorganisch C; deze concentraties zijn bepaald met de Shimadzu TC5000. Calcium en Fe zijn gemeten met de ICP-AES.

Berekening van evenwichtsconstante

IJzer kan in oplossing in verschillende vormen voorkomen, namelijk in de vrije vorm (Fe^{3+}) of gebonden aan anorganische liganden of DOC. De verdeling van Fe over deze vormen ofwel de Fe-speciatie is berekend op basis van chemische evenwichten met het programma ECOSAT (Keizer en Van Riemsdijk, 2005). Op basis van de vrije Fe-concentratie en de pH kan de evenwichtsconstante met vergelijking (2) worden geschat. Bij het berekenen van de vrije Fe^{3+} -concentratie is rekening gehouden met binding van Ca en Fe aan DOC, door

gebruik te maken van het NICA-Donnanmodel; dit is een semi-mechanistisch model waarmee binding van kationen aan organische stof kan worden voorspeld (Kinniburgh et al., 1999). Als input voor de modelberekeningen is gebruik gemaakt van de gemeten waarden van pH en de concentraties van DOC en Ca en Fe. Het model is geparameteriseerd voor humus- en fulvazuren. Dit zijn hoogmoleculaire organische stoffen welke de belangrijkste metaalbindende bestanddelen van DOC zijn. Daarnaast bestaat DOC uit meer eenvoudige hydrofiele organische verbindingen (Ros et al., 2010). Om met het NICA-Donnanmodel te rekenen moeten de concentraties humus- en fulvazuren ingevoerd worden. De DOC-samenstelling is echter niet gemeten in dit onderzoek. Daarom zijn de volgende aannames gemaakt: 30% van het DOC bestond uit fulvazuren, 30% uit humuszuren en 40% was niet-reactief. Deze aannames zijn gebaseerd op Weng et al. (2002). Voor de complexatie van Fe aan fulvazuren zijn de constanten van Hiemstra en Van Riemsdijk (2006) gebruikt; alle overige constanten zijn afkomstig uit Milne et al. (2003).

2.3.3.4 X-ray diffraction

In plaats van destructieve extractiemethoden (zie 2.3.3.1) of een pH-proef (zie 2.3.3.2) kan de identiteit van kristallijne mineralen worden achterhaald met X-ray diffraction (XRD). Op deze wijze kan een kwantitatieve indruk worden verkregen van de aanwezigheid van kristallijne mineralen, zonder het Fe-slib te hoeven extraheren met oplossingen.

2.4 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: schudproeven

2.4.1 Fosfaatadsorptie-isotherm

Uitvoering

Alleen voor Fe-slib is een fosfaatadsorptie-isotherm bepaald; tijdens een voorbereidende schudproef met Fe-zand bleek de Fe-oxidecoating die de zandkorrels omhult niet stabiel te zijn: de Fe-coating was na het schudden volledig verdwenen. Dit was waarschijnlijk het gevolg van het optreden van wrijving tussen de zandkorrels als gevolg van het schudden.

De algemene uitvoering van de schudproeven om de adsorptie-isothermen te bepalen is gelijk aan die van de pH-proef (zie 2.3.3.2). In deze proef is een moederoplossing gemaakt voor ortho-fosfaat met een concentratie van 1 g P l^{-1} (KH_2PO_4). Uit deze moederoplossing zijn zeven verschillende oplossingen bereid met een ortho-fosfaatconcentratie van 0, 4, 8, 16, 32, 64 en 128 mg P l^{-1} . Uit deze oplossingen is 15 ml overgebracht naar de centrifugebuizen om op de volgende ortho-fosfaatconcentraties uit te komen: 0, 2, 4, 8, 16, 32 en 64 mg P l^{-1} . Vervolgens is het Fe-slib in de vorm van een suspensie toegediend (15 ml). Het totale vloeistofvolume in iedere centrifugebuis was 30 ml. Blanco's met fosfaat maar zonder Fe-slib zijn meegenomen tijdens de schudproeven om de ortho-fosfaatconcentratie bij het begin van de proeven te bepalen. De schudtijd bedroeg 24, 72 of 192 uur om het effect van tijd op de mate van fosfaatbinding aan Fe-slib te kunnen beoordelen. Bij fosfaat speelt reactiekinetiek vaak een belangrijke rol. Met andere woorden: de mate van fosfaatbinding aan Fe-oxiden neemt toe met de tijd terwijl de fosfaatconcentratie in oplossing afneemt. De proef is in tweevoud uitgevoerd; de blanco's hebben de gehele proef (192 uur) doorlopen. Na centrifugeren zijn de centrifugaten gefiltreerd.

In alle filtraten zijn de volgende metingen uitgevoerd: elektrische geleidbaarheid, pH en anorganisch fosfaat. De anorganische fosfaatconcentratie is bepaald met de SFA. In de filtraten van de proef met een schudtijd van 72 uur zijn aanvullende metingen uitgevoerd zoals de concentraties van DOC, Ca, K, Fe en totaal-fosfaat. De DOC-concentratie is berekend als het verschil tussen totaal-C en anorganisch C; deze concentraties zijn bepaald met de Shimadzu TC5000. Calcium, Fe, K en totaal-fosfaat zijn bepaald met de ICP-AES.

Langmuir-isotherm

Het verband tussen de hoeveelheid gebonden fosfaat aan de vaste fase van het Fe-slib en de eindconcentratie van fosfaat in oplossing is beschreven met een dubbele Langmuir-isotherm:

$$Q = \frac{Q_{\max 1} \times K_1 \times C_e}{1 + K_1 \times C_e} + \frac{Q_{\max 2} \times K_2 \times C_e}{1 + K_2 \times C_e} \quad (3)$$

waarin Q is de hoeveelheid ortho-fosfaat die aan het Fe-slib is gebonden (mg P kg^{-1}), $Q_{\max 1}$ is de maximale hoeveelheid fosfaat die kan binden aan type 1-bindingsplaatsen (mg P kg^{-1}), K_1 is de bindingsaffiniteit voor type 1-bindingsplaatsen (l mg^{-1}), $Q_{\max 2}$ is de maximale hoeveelheid fosfaat die kan binden aan type 2-bindingsplaatsen (mg P kg^{-1}), K_2 is de bindingsaffiniteit voor type 2-bindingsplaatsen (l mg^{-1}) en C_e is de evenwichtsconcentratie (mg l^{-1}). Het type bindingsplaatsen verschilt in de sterkte waarmee fosfaat door het Fe-slib wordt gebonden: type 1 vertegenwoordigen de zogenaamde 'high energy sites' terwijl type 2 de 'low energy sites' zijn. Het fitten van vergelijking (3) is uitgevoerd volgens de door Bolster en Hornberger (2007) geadviseerde methode. De initiële hoeveelheid gebonden fosfaat is gelijkgesteld aan de hoeveelheid fosfaat die werd geëxtraheerd met zuur ammoniumoxalaat (Koopmans et al., 2004a).

Mechanisme van fosfaatbinding

Fosfaat kan op verschillende manieren worden gebonden door Fe-slib: de belangrijkste zijn fosfaatbinding aan Fe-oxiden en vorming van calciumfosfaatprecipitaten. Daarnaast kan fosfaat aan het oppervlak van calciumcarbonaat worden gebonden (Freeman en Rowell, 1981). Inzicht in het mechanisme van fosfaatbinding is belangrijk om de werking van het Fe-slib bij toepassing in 'iron reactive barriers' of filters goed te kunnen voorspellen. De vorming van calciumfosfaatprecipitaten kan worden getoetst door op basis van chemische evenwichten de verzadigingsindex (Saturatie Index, SI) van verschillende calciumfosfaatmineralen te berekenen. Deze berekeningen zijn, net als in de pH-proef (zie 2.3.3.2), uitgevoerd met het programma ECOSAT. Bij deze berekeningen is rekening gehouden met binding van Ca en Fe aan DOC door gebruik te maken van het NICA-Donnanmodel. Als invoer voor de modelberekeningen is gebruik gemaakt van de gemeten waarden van de pH en concentraties van DOC, anorganisch fosfaat, Ca, K en Fe. Voor de invoer voor de humus- en fulvozuurconcentraties zijn dezelfde aannames gemaakt als bij de pH-proef.

2.4.2 Competitie tussen ortho-fosfaat en DOC

De algemene uitvoering van deze proeven is gelijk aan die van de pH-proef (zie 2.3.3.2). Er is gewerkt met een ortho-fosfaatconcentratie van 4 mg P l^{-1} en een humus- of fulvozuurconcentratie van 25 mg C l^{-1} . Dergelijke fosfaat- en DOC-concentraties zijn niet ongebruikelijk in de bodemoplossing of in het drainagewater van kalkrijke zandgronden in de bloembollenstreek (De Ruijter en Boumans, 2005; Koopmans et al., 2006).

In deze proef is een moederoplossing voor ortho-fosfaat gemaakt met een concentratie van 16 mg P l^{-1} . Uit deze oplossing is 7.5 ml overgebracht naar de centrifugebuizen om op een concentratie van 4 mg P l^{-1} uit te komen. Gezuiverd Specific Humic Acid (SHA) is gebruikt als modelstof voor humuszuur; dit organische zuur is afkomstig van het Tongbersven bij Oisterwijk, en heeft een C-gehalte van 54% (Temminghoff et al., 1997). Suwannee River Fulvic Acid Standard I (1S101F) is gebruikt als modelstof voor fulvozuur, met een C-gehalte van 52%. De competitie tussen fosfaat en humus- en fulvozuur is getoetst in twee afzonderlijke schudproeven; hierin is Fe-slib geschud met alleen ortho-fosfaat en met ortho-fosfaat en humus- of fulvozuur. Voor SHA is een moederoplossing gemaakt met een concentratie van $300 \text{ mg SHA l}^{-1}$ ofwel 162 mg C l^{-1} . Dit is gedaan door 300 mg SHA te suspenderen in circa 300 ml UPW in een bekeerglas. De pH van deze suspensie is omhoog gebracht naar een waarde van circa 11 om het SHA op te lossen door $5.5 \text{ ml } 0.25 \text{ M NaOH}$ toe te voegen. Vervolgens is de pH omlaag gebracht naar een waarde van circa 7 met $6 \text{ ml } 0.14 \text{ M HNO}_3$. De oplossing is

overgebracht naar een maatfles met een volume van 1 l en aangevuld met UPW. Uit deze moederoplossing is 4.63 ml overgebracht naar de centrifugebuizen om op een SHA-concentratie van 25 mg C l⁻¹ uit te komen. De moederoplossing voor fulvozuur is gemaakt door dit organische zuur op te lossen in UPW met een concentratie van 300 mg l⁻¹ ofwel 156 mg C l⁻¹. Uit deze oplossing is 5 ml overgebracht naar de centrifugebuizen om op een concentratie van 26 mg C l⁻¹ uit te komen. Het volume in de centrifugebuizen is in beide schudproeven aangevuld tot 30 ml met UPW. Op basis van de resultaten van de adsorptie-isotherm (zie 2.4.1) is een schudtijd gekozen van 72 uur, omdat na deze tijd evenwicht werd benaderd. Blanko's met fosfaat of met humus- of fulvozuur maar zonder Fe-slib zijn meegenomen tijdens de schudproeven om de beginconcentraties van ortho-fosfaat en de organische zuren te controleren. De proef is in duplo uitgevoerd. Na centrifugeren zijn de centrifugaten gefiltreerd.

In alle filtraten van de bovengenoemde schudproeven zijn de volgende metingen uitgevoerd: elektrische geleidbaarheid, pH, DOC, anorganisch fosfaat, totaal-fosfaat, Ca, Fe en K. De ortho-fosfaatconcentratie is bepaald met de SFA. De DOC-concentratie is berekend als het verschil tussen totaal-C en anorganisch C; deze concentraties zijn bepaald met de Shimadzu TC5000. Calcium, Fe, K en totaal-fosfaat zijn gemeten met de ICP-AES.

2.5 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: kolomproeven

In de kolomproeven is zowel de effectiviteit van Fe-slib als van Fe-zand getoetst om fosfaat te verwijderen uit een percolaat. Het is mogelijk om Fe-zand mee te nemen in deze proef, omdat in een kolomproef niet wordt geschud en er dus geen wrijving en erosie kan optreden van Fe-coating die de zandkorrels omhult. De kolommen hebben een hoogte van 8 cm, een doorsnede van 4.6 cm en een inhoud van 133 ml. De K_{sat} van Fe-slib is laag (zie 3.1.1); om de waterdoorlaatbaarheid van dit materiaal te verbeteren is het in verschillende verhoudingen gemengd met uitgezuurd niet-reactief kwartzand. Er zijn verschillende mengsels gemaakt, namelijk 1% slib en 99% zand, 5% slib en 95% zand, 10% slib en 90% zand en 25% slib en 75% zand (g/g). Het laatste mengsel bleek bij een voorbereidende test veel Fe-slib te lekken via het effluent; daarom is besloten om dit niet mee te nemen in de kolomproeven. Het Fe-zand is niet gemengd met zand omdat de K_{sat} van deze reststof veel hoger is dan de maximale waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib (zie 3.1.1). In tabel 2 zijn de ingewogen hoeveelheden Fe-slib en zand en Fe-zand weergegeven, met de daarbij berekende totale hoeveelheid Fe. Tijdens het vullen van de kolommen is gedemineraliseerd water toegevoegd aan de mengsels van Fe-slib en zand en Fe-zand, om het eventuele inzakken van deze materialen in de kolom tijdens het percoleren te voorkomen. Een controlekolom is meegenomen die alleen gevuld was met zand. Aan de onderzijde van de kolom is een glazen frit aangebracht met daarop een papieren filter met een poriëndiameter van 12 tot 25 µm (589¹ black ribbon). Aan de bovenzijde van de kolom is hetzelfde papieren filter aangebracht. Het resterende volume aan de bovenzijde is opgevuld met glasparsels. Het percolaat wordt aan de onderzijde de kolom ingepompt met een slangenpomp; aan de bovenzijde verlaat het effluent de kolom en wordt opgevangen in een maatkolf (zie foto 2).



Foto 2

Opstelling van de kolomproef

Elke dag wordt het gewicht van de maatkolf waarin het effluent wordt opgevangen bepaald om het debiet te berekenen. Het dagelijkse debiet is circa 1 l, wat overeenkomt met een doorvoer van een waterkolom van 60 cm. De gemiddelde verblijftijd van het water is circa 1.3 uur; deze verblijftijd is gebaseerd op een aangenomen poriënvolumefractie van 0.4. Iedere dag wordt een monster van circa 50 ml genomen en bewaard in de koelkast. De ortho-fosfaatconcentratie van het influent is 4 mg P l^{-1} . Een dergelijke concentratie wordt vaak gemeten in het drainagewater uit kalkrijke zandgronden in de bloembollenstreek (De Ruijter en Boumans, 2005). De $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -concentratie van het influent is hoger dan de concentratie die in de schudproeven werd gebruikt (zie 2.4.1 en 2.3.3.2). In deze proeven bleek de Ca-concentratie steeds hoger te zijn dan verwacht werd op basis van het niveau van het achtergrondelektrolyt. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in het oplossen van Ca uit het in het Fe-slib aanwezige calciumcarbonaat (zie 3.1.1). Daarom is besloten om het Ca-niveau in het influent te verhogen tot een $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -concentratie van 2.5 mM.

Het influent wordt gemaakt op basis van gedemineraliseerd water. De kolomproeven zijn begonnen in oktober 2009 en worden gecontinueerd tot voor kolom 2, 3 en 4 doorbraak is bereikt; doorbraak wordt hierbij gedefinieerd als het moment waarop de fosfaatconcentratie in het effluent (vrijwel) gelijk is aan de concentratie in het influent. Volledige doorbraak voor kolom 5 duurt te lang. De poriënvolumefractie van iedere kolom wordt pas na afloop van de kolomproeven bepaald door het wegen van de met water verzadigde kolom. De fosfaatconcentratie wordt tot nog toe bepaald in twee van de effluentmonsters die in een week zijn genomen. De effluentmonsters worden niet gefiltreerd. Anorganisch fosfaat wordt gemeten met de SFA. In een later stadium wordt nog een selectie gemaakt van de bewaarde effluentmonsters; deze monsters zullen worden gebruikt voor aanvullende metingen, zoals Ca, Fe, K en zware metalen en totaal-fosfaat. De resultaten van de aanvullende metingen zullen elders worden beschreven.

Tabel 2

Ingewogen hoeveelheden Fe-slib, uitgezuurd kwartzand en Fe-zand en de hoeveelheid Fe die is berekend op basis van het totale Fe-gehalte van Fe-slib en Fe-zand.

Kolom	Vulling	Materiaal	Fe [g]
1	100% zand	212 g zand	0
2	1% slib en 99% zand	2 g slib en 190 g zand	0.63
3	5% slib en 95% zand	9 g slib en 180 g zand	3.1
4	10% slib en 90% zand	19 g slib en 168 g zand	6.1
5	100% Fe-zand	255 g Fe-zand	51

3 Resultaten en discussie

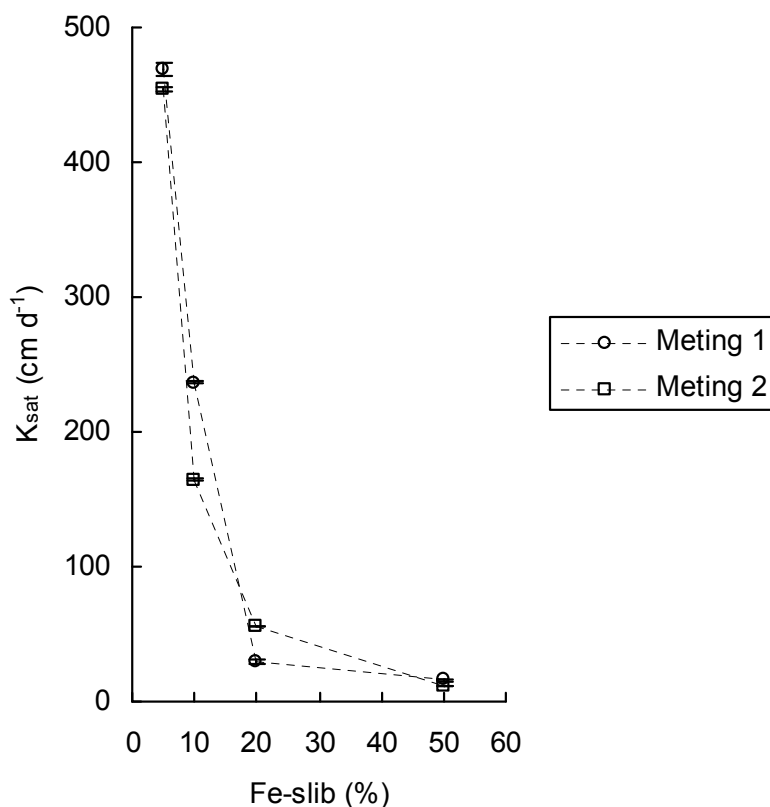
3.1 Karakterisatie van fysisch-chemische eigenschappen van ijzerslib en -zand

3.1.1 Algemene eigenschappen

In tabel 3 zijn een aantal algemene eigenschappen van Fe-slib en -zand opgenomen. De pH van beide reststoffen is hoog; dit wordt veroorzaakt door de zuurbufferende werking van CaCO_3 . Zowel in Fe-slib als in -zand is CaCO_3 aanwezig. Protonen worden geneutraliseerd door het oplossen van CaCO_3 (zie vergelijking [2]). Hierdoor wordt de pH op een niveau van circa 7 tot 8 gestabiliseerd. Met name het Fe-slib heeft een hoog gehalte aan CaCO_3 . De verklaring hiervoor is het gebruik van marmerkorrels in het voor- en nfilter van de locatie Vessem. Bij het doorspoelen van de filters kunnen (restanten van) deze korrels worden meespoeld met het afvalwater en uiteindelijk in het Fe-slib terechtkomen. Bij de locatie Someren worden geen marmerkorrels gebruikt in het voor- en nfilter, maar alleen grof zand. Op deze locatie wordt geen additief toegevoegd om het bij de oxidatie van Fe^{2+} geproduceerde zuur te neutraliseren. Het in het Fe-zand aanwezige CaCO_3 ontstaat uit Ca en CO_3 die van nature in het ruwwater aanwezig zijn. Het CaCO_3 -gehalte van Fe-zand is veel lager dan van Fe-slib. Een belangrijk deel van het Fe-slib bevindt zich in de leemfractie ($< 50 \mu\text{m}$). Het Fe-zand bestaat voornamelijk uit zand ($50\text{-}2000 \mu\text{m}$). In beide reststoffen is een kleine hoeveelheid OS aanwezig. Dit kan worden verklaard door de aanwezigheid van organisch materiaal in de ondergrond in de vorm van bruinkoolresten (Postma en Larsen, 1991), of door het inwaaien van bladafval of de groei van algen en planten in de bezinkvijver. Het OS-gehalte is met twee verschillende methoden bepaald, namelijk de Kurmies-methode en de gloeiverliesmethode. Voor Fe-slib komen de resultaten van beide methoden vrij goed overeen; voor Fe-zand is een duidelijk verschil aanwezig. Een deel van het OS in beide reststoffen is terug gemeten als DOC in 0.01 M CaCl_2 -extracten van Fe-slib en -zand.

De K_{sat} van Fe-slib en -zand is berekend aan de hand van rekenregels voor respectievelijk zavel- en kleigronden en zandgronden (Wösten et al., 2001). De berekende K_{sat} van Fe-slib is circa 19 maal lager dan de K_{sat} van Fe-zand (tabel 3). Dit verschil wordt onder meer veroorzaakt door het verschil in klei- en zandgehalte tussen deze reststoffen. De berekende K_{sat} van Fe-slib (12 cm d^{-1}) komt redelijk goed overeen met de K_{sat} van de bovengrond van zavel-, klei- en leemgronden (Wösten et al., 2001). De gemiddelde K_{sat} van verschillende zandgronden bedraagt 39 cm d^{-1} (Wösten et al., 2001). In vergelijking met deze gemiddelde K_{sat} is de berekende K_{sat} van Fe-slib laag te noemen.

In figuur 2 is de gemeten K_{sat} van verschillende mengsels van Fe-slib en zand weergegeven. De K_{sat} neemt op niet-lineaire wijze af van 461 cm d^{-1} voor het Fe-slib/zandmengsel met 5% Fe-slib, tot circa 14 cm d^{-1} voor het mengsel met 50% Fe-slib. Er lijkt weinig verschil te bestaan tussen de resultaten van de meting na één dag en de meting na zes dagen. De berekende K_{sat} van Fe-slib van 12 cm d^{-1} komt qua orde van grootte redelijk goed overeen met de waarde die wordt bereikt als de lijn in figuur 2 wordt geëxtrapoleerd naar 100% Fe-slib.



Figuur 2

Relatie tussen de maximale verzadigde waterdoorlaatbaarheid en het Fe-slibgehalte van verschillende Fe-slib/zandmengsels. Meting 1 is één dag na verzadiging uitgevoerd, meting 2 zes dagen na verzadiging.

De gemeten K_{sat} van Fe-zand is ruwweg 2 tot 13 maal hoger dan de berekende waarde (tabel 3). De twee metingen van de K_{sat} van dit restmateriaal laten echter geen constant beeld zien: de waarde die zes dagen na verzadiging werd gemeten is 7 maal zo hoog als de waarde die één dag na verzadiging werd gemeten. Tijdens het experiment nam de meetwaarde van de K_{sat} dus toe met de tijd. Dit kan misschien worden verklaard door het ontstaan van preferente stroombanen waardoor de K_{sat} wordt overschat. Onduidelijk is echter hoe dergelijke stroombanen zich in dit materiaal kunnen vormen. De berekende K_{sat} komt vrij goed overeen met de eerste meetwaarde van de K_{sat} , i.e., 290 cm d⁻¹. In vergelijking met de K_{sat} van de bovengrond van zandgronden en overige grondsoorten zijn de gemeten en berekende K_{sat} van Fe-zand hoog (Wösten et al., 2001).

Tabel 3

Algemene eigenschappen van het Fe-slib en -zand. Textuur, CaCO_3 , OS en BET-SO zijn aan één monster bepaald. De pH, DOC en vocht zijn aan de hand van twee submonsters bepaald (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). OS is met twee verschillende methoden bepaald, namelijk de gloeiverlies- en de Kurmiesmethode. Het resultaat van de gloeiverliesmethode is tussen haakjes weergegeven (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). De K_{sat} van Fe-zand is zowel berekend als gemeten; het resultaat van de meting is tussen haakjes weergegeven (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking).

Reststof	pH CaCl_2 []	Textuur			CaCO_3 [%]	OS ^a [%]	DOC [mg C kg ⁻¹]	Vocht [%]	Dichtheid [kg L ⁻¹]	K_{sat} ^b [cm d ⁻¹]	BET-SO ^c [m ² g ⁻¹]
		0-2 μm [%]	2-50 μm [%]	50-2000 μm [%]							
Fe-slib	7.6 $\pm$ 0.0	23	30	12	20	3.3 (3.7 $\pm$ 0.1)	195 $\pm$ 1	8.4 $\pm$ 0.1	0.58	12	113
Fe-zand	7.2 $\pm$ 0.0	1.6	0.77	88	1.8	0.73 (2.4 $\pm$ 0.1)	19 $\pm$ 1	4.8 $\pm$ 0.1	1.4	218 (384 $\pm$ 92) ^d (2764 $\pm$ 18) ^e	71

^a Organische stof

^b Berekende maximale verzadigde waterdoorlaatbaarheid (K_{sat}) op basis van gemeten dichtheid, klei (Fe-slib) of leem (Fe-zand) en OS (Wösten et al., 2001).

^c BET-specifiek oppervlak

^d Gemeten K_{sat} (één dag na verzadiging)

^e Gemeten K_{sat} (zes dagen na verzadiging)

3.1.2 Totale en beschikbare gehalten van verschillende elementen

In tabel 4 zijn de totale gehalten van verschillende elementen van Fe-slib en -zand weergegeven. Kwantitatief gezien zijn Fe en Ca de belangrijkste elementen in deze reststoffen; respectievelijk 33 en 20% van het gewicht van Fe-slib en -zand bestaat uit Fe, terwijl 7.3 en 0.61% van het gewicht van beide reststoffen uit Ca bestaat. Het Fe is afkomstig van het in grondwater opgeloste Fe^{2+} ; bij beluchting van het opgepompte grondwater wordt het Fe^{2+} geoxideerd en komt het als geoxideerd Fe in het slib en zand terecht (zie vergelijking [1]). De aanwezigheid van Ca in Fe-slib wordt veroorzaakt door marmerkorrels in het Fe-slib of het precipiteren van opgelost Ca als CaCO_3 in het Fe-slib (zie 2.1). Het Ca in Fe-zand is afkomstig van het toegevoegde kalkmelk (zie 2.1). Bij omrekening van het totale Ca-gehalte naar CaCO_3 wordt voor Fe-slib een CaCO_3 -gehalte van 18% verkregen. Dit gehalte komt zeer goed overeen met het resultaat van de rechtstreekse bepaling van het CaCO_3 -gehalte (20%).

Het fosfaatgehalte van Fe-slib en -zand is zeer hoog in vergelijking met zwaar bemeste kalkarme zandgronden (Koopmans et al., 2007); de bovenste 5 cm van een grond die gedurende elf jaren met grote hoeveelheden varkensdrijfmest en kippenmest werd bemest bevatte maximaal 2400 mg P kg⁻¹. Fosfaat is van nature aanwezig in het diepe grondwater, bijvoorbeeld als gevolg van het oplossen van apatietachtige mineralen die in de ondergrond kunnen voorkomen. Tijdens de voorbehandeling van het opgepompte grondwater wordt Fe^{2+} geoxideerd tot Fe^{3+} en slaat het in het water opgeloste fosfaat neer met de gevormde ijzeroxiden. De molaire verhouding tussen fosfaat en Fe is in beide reststoffen echter zeer laag, namelijk resp. 1.4 en 3.1%. De absolute hoeveelheid fosfaat is dus hoog, maar dit fosfaat zal naar verwachting nauwelijks beschikbaar zijn, omdat het zeer sterk gebonden is aan Fe-oxiden. Het fosfaat in het Fe-slib is van anorganische aard; er is geen organisch fosfaat gevonden (data niet gepresenteerd). In het Fe-zand is gemiddeld 4% van het totale fosfaat-gehalte van organische aard.

In tabel 5 zijn de totale gehalten van As en verschillende zware metalen van Fe-slib en -zand gegeven. Bovendien zijn in deze tabel normen opgenomen die gelden voor deze reststoffen als de materialen worden toegediend aan de bodem. Bij toetsing aan de normen blijkt alleen het totale Cd-gehalte de norm te overschrijden; de totale gehalten van As en de overige zware metalen zijn veel lager dan de normen.

In tabel 6 zijn de beschikbare gehalten van verschillende elementen gegeven. Deze gehalten zijn gemeten in een 0.01 M CaCl_2 -extract, waarmee de bodemoplossing wordt gesimuleerd. De beschikbare Cd- en Cu-gehalten zijn lager dan de detectielimiet terwijl er kleine hoeveelheden beschikbaar Ni en Zn gevonden zijn. De beschikbare Ni- en Zn-gehalten zijn verwaarloosbaar ten opzichte van de totale gehalten. Deze lage beschikbaarheid wordt waarschijnlijk veroorzaakt door binding van deze zware metalen aan de in Fe-slib en -zand aanwezige Fe-oxiden. De beschikbare As- en Pb-gehalten zijn iets hoger dan die van de overige zware metalen; dit wordt mogelijk veroorzaakt door de sterke binding van deze elementen aan Fe-oxiden, en de aanwezigheid van colloïdale As/Fe- en Pb/Fe-deeltjes in de 0.01 M CaCl_2 -extracten. Zoals verwacht is de beschikbaarheid van anorganisch fosfaat zeer laag, doordat het fosfaat bijna volledig wordt gebonden door Fe-oxide in het Fe-slib en -zand. Er is een kleine hoeveelheid beschikbaar totaal-fosfaat aanwezig; dit fosfaat bestaat waarschijnlijk uit colloïdale Fe/P-deeltjes in de 0.01 M CaCl_2 -extracten.

In tabel 7 is de samenstelling van Fe-slib en -zand op gewichtsbasis gegeven. Voor ieder element is het gewichtsperscentage van de meest waarschijnlijk verschijningsvorm berekend op basis van het totale element-gehalte in Fe-slib en -zand. Daarnaast zijn de gewichtsperscentages van CaCO_3 , OS en vocht van Fe-slib en -zand in deze tabel opgenomen. De fractie 'overig' bestaat uit As en zware metalen. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is verreweg het belangrijkste bestanddeel van zowel Fe-slib als -zand, gevolgd door CaCO_3 , vocht en OS. Voor Fe-slib kan daarmee 97% van het gewicht van deze reststof worden verklaard. Met andere woorden: het begrip van de samenstelling van Fe-slib is zeer goed. Voor Fe-zand kan slechts 47% van het gewicht worden verklaard. Een belangrijk bestanddeel van Fe-zand is het zand zelf, maar dit is niet gemeten. Het gewichtsperscentage van zand verklaart waarschijnlijk het ontbrekende deel.

Tabel 4

Totale gehalten van verschillende macro-elementen (Aqua Regia). De gehalten zijn aan de hand van twee submonsters bepaald (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). Het gewichtsperscentage is tussen haakjes weergegeven.

Reststof	Al [g kg ⁻¹]	Ca. [g kg ⁻¹]	Fe [g kg ⁻¹]	Mg [g kg ⁻¹]	Mn [g kg ⁻¹]	P [g kg ⁻¹]	S [g kg ⁻¹]
Fe-slib	2.1 $\pm$ 0.0 (0.21)	73 $\pm$ 1 (7.3)	329 $\pm$ 4 (33)	0.97 $\pm$ 0.01 (0.10)	7.8 $\pm$ 0.1 (0.78)	2.6 $\pm$ 0.1 (0.26)	0.65 $\pm$ 0.02 (0.07)
Fe-zand	0.62 $\pm$ 0.12 (0.06)	6.1 $\pm$ 0.2 (0.61)	198 $\pm$ 1 (20)	0.36 $\pm$ 0.05 (0.04)	2.9 $\pm$ 0.9 (0.29)	3.4 $\pm$ 0.0 (0.34)	0.23 $\pm$ 0.01 (0.02)

Tabel 5

Totale gehalten van arseen en verschillende zware metalen (Aqua Regia). De gehalten zijn voor twee submonsters bepaald (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). De norm voor bodemkwaliteitsbeoordeling is tussen haakjes weergegeven. Deze waarde is gecorrigeerd voor de hoeveelheid klei, OS en vocht in Fe-slib en -zand. Voor Fe-zand is deze correctie uitgevoerd met 2% klei en 2% OS, omdat de gemeten waarden lager zijn dan 2%.

Reststof	As [mg kg ⁻¹]	Cd [mg kg ⁻¹]	Cu [mg kg ⁻¹]	Ni [mg kg ⁻¹]	Pb [mg kg ⁻¹]	Zn [mg kg ⁻¹]
Fe-slib	5.5 $\pm$ 0.1 (17)	0.96 $\pm$ 0.01 (0.45)	8.5 $\pm$ 1.3 (33)	7.1 $\pm$ 0.1 (32)	21 $\pm$ 0 (42)	29 $\pm$ 0 (119)
Fe-zand	3.1 $\pm$ 0.2 (11)	0.34 $\pm$ 0.02 (0.33)	< d.l. ^a (18)	< d.l. (11)	13 $\pm$ 0 (30)	18 $\pm$ 3 (56)

^a Detectielimiet.

Tabel 6

Beschikbare gehalten van As, zware metalen en ortho- en totaal-fosfaat (0.01 M CaCl₂). De gehalten zijn voor twee submonsters bepaald (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). Het percentage ten opzichte van het totale gehalte is tussen haakjes weergegeven.

Reststof	As [mg kg ⁻¹]	Cd [mg kg ⁻¹]	Cu [mg kg ⁻¹]	Ni [mg kg ⁻¹]	Pb [mg kg ⁻¹]	Zn [mg kg ⁻¹]	Ortho-P [mg kg ⁻¹]	Totaal P [mg kg ⁻¹]
Fe-slib	0.07 $\pm$ 0.01 (1.2)	< d.l. ^a	< d.l.	0.01 (0.14)	0.02 $\pm$ 0.01 (0.09)	0.01 (0.04)	< d.l.	0.20 $\pm$ 0.01 (0.01)
Fe-zand	0.05 $\pm$ 0.00 (1.6)	< d.l.	< d.l.	< d.l.	0.05 $\pm$ 0.01 (0.34)	0.01 $\pm$ 0.00 (0.06)	< d.l.	0.10 $\pm$ 0.02 (0.00)

^a Detectielimiet.

Tabel 7

Samenstelling van het Fe-slib en -zand op gewichtsbasis.

Samenstelling	Fe-slib [%]	Fe-zand [%]
Al(OH) ₃	0,69	0,20
Fe(OH) ₃	63	38
MgO	0,16	0,06
MnO ₂	1,2	0,46
HPO ₄ ²⁻	0,79	1,0
SO ₄ ²⁻	0,20	0,07
CaCO ₃	20	1,8
OS	3,3	0,73
Vocht	8,4	4,8
Overig ^a	0,01	0,00
Totaal	97	47

^a As en zware metalen.

3.1.3 Speciatie van ijzer

3.1.3.1 Extractiemethoden

In tabel 8 zijn de gehalten van de amorfie oxiden en de hoeveelheid fosfaat die hieraan is gebonden, in het Fe-slib en -zand gegeven. In deze reststoffen lijkt slechts een zeer beperkt deel van het totale Fe-gehalte in amorfie vorm aanwezig te zijn, namelijk respectievelijk 14 en 28%. Het gehalte van amorf Fe-oxide in deze reststoffen is veel hoger dan de gehalten van amorfie Al- en Mn-oxiden. De fosfaatverzadigingsindex (FVI) van Fe-slib en -zand is respectievelijk 0.12 en 2.7%. Dit is zeer laag; de maximale waarde van deze index die is afgeleid voor amorfie Al- en Fe-oxiden in kalkarme zandgronden bedraagt 40 tot 60% (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988). Deze reststoffen bezitten dus nog een grote capaciteit om fosfaat te binden. Het resterende deel van het totale Fe-gehalte zou aanwezig moeten zijn in de vorm van kristallijne Fe-oxiden. Slechts 18% van het totale Fe-gehalte in Fe-slib is echter aanwezig in kristallijne vorm. In Fe-zand is zelfs geen kristallijn Fe aanwezig omdat het Fe_{DCB} -gehalte lager is dan het amorf Fe-oxide-gehalte; het kristallijne gehalte wordt berekend als Fe_{DCB} minus amorfie Fe. Onduidelijk is of het resterende Fe in een andere vorm aanwezig is dan een oxide. Dit lijkt onwaarschijnlijk, omdat bij XRD-analyse geen signalen zijn gevonden van andere ijzermineralen. De lage recovery van Fe in de vorm van oxiden uit Fe-slib en zand moet waarschijnlijk gezocht worden in onvolledige extractie van Fe met zure ammonium oxalaat en het mengsel van dithioniet, citroenzuur en bicarbonaat (DCB). De hoeveelheid oxaalzuur in de extractiemethode met zure ammoniumoxalaat is afgestemd op bodems waarin gemiddeld gezien een totaal Fe-gehalte van circa 4% (gewichtsbasis) wordt gevonden (Lindsay, 1979). In Fe-slib en -zand is een veel grotere hoeveelheid Fe aanwezig, namelijk respectievelijk 33 en 20% Fe (tabel 4). Hierdoor kan verzadiging van het oxaalzuur met Fe optreden waardoor minder Fe-oxiden worden opgelost uit het Fe-slib en -zand. Een alternatieve verklaring voor de lage recovery van Fe is de aanwezigheid van kalk in het Fe-slib en -zand. Het oxaalzuur uit het zure ammoniumoxalaat reageert met $CaCO_3$ waardoor het gebufferde extract minder zuur wordt. Bovendien kan het Ca afkomstig uit $CaCO_3$ een neerslag vormen met oxalaat. Hierdoor is de werking van de extractie met zure ammoniumoxalaatoplossing minder effectief (Loeppert en Inskeep, 1996). Door Loeppert en Inskeep (1996) wordt bijvoorbeeld aangeraden om $CaCO_3$ te verwijderen uit het monster voorafgaand aan de extractie met zure ammoniumoxalaat; dit kan met een extractie met ammonium acetaat bij pH 5.5.

Tabel 8

Amorfie Al-, Fe- en Mn-oxiden en het bijbehorende fosfaatgehalte (zure ammoniumoxalaatextractie) en de fosfaatverzadigingsgraad (FVG). De gehalten zijn aan de hand van twee submonsters bepaald (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). Het percentage ten opzichte van het totale gehalte is tussen haakjes weergegeven.

Reststof	Al_{ox} [g kg ⁻¹]	Fe_{ox} [g kg ⁻¹]	Mn_{ox} [g kg ⁻¹]	P_{ox} [g kg ⁻¹]	FVI ^a [%]
Fe-slib	0.16 $\pm$ 0.00 (8)	45 $\pm$ 1 (14)	1.4 $\pm$ 0.0 (18)	0.03 $\pm$ 0.00 (1)	0.12 $\pm$ 0.00
Fe-zand	0.01 $\pm$ 0.00 (2)	56 $\pm$ 2 (28)	3.1 $\pm$ 0.9 (70)	0.82 $\pm$ 0.00 (24)	2.7 $\pm$ 0.1

^a FVI is berekend volgens $P_{ox}/[Al+Fe]_{ox}$ met de gehalten in mmol kg⁻¹ vermenigvuldigd met 100%.

Tabel 9

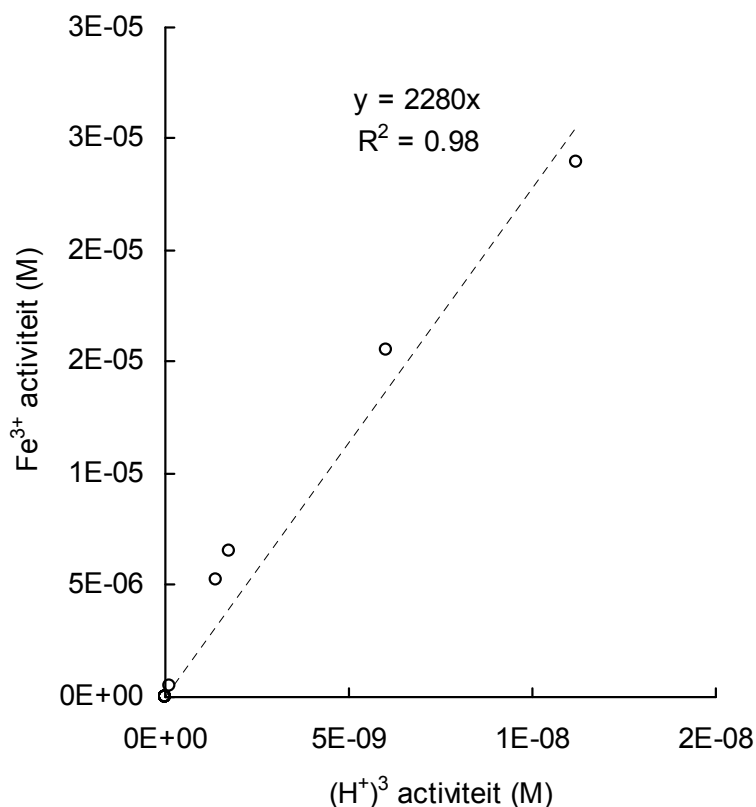
Totale gehalten Al-, Fe- en Mn-oxiden (DCB) en de berekende gehalten kristallijne metaaloxiden. De gehalten zijn aan de hand van twee submonsters bepaald (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking). Het percentage ten opzichte van het totale gehalte is tussen haakjes weergegeven.

Reststof	Al _{DCB} [g kg ⁻¹]	Fe _{DCB} [g kg ⁻¹]	Mn _{DCB} [g kg ⁻¹]	Al _k [g kg ⁻¹]	Fe _k [g kg ⁻¹]	Mn _k [g kg ⁻¹]
Fe-slib	0.07 $\pm$ 0.00 (3)	105 $\pm$ 1 (32)	2.9 $\pm$ 0.1 (37)	0 $\pm$ 0 (0)	60 $\pm$ 0 (18)	0.74 $\pm$ 0.01 (19)
Fe-zand	0 $\pm$ 0 (0.47)	24 $\pm$ 2 (12)	0.16 $\pm$ 0.02 (6)	0 $\pm$ 0 (0)	0 $\pm$ 0 (0)	0 $\pm$ 0 (0)

3.1.3.2 pH-proef en X-ray diffraction

In figuur 3 is de relatie tussen de Fe³⁺-activiteit en de protonconcentratie weergegeven; deze zijn gemeten in een eenvoudige schudproef waarin verschillende volumes zuur aan suspensies van Fe-slib zijn toegevoegd. De Fe³⁺-activiteit neemt lineair toe met de (H⁺)³-activiteit. De hellingshoek van het gefitte lineaire verband komt overeen met de evenwichtsconstante van de oplossingsreactie (zie vergelijking [3]). De K° heeft een waarde van 2280; na log-transformatie verandert deze waarde in 3.36. De log K° van verschillende Fe-oxiden varieert van 3.54 voor het goed oplosbare amorf Fe(OH)₃ tot -0.02 voor het slecht oplosbare goethiet (Lindsay, 1979). De in figuur 3 afgeleide log K° van 3.36 komt dus zeer goed overeen met die van amorf Fe(OH)₃. Dit was op voorhand de verwachting omdat tijdens het beluchten van het opgepompte grondwater Fe²⁺ neerslaat als een amorf materiaal. Theoretisch gezien is goethiet de meest stabiele vorm van Fe-oxide, maar dit mineraal heeft een langere tijd en een hoge temperatuur nodig om te ontstaan (Schwertmann en Cornell, 1991). De aanwezigheid van amorf Fe(OH)₃ in Fe-slib is in overeenstemming met de resultaten van de XRD-analyse (data niet gepresenteerd). De achtergrondwaarde van de XRD was erg hoog; dit wordt veroorzaakt door amorfe bestanddelen van het Fe-slib zoals amorf Fe(OH)₃. Tijdens de XRD-analyse werden slechts kleine sporen van goethiet gevonden.

Het BET-SO van Fe-slib en -zand was relatief laag, namelijk respectievelijk 113 en 71 m² g⁻¹ (tabel 3). Deze waarden zijn vergelijkbaar met het SO van goethiet; voor dit mineraal wordt vaak een oppervlak gevonden van circa 100 m² g⁻¹ (Hiemstra en Van Riemsdijk, 1996; Weng et al., 2008). Het lage BET-SO van Fe-slib en -zand wordt (deels) veroorzaakt door de aanwezigheid van CaCO₃, OS en zand (SiO₄). Het BET-SO van deze bestanddelen is gewoonlijk erg laag (Ryu et al., 2007; Endo et al., 2009; Guo et al., 2009). Op basis van het totale gemeten SO en literatuurwaarden van het SO van CaCO₃, OS en zand en de gewichtspercentages van deze bestanddelen werd voor amorf Fe(OH)₃ in Fe-slib en -zand een SO van respectievelijk 167 en 177 m² g⁻¹ berekend. Dit is qua orde van grootte redelijk in overeenstemming met waarden van 200 tot 300 m² g⁻¹ welke gewoonlijk voor puur Fe(OH)₃ met BET worden gemeten (Dzombak en Morel, 1990). Bij het voorspellen met rekenmodellen van het bindingsgedrag van ortho-fosfaat aan amorf Fe(OH)₃ wordt vaak wordt een waarde van 600 m² g⁻¹ gebruikt omdat het niet mogelijk is om voor amorfe verbindingen het BET-SO goed te meten (Dzombak en Morel, 1990). Tijdens het drogen van het materiaal, een stap die noodzakelijk is voor de SO-BET-analyse, verandert namelijk het oppervlak van poreuze materialen, waardoor vaak een grote onderschatting wordt gemaakt van het SO.



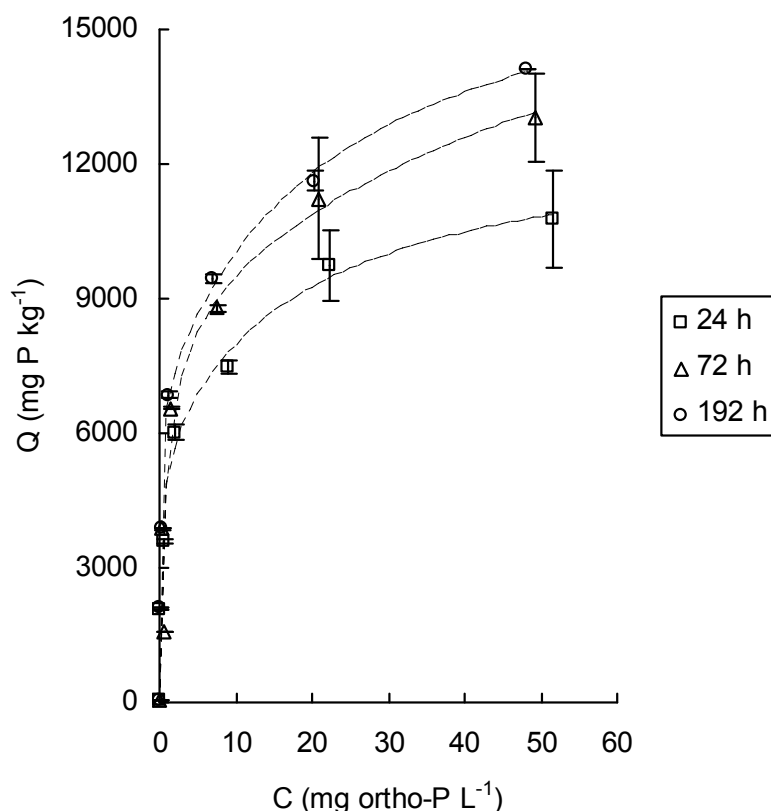
Figuur 3

De relatie tussen de berekende activiteit van Fe^{3+} en de gemeten activiteit van H^+ tot de macht 3.

3.2 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: schudproeven

3.2.1 Adsorptie-isotherm

In figuur 4 zijn de adsorptie-isothermen weergegeven zoals bepaald bij een schudtijd van 24, 72 en 192 h. De isotherm verloopt steil bij lage fosfaatconcentraties in oplossing maar vlakt duidelijk af bij een toenemende concentratie. Bij een hogere fosfaatconcentratie kan het Fe-slib dus minder goed fosfaat binden. Er is duidelijk sprake van reactiekinetiek; de binding van fosfaat aan het Fe-slib neemt toe met de tijd terwijl de fosfaatconcentratie afneemt. Dit effect kan worden verklaard door het binnendringen van fosfaat in de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -deeltjes door middel van diffusie door de vaste stof, gevolgd door precipitatie (Van Riemsdijk en Lyklema, 1980) of door diffusie door kleine poriën in het $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gevolgd door interne binding (Barrow en Shaw, 1979). Door het verdwijnen van fosfaat van het externe oppervlak van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ komen aan het oppervlak bindingsplaatsen vrij waardoor meer fosfaat kan worden gebonden. In de kolomproef speelt dit effect een nog belangrijkere rol, omdat de blootstellingduur van het fosfaat aan het Fe-slib veel langer is dan tijdens de bepaling van de adsorptie-isothermen (zie 3.3).



Figuur 4

De adsorptie-isothermen van Fe-slib gemeten bij drie verschillende schudtijden. De gestippelde lijnen geven de gefitte dubbele Langmuir-isothermen weer. De constanten van deze isothermen zijn gegeven in tabel 10. De datapunten geven de gemiddelde hoeveelheid gebonden fosfaat $\pm$ standaardafwijking weer.

In tabel 10 zijn de constanten van de gefitte Langmuirvergelijking voor de drie adsorptie-isothermen opgenomen. De constanten van de isotherm van 72 uur passen niet in de trend die verwacht zou worden met toenemende tijdsduur, omdat zowel $Q_{\max 1}$ als $Q_{\max 2}$ hoger zijn dan de gefitte waarden van deze parameters van de isotherm van 192 uur. De onzekerheid in de parameterschattingen van de isotherm van 72 uur is echter groot, zoals kan worden afgeleid uit de grote standaardfout van de gefitte parameters. De totale bindingscapaciteit ($Q_{\max}$) van Fe-slib kan worden berekend als de som van $Q_{\max 1}$ en $Q_{\max 2}$. De maximale FVI ($FVI_{\max}$) kan vervolgens worden berekend als de molaire verhouding tussen $Q_{\max}$ en het totale Fe-gehalte vermenigvuldigd met 100%. Op basis van het totale Fe-gehalte varieert de $FVI_{\max}$ van 7.0 tot 9.6%. Dit is zeer laag; de maximale waarde van deze index die is afgeleid voor amorfe Al- en Fe-oxiden in kalkarme zandgronden bedraagt 40 tot 60% (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988). Op basis van Fe_{ox} varieert de $FVI_{\max}$ van 51 tot 82%, wat hoger ligt dan de genoemde 40 tot 60%. Dit zou kunnen wijzen op precipitatie van calciumfosfaat wanneer het sorptie-maximum van Fe-slib en -zand wordt bereikt (Koopmans et al., 2007).

Tabel 10

Constanten van de gefitte dubbele Langmuir-isothermen $\pm$ standaardfout, welke zijn weergegeven in figuur 4.

Schudtijd [uur]	$Q_{\max 1}$ [mg P kg ⁻¹]	K_1 [l mg ⁻¹]	$Q_{\max 2}$ [mg P kg ⁻¹]	K_2 [l mg ⁻¹]	$Q_{\max}^a$ [mg P kg ⁻¹]	$Q_{\max}/\text{totaal Fe}$ [%]	$Q_{\max}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ [%]
24	5600 $\pm$ 864	4.0 $\pm$ 1.5	7200 $\pm$ 951	0.05 $\pm$ 0.03	12 800	7.0	51
72	9006 $\pm$ 7081	1.1 $\pm$ 1.5	11 345 $\pm$ 54 246	0.01 $\pm$ 0.12	20 352	11	81
192	6945 $\pm$ 687	7.1 $\pm$ 2.0	10 517 $\pm$ 1388	0.04 $\pm$ 0.02	17 462	9.6	70

^a $Q_{\max}$ is de som van $Q_{\max 1}$ en $Q_{\max 2}$.

^b $Q_{\max}/\text{totaal Fe}$ en $Q_{\max}/\text{Fe}_{\text{ox}}$ is berekend als de molaire verhouding tussen het maximale fosfaatbindingsvermogen ($Q_{\max}$) en het totale Fe-gehalte of Fe_{ox} vermenigvuldigd met 100%.

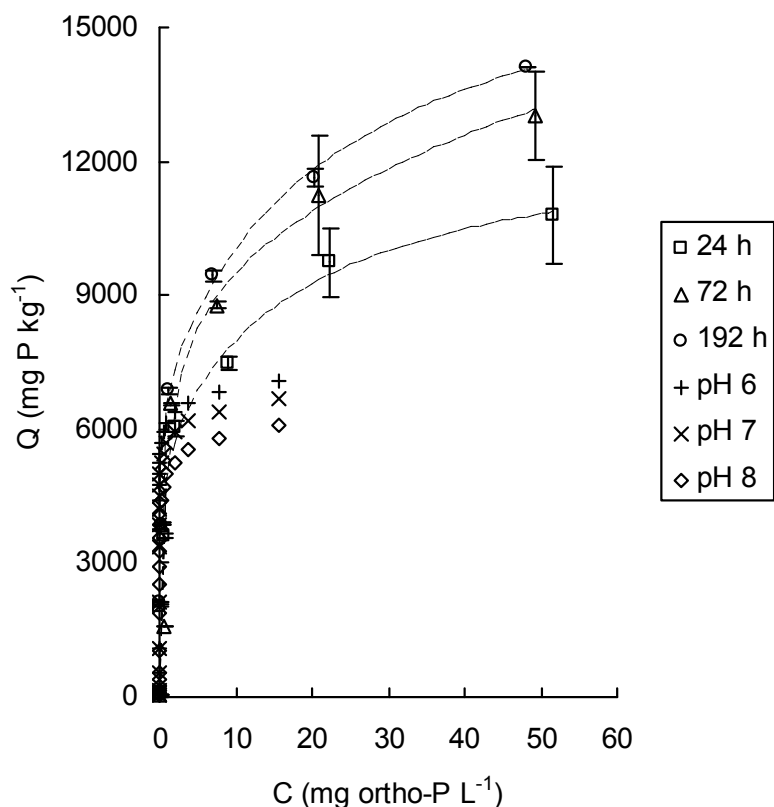
Voor ieder afzonderlijk datapunt van de adsorptie-isotherm van 72 uur is de SI van calciumfosfaatmineralen berekend. In tabel 11 zijn alleen de resultaten van deze berekening gepresenteerd voor de hoogste fosfaatconcentratie die werd gebruikt voor het vaststellen van de adsorptie-isotherm (i.e., 64 mg P l⁻¹). Bij alle gebruikte fosfaatconcentraties was de SI van de meeste calciumfosfaatmineralen < 0, wat duidt op onderverzadiging van de oplossing. Met andere woorden: de fosfaatconcentratie werd tijdens de schudproef niet gecontroleerd door het ontstaan van calciumfosfaatmineralen maar waarschijnlijk door de binding van orthofosfaat aan Fe-oxiden in het Fe-slib. Bij alle fosfaatconcentraties was de SI voor apatiet gelijk aan 0; de oplossing was dus in evenwicht met dit mineraal. De vorming van apatiet is echter onwaarschijnlijk, omdat dit proces kinetisch gelimiteerd is (Lindsay, 1979). Met andere woorden: tijdens het schudden was er onvoldoende tijd voor de vorming van apatiet. Bovendien kon met XRD-analyse de aanwezigheid van apatiet in Fe-slib niet worden aangetoond.

Tabel 11

De evenwichtsconstanten (Lindsay, 1979) en de Saturatie Index (SI) van verschillende calciumfosfaatmineralen voor de initiële fosfaatconcentratie van 64 mg P l⁻¹ van de adsorptie-isotherm van 72 uur (gemiddelde $\pm$ standaardafwijking).

Mineraal	Naam	Log K^o	SI [-]
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	Monocalciumfosfaat	-1.15	-11.28 $\pm$ 0.27
CaHPO ₄ ·2H ₂ O	Brushite	0.63	-2.09 $\pm$ 0.08
CaHPO ₄	Monetite	0.30	-1.76 $\pm$ 0.08
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·2.5H ₂ O	Octacalciumfosfaat	11.76	-6.64 $\pm$ 0.12
α -Ca ₃ (PO ₄) ₂		13.61	-7.03 $\pm$ 0.04
β -Ca ₃ (PO ₄) ₂		10.18	-3.60 $\pm$ 0.04
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxy-apatiet	14.46	0 $\pm$ 0

In figuur 5 worden de adsorptie-isothermen van Fe-slib uit figuur 2 vergeleken met adsorptie-isothermen van goethiet welke bij pH 6, 7 en 8 zijn gemeten (Hiemstra en Van Riemsdijk, 1996). Goethiet komt van nature in de bodem voor. Binding van fosfaat aan Fe-oxiden is in het algemeen sterk afhankelijk van de pH. Zoals blijkt uit figuur 5 neemt de mate van fosfaatbinding aan goethiet inderdaad sterk af met een toenemende pH van 6 naar 8. De pH tijdens de schudproeven met Fe-slib varieerde tussen 6.9 en 7.9 (data niet gepresenteerd). Bovendien is het Fe-gehalte van Fe-slib veel lager dan het Fe-gehalte van goethiet, namelijk 33% versus 63% (gewichtsbasis). Ondanks de hogere pH tijdens de schudproeven met Fe-slib en het lagere Fe-gehalte van Fe-slib is de mate van fosfaatbinding aan Fe-slib duidelijk hoger dan aan goethiet.

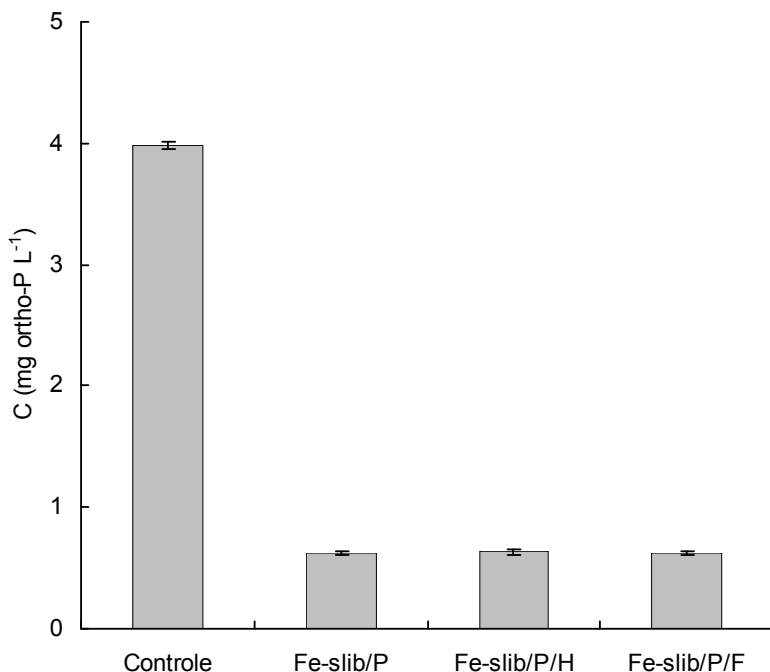


Figuur 5

De adsorptie-isothermen van Fe-slib uit figuur 4 met, ter vergelijking, die van goethiet bij pH 6, 7 en 8 (Hiemstra en Van Riemsdijk, 1996).

3.2.2 Competitie tussen fosfaat en DOC

In figuur 6 zijn de resultaten van de schudproeven weergegeven waarin het competitie-effect tussen fosfaat en DOC voor binding aan het Fe-slib is bepaald. De aanwezigheid van DOC in de vorm van het humuszuur SHA of het fulvozuur Suwannee River Fulvic Acid Standard I had geen invloed op de mate van fosfaatbinding aan het Fe-slib. Dit is een gunstig resultaat omdat de aanwezigheid van DOC in de bodemoplossing blijkbaar niet leidt tot minder fosfaatbinding aan het Fe-slib. Bij vergelijkbare initiële concentraties aan fosfaat en humus- en fulvozuur vonden Weng et al. (2008) een duidelijk competitie-effect tussen fosfaat en DOC op de mate van fosfaatbinding aan goethiet. Dit effect werd groter bij een afnemende pH ($\text{pH} < 7$). Een mogelijke verklaring voor de afwezigheid van een competitie-effect tussen fosfaat en DOC is de hogere fosfaatbindingscapaciteit van het Fe-slib (figuur 5) en de hogere pH van gemiddeld 7.6 in vergelijking met de proeven van Weng et al. (2008).



Figuur 6

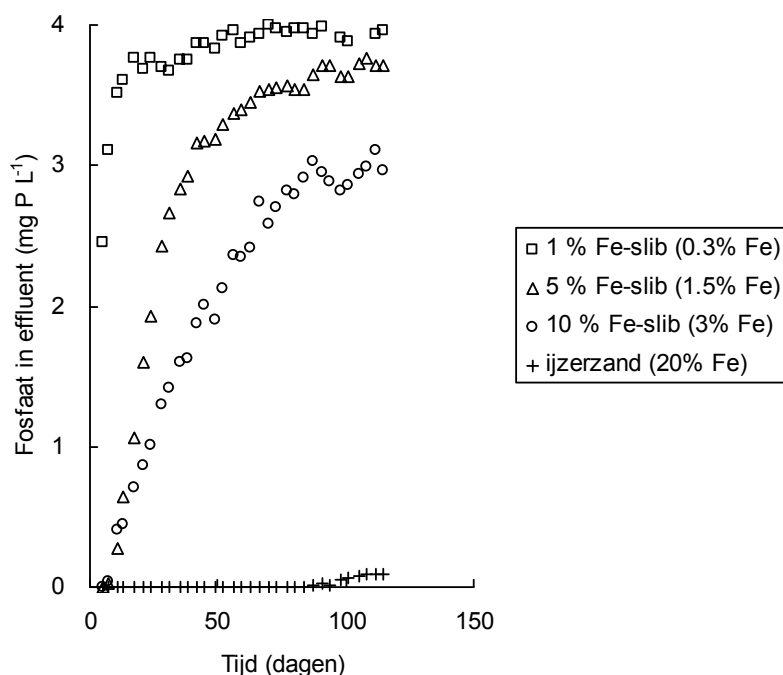
Effect van de aanwezigheid van humuszuur (H) of fulvozuur (F) op de mate van binding van ortho-fosfaat (P) door Fe-slib.

3.3 Effectiviteit van fosfaatbinding door ijzerslib en -zand: kolomproef

Tijdens de kolomproef wordt de anorganische fosfaatconcentratie gemeten in het effluent. In figuur 7 zijn deze fosfaatconcentraties weergegeven als functie van de tijd (i.e., 115, dagen ofwel circa 3.5 maand). In de kolom met 1% Fe-slib wordt geen fosfaat meer vastgelegd: het effluent bevat even veel fosfaat als het influent (i.e., 4 mg P l⁻¹). Met andere woorden: deze kolom is volledig doorgebroken. Doorbraak kan worden gedefinieerd als het moment waarop de fosfaatconcentratie in het effluent gelijk is aan de concentratie in het influent. In de kolommen met respectievelijk 5 en 10% Fe-slib vindt nog steeds fosfaatbinding plaats, evenals in de kolom die is gevuld met 100% Fe-zand. Bij de kolommen met 5 en 10% Fe-slib stijgt de concentratie in het effluent aanvankelijk snel, maar de laatste 30 dagen verloopt de stijging veel trager. Een aanvankelijk snelle stijging van de fosfaatconcentratie gevolgd door een afvallende doorbraakcurve, werd ook gevonden voor het vastleggen van arseen aan ijzerhydroxide in kolomproeven (Sperlich et al., 2005). Zij gaven als mogelijke verklaring voor deze afvallende precipitatie van arseen als ijzerarsenaat. Omdat het in dit onderzoek gebruikte Fe-slib 20% kalk bevat, is in de kolommen met 5 en 10% Fe-slib precipitatie mogelijk van fosfaat met zowel ijzer als met calcium.

Doorbraak van fosfaat duurt langer als de kolom meer Fe bevat in de vorm van Fe-slib of -zand (tabel 2), zoals duidelijk blijkt uit figuur 7. Het duidelijkst is dit te zien in de kolom met Fe-zand; deze kolom bevat 20% Fe, ofwel bijna zeven maal zoveel als de kolom met 10% Fe-slib. Bij deze kolom bevat het effluent na 115 dagen nog vrijwel geen fosfaat (< 0.1 mg P l⁻¹).

In tabel 12 zijn de gehalten van aan Fe-slib gebonden fosfaat (Q) opgenomen die bij een opgeloste fosfaatconcentratie van 4 mg P l⁻¹ zijn berekend met behulp van de adsorptie-isothermen gemeten na een verschillende tijdsduur (tabel 10). Na 192 uur werd voor Q een waarde van 8.3 mg P g⁻¹ Fe-slib gevonden.



Figuur 7

Uitspoeling van anorganisch fosfaat vanuit kolommen die respectievelijk 1, 5 en 10% Fe-slib of Fe-zand bevatten.

Tabel 12

Gehalten van door Fe-slib gebonden fosfaat, berekend bij een evenwichtsconcentratie van mg P l^{-1} op basis van de adsorptie-isotherm gemeten na een verschillende tijdsduur.

Tijd [uur]	C [mg P l^{-1}]	Q [mg P g^{-1}]
24	4.0	6.5
72	4.0	7.8
192	4.0	8.3

Tabel 13 geeft de berekende geadsorbeerde fosfaatgehalten in het kolommateriaal weer, na 115 dagen percoleren, met daarbij de gemeten fosfaatconcentraties in het effluent. In kolom 2 met 1% Fe-slib, die volledig is doorgebroken, wordt een gehalte (Q) van 15.3 mg P g^{-1} Fe-slib gevonden, dus ruim boven de waarde die volgens de adsorptie-isotherm werd verwacht. In kolom 2 met 5% Fe-slib, die bijna is doorgebroken, is dit gehalte zelfs opgelopen tot 17.2 mg P g^{-1} , dus ruim tweemaal zoveel vastlegging als verwacht op basis van de adsorptie-isothermen. Dit is een interessant effect: ondanks de relatief korte verblijftijd van het percolaat in de kolommen (circa 1.3 uur) in vergelijking met de duur van de schudproeven om de adsorptie-isothermen vast te stellen (24, 72 en 192 uur) wordt in de kolommen dus veel meer fosfaat vastgelegd. Door de lange duur van de kolomproeven heeft het fosfaat wat aan het oppervlak van Fe-oxiden is gebonden ruimschoots de tijd om de poreuze $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -deeltjes binnen te dringen waardoor aan het oppervlak opnieuw bindingsplaatsen voor fosfaat vrijkomen. Dit effect zal in de praktijk optreden als het filtermateriaal langere tijd in filters wordt gebruikt en Fe-oxiden lang aan fosfaat worden blootgesteld. Het is echter moeilijk om bij het bepalen van de benodigde hoeveelheid filtermateriaal in kwantitatieve zin rekening te houden met dit effect, omdat er geen eenvoudige rekenmodellen bestaan die rekening houden met reactiekinetiek van fosfaat.

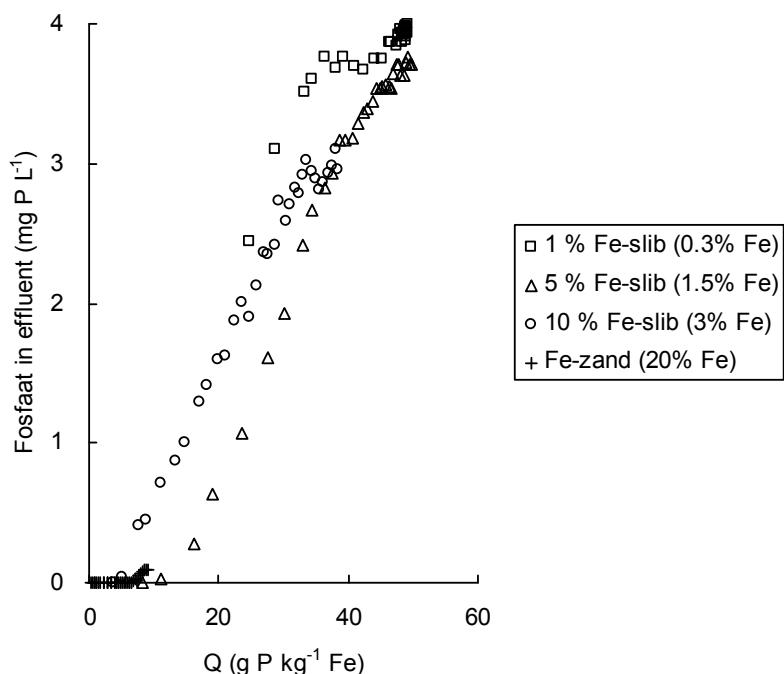
Tabel 13

De gehalten van fosfaat in het kolommateriaal na 115 dagen percoleren en de bijbehorende opgeloste fosfaatconcentratie in het effluent.

Kolom	Materiaal	Tijd [d]	C [mg P L ⁻¹]	Q ^a [mg P g ⁻¹]
2	1% slib	115	4.0	15.3
3	5% slib	115	3.7	17.2
4	10% slib	115	3.0	12.4
5	Fe-zand	115	0.1	1.8

^a Q is uitgedrukt in mg P kg⁻¹ kolommateriaal.

In figuur 8 is de opgeloste fosfaatconcentratie in het effluent uitgezet tegen het berekende geadsorbeerde fosfaatgehalte van het kolommateriaal. Het gehalte is uitgedrukt in g P kg⁻¹ Fe om een vergelijking tussen de verschillende mengsels van Fe-slib en zand en Fe-zand beter mogelijk te maken. Doordat Fe-zand veel meer Fe bevat dan de Fe-slib/zandmengsels is het tot nu toe bereikte fosfaatgehalte in de kolom met Fe-zand nog steeds veel lager (9 g kg⁻¹) dan in de kolommen met Fe-slib (circa 40 tot 50 g kg⁻¹). Opvallend in figuur 8 is het verschil tussen de curves van de kolommen met 5 en 10% Fe-slib: bij eenzelfde fosfaatgehalte in de kolom wordt aanvankelijk een hogere fosfaatconcentratie in het effluent van de kolom met 10% Fe-slib gevonden. Een mogelijke oorzaak hiervan is als volgt: bij de kolom met 10% Fe-slib duurt het langer voordat een bepaald gehalte in de kolom wordt bereikt dan in de kolom met 5% Fe-slib waardoor meer dispersie (spreiding) van het fosfaat in de kolom zal zijn opgetreden. Dit kan hebben geleid tot hogere fosfaatconcentraties in het effluent. Bij de laatste metingen, als het fosfaat zich door de gehele kolom heeft verspreid, verdwijnt dit effect.

**Figuur 8**

Uitspoeling van anorganisch uit kolommen die respectievelijk 1, 5 en 10% Fe-slib of Fe-zand bevatten, uitgezet tegen het berekende geadsorbeerde fosfaatgehalte (Q) in de kolom.

Bij het percoleren van de kolommen wordt ruwweg 1 l d^{-1} aan vloeistof doorgeleid, wat overeenkomt met 60 cm d^{-1} . Deze hydraulische belasting is veel lager dan de K_{sat} die werd gemeten voor de mengsels met 5 en 10% Fe-slib (figuur 2). Er trad dan ook geen probleem op met verstopping van de kolommen met Fe-slib. Er was ook geen sprake van het uitspoelen van Fe in de kolom met Fe-zand; de coating van het Fe-zand was dus in de kolomproef stabiel. Onduidelijk is nog of dit ook het geval zal zijn bij een hoger debiet in een filter.

4 Praktische mogelijkheden voor het gebruik van Fe-slib en -zand in 'iron reactive barriers' en filters

4.1 Maximale waterdoorlaatbaarheid

4.1.1 Fe-slib in 'iron reactive barriers'

De K_{sat} van Fe-slib (tabel 3) is zeer laag in vergelijking met de gemiddelde K_{sat} van de bovengrond van zandgronden (Wösten et al., 2001). Dit heeft gevolgen voor de toepasbaarheid van Fe-slib in 'iron reactive barriers' in zandgronden. Deze zandgronden zijn juist belangrijk omdat de fosfaatproblematiek zich in Nederland voor een belangrijk deel afspeelt op deze grondsoort. Bij het inwerken van Fe-slib met een lage doorlaatbaarheid in schermen in zandgronden is een risico aanwezig op het ontstaan van een verticale laag met een hogere hydraulische weerstand dan de weerstand van de omringende bodem. Laterale waterbanen kunnen hierdoor worden afgebogen naar diepere bodemlagen omdat het water de weg van de minste weerstand zoekt. Er vindt dan dus geen zuivering van het water plaats en de 'iron reactive barrier' is niet effectief. Voor de toepasbaarheid van Fe-slib in dergelijke schermen in zandgronden moet de waterdoorlaatbaarheid van dit materiaal worden verbeterd door het bijvoorbeeld te mengen met zand. In dit onderzoek nam de K_{sat} van Fe-slib duidelijk toe door het te mengen met zand (figuur 2). Voor 'iron reactive barriers' wordt geadviseerd om een Fe-slib/zandmengsel met maximaal 10% Fe-slib te gebruiken, omdat de waterdoorlaatbaarheid dan nog steeds duidelijk hoger is dan die van de bovengrond van zandgronden (Wösten et al., 2001). Als meer dan 10 tot 20% Fe-slib wordt gebruikt lijkt de waterdoorlaatbaarheid te laag te worden om dit materiaal nog te kunnen gebruiken zonder risico op het ontstaan van een ondoorlaatbare verticale laag. Vooraf moet getest worden of het praktisch mogelijk is om het uit het droogbed aangevoerde Fe-slib in het veld voor inwerking in de 'iron reactive barrier' te mengen met zand.

4.1.2 Fe-slib in filters

Het probleem van de beperkte waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib speelt niet alleen een rol bij 'iron reactive barriers' maar eveneens bij toepassing van dit materiaal in filters die aan drainagebuizen kunnen worden gekoppeld. De afvoerdebieten uit drainagebuizen kunnen zeer hoog zijn. Op de proefboerderij Dr. H.J. Lovinkhoeve in Marknesse hebben De Vos et al. (2000) metingen uitgevoerd van het drainafvoerdebiet gedurende een periode van 100 dagen. Uit de relatie tussen het cumulatieve afvoerdebiet en het momentane debiet valt af te leiden welk debiet een filter moet kunnen zuiveren om een bepaald deel van de afvoer te kunnen behandelen. Indien gekozen wordt om 100% van de waterafvoer te behandelen, dan moeten alle afvoerdebieten tot en met circa $40 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ gezuiverd worden. Indien gekozen wordt om 50 of 80% van de hoeveelheid waterafvoer te behandelen, dan kan dit bereikt worden door alle afvoerdebieten tot en met respectievelijk 5 en $12 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ te zuiveren. Aan de hand van de K_{sat} van Fe-slib (12 cm d^{-1}) en zelf gekozen afmetingen van een filter kan met de Wet van Darcy de waterdruk worden berekend die nodig is om een afvoerdebiet van $5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (50% van de waterafvoer) en $12 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (80% van de waterafvoer) door het met Fe-slib gevulde filter te leiden. Bij deze berekening is gekozen voor een filteromvang met een oppervlak van 1 m^2 en een hoogte van 1.5 m; dit zijn afmetingen die in een praktijksituatie nog aanvaardbaar lijken te zijn. De hoogte van de waterkolom die dan nodig is om het water door het filter te leiden, bedraagt meer dan 65 m. Deze hoge

waterdruk is nodig omdat de maximale waterdoorlaatbaarheid van het Fe-slib zeer laag is. Het is dus niet mogelijk om 50 of 100% van het afvoerwater te zuiveren. Voor de bloembollenstreek in het westen van Nederland zijn relaties tussen het cumulatieve afvoerdebiet en het momentane drainafvoerdebiet niet beschikbaar. De Ruijter en Boumans (2005) hebben op vijf bloembollenbedrijven in drie opeenvolgende uitspoelings-eizoenen incidentele metingen verricht van de drainafvoerdebieten. Deze afvoerdebieten varieerden van 0.3 tot 1.7 m³ d⁻¹. Zelfs met dergelijke debieten is nog een waterkolomhoogte van meer dan 4 m nodig om het water door het filter te leiden. Pas als de maximale waterdoorlaatbaarheid van het Fe-slib met een factor van ruwweg 900 toeneemt, is een geringe waterkolomhoogte nodig om de bovengenoemde afvoerdebieten zonder problemen door het filter te leiden. Een verhoging van de K_{sat} van Fe-slib met een factor van 900 kan niet worden bereikt door dit materiaal te mengen met zand (figuur 2). Een alternatieve mogelijkheid is om Fe-slib te granuleren tot een product met een grovere textuur. Dobbie et al. (2009) vonden voor grof ijzeroxide ('ochre') een K_{sat} van 26 tot 32 m d⁻¹ terwijl na granuleren van dit materiaal tot pellets met een diameter van 6.4 tot 9.5 mm een K_{sat} van 22 000 m d⁻¹ werd gemeten. Door een Duitse firma wordt het gegranuleerde product FerroSorp® Plus aangeboden, waarvoor een maximale filtercapaciteit wordt opgegeven van 120 tot 480 m d⁻¹.

4.1.3 Fe-zand in 'iron reactive barriers' en filters

De K_{sat} van Fe-zand is hoog in vergelijking met de K_{sat} van de bovengrond van zandgronden en overige grondsoorten (Wösten et al., 2001). Deze reststof kan dus zonder risico op het ontstaan van een verticale laag met een hogere hydraulische weerstand dan die van de omringende bodem worden ingewerkt in 'iron reactive barriers'. Het gebruik van Fe-zand in filters kan net als bij Fe-slib op een probleem met de waterdoorlaatbaarheid stuiten. Om een afvoerdebiet van 5 tot 12 m³ d⁻¹ door een filter met een oppervlak van 1 m² en een hoogte van 1.5 m te kunnen leiden is, afhankelijk van de gebruikte K_{sat} (meting 1 of meting 2 in tabel 3) een waterkolomhoogte van meer dan 2 m ($K_{sat} = 384$ cm d⁻¹) tot minder dan 1 m ($K_{sat} = 2764$ cm d⁻¹) nodig. Het is dus onzeker of Fe-zand gebruikt kan worden in filters; dit moet getest worden in het veld.

4.2 Totale en beschikbare arseen- en zware metalengehalten

Bij toetsing aan de normen die gelden voor Fe-slib en -zand als deze reststoffen aan de bodem worden toegediend blijkt alleen het totale Cd-gehalte de norm te overschrijden; de gehalten van As en overige zware metalen zijn veel lager dan de normen (tabel 5). Indien zes parameters worden getoetst, mag één parameter de norm met een factor van maximaal twee overschrijden. In Fe-slib is het gemeten Cd-gehalte 2.1 maal hoger dan de norm terwijl in Fe-zand het Cd-gehalte 1.02 maal zo hoog is. Het in dit onderzoek gekarakteriseerde Fe-slib is afkomstig van de locatie Vessem en het Fe-zand van de locatie Someren. Het Cd-gehalte in Fe-slib en -zand van andere locaties van het drinkwaterbedrijf Brabant Water N.V. kan afwijken van het in dit onderzoek gemeten gehalte. Het Fe-zand uit Someren mag dus zonder meer worden toegediend aan de bodem. Het Fe-slib uit Vessem mag daarentegen niet aan de bodem worden toegediend: de mate van ontoelaatbare overschrijding is echter relatief klein, i.e., een gemeten overschrijding van 2.1 versus een toelaatbare overschrijding van 2. Bij 'iron reactive barriers' of filters is echter geen sprake van toediening aan de bodem; deze materialen worden immers toegepast in sleuven of filters die gescheiden zijn van de bodem. Bij andere toepassingen, zoals immobilisatie van fosfaat met Fe-slib en -zand voor natuurontwikkelingsdoeleinden, worden deze reststoffen daadwerkelijk door de bodem gemengd (Chardon, 2009). Volgens de normen is dit dus niet toegestaan voor Fe-slib. Het in het Fe-slib aanwezige Cd is echter nauwelijks of niet beschikbaar voor opname door planten en verdere verspreiding in het milieu: het beschikbare Cd-gehalte is zelfs nog lager dan de detectielimiet (tabel 6). Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door binding van Cd aan de in Fe-slib aanwezige Fe-oxiden. Met andere woorden: de biologische en milieukundige risico's van Cd in Fe-slib zijn naar verwachting gering. Bovendien zal bij immobilisatie van fosfaat met Fe-slib slechts een beperkte hoeveelheid van deze

reststof in de bodem worden ingewerkt. Door Schoumans en Köhlenberg (1995) werd het benodigde Fe-gehalte van de fosfaatrijke bovenste laag van landbouwgronden ten behoeve van fosfaatimmobilisatie bijvoorbeeld op 0.2% gesteld (gewichtsbasis). De hoeveelheid Fe-slib die nodig is om dit Fe-gehalte te realiseren leidt tot een verwaarloosbare en niet-meetbare toename van het totale Cd-gehalte in de bovengrond. Getest moet worden of het in het veld mogelijk is om met gangbare landbouwwerktuigen het uit het droogbed aangevoerde Fe-slib door de bovenste laag van de bodem te mengen.

4.3 Hoeveelheid Fe-slib in filters

Voor het vullen van een filter met Fe-slib is het nodig om de hoeveelheid materiaal te schatten die nodig is om een afvalwaterstroom met een bekend debiet en fosfaat-concentratie te zuiveren. Hier wordt een rekenvoorbeeld uitgewerkt om deze hoeveelheid materiaal te schatten voor de bloembollenstreek in het westen van Nederland. In dit voorbeeld wordt een ortho-fosfaatconcentratie van 4 mg P l^{-1} in het drainagewater gebruikt. Een dergelijke concentratie wordt vaak gemeten in het drainagewater uit kalkrijke zandgronden in de bloembollenstreek (De Ruijter en Boumans, 2005). In deze studie werd op vijf bloembollenbedrijven tijdens verschillende uitspoelingseizoenen het afvoerdebiet van één drainagebuis gemeten: dit debiet varieerde van 0.3 tot $1.7 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. In het literatuuroverzicht van Deltares (in voorbereiding) varieerde het dagelijkse afvoerdebiet van één drainagebuis in verschillende zandgronden van 1.1 tot 3.5 m^3 . Het aantal uitspoelingsdagen bedraagt in het voorbeeld 183. Het MTR voor fosfaat in oppervlaktewater is $0.15 \text{ mg totaal-P l}^{-1}$; ruwweg 67% van deze waarde wordt aangenomen van anorganische aard te zijn. Dit komt overeen met een ortho-fosfaatconcentratie van 0.1 mg P l^{-1} . In het voorbeeld wordt met deze concentratie als norm gewerkt. Voor het berekenen van de partitie van fosfaat tussen het drainagewater en Fe-slib in het filter wordt gebruikt gemaakt van de adsorptie-isothermen van Fe-slib die zijn gemeten met de schudproeven van 24 en 192 uur (tabel 10). In tabel 14 wordt voor verschillende afvoerdebieten variërend van 0.3 tot $3.5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, maar steeds voor dezelfde ortho-fosfaatconcentratie in het influent en hetzelfde aantal uitspoelingsdagen de hoeveelheid Fe-slib gepresenteerd die nodig is om de ortho-fosfaatconcentratie in het drainagewater terug te brengen tot 0.1 mg P l^{-1} .

Tabel 14

De hoeveelheid gevriesdroogd Fe-slib in een filter die nodig is om een evenwichtsconcentratie van $0.1 \text{ mg ortho-fosfaat l}^{-1}$ in het drainagewater te handhaven bij een influentconcentratie van $4 \text{ mg ortho-fosfaat l}^{-1}$. Deze voorbeeldberekening is gemaakt voor verschillende afvoerdebieten en adsorptie-isothermen (24 en 192 h)(tabel10). Voor de hoeveelheid Fe-slib die is berekend met de adsorptie-isotherm van 24 uur is de hoeveelheid zand berekend waarmee Fe-slib verdund moet worden om op 10% Fe-slib te komen; het volume van dit mengsel van Fe-slib en zand is berekend met een dichtheid van 1.4 kg l^{-1} .

Afvoerdebiet [$\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$]	Fe-slib 24 h [kg]	Fe-slib 192 h [kg]	Zand 24 h [kg]	Volume Fe-slib/zand [m^3]
0.3	131	73	1178	0.9
1.7	742	415	6678	5.3
3.5	1528	854	13749	10.9

De hoeveelheid Fe-slib die nodig is om een ortho-fosfaatconcentratie in het drainagewater van 0.1 mg P l^{-1} te handhaven varieert van 131 kg bij een debiet van $0.3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ tot maximaal 1528 kg bij een debiet van $3.5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ als de adsorptie-isotherm van 24 uur wordt gebruikt. Met andere woorden: het afvoerdebiet heeft een groot effect op de hoeveelheid materiaal die nodig is. Deze hoeveelheid materiaal wordt ruwweg een factor 2 kleiner als wordt gerekend met de adsorptie-isotherm van 192 uur in plaats van die van 24 uur.

Dit verschil wordt veroorzaakt door de reactiekinetiek van fosfaat (zie 3.2.1). De bindingscapaciteit van het Fe-slib neemt toe als het aan het oppervlak van Fe-oxiden gebonden fosfaat langer met deze oxiden kan reageren; dit fosfaat kan dan met de tijd binnendringen in de poreuze $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -deeltjes waardoor aan het oppervlak bindingsplaatsen vrijkomen. Hierdoor is een minder grote hoeveelheid materiaal nodig als het filter gedurende langere tijd wordt gebruikt. Het is dus belangrijk om met dit effect rekening te houden. Zelfs met een adsorptie-isotherm van 192 uur wordt nog een onderschatting gemaakt van de reactiekinetiek omdat in de praktijk een filter minimaal één uitspoelingseizoen werkzaam moet zijn, en het oppervlakkig gebonden fosfaat dan dus nog langer dan 192 uur de tijd heeft om de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -deeltjes binnen te dringen. In de kolomproeven met Fe-slib werd bijvoorbeeld na 115 dagen percoleren met een ortho-fosfaatconcentratie van 4 mg P L^{-1} veel meer fosfaat vastgelegd aan Fe-slib dan in de adsorptie-isothermen van 24 en 192 uur (tabel 12 en 13). Het is echter moeilijk om bij het bepalen van de benodigde hoeveelheid filtermateriaal in kwantitatieve zin rekening te houden met dit effect, omdat er geen eenvoudige rekenmodellen bestaan die rekening houden met reactiekinetiek.

Zelfs als de adsorptie-isotherm van 192 uur wordt gebruikt zijn de benodigde hoeveelheden Fe-slib in het filter echter nog steeds groot. Dit is met name het geval bij de debieten van 1.7 en $3.5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Deze hoeveelheid Fe-slib wordt zelfs nog onderschat omdat in dit rekenvoorbeeld de hoeveelheid gevriesdroogd materiaal wordt berekend. Als het Fe-slib rechtstreeks uit het droogbed komt, dan kan het voor 55% uit water bestaan; hierdoor wordt de hoeveelheid Fe-slib die in het filter moet worden toegepast nog groter, tenzij het materiaal vooraf wordt gedroogd. Bovendien werkt een filter met alleen Fe-slib niet, omdat de maximale waterdoorlaatbaarheid te laag is. Door Fe-slib te mengen met zand wordt de hoeveelheid materiaal alleen nog maar verder vergroot (tabel 14). Bovendien is de doorlaatbaarheid van Fe-slib/zandmengsels met $< 10\%$ Fe-slib nog steeds onvoldoende om de totale waterafvoer door het filter te leiden (zie 4.1.2). Materialen die vanuit het perspectief van een goede waterdoorlaatbaarheid getest moeten worden in filters in veldproeven zijn Fe-zand en FerroSorp®. Of deze materialen in staat zullen zijn om voldoende fosfaat uit drainagewater vast te leggen zal moeten blijken in experimenten die in het veld uitgevoerd moeten worden.

5 Conclusies

- IJzer en Ca zijn kwantitatief gezien de belangrijkste elementen in Fe-slib en -zand. Het Fe in deze reststoffen is grotendeels aanwezig in de vorm van amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ terwijl Ca voorkomt als CaCO_3 . Het gewicht van Fe-slib kan bijna volledig (97%) worden verklaard door de gemeten gehalten van de verschillende elementen. Met andere woorden: het begrip van de samenstelling van Fe-slib is zeer goed. Voor Fe-zand kan een veel lager deel van het gewicht worden verklaard (47%), het niet-verklaarde deel zal waarschijnlijk voor een groot deel uit zand bestaan.
- Bij toetsing van de totale gehalten van As en zware metalen in Fe-slib en -zand aan de normen die gelden als deze reststoffen aan de bodem worden toegediend blijkt alleen het totale Cd-gehalte in Fe-slib de norm te overschrijden; de gehalten van As en overige zware metalen zijn veel lager dan de normen. Een totale hoeveelheid van een element geeft echter geen indicatie van de hoeveelheid die beschikbaar is voor opname door planten of voor uitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater. Het Cd in Fe-slib is naar verwachting niet beschikbaar, omdat het Cd-gehalte in een 0.01 M CaCl_2 -extract zelfs nog lager was dan de detectielimiet. Met andere woorden: de biologische en milieukundige risico's van Cd in Fe-slib zijn naar verwachting gering.
- Het Fe-slib is goed in staat om fosfaat vast te leggen in eenvoudige schudproeven welke zijn gebruikt om adsorptie-isothermen te bepalen. De isothermen verlopen steil bij lage fosfaatconcentraties in oplossing maar vlakken duidelijk af bij een toenemende concentratie. Bij een hogere fosfaatconcentratie kan het Fe-slib dus minder goed fosfaat binden. Er is duidelijk sprake van reactiekinetiek; de binding van fosfaat aan het Fe-slib neemt toe met de tijd terwijl de fosfaatconcentratie afneemt. Binding van fosfaat aan in het Fe-slib aanwezige Fe-oxiden is het dominante bindingsmechanisme. De fosfaatbindingscapaciteit van Fe-slib is hoger dan van natuurlijke ijzermineralen zoals goethiet.
- Tijdens de kolomproeven bleek zowel Fe-slib als Fe-zand goed in staat om fosfaat vast te leggen. Doorbraak van fosfaat duurt langer als de kolom meer Fe bevat in de vorm van Fe-slib of -zand. Het Fe-slib in de kolomproeven legt meer fosfaat vast dan verwacht op basis van de adsorptie-isothermen. Dit is het gevolg van reactiekinetiek van fosfaat. Dit effect zal in de praktijk optreden als het filtermateriaal langere tijd in filters wordt gebruikt en Fe-oxiden lang aan fosfaat worden blootgesteld. Het is moeilijk om bij het bepalen van de benodigde hoeveelheid filtermateriaal in kwantitatieve zin rekening te houden met dit effect, omdat er geen eenvoudige rekenmodellen bestaan die rekening houden met reactiekinetiek.
- De maximale waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib is laag in vergelijking met de waterdoorlaatbaarheid van zandgronden. Dit heeft gevolgen voor de toepasbaarheid van Fe-slib in 'iron reactive barriers' in zandgronden. Deze zandgronden zijn juist belangrijk omdat de fosfaatproblematiek zich in Nederland voor een belangrijk deel afspeelt op deze grondsoort. Bij het inwerken van Fe-slib met een lage doorlaatbaarheid in schermen in zandgronden is een risico aanwezig op het ontstaan van een verticale laag met een hogere hydraulische weerstand dan de weerstand van de omringende bodem. Geadviseerd wordt om voor 'iron reactive barriers' een Fe-slib/zandmengsel met maximaal 10% Fe-slib te gebruiken, omdat de waterdoorlaatbaarheid dan nog steeds duidelijk hoger is dan die van zandgronden. Getest moet worden of het praktisch mogelijk is om het uit het droogbed aangevoerde Fe-slib in het veld voor inwerking in de 'iron reactive barrier' te mengen met zand.
- De maximale waterdoorlaatbaarheid van Fe-slib is te laag om het rechtstreeks in filters te kunnen gebruiken. Een filter met alleen Fe-slib werkt als een prop waardoor de drainagebuis en het bodemprofiel uiteindelijk vollopen met water. Zelfs als Fe-slib wordt gemengd met zand is de waterdoorlaatbaarheid nog te laag om het afgevoerde water volledig door het filter te leiden. Voor een boer is het belangrijk om het land te kunnen bewerken; als het land nat is kan dit plaats vinden. Dit ondermijnt de acceptatie en het draagvlak van deze maatregel in de praktijk. Door het Fe-slib te granuleren tot een product met een

grovere textuur kan de waterdoorlaatbaarheid sterk toenemen. Een voorbeeld hiervan is FerroSorp®; dit is een gegranuleerd product met een zeer hoge filtercapaciteit.

- Het is onzeker of Fe-zand een voldoende hoge waterdoorlaatbaarheid heeft om te kunnen worden toegepast in filters; dit moet getest worden in het veld. Of Fe-zand en FerroSorp® in filters voldoende fosfaat kunnen verwijderen uit drainagewater zal moeten blijken uit veldproeven.

Literatuur

Barrow, N.J. en T.C. Shaw, 1979. Effects of solution:soil ratio and vigour of shaking on the rate of phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* 30:67-76.

Blowes, D.W., W.D. Robertson, C.J. Ptacek en C. Merkley, 1994. Removal of agricultural nitrate from tile-drainage effluent water using in-line bioreactors. *J. Contam. Hydrol.* 15:207-221.

Bolster, C.H. en G.M. Hornberger, 2007. On the use of linearized Langmuir equations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:1796-1806.

Bonten, L.T.C. en J.E. Groenenberg, 2008. Uitspoeling van zware metalen uit bodems in het landelijk gebied: Modelberekeningen ten behoeve van Emissieregistratie 2008. Rapport 1695, Alterra, Wageningen.

Chardon, W.J., 2006. Mogelijkheden om de nitraatnorm te halen.. In: H.F.M. ten Berge (ed.), *Enkele Afrondende Notities uit Sturen op Nitraat*. Rapport 113, Plant Research International, Wageningen, pp. 29-37.

Chardon, W.J., 2009. Mogelijkheden voor immobiliseren van bodemfosfaat in het kader van natuurontwikkeling. Rapport 1870, Alterra, Wageningen.

Deltares. Overzicht informatie afvoeren en concentraties t.b.v. Puridrain. Rapport, in voorbereiding, Deltares, Utrecht.

De Ruijter, F.J. en L.J.M. Boumans. 2005. Waterkwaliteit op open teelt bedrijven en de relatie met bodem- en bemestingsvariabelen. Resultaten van het project Telen met toekomst, 2000-2004. Telen met toekomst OV0501.

De Vos, J.A., D. Hesterberg en P.A.C. Raats, 2000. Nitrate leaching in a tile-drained silt loam soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:517-527.

Dobbie, K.E., K.V. Heal, J. Aumonier, K.A. Smith, A. Johnston en P.L. Younger, 2009. Evaluation of iron ochre from mine drainage treatment for removal of phosphorus from wastewater. *Chemosphere* 75:795-800.

Dzombak, D.A. en F.M.M. Morel, 1990. *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*. Wiley & Sons, New York, NY.

Endo, S., P. Grathwohl, S.B. Haderlein en T.C. Schmidt, 2009. Characterization of sorbent properties of soil organic matter and carbonaceous geosorbents using n-alkanes and cycloalkanes as molecular probes. *Environ. Sci. Technol.* 43: 393-400.

Freeman, J.S. en D.L. Rowell, 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.* 32:75-84.

Guo, H., D. Stüben, Z. Berner en Q. Yu. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents. *Appl. Geochem.* 24:657-663.

- Hiemstra, T. en W.H. van Riemsdijk, 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179:488-508.
- Hiemstra, T. en W.H. van Riemsdijk, 2006. Biogeochemical speciation of Fe in ocean water. *Mar. Chem.* 102:181-197.
- Houba, V.J.G., J.J.G. van der Lee en I. Novozamsky, 1997. Soil and plant analysis. Part 1: Soil analysis procedures. Wageningen University, Wageningen.
- Houba, V.J.G., E.J.M. Temminghoff, G.A. Gaikhorst en W. van Vark, 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31:1299-1396.
- Keizer, M.G. en W.H. van Riemsdijk. 2005. ECOSAT: A computer program for the calculation of speciation and transport in soil-water systems (version 4.8). Wageningen University, Wageningen.
- Kinniburgh, D.G., W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, M. Borkovec, M.F. Benedetti en M.J. Avena, 1999. Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 151:147-166.
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon, P.H.M. Dekker, P.F.A.M. Römkens en O.F. Schoumans, 2006. Comparing different extraction methods for estimating phosphorus solubility in various soil types. *Soil Sci.* 171:103-116.
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon, P.A.I. Ehler, J. Dolfing, R.A.A. Suurs, O. Oenema en W.H. van Riemsdijk, 2004a. Phosphorus availability for plant uptake in a phosphorus-enriched noncalcareous sandy soil. *J. Environ. Qual.* 33:965-975.
- Koopmans, G.F., W.J. Chardon en R.W. McDowell, 2007. Phosphorus movement and speciation in a sandy soil profile after long-term animal manure applications. *J. Environ. Qual.* 36:305-315.
- Koopmans, G., W. Chardon, O. Oenema en W. van Riemsdijk, 2004b. Uitmijnen biedt perspectief om uitspoeling van fosfaat uit zwaar bemeste landbouwgronden te verminderen. *H₂O* 12:15-18.
- Kuo, S., 1996. Phosphorus. In D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI*, pp. 869-919.
- Ligtvoet, W., G.P. Beugelink, C. Brink, R. Franken en F. Kragt, 2008. Kwaliteit voor later - Ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water. Rapport 50014001/2008, Planbureau voor de Leefomgeving, Den Haag/Bilthoven.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. Wiley and Sons, New York, NY.
- Loeppert, R.H. and W.P. Inskeep, 1996. Iron. In: D.L. Sparks et al. (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. SSSA Book Ser. 5. SSSA, ASA, Madison, WI*, pp. 639-664.
- Mehra, O.P. en M.L. Jackson, 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7:313-317.
- Milne, C.J., D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk en E. Tipping, 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37:958-971.
- Noij, G.J., W. Corré, E. van Boekel, H. Oosterom, J. van Middelkoop, W. van Dijk, O. Clevering, L. Renaud en J. van Bakel, 2008. Kosteneffectiviteit van alternatieve maatregelen voor bufferstroken in Nederland. Rapport 1618, Alterra, Wageningen.

Postma, D. en F. Larsen, 1991. Nitrate reduction in an unconfined Sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour. Res.* 27:2027-2045.

RIVM, 2002. MINAS en Milieu, balans en verkenning. Milieu en Natuurplanbureau RIVM, Bilthoven.

Ros, G.H., C. Tschudy, W.J. Chardon, E.J.M. Temminghoff, C. van der Salm en G.F. Koopmans, 2010. Speciation of dissolved organic nutrients in grassland soils. *Soil Sci.* 175:15-26.

Ryu, M.Y., K.S. You, J.W. Ahn en H. Kim, 2007. Effect of the pH and basic additives on the precipitation of calcium carbonate during carbonation reaction. *Resour. Process.* 54:14-18.

Schoumans, O.F. en H. Köhlenberg, 1995. Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Mogelijkheden van toediening van aluminium en ijzerverbindingen aan de bodem. Rapport 374.2, Staring Centrum, Wageningen.

Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenk.* 105:194-202.

Schwertmann, U. en R.M. Cornell. 1991. *Iron Oxides in the Laboratory*. VCH, Weinheim.

Schwertmann, U. en R.M. Taylor, 1989. Iron oxides. In: J.B. Dixon en S.B. Weed (eds), *Minerals in Soil Environments*. SSSA, Madison, WI, pp. 379-438.

Sperlich, A., A. Werner, A. Genz, G. Amy, E. Worch en M. Jekel. 2005. Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. *Water Res.* 39:1190-1198.

Temminghoff, E.J.M., S.E.A.T.M. van der Zee en F.A.M. de Haan, 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31:1109-1115.

Van der Bolt, F., R. van den Bosch, T. Brock, P. Hellegers, C. Kwakernaak, D. Leenders, O.F. Schoumans en P. Verdonchot. 2003. *Aquarein: Gevolgen van de Europese Kaderrichtlijn Water voor landbouw, natuur, recreatie en visserij*. Rapport 835, Alterra, Wageningen.

Van Riemsdijk, W.H. en J. Lyklema, 1980. Reaction of phosphate with gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) beyond the adsorption maximum. *J. Colloid Interface Sci.* 76:55-66.

Van der Zee, S.E.A.T.M. en W.H. van Riemsdijk. 1988. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *J. Environ. Qual.* 17:35-41.

Weng, L., W.H. van Riemsdijk en T. Hiemstra. 2008. Humic nanoparticles at the oxide-water Interface: interactions with phosphate ion adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 42:8747-8752.

Weng, L., E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping en W.H. van Riemsdijk, 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36:4804-4810.

Wösten, J.H.M., G.J. Veerman, W.J.M. de Groot en J. Stolte, 2001. *Waterretentie- en doorlatendheidskarakteristieken van boven- en ondergronden in Nederland: de Staringreeks*. Rapport 153, Alterra, Wageningen.



Alterra is onderdeel van de internationale kennisorganisatie Wageningen UR (University & Research centre). De missie is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen UR bundelen negen gespecialiseerde en meer toegepaste onderzoeksinstituten, Wageningen University en hogeschool Van Hall Larenstein hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 40 vestigingen (in Nederland, Brazilië en China), 6.500 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen UR wereldwijd tot de vooraanstaande kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen natuurwetenschappelijke, technologische en maatschappijwetenschappelijke disciplines vormen het hart van de Wageningen Aanpak.

Alterra Wageningen UR is het kennisinstituut voor de groene leefomgeving en bundelt een grote hoeveelheid expertise op het gebied van de groene ruimte en het duurzaam maatschappelijk gebruik ervan: kennis van water, natuur, bos, milieu, bodem, landschap, klimaat, landgebruik, recreatie etc.

Meer informatie: www.alterra.wur.nl