

32/446(374.2) 2e ex.

LANDBOUW
BIBLIOTHEEK
STARRINGGEBOUW

**Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de
fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden**

**Mogelijkheden van toediening van aluminium- en ijzerverbindingen aan de
bodem**

**O.F. Schoumans
L. Köhlenberg**

Rapport 374.2

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1995



15 JAN 1996

15N 2035306

REFERAAT

Schoumans, O.F. en L. Köhlenberg, 1995. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden; mogelijkheden van toediening van aluminium- en ijzerverbindingen aan de bodem*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 374.2 90 blz.; 29 fig.; 16 tab.; 11 ref.; 3 aanh.

Dit rapport behandelt de mogelijkheden om met bodemchemische maatregelen de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden naar de randmeren te reduceren. Aan de bodem worden aluminium- en ijzer(hydr)oxyden toegediend om de anorganische fosfaten in de bodem binden. Vooral gesynthetiseerd ijzerhydroxyde is hiervoor zeer geschikt. De fosfaatconcentratie die uit de bovengrond uitspoelt naar diepere lagen daalt hiermee 80-95%. Aangezien industrieel gesynthetiseerd ijzerhydroxyde een zout bevat, spoelt tijdelijk meer zout uit naar het grond- en oppervlaktewater. De landbouwkundige gevolgen zijn beperkt afhankelijk van het uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde. Voor de kwaliteit van de bodem zijn geen nadelige gevolgen te verwachten.

Trefwoorden: aluminiumhydroxyde, aluminiumoxyde, bodemchemische maatregel, fosfaatbelasting, fosfaatbinding, grondwater, ijzerhydroxyde, ijzeroxyde, oppervlaktewater

ISSN 0927-4499

©1995 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen. Tel.: 0317-474200; telefax: 0317-424812.

DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp' (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STIBOKA).

DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

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 DLO-Staring Centrum.

Inhoud

	blz.
Woord vooraf	9
Samenvatting	11
1 Inleiding	15
2 Uitgangsmaterialen	17
2.1 Herkomst	17
2.2 Mineralogische samenstelling	18
2.3 Chemische samenstelling	20
3 Voorselectie	23
3.1 Oriënterende sorptieproeven	23
3.2 Invloed van aluminium- en ijzertoeiening aan de bodem op de pH, het Pw-getal en de fosfaatconcentratie	26
4 Effect van toediening van Al- en Fe-verbindingen aan de bodem op gras	31
4.1 Opzet potproef	31
4.2 Fosfaatgehalte in de bodem en in het gras	32
4.3 Grasopbrengst	33
5 Aanmaak van ijzerhydroxyden voor toediening op regionale schaal	35
5.1 Potentiële uitgangsmaterialen	35
5.2 Bereidingswijze	36
5.3 Zware metalengehalte	40
5.4 Voor- en nadelen van gevormde producten	42
6 Fosfaatsorptiekenmerken van gesynthetiseerde ijzerhydroxyden	45
6.1 Procesbeschrijving	45
6.2 Desorptie kenmerk van een fosfaatverzadigd bouwvoormonster	47
6.3 Bepaling van de fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde	48
6.4 Effect van veroudering	51
7 Validatie van de effectiviteit van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde om fosfaat te binden	55
7.1 Kolomproef	55
7.1.1 Methodiekontwikkeling	55
7.1.2 Proefopzet	56
7.1.3 Resultaten	56
7.2 Veldproef	58
7.2.1 Inrichting	58
7.2.2 Resultaten	59
8 Modelberekeningen	63

8.1 Modellering van de reductie van de fosfaatsuitleiding op de ijzerplots op de onderzoekslocatie	63
8.2 Effect van ijzertoevoering aan de bodem op de fosfaatsuitleiding naar de perceelsloot	64
9 Effectiviteit en kosten van de bodemchemische maatregelen bij toepassing op regionale schaal	67
9.1 Berekeningswijze	67
9.1.1 Schatting van de waterafvoer vanuit landbouwgronden	67
9.1.2. Berekening van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht	70
9.1.3 Berekening van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater met en zonder ijzertoevoering	72
9.2 Schatting van het effect van ijzertoevoering op de reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater	73
9.3 Kostenanalyse van de chemische maatregelen voor het stroomgebied van de Schuitenbeek	77
10 Conclusies	81
Literatuur	83

Tabellen

1 Inventarisatie van beschikbare aluminium- en ijzerverbindingen	17
2 Overzicht van enkele kenmerken van belangrijke aluminium- en ijzermineralen	18
3 Waargenomen mineralen in aluminium- en ijzerproducten	19
4 Relevante kenmerken van de geselecteerde Al- en Fe-materialen	20
5 Het (minimale) beschikbare fosfaatbindend vermogen van twee aluminiumverbindingen en ferrihydriet (3 verschillende voorbehandelingen) bij een fosfaatconcentratie van ongeveer 1 mg.l ⁻¹ P	25
6 Schematische weergave opzet potproef	31
7 Mogelijke bruikbare ijzervormen voor de synthese van ijzerhydroxyde	35
8 Geschatte maximale verhoging van het zware metalen gehalte in de bodem als gevolg van toediening van een ijzervorm in vergelijking met de ondergrens van de toetsingswaarde in landbouwgrond	41
9 Evaluatie van het gebruik van ijzervormen voor de synthese van ijzerhydroxyde	42
10 Gemiddelde fosfaatconcentraties (inclusief standaarddeviatie) gemeten in het bodemvocht van Fe-plot I (0-25 spitmachine, 25-50 injecteur)	60
11 Gemiddelde de fosfaatconcentraties (inclusief standaarddeviatie) gemeten in het bodemvocht van Fe-plot II (0-50 cm spitmachine)	60
12 Grondwaterafvoer opgesplitst naar drainagesysteem voor 4 grondwaterklassen	68
13 Doorgerekende instellingen voor de ontwateringsbasis, afvoerverdeling greppel/sloot en GHG-verandering voor de schatting van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater	73

14 Schatting van de ortho-fosfaatbelasting (ton P j^{-1}) van het oppervlaktewater vanuit landbouwgronden in het Schuitenbeekgebied	73
15 Prijs (onder voorbehoud) en ijzergehalte van ijzerzouten	78
16 Schatting van de investeringskosten van bodemchemische maatregelen voor het areaal natte gronden (2000 ha) in het stromingsgebied van de Schuitenbeek (toelichting zie tekst) om een reductie van ca. 70% te bwerkstelligen	79

Figuren

1 Fosfaatsorptie-isothermen van een aantal ijzerverbindingen	24
2 Fosfaatsorptie-isothermen van een aantal aluminiumverbindingen	24
3 Fosfaatdoorbraakcurve van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde	25
4 Fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde	26
5 Invloed van Al- en Fe-toediening aan de bodem op de pH-KCl	27
6 Invloed van Al- en Fe-toediening aan de bodem op het Pw-getal	27
7 Invloed van Al- en Fe-toediening aan de bodem op de fosfaatconcentratie	28
8 Verband tussen het Pw- en P-AL-getal en de fosfaatbezettingsfractie ($\text{P/Al} + \text{Fe}$)	32
9 Relatie tussen het fosfaatgehalte inmgrass en het fosfaatgehalte in de bodem (P-AL-getal) bij een daling van de fosfaat bezettingsfractie ($\text{P/Al} + \text{Fe}$) van 0,41 naar 0,13	32
10 Droge stof grasopbrengst (t.o.v. onbehandelde pot (100%))	33
11 De fosfaatadsorptie-isotherm van de opgeladen bouwvoor	48
12 Verloop van de fosfaatevenwichtsconcentratie na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde aan de bouwvoor	48
13 Fosfaatsorptie-isotherm van ijzerhydroxyde gesynthetiseerd uit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49
14 Verloop van de fosfaatevenwichtsconcentratie na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde aan de opgeladen bouwvoor voor drie uitgangsmaterialen	50
15 Berekende fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde uit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en FeCO_3	50
16 De fosfaatevenwichtsconcentratie van een bouwvoormonster na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde (uitgedrukt in % Fe) als functie van de temperatuur	52
17 De fosfaatevenwichtsconcentratie bij 2 blootstellingstijden als functie van de temperatuur (0,2% Fe in de vorm van $\text{FeSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$)	53
18 Verloop van de fosfaatevenwichtsconcentratie na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde aan de opgeladen bouwvoor voor diverse uitgangsmaterialen	54
19 Verloop van de fosfaatuitspoeling zonder toediening en na toediening van 0,1% Fe in de vorm van verschillende ijzeruitgangsmaterialen in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$	57
20 Verloop van de fosfaatuitspoeling zonder toediening en na toediening van 0,2% Fe in de vorm van verschillende ijzeruitgangsmaterialen in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$	57

21 Verloop van de gemeten (cups en gecentrifugeerd) ortho-fosfaatconcentratie en gemodelleerde concentratie als functie van de diepte bij nulbemesting met en zonder ijzer gift (0,17% Fe)	63
22 Effect van inwerkdiepte en taludbehandeling van ijzerhydroxyde (0,2% Fe) op de reductie van de fosfaatbelasting (ortho-P) van de perceelssloot	64
23a en b Effect van inwerkdiepte en ijzerdosering op de reductie van de fosfaatbelasting van de perceelssloot (a:west perceel 1 en oost perceel 2; b:west perceel 2 en oost perceel 2)	65
24 Verloop van de gemiddelde overschrijdingsduur van de grondwaterstand voor vier grondwatertrapklassen	69
25 Verloop van de cumulatieve laterale waterafvoer voor vier grondwatertrapklassen	70
26 Berekende bijdrage van van 4 grondwatertrapklassen aan de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater in het Schuitenbeekgebied	74
27 Schatting van de invloed van behandelingsdiepte en de ijzerdosering op de reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via de greppelafvoer	75
28 Berekende reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via greppels bij een behandelingsdiepte van ijzerdoseringen tot aan de ontwateringsbasis van de greppels (cm - mv.) bij verschillende niveaus van grondwaterafvoer via de greppels (%).	76
29 Berekende procentuele reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via greppels bij een behandelingsdiepte van ijzerdoseringen tot aan de ontwateringsbasis van de greppels (cm-mv.) bij verschillende niveaus van grondwaterafvoer via greppels (%).	76

Aanhangsels

1 Schematische weergave van de vorming en omzetting van de meest voorkomende ijzer(hydr)oxyden (Naar Schwertmann and Cornell, 1991)	87
2 Produktinformatie van ijzersulfaat	89

Woord vooraf

Dit rapport vormt een onderdeel van het onderzoek naar de mogelijkheden van bemestings-, bodemchemische en hydrologische maatregelen om de fosfaatsuitleiding uit landbouwgronden te verminderen (project 7163), dat in opdracht van de projectgroep BOVAR (Bestrijding Overmatige Algenbloei Randmeren) in de periode 1989-1994 is uitgevoerd door DLO-Staring Centrum in samenwerking met het IMAG-DLO. Het onderzoek werd gefinancierd door het Ministerie van LNV, de Provincie Gelderland, Rijkswaterstaat Directie IJsselmeerpolders, Ministerie van VROM (in het kader van ROM-project Gelderse Vallei) en het FOMA (Financieringsoverleg Mest- en Ammoniakonderzoek). Het onderzoek betrof een tweetal fasen. Het doel van de eerste fase (1989-1991) was, te komen tot een selectie van effectieve bodemchemische en hydrologische maatregelen. In de tweede fase zijn de geselecteerde maatregelen op een onderzoekslocatie in de praktijk uitgetest en heeft daar waar noodzakelijk aanvullend laboratoriumonderzoek plaatsgevonden.

Het project werd begeleid door BOVAR deelprojectgroep 3, die als volgt was samengesteld:

- Drs. E.M. Blaauw, Rijkswaterstaat, Directie IJsselmeerpolders.
- Ir. C. Buddingh, Dienst Landinrichting en Beheer Landbouwgronden, Gelderland.
- Ir. Y. Geelen, provincie Gelderland, Dienst Ruimte Wonen en Groen; voorzitter.
- Ing. A. Griffioen, Rijkswaterstaat, RIZA.
- Ir. J. van Kempen, Zuiveringsschap Veluwe.
- Dhr. J. Koornberg, Waterschap Noord-Veluwe.
- Drs. P. Meeuwissen, RIMH Gelderland.
- Ir. D.T. van der Molen, Rijkswaterstaat, RIZA.
- Ing. W.J.A. Tjeenk-Willink, Rijkswaterstaat, Directie IJsselmeerpolders; secretaris.

Het onderzoek bestond uit een aantal deelstudies, die in deelrapporten zullen verschijnen, met als subtitel:

- Meting van de fosfaatsuitleiding uit fosfaatverzadigde zandgrond met en zonder hydrologische maatregel (SC-DLO-rapport 374.1).
- Mogelijkheden van toediening van aluminium- en ijzerverbindingen aan de bodem (SC-DLO-rapport 374.2).
- Toedieningsmethoden voor ijzerhydroxyde op fosfaatverzadigde zandgronden (IMAG-rapport uitgebracht als SC-DLO-rapport 374.3).
- Calibratie en validatie van het effect van een hydrologische maatregel op de vermindering van de fosfaatsuitleiding (SC-DLO-rapport 374.4).

De resultaten van de deelonderzoeken zullen worden samengevat in het eindrapport getiteld:

- Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatsuitleiding uit landbouwgronden. Eindrapport.

Dit rapport bevat de resultaten van het deelonderzoek naar de toedieningsmogelijkheden van bodemchemische maatregelen. Hiervoor heeft zowel laboratorium-, veld- als modelonderzoek plaatsgevonden. Tijdens het laboratoriumonderzoek naar de selectie van effectieve fosfaatbindende materialen is in de eerste fase een voorselectie gemaakt. In de tweede fase zijn aanvullende experimenten uitgevoerd. De resultaten van beide fasen worden besproken. Tevens zijn de resultaten van de veldexperimenten en de modelberekeningen opgenomen. Naast deze vaststelling en toetsing van de effectiviteit van de bodemchemische maatregel zijn ook de voor- en nadelen geïnventariseerd en heeft een kostenanalyse plaatsgevonden.

Dank is verschuldigd aan een aantal collegae voor hun bijdrage aan het onderzoek. A. Booijs voor de bemonstering van zeer ijzerrijke gronden. A. El Bachrioui-Louwerse voor de uitvoering van de oriënterende laboratoriumproeven en R. Koning voor de meting van de effecten van ijzer/aluminiumtoediening aan de bodem op het Pw-getal en de pH. R. Zwijnen voor de uitvoering van röntgendiffractie-analyses en de bemonstering van de bodem, het bodemvocht en het grondwater op de onderzoekslocatie. De stagiairs die tijdelijk bij dit bodemchemisch onderzoek betrokken zijn geweest, zijn W. Murre (LUW), R. van Riemsdijk en J.P. Stavenuiter (MBO college Arnhem) en M. Yspeert (IAH Larenstein). Daarnaast is dank verschuldigd aan een aantal chemische bedrijven (Biliton research Arnhem, aluminiumfabriek Delfzijl, Kemwater, Melchemie Holland, Solvay Chemie) voor het ter beschikking stellen van monstermateriaal. Met name wil ik Dhr. Bouwman (Kemwater) en Rijkeboer (Biliton research Arnhem) bedanken voor hun bijdrage in deze. Tenslotte is dank verschuldigd aan de heer Mulderij voor het ter beschikking stellen van een perceel, zodat ook in praktijk de bodemchemische maatregel kon worden uitgetest.

Samenvatting

Om de fosfaatuitspoeling vanuit landbouwgronden naar de randmeren te verminderen is in opdracht van de projectgroep BOVAR (Bestrijding Overmatige Algenbloei Randmeren) nagegaan, wat de mogelijkheden zijn van bemestings-, hydrologische en bodemchemische maatregelen. In het onderhavige rapport worden de mogelijkheden van de bodemchemische maatregelen besproken, namelijk toediening van fosfaatbindende materialen aan de bodem. Voor de onderbouwing van de effectiviteit van de bodemchemische maatregel heeft laboratorium-, veld- en modelonderzoek plaatsgevonden. Tevens zijn de voor- en nadelen van deze toepassing geïnventariseerd en is een kostenanalyse uitgevoerd.

In eerste instantie zijn een aantal materialen geïnventariseerd die mogelijk in staat zijn om fosfaat te binden. Alle materialen bevatten bestanddelen die van nature ook de (anorganische) fosfaten in de bodem vastleggen, namelijk de aluminium- en ijzerhydroxyden. De geïnventariseerde materialen zijn: twee ijzeroermaterialen van ijzerertsdepots, ijzerslib van beluchttingsbedden van een pompstation, red mud (een afvalprodukt bij aluminiumwinning), bauxiet, aluinaarde en twee laboratoriummaterialen Al_2O_3 en FeCl_3 in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Van deze produkten is de mineralogische en chemische samenstelling bepaald. Van een aantal van deze materialen verandert de mineralogische samenstelling en de effectiviteit om fosfaat te binden onder invloed van de temperatuur. Uit oriënterende schudproeven is de volgorde in capaciteit om fosfaat te binden, vastgesteld:

bauxiet (20 °C) $\approx$ red mud (20 °C) < red mud (400 °C) $\approx$ aluinaarde < Fe-oer 2 < Fe-slib $\approx$ Fe-oer 1 < bauxiet (400 °C) $\approx$ Al_2O_3 -super << gesynthetiseerd ijzerhydroxyde (ferrihydriet).

Uit de voorselectie blijkt dat met name met gesynthetiseerd ijzerhydroxyde en in mindere mate ook met aluminiumoxyde een sterke reductie van de fosfaatconcentratie optreedt. Mede vanwege het feit dat gesynthetiseerd ijzerhydroxyde ongeveer 50 maal zo goedkoop is als aluminiumoxyde, is het onderzoek voortgezet met gesynthetiseerd ijzerhydroxyde.

Ijzerhydroxyde kan gesynthetiseerd worden uit verschillende uitgangsmaterialen (FeCl_3 , FeSO_4 , FeCO_3 en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Hierbij ontstaat een suspensie van ijzerhydroxyde en calciumzout (bijprodukt). In het laboratorium is vastgesteld dat alleen FeCO_3 niet bruikbaar is, omdat dit produkt nagenoeg niet oplost. De effectiviteit van de overige gesynthetiseerde ijzerhydroxyden om fosfaat te binden, is gelijk.

Aangezien veel aluminium- en ijzerhoudende materialen zware metalen bevatten, is nagegaan in hoeverre het zware-metalengehalte in de bodem wordt verhoogd. Dit blijkt niet noemenswaardig het geval te zijn. Als gevolg van toediening van ijzerhydroxyde aan fosfaatverzaadigd bouwvoormateriaal daalt de fosfaatconcentratie

in de bodemoplossing sterk, maar daalt ook het Pw-getal, wat een maat is voor het direct voor het gewas beschikbaar fosfaat. Bij de in de praktijk waarschijnlijk maximale benodigde hoeveelheid ijzerhydroxyde (0,2% Fe) treden volgens een potproef echter geen opbrengstverliezen op. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat na toediening van ijzerhydroxyde de opname-capaciteit van de wortels wordt vergroot door de waargenomen toename van de wortelintensiteit en doordat het fosfaat dat door de toegediende ijzerhydroxyden wordt vastgelegd waarschijnlijk wel beschikbaar blijft voor het gewas.

Ijzerhydroxyde(suspensie) kan op relatief eenvoudige wijze met behulp van een spitmachine of een injecteur door de bodem gemengd worden (tot ca. 50 cm diep). Bij gebruik van de injecteur is de reductie van de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing minder groot (60-80%) dan bij gebruik van de spitmachine (80-95%). Dit is een gevolg van inhomogene menging. Een nadeel van het gebruik van de spitmachine is dat het organische-stofgehalte van de bouwvoor (ca. 25 cm) daalt als gevolg van menging met de ondergrond (vershraling).

De daling van de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing na toediening van de ijzerhydroxydesuspensie kan goed gemodelleerd worden met behulp van de modelparameters die in het laboratorium zijn bepaald.

Met behulp van modelsimulatie is nagegaan wat het effect is van ijzerdosering en inwerkdiepte op de reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater. De simulaties zijn uitgevoerd voor een aantal percelen die verschillen in fosfaatprofiel. Uit deze berekeningen blijkt dat een reductie van 60% à 80% bereikt kan worden als de bodem behandeld wordt met 0,2% Fe tot op de diepte waarop het verhoogde fosfaatgehalte wordt gevonden. Bij een hogere dosering (0,3% Fe) neemt de reductie met ongeveer 10% toe. Bij een lagere dosering (0,1% Fe) daalt de reductie met 20%. Het ijzerhydroxyde wordt ingewerkt over een breedte van 10 meter aan weerszijde van de sloot, waarbij tevens het sloottalud wordt meebehandeld. Op de onderzoekslocatie is deze inwerkbreedte bepaald aan de hand van traceronderzoek, waaruit bleek dat het bodemwater dat uit dit deel van het perceel afvoert naar de sloot, ondiep door de bodem tot afvoer komt. De berekende reductie van 60 à 80% kan tijdelijk 10 à 30% lager liggen, indien het sloottalud niet met ijzerhydroxyde wordt behandeld. Dit wordt veroorzaakt door nalevering van fosfaat uit het sloottalud.

Het nadeel van het gebruik van de ijzerhoudende uitgangsmaterialen is dat ook het bijproduct wordt toegediend. Na het (eenmalig) inwerken van ijzernitraat/kalkmelksuspensie is de stikstofaanvoer ca. 25 maal zo hoog als jaarlijks noodzakelijk is (340 kg N/ha). Hierdoor kunnen 1 à 2 jaar sterk verhoogde nitraatconcentraties in de perceelssloot worden aangetroffen. Bij gebruik van ijzernitraat zijn de gevolgen voor de landbouw beperkt tot eenmalige bestrijding van brandnetels. De investeringskosten zijn bij dit uitgangsmateriaal echter het hoogst (ca. 34 à 36 miljoen gulden voor 2000 ha natte landbouwgronden in het Schuivenbeekgebied). Indien ijzersulfaat dan wel ijzerchloride als uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde wordt gebruikt, zijn de investeringskosten ruwweg 2 maal zo laag (18 à 20 miljoen gulden). Een bijkomend nadeel is dan wel dat de met ijzerhydroxyde behandelde strook direct naast de sloot (10 m) pas na 1 jaar ingezaaid kan worden in verband met de tijdelijke

te hoge zoutconcentraties (kosten van opbrengstderving door braakligging ca. 0,8 miljoen gulden).

Onzekerheid bestaat op dit moment nog ten aanzien van de effectiviteit van vers gesynthetiseerd ijzerhydroxyde op lange termijn. Vooralsnog wordt verondersteld dat volstaan kan worden met een eenmalige ingreep.

Samengevat wordt geconcludeerd dat het mogelijk is om de fosfaatuitspoeling uit fosfaatverzadigde gronden sterk te reduceren, indien door de fosfaatverzadigde lagen van deze gronden gesynthetiseerd ijzerhydroxyde wordt gemengd. Hiervoor is het niet noodzakelijk dat het gehele perceel wordt behandeld, maar alleen stroken die grenzen aan sloten. De landbouwkundige gevolgen van deze toepassing zijn beperkt en zijn afhankelijk van het gekozen uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde. Voor de kwaliteit van de bodem zijn geen nadelige gevolgen te verwachten. Aangezien de huidige industriële aanmaak van ijzerhydroxyde een zout bevat, treedt tijdelijk verhoogde zoutuitspoeling op naar het grond- en oppervlaktewater. De kosten van deze bodemchemische maatregel worden voor 2000 ha natte landbouwgronden in het stroomgebied van de Schuitenbeek geraamd op ca. 18 à 36 miljoen gulden en zijn afhankelijk van de keuze van het uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde. Lagere kosten zijn mogelijk door een lagere ijzerdosering toe te passen of door alleen de sterkst fosfaatverzadigde percelen te behandelen.

1 Inleiding

De fosfaatsuitlekking uit landbouwgronden wordt voornamelijk veroorzaakt door natte gronden met een hoge fosfaatverzadigingsgraad (Breeuwsma en Schoumans, 1990; Kroes et al., 1990; Vermulst, 1993; Schoumans en Kruijne, 1995). De gebieden met groot areaal fosfaatverzadigde gronden zijn voornamelijk gelegen in intensieve veehouderijgebieden. Tot een van deze gebieden behoort het stroomgebied van de Schuitembeek, dat is gelegen in de Gelderse Vallei. Voor dit stroomgebied is via een aselechte bemonstering vastgesteld dat 80% van het landbouwareaal voldoet aan de definitie van een fosfaatverzadigde grond (Breeuwsma et al., 1989). Uit modelberekeningen blijkt dat voor dergelijke gebieden c.q. percelen het nog een groot aantal decennia duurt alvorens de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater sterk is gereduceerd (Van der Zee, 1988; Kroes et al., 1990).

Om de waterkwaliteit van de randmeren te verbeteren, en deze ook op lange termijn te kunnen waarborgen, is het noodzakelijk dat, in aanvulling op het nationale beleid, maatregelen worden genomen waardoor de fosfaatbelasting sterk wordt gereduceerd (Dijksta et al., 1990). In opdracht van de projectgroep BOVAR (Bestrijding Overmatige Algenbloei Randmeren) is onderzocht wat de effecten zijn van bemestings-, bodemchemische en hydrologische maatregelen op de reductie van de fosfaatsuitlekking uit landbouwgronden (Schoumans en Kruijne, 1995b). De effecten van chemische maatregelen worden in dit deelrapport besproken.

Bij bodemchemische maatregelen wordt getracht de hoeveelheid overmaat goed oplosbaar fosfaat die in de bodem aanwezig is, zodanig te binden dat de fosfaatconcentratie die in de bodemoplossing en het grondwater ontstaat sterk daalt. Als gevolg van deze fosfaatconcentratiedaling daalt ook de fosfaatsuitlekking naar het grond- en oppervlaktewater. Van nature bezit de bodem verbindingen die fosfaat sterk kunnen binden, namelijk de micro-kristallijne aluminium- en ijzer(hydr)oxyden. In sterk fosfaatverzadigde gronden is deze fosfaatbindingscapaciteit grotendeels verbruikt, waardoor een aanzienlijke fosfaatbelasting van het grond- en oppervlaktewater op kan treden.

Doel van deze studie is om enerzijds vast te stellen of via toediening van aluminium- en ijzerverbindingen aan de bodem de fosfaatsuitlekingsconcentratie sterk gereduceerd kan worden en anderzijds vast te stellen wat de neveneffecten en kosten zijn van deze bodemchemische maatregel.

Om de effectiviteit om fosfaat te binden vast te stellen zijn laboratoriumproeven uitgevoerd. Vervolgens is op een onderzoekslocatie nagegaan of de reductie van de fosfaatsuitlekking (fosfaatconcentratie) ook in de praktijk optreedt, waarna met behulp van modelberekeningen de chemische toepassing is geoptimaliseerd. Naast deze onderbouwing van de effectiviteit van de bodemchemische maatregel zijn ook de voor- en nadelen geïnventariseerd en heeft een kostenanalyse voor het stroomgebied van de Schuitembeek plaatsgevonden.

Voor deze studie is in de eerste plaats een inventarisatie gemaakt van de materialen die beschikbaar zijn om fosfaat te binden (hoofdstuk 2). Hieruit is een voorselectie gemaakt (hoofdstuk 3) en is nagegaan wat de effecten zijn van toediening van ijzer- en aluminiummaterialen aan de bodem op gras (hoofdstuk 4). Hoofdstuk 5 behandelt de produktiewijze van het geselecteerde materiaal en de voor- en nadelen van het produkt. In hoofdstuk 6 worden de resultaten van de fosfaatsorptiekaracteristiek besproken. De validatie van de effectiviteit van het materiaal om fosfaat te binden is zowel in het laboratorium als op een onderzoekslocatie onderzocht (hoofdstuk 7). In hoofdstuk 8 worden de resultaten van modelberekeningen besproken en in hoofdstuk 9 de kosten van de bodemchemische maatregel. De conclusies van dit deelonderzoek staan tot slot in hoofdstuk 10 vermeld.

2 Uitgangsmaterialen

2.1 Herkomst

Voor de selectie van effectieve Al- en Fe- verbindingen is contact gelegd met de Landbouwniversiteit Wageningen (vakgroep Bodemkunde en Geologie), Technische Universiteit Delft (vakgroep mijnbouwkunde en petroleumwinning), Rijksuniversiteit van Utrecht (vakgroep aardwetenschappen), Biliton research Arnhem, aluminium-fabriek Delfzijl, Volker Stevin en Waterwinning Noord-Brabant. In tabel 1 is een overzicht gegeven van mogelijk effectieve materialen die fosfaat kunnen sorberen. Van al deze materialen is aangegeven van waar deze monsters afkomstig zijn.

Tabel 1 Inventarisatie van beschikbare aluminium- en ijzerverbindingen

Naam	Herkomst	Indicatieve samenstelling
ijzeroer 1	bemonstering Drenthe Weerdinge	1) en hoog org. stof gehalte
ijzeroer 2	bemonstering Drenthe Holthone	1) en laag org. stof gehalte
ijzerslib	beluchttingsbedden pompstation te Seppe (Brabant)	1)
$\text{FeCl}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	lab. chemicaliën	$2\text{FeCl}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ (ferrihydriet) + 3CaCl_2
red mud	monster Biliton research	hematiet 27% goethiet 19%
aluinaarde	monster aluminiumfabriek Delfzijl	gibbsiet & bayeriet 99% $\text{Al}(\text{OH})_3$
bauxiet ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	monster Biliton research	gibbsiet 47% boehmiet 10% goethiet 8%
Al_2O_3 -super	lab. chemicaliën	

1) bij aanlevering monstermateriaal nog niet geanalyseerd bevat waarschijnlijk hoofdzakelijk niet kristallijne verbindingen zoals ferrihydriet en feroxyhiet

In Drenthe liggen een aantal depots (velden) van ijzerrijk bodemmateriaal (ijzeroer) welke in het verleden verzameld zijn ten behoeve van ijzererts winning (Booij, 1986). Bauxiet is een aluminiumrijk materiaal welke gewonnen wordt voor de aluminium-productie. Het bauxiet wordt geloofd om het aluminium op te lossen en met name de ijzerverbindingen neer te laten slaan (afvalprodukt). Dit afvalprodukt wordt 'red mud' genoemd door de rode kleur van het ijzer en zou mogelijk bruikbaar zijn om fosfaat te fixeren. Het aluminium dat uit de bauxiet is opgelost wordt gespoeld en verhit tot ca. 1000 °C voor de vorming van aluminiumoxyden (gecalcineerde aluinaarde). Dit gehele procédé staat bekend als het 'Bayerproces'. Aluminiumoxyde-super is een laboratoriumchemicalie.

Bij waterwinning wordt het opgepompte water over zand geleid voor de beluchting van het water. Het ijzer dat in het water is opgelost (gereduceerd ijzer) slaat ten gevolge van deze aëratie op het zand neer. Hierdoor ontstaat het zogenaamde ijzerzand of ijzerslib, hetgeen als afvalprodukt wordt beschouwd. Het materiaal bezit in dit geval (Noord Brabant) nagenoeg geen zware metalen of arseen.

De waterbodems van meren worden recentelijk ook behandeld met ijzerchloride om fosfaat te binden (Quaak et al., 1990). Door de sterke verzurende werking van FeCl_3 kan dit materiaal in landbouwgronden echter alleen toegepast worden als minimaal een equivalent hoeveelheid base wordt toegediend (b.v. in de vorm van $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ook wel bekend onder de naam 'kalkmelk').

2.2 Mineralogische samenstelling

In de natuur zijn tot nog toe 13 verschillende ijzeroxyden, -oxyhydroxyden en -hydroxyden waargenomen (Schwertmann en Cornell, 1991). Al deze verbindingen bestaan uit combinaties van Fe met O- en/of OH-groepen en zullen in het navolgende in algemene zin met ijzeroxyden worden aangeduid. De ijzeroxyden verschillen in samenstelling, lading van Fe en in kristalstructuur. Alle ijzeroxyden zijn in kristallijne vorm te winnen behalve ferrihydriet en feroxyhiet. Bijlage 1 toont een schematische weergave van de transformatie routes van de meest voorkomende ijzeroxyden (hoofdzakelijk oxidatie/reductie reacties). In dit diagram is tevens weergegeven onder welke voorwaarde de reacties tussen de ijzeroxyden plaatsvinden.

Van aluminiumoxyden zijn slechts een beperkt aantal oxyde vormen bekend namelijk Gibbsiet, Bayeriet en Norstrandiet (hydroxyde: resp. $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$), Boehmiet en Diaspoor (oxyhydriet: resp. $\gamma\text{-AlOOH}$ en $\alpha\text{-AlOOH}$) en Corundum (oxyde: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Daarbij komt dat de pure aluminiumoxyden (Al_2O_3) nagenoeg niet in de natuur gevonden worden, omdat deze pas bij zeer hoge temperaturen worden gevormd (Lindsay, 1979). De meest voorkomende aluminium-oxydeverbinding in de natuur is Gibbsiet.

In tabel 2 is een overzicht gegeven van een aantal kenmerken van de *belangrijkste* ijzer- en aluminiumoxyden die in de natuur voorkomen.

Tabel 2 Overzicht van enkele kenmerken van belangrijke aluminium- en ijzermineralen

Mineraal	Formule	Specifiek oppervlak (m^2/g)	Kristalvorm
Goethiet	$\alpha\text{-FeOOH}$	20-170	Ortho-rhombic
Akaganiet	$\beta\text{-FeOOH}$	30	Tetragonal
Lepidocrociet	$\gamma\text{-FeOOH}$	70-80	Ortho-rhombic
Feroxyhiet	$\delta\text{-FeOOH}$	200	Hexagonal
Ferrihydriet	$\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200-300	Trigonal
Hematiet	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20-170	Trigonal
Maghemiet	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	130	Cubic/Tetragonal
Magnetiet	Fe_3O_4	20	Cubic
Gibbsiet	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	8-129	n.b.
Corundum	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	117-129	n.b.
Boehmiet	$\alpha\text{-AlOOH}$	n.b.	n.b.

(Bron: Brinkman en Raaphorst, 1986; Schwertmann en Cornell, 1991)

n.b.= niet bekend

Uit deze tabel blijkt dat met name het ferrihydriet en feroxyhiet een relatief hoog specifiek oppervlak bezitten, hetgeen veroorzaakt wordt door een zeer beperkte kristalstructuur. Men spreekt in dit geval van een amorf of micro-kristallijn produkt. Toename van het specifiek oppervlak van een ijzer- en aluminiumoxyde gaat gepaard met een toename van het fosfaatbindend vermogen.

Met behulp van röntgendiffractie-analyse is voor de geselecteerde beschikbare aluminium- en ijzer-materialen (par. 2.1) nagegaan welke mineralen voorkomen. Deze analyse levert alleen een kwalitatief beeld op. Een deel van het monstermateriaal is ook gegloeid bij 400 °C (gedurende 1 uur) omdat dan het specifiek oppervlak van de (hydr)oxyde zou toenemen (pers. med. Rijkeboer, Biliton research). Dit zou betekenen dat een kristallijne fractie waarschijnlijk verdwijnt. Tevens is ook bij lagere en hogere temperaturen gegloeid om vast te stellen wanneer de omzetting plaatsvindt. In paragraaf 2.3 wordt hier nader op ingegaan. Tabel 3 geeft een overzicht van de gevonden mineralen in de produkten.

Tabel 3 Waargenomen mineralen in aluminium- en ijzerprodukten

Materiaal		Mineraal					
		Kwarts	Hematiet	Boehmiet	Corundum	Alon	Overige
		SiO ₄	α-Fe ₂ O ₃	α-AlOOH	α-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	
IJzeroer 1 (Weerdinge)		x	x	x			1
IJzerslib	20°C	x					2 en 3
	400°C	x					2 en 3
	800°C	x	x				3
FeCl ₃ + Ca(OH) ₂	20°C						
	100°C						
	200°C						
	300°C		x				
	400°C		x				
Red mud	20°C	x	x	x			4
	400°C	x	x	x			
	800°C	x	x	x			
Aluin- aarde	20°C				x	x	
	400°C				x	x	
Bauxiet	20°C		x	x			4
	400°C		x	x			

- 1 Maghetiet
- 2 Calciet
- 3 Veldspaten
- 4 Gibbsiet

Uit deze tabel blijkt dat bij de ijzermaterialen bij 20 °C kristallijne ijzerverbindingen voorkomen in ijzeroer 1 en red mud. Gesynthetiseerd ijzeroxyde (uit FeCl_3 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en Fe-slib bestaan bij lage temperaturen uit amorf verbindingen. Bij 300°C wordt gesynthetiseerd ijzerhydroxyde ten dele omgezet hematiet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gevormd. Bij Fe-slib wordt dit pas bij 800°C waargenomen. Bij aluminiumverbindingen worden geen andere mineralen gevormd, en verdwijnen er over het algemeen ook geen kristallijne mineralen. Dit betekent echter niet dat de hoeveelheid en de vorm van de amorf fractie niet kan zijn veranderd, hetgeen slechts is vast te stellen door een chemische analyse uit te voeren. Een uitzondering hierop vormt bauxiet, aangezien na gloeien geen kristallijn gibbsiet meer wordt waargenomen, hetgeen in overeenstemming is met resultaten van Biliton research (Rijkeboer, pers.med.).

2.3 Chemische samenstelling

Van alle materialen is een oxalaatextractie (SWV M0028 in concept) uitgevoerd om de reactieve fractie amorf Al- en Fe-(hydr)oxyde te bepalen. Tevens is de pH (pH-KCl; NEN 5750) bepaald en is de bulkdichtheid van het materiaal ingeschat op basis van massa-bepaling van een vast volume monster (100 ml).

Tabel 4 Relevante kenmerken van de geselecteerde Al- en Fe-materialen

Materiaal	P_{ox}	Al_{ox}	Fe_{ox}	dichtheid	pH-KCl
		(mmol/kg)		(g/cm ³)	(-)
Ijzeroer 1	535	27,5	2914	0,6	3,4
Ijzeroer 2	235	52,0	2355	0,9	4,9
Ijzerslib	508	5	3727	0,7	7,6
„ „ (400°C)	529	7	3388	-	7,6
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	3700 (berekend)	-	-
gesynth. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ¹⁾	18	6	8206	1,0	4,7
„ „ (400°C)	1	0	60	0,9	1,4
Red mud	54	1061	56	0,9	8,5
„ „ (400°C)	55	1236	90	-	9,6
Aluin	0,3	290,6	0,2	1,1	8,8
„ (400°C)	0,4	302,6	0,1	-	-
Bauxiet	0,6	14,6	2,0	1,3	-
„ (400°C)	0,4	415,0	11,6	1,0	-
Al_2O_3 super	0,2	250,9	1,0	1,0	7,5

¹⁾ gemaakt uit FeCl_3 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$

De gevonden aluminium- of ijzergehalten zijn over het algemeen hoog in vergelijking tot het natuurlijke aluminium- en ijzergehalte die in kalkloze zandgronden worden aangetroffen, welke veelal in de bovengrond variëren van ca. 40 tot 200 mmol kg⁻¹. Uit tabel 4 blijkt dat de ijzerrijke verbindingen minimaal een tien maal zo hoog ijzergehalte bezitten dan de aluminiumhoudende verbindingen aan aluminiumgehalte

bezitten. Een deel van de ijzerhoudende monsters bezit ook een hoog fosfaatgehalte (IJzeroer en ijzerslib), zodat verwacht mag worden dat deze minder effectief zijn om fosfaat te binden. Een zeer hoog oxalaat extraheerbaar ijzergehalte wordt gevonden bij gesynthetiseerd ijzerhydroxyde. De aluminiumverbindingen bezitten een duidelijk lager gehalte aan amorfe (hydr)oxyden. Opvallend is dat 'red mud' het hoogste amorfe aluminium(hydr)oxyde gehalte heeft, terwijl dit materiaal bekend staat als ijzerafvalprodukt. Verder blijkt dat door gloeien bij 400 °C het oxalaat extraheerbaar aluminiumgehalte hoger wordt (met name bauxiet) en het ijzergehalte lager wordt (vooral gesynthetiseerd $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Dit laatste sluit goed aan bij de resultaten van de röntgendiffractie-analyse (par 2.2). Daar blijkt dat bij 300 °C vorming van het mineraal hematiet plaatsvindt, terwijl juist bij bauxiet het mineraal gibbsiet verdwijnt en omgezet wordt in amorfe verbindingen, welke reactiever zijn om fosfaat te binden.

3 Voorselectie

3.1 Oriënterende sorptieproeven

Het fosfaatbindend vermogen (FBV) van een materiaal hangt onder andere af van de fosfaatconcentratie en de reactietijd. Het verband tussen de fosfaatvastlegging ('fosfaatsorptie') en de fosfaatconcentratie wordt ook wel de fosfaatsorptie-isotherm genoemd. Bij de fosfaatsorptie aan amorfe Al- en Fe-hydroxyden wordt onderscheid gemaakt in een bij lage concentraties optredende reversibele oppervlakte adsorptie reactie en een bij hoge fosfaatconcentraties optredende diffusie precipitatie reactie. De hoeveelheid fosfaat die op deze laatste wijze wordt vastgelegd komt relatief slecht in oplossing ('irreversibel' gebonden fosfaat; Van der Zee, 1988). Bij lage fosfaatconcentraties (enkele $\text{mg l}^{-1} \text{P}$) treedt binnen enkele dagen evenwicht op tussen de opgelegde fosfaatconcentratie en het geadsorbeerde fosfaat. Bij hoge concentraties (enkele tientallen $\text{mg l}^{-1} \text{P}$) treedt daarentegen pas na jaren 'evenwicht' op ('pseudosorptie-maximum'). In het onderhavige onderzoek naar de fosfaatvastleggingscapaciteit van de materialen is onderzoek verricht in het lage fosfaatconcentratietraject, omdat er vanuit wordt gegaan dat na de toediening aan de bodem deze niet meer opgeladen zal worden.

Om de fosfaatcapaciteit van materialen globaal vast te stellen zijn zowel schud- als kolomexperimenten uitgevoerd. De schudproeven zijn uitgevoerd voor alle materialen die in tabel 4 zijn aangegeven (Yspeert, 1992). Aangezien drogen effect heeft op de structuur van het gesynthetiseerde produkt zijn van het gesynthetiseerde ijzerhydroxyde (ferrihydriet e/o feroxyhiet) 3 'vormen' meegenomen, namelijk gedroogd in de stoof ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$; waarna gemalen), gevriesdroogd en ongedroogd (met bekend vocht-percentages). De fosfaatconcentraties, waarbij is gesorbeerd (maximaal enkele grammen materiaal in 200 ml fosfaatoplossing), waren 0,15, 0,5, 1,0, 2,0 en 5,0 $\text{mg l}^{-1} \text{P}$. De maximale reactietijd bedroeg ca. 2 maanden. Aangezien de fosfaatconcentraties in oplossing voor een aantal materialen gedurende deze twee maanden sterk daalden, is telkens extra fosfaat toegediend. Figuren 1 en 2 geven de resultaten van de sorptie-isotherm van resp. ijzer- en aluminium-verbindingen na twee maanden reactietijd met de opgelegde fosfaatconcentraties.

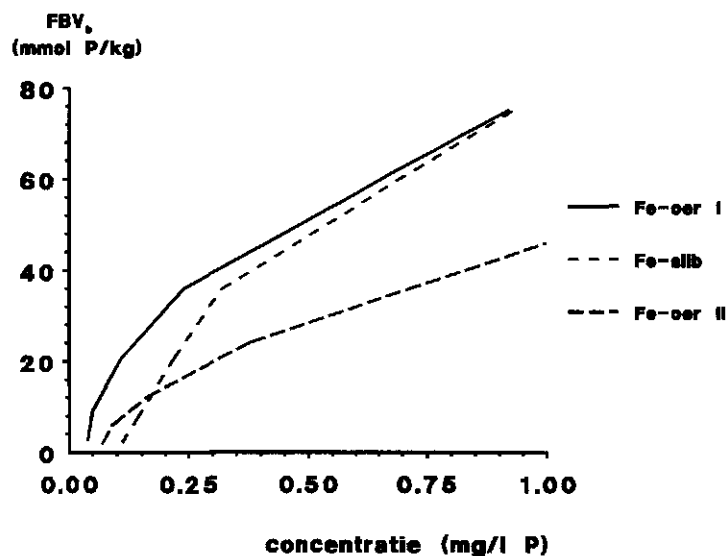


Fig. 1 Fosfaatsorptie-isothermen van een aantal ijzerverbindingen

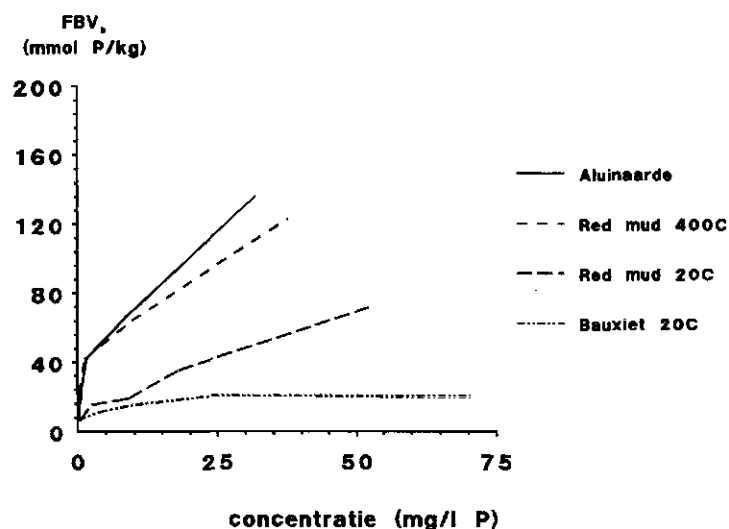


Fig. 2 Fosfaatsorptie-isothermen van een aantal aluminiumverbindingen

Bij drie van de 10 materialen trad binnen 2 maanden uiteindelijk geen evenwicht op met de fosfaatconcentratie. Deze materialen waren : gesynthetiseerd ijzerhydroxyde, gegloeid bauxiet (400°C) en Al_2O_3 -super. Om deze reden zijn deze resultaten niet in de figuren geplaatst en is de minimale sorptiecapaciteit voor deze verbindingen in tabel 5 weergegeven.

Tabel 5 Het (minimale) beschikbare fosfaatbindend vermogen van twee aluminiumverbindingen en ferrihydriet (3 verschillende voorbehandelingen) bij een fosfaatconcentratie van ongeveer 1 mg.l⁻¹ P

Materiaal	FBV ^b
	(mmol/kg)
bauxiet (400°C)	> 150
Al ₂ O ₃ -super	> 150
ongedroogd ferrihydriet	> 400
vriesdroog ferrihydriet	> 600
stoofdroog ferrihydriet	> 700

Uit de resultaten van de sorptieproeven (figuren 1 en 2 en tabel 5) kan een redelijk overzicht gegeven worden van de effectiviteit van de verschillende materialen om fosfaat te binden. Voor een concentratie van ongeveer 1 ppm P is de volgorde: *bauxiet* (20 °C) ≈ *red mud* (20 °C) < *red mud* (400 °C) ≈ *aluinaarde* < *Fe-oer 2* < *Fe-slib* ≈ *Fe-oer 1* < *bauxiet* (400 °C) ≈ *Al₂O₃-super* << *ferrihydrite (ongedroogd)* < *ferrihydrite (vriesdroog)* ≈ *ferrihydrite (stoofdroog)*.

Naast de schudproef is ook een kolomproef uitgevoerd met het gesynthetiseerde ijzerhydroxyde, om na te gaan of met behulp van deze techniek wel evenwicht kan worden bereikt, zodat hieruit de sorptie-isotherm kan worden afgeleid. Een nadeel van deze methode is dat deze zeer arbeidsintensief is en relatief veel tijd vergt, zodat slechts enkele monsters geanalyseerd kunnen worden. Omdat het ijzergehalte van dit materiaal zeer hoog is, is er gewerkt met een microkolom (1,5 cm³). Hier is onder hoge druk (enkele bars) en met een relatief hoge doorstroomsnelheid (0,1 ml/min) van de opgelegde fosfaatoplossing het verloop van de fosfaatdoorbraak bepaald (fig.3).

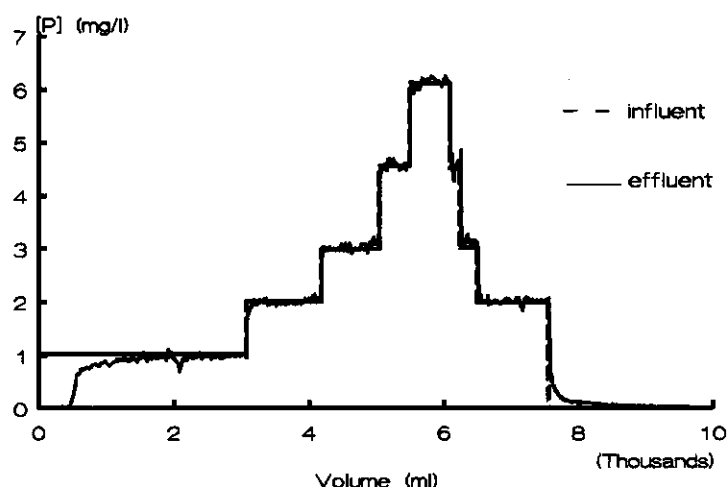


Fig. 3 Fosfaatdoorbraakcurve van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde

Uit deze fosfaatdoorbraakcurve (fig.3) is de hoeveelheid fosfaat die door het ijzerhydroxyde is gesorbeerd, bij de verschillende opgelegde fosfaatconcentraties, berekend (fosfaatsorptie-isotherm). Figuur 4 toont de berekende fosfaatsorptie-isotherm uitgedrukt in mmol P.kg⁻¹ Fe.

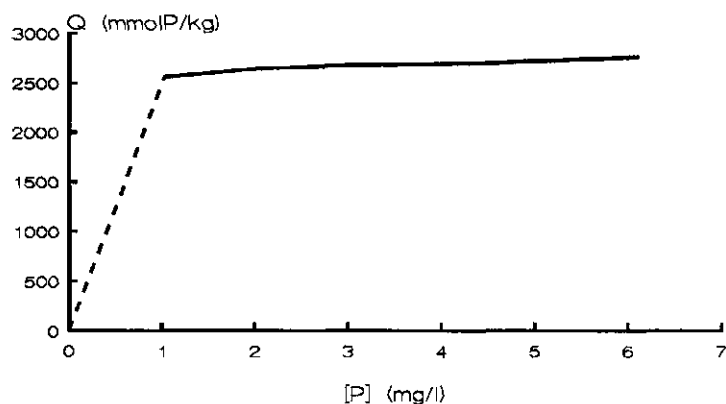


Fig. 4 Fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde

Uit figuur 4 blijkt dat bij de eerste opgelegde fosfaatconcentratie van $1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ al nagenoeg het maximum wordt bereikt bij deze hoge doorstromingssnelheid, namelijk ca. $2700 \text{ mmol P.kg}^{-1}$. Dit betekent dat het verloop van de isotherm beneden deze concentratie nog onduidelijk is (gestippelde lijn). De berekende fosfaatsorptiecapaciteit is groot, hetgeen op grond van de eerste oriënterende schudproeven ook werd verwacht (tabel 5). Opgemerkt wordt dat de gemeten fosfaatdoorbraak ten dele een schijndoorbraak is als gevolg van de hoge doorstroomsnelheid. Dit blijkt onder andere uit het feit dat na een aantal dagen stilstaan (na ca. 2000 ml) een duidelijke fosfaatconcentratiedaling wordt waargenomen (fig.3). Dit duidt erop dat de contacttijd onvoldoende is. Tevens blijkt dat de fosfaatdoorbraakconcentratie sterk fluctueert, waardoor de berekening van de sorptiecapaciteit niet betrouwbaar is. Dit te zamen met het feit dat het hier een arbeidsintensieve methode betreft, heeft er toe geleid dat er een volledig nieuwe techniek is ontwikkeld voor de bepaling van de sorptieparameters van de geselecteerde materialen (zie hoofdstuk 6).

3.2 Invloed van aluminium- en ijzertoediening aan de bodem op de pH, het Pw-getal en de fosfaatconcentratie

Om het overall effect van aluminium- en ijzertoediening aan de bodem op belangrijke fosfaat-parameters in de bodem vast te stellen is in het laboratorium een proef uitgevoerd waarbij verschillende aluminium- en ijzerdoseringen aan een bouwvoormonster is toegediend. De toediening heeft zo plaatsgevonden dat de fosfaatbezettingsfractie ($P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$) van de bouwvoor in trappen daalde van 0.4 naar 0.10. Figuur 5, 6 en 7 geven resp. een overzicht van de resultaten voor pH-KCl (-), het Pw-getal ($\text{mg P}_2\text{O}_5$ per l grond) en de fosfaatconcentraties ($\text{mg l}^{-1} \text{ P}$) die na een week ontstaan.

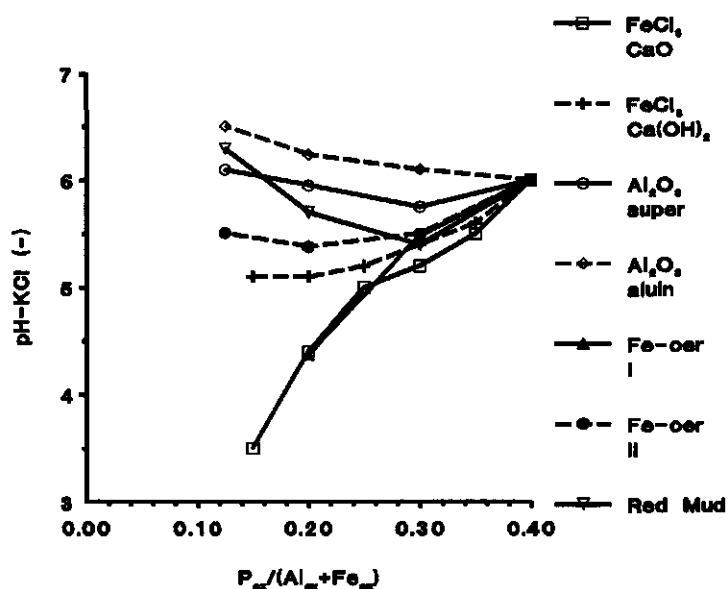


Fig. 5 Invloed van Al- en Fe-toediening aan de bodem op de pH-KCl

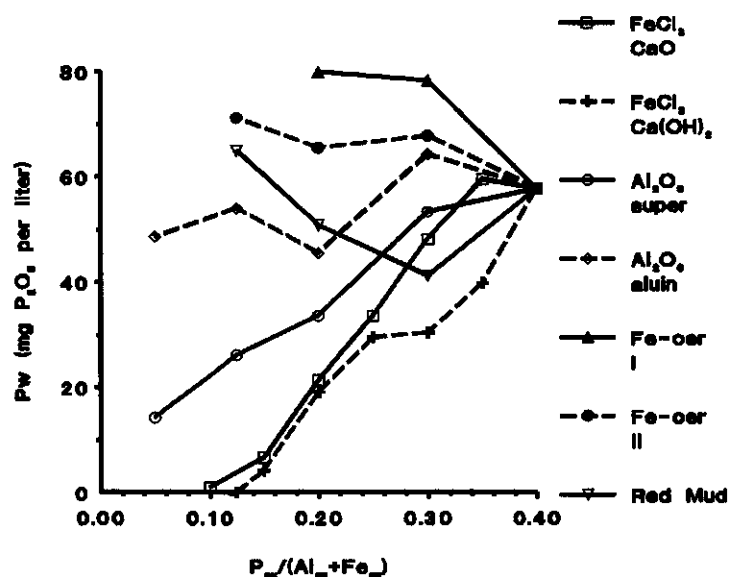


Fig. 6 Invloed van Al- en Fe-toediening aan de bodem op het Pw-getal

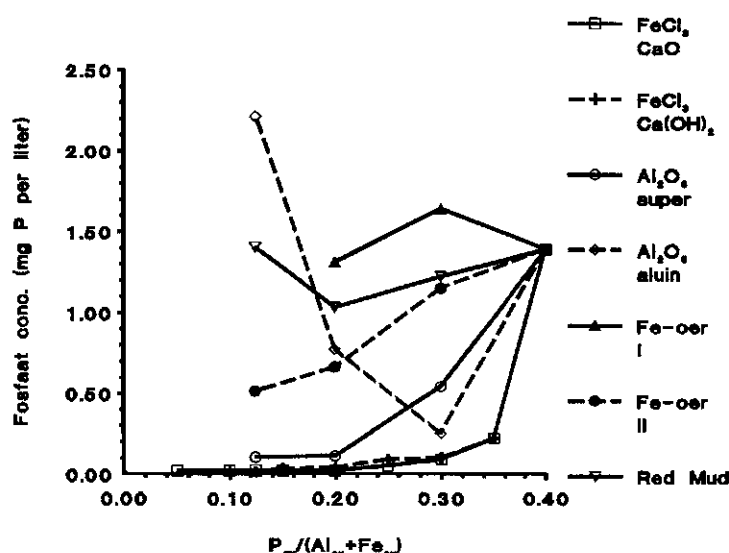


Fig. 7 Invloed van Al- en Fe-toediening aan de bodem op de fosfaatconcentratie

De pH(-KCl) van het uitgangsmateriaal is 6. Bij toediening van Al-verbindingen (Aloxyde-super, aluin en red mud) stijgt de pH gering met ongeveer een halve pH-eenheid. Dit is conform de verwachtingen aangezien deze Al-verbindingen basisch zijn ($pH > 7$; zie tabel 4). Toediening van Fe-verbindingen veroorzaakt een pH-daling, omdat deze materialen een lagere pH bezitten dan het uitgangsmateriaal. Bij FeCl₃ is getracht dit te compenseren door te 'bekalken' (CaO en Ca(OH)₂). Hieruit blijkt dat van Ca(OH)₂ waarschijnlijk te weinig is toegediend (pH daalt bij hoge doseringen toch nog 1 pH-eenheid) en dat ongebluste kalk (CaO) daarnaast langzamer reageert dan Ca(OH)₂ (duidelijk lagere pH's bij hogere doseringen), terwijl equivalente hoeveelheden zijn toegediend. Het ijzeroermateriaal met een hoog organische stofgehalte (Fe-oer-I) veroorzaakt bij hoge doseringen ook een lagere pH.

Het Pw-getal is een bodemvruchtbaarheidsparameter dat een maat is voor het direct beschikbare fosfaat voor het gewas. Uit figuur 6 blijkt dat de fosfaatbeschikbaarheid voor de plant relatief sterk daalt bij gebruik van FeCl₃/Ca(OH)₂ en Al-oxyde-super. Dit betekent dat het fosfaat dat oorspronkelijk in hoge mate beschikbaar was (bodemvruchtbaarheids-Pw-klasse hoog), nu gebonden is aan het toegediende materiaal.

Voor de uitspoeling uit landbouwgronden naar het oppervlaktewater speelt vooral de fosfaatconcentratie die in de bodemoplossing ontstaat een grote rol. Figuur 7 toont het verband tussen daling van de fosfaatbezettingsfractie, ten gevolge van Al/Fe-toediening, en de fosfaatconcentratie. Hieruit blijkt dat de fosfaatconcentratie sterk gereduceerd kan worden bij geringe doseringen van FeCl₃ (+Ca(OH)₂) en redelijk bij Al-oxyde-super. IJzerhydroxyde (Fe(OH)₃) dat in het laboratorium is gemaakt/gedroogd (combinatie FeCl₃ en Ca(OH)₂) levert een soortgelijke daling. Fe-oer-materiaal met een laag organische stofgehalte (Fe-oer-II) veroorzaakt ook lagere fosfaatconcentraties zij het in mindere mate. Bij lage aluvingiften daalt in eerste instantie de fosfaatconcentratie sterk dan op grond van de oriënterende schudexpe-

rimenten wordt verwacht. Bij hogere giften ontstaan weer hogere fosfaatconcentraties die uiteindelijk boven de initiële concentraties uitkomen.

Uit deze resultaten blijkt dat met name met FeCl_3 in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de beste resultaten worden verkregen met betrekking tot reductie van de fosfaatconcentratie in monsters met een hoge fosfaatbezettingsfractie. Indien door toediening van dit materiaal aan de bodem de fosfaatbezettingsfractie $(\text{P}_{\text{ox}}/(\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}})$ daalt van 0,4 naar 0,35 dan daalt de fosfaatconcentratie met ca. 80%, terwijl dit nagenoeg geen gevolgen heeft voor het Pw-getal en de pH-waarde van de bodem.

Aangezien verder blijkt dat het reactieve gesynthetiseerde ijzerhydroxyde veel goedkoper is dan het reactieve aluminiumoxyde (ca. f 500,- per ton in vergelijking tot f 27,- per kg) verdient dit materiaal de voorkeur indien geen negatieve gevolgen bij de gewasgroei optreden.

4 Effect van toediening van Al- en Fe-verbindingen aan de bodem op gras

In samenwerking met de Landbouwniversiteit Wageningen (Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding) is een potproef uitgevoerd om na te gaan of er (neven)effecten zijn waar te nemen van de toediening van aluminium- en ijzerdoseringen aan de bodem op gras (Murre, 1992). Aangezien bij aanvang van deze proef nog niet alle materialen beschikbaar waren is de potproef met een deel van de materialen die in tabel 1 genoemd zijn uitgevoerd.

4.1 Opzet potproef

Het effect van de daling van de fosfaatbezettingsfractie ($P_{ox}/Al_{ox}+Fe_{ox}$) als gevolg van ijzertoevoeringen, is alleen voor $FeCl_3$ in combinatie met $Ca(OH)_2$ onderzocht. Het effect van het materiaal op het gewas is voor één niveau van de fosfaatbezettingsfractie uitgevoerd met verschillende materialen. Aangezien een sterke reductie van grasopbrengsten op zou kunnen treden is nagegaan of een fosfaatgift dit effect zou kunnen verhelpen. Tabel 6 geeft een schematisch overzicht van de potproef.

Tabel 6 Schematische weergave opzet potproef

P_{ox} ($Al+Fe$) _{ox}	$FeCl_3/Ca(OH)_2$	ijzeroer Weerdinge	ijzeroer Holthone	Aluin	Al_2O_3 -super
0,4	x				
0,3	x				
0,2	x	x	x	(x)	x
0,125	x			x	

Een kruis x in de tabel staat voor :

2 potten zonder fosfaatgift

2 potten met een fosfaatgift van 40 kg P_2O_5 per ha (gewasopname)

2 potten met een fosfaatgift van 160 kg P_2O_5 per ha (overdosering)

Van elke pot zijn twee grassneden afgehaald

(x) niveau waarop de potproef was ingezet; analyse achteraf leverde een lagere fosfaatbezettingsfractie

Omdat kieming in de potten met de hogere $FeCl_3/Ca(OH)_2$ -doseringen in eerste instantie niet optrad door zoutschade (vorming $CaCl_2$), zijn alle potten met $FeCl_3/Ca(OH)_2$ vervolgens doorgespoeld om een gelijke behandeling te handhaven. In dit rapport zullen alleen kort de resultaten van $FeCl_3/Ca(OH)_3$ worden behandeld. Voor een volledig overzicht van de resultaten wordt verwezen naar Murre (1992).

4.2 Fosfaatgehalte in de bodem en in het gras

De fosfaatgiften leveren geen significant verschil op met betrekking tot de fosfaatparameters die zijn onderzocht (Pw-getal, P-AL-getal en P opname door de plant), zodat de resultaten van 6 potten gemiddeld zijn (3 fosfaatniveaus in duplo). Figuur 8 toont de relatie tussen de fosfaatbezettingsfractie en de bodemvruchtbaarheidsparementers Pw- en P-AL-getal in de potten die behandeld zijn met $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

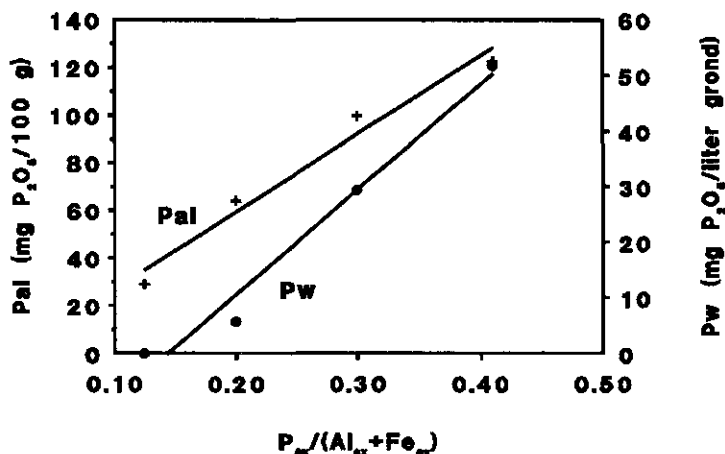


Fig. 8 Verband tussen het Pw- en P-AL-getal en de fosfaatbezettingsfractie ($P/Al + Fe$)

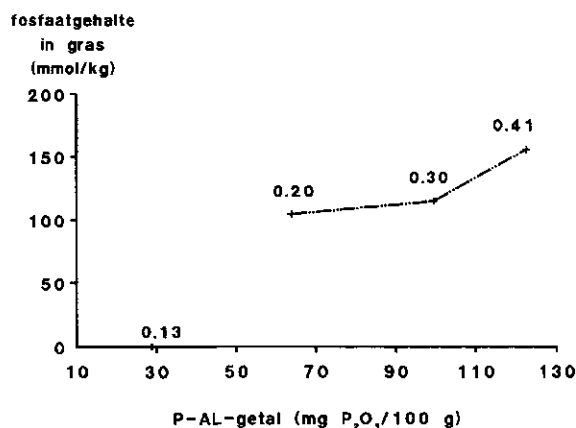


Fig. 9 Relatie tussen het fosfaatgehalte in gras en het fosfaatgehalte in de bodem (P-AL-getal) bij een daling van de fosfaat bezettingsfractie ($P/Al + Fe$) van 0,41 naar 0,13

De resultaten van het verloop van het Pw-getal komen overeen met de proeven die in het laboratorium zijn uitgevoerd (fig. 6), namelijk een hogere Fe dosering leidt tot een lager Pw-getal. Verder blijkt dat dit ook voor het P-AL-getal geldt. Het effect van de daling van de fosfaatbeschikbaarheid op de fosfaatopname door het gewas

is weergegeven in figuur 9. Als gevolg van een lagere fosfaatbeschikbaarheid in de bodem daalt ook het fosfaatgehalte in het gewas (figuur 9). Fosfaatgehalten in gras boven de 100 mmol P per kg zijn echter nog ruim voldoende. Dit betekent dat de fosfaatbeschikbaarheid voor het gewas nog voldoende is. Bij de hoogste $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dosering ($\text{P}/\text{Al}+\text{Fe}$ verlaagd tot 0,13) blijkt ondanks het spoelen toch schade te zijn opgetreden (geen opbrengsten, par 4.3). Het P-Al-getal is in deze situatie gedaald naar 29 mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ gr en het Pw-getal naar 0 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{l}$ grond (fig.8). Deze hoge ijzergiften zijn echter in de praktijk niet noodzakelijk. Zoutschade (te hoge chloride concentraties) kan in de praktijk voorkomen worden door het chloride uit de bouwvoor weg te spoelen dan wel een ander uitgangsmateriaal te kiezen voor synthese zoals $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 of FeCO_3 . Hierop wordt in hoofdstuk 5 nader ingegaan.

4.3 Grasopbrengst

Figuur 10 toont de relatieve opbrengsten van gras (droge stof) voor de eerste en de tweede snede (bovengronds). Hierbij zijn de potten die niet met $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ zijn behandeld gemiddeld en op 100% gesteld.

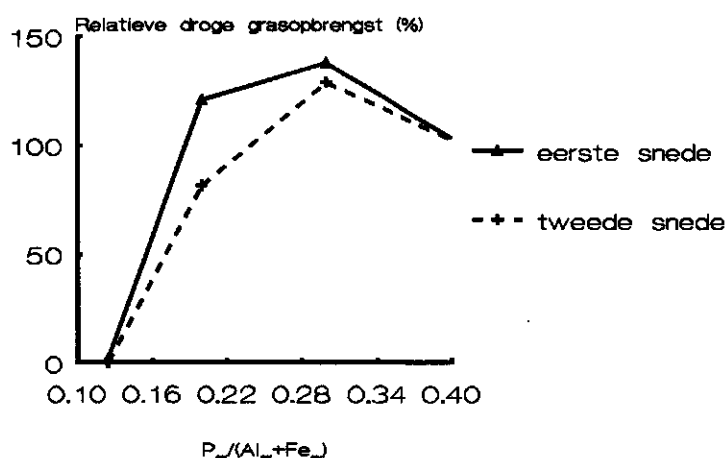


Fig. 10 Droge stof grasopbrengst (t.o.v. onbehandelde pot (100%))

Opvallend is dat de grasopbrengsten significant stijgen bij een geringe $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dosering. De opbrengsten van vers (niet gedroogd) gras vertonen eenzelfde beeld en ook voor de bovengrondse en ondergrondse delen apart (Murre, 1992). Blijkbaar heeft een daling van de fosfaatbeschikbaarheid in de bodem, waardoor een lagere fosfaatopname door het gewas ontstaat, geen negatieve gevolgen voor de opbrengst. De hogere opbrengsten worden waarschijnlijk veroorzaakt door een waargenomen intensievere beworteling als gevolg van een afname van de fosfaatbeschikbaarheid (wortelopbrengst ruwweg 2,5 à 1,5 maal zo hoog bij resp. $\text{P}/\text{Al} + \text{Fe}$ van 0,3 en 0,2). Daarnaast blijkt fosfaat wel beschikbaar voor het gewas (par. 4.2). Hieruit kan in ieder geval geconcludeerd worden dat een lage $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dosering zeer waarschijnlijk geen nadelige effecten heeft op de grasopbrengsten nadat het chloride

is uitgespoeld. Bij de hoogste $\text{FeCl}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dosering treedt een volledige opbrengstreductie op. Hiervoor zijn twee oorzaken te noemen. Bij het experiment is het zout onvoldoende uitgespoeld waardoor toch zoutschade optreedt (geen kieming) en het toegediende ijzerhydroxyde bindt al het direct beschikbare fosfaat (Pw-getal was nul).

5 Aanmaak van ijzerhydroxyden voor toediening op regionale schaal

5.1 Potentiële uitgangsmaterialen

Zoals beschreven in paragraaf 3.1 en 3.2, is gesynthetiseerd ijzer(III)hydroxyde zeer goed in staat om fosfaat te binden en het verdient dit produkt de voorkeur bij toepassing in de praktijk. IJzer(III)hydroxyde is op dit moment echter nog niet op industriële schaal verkrijgbaar, zodat ook voor toepassing op regionale schaal het ijzer(III)hydroxyde gesynthetiseerd zal moeten worden. Tijdens de bereiding in het laboratorium is hiermee rekening gehouden.

Zoals in hoofdstuk 2 is aangegeven kan ijzerhydroxyde gesynthetiseerd worden door combinatie van een ijzerzout met een base. Voor de levering van deze uitgangsmaterialen is contact gelegd met diverse bedrijven (o.a. Solvay Chemie, Bechem Chemie bv., Epenhuysen, Atochem, Hoechst, Agolando, BASF, DSM, VOS, Wolbert, Visser, Melchemie Holland bv, Kemwater). Als base verdient CaO (ongeblyste kalk) of Ca(OH)₂ (gebluste kalk) de voorkeur omdat NaOH en KOH minder goed leverbaar zijn, relatief duur blyken te zijn en bij de oriënterende proeven (hoofdstuk 2 t/m 4) ook goede resultaten zijn behaald met Ca(OH)₂. In tabel 7 zijn uiteindelyk de keuze-mogelykheden voor de ijzerzouten, die beschikbaa zijn voor de synthese van ijzerhydroxyde, aangegeven. Opgemerkt moet worden dat een aantal ijzerzouten pas zeer recentelyk op grote schaal geproduceerd (kunnen) worden, zodat niet vanaf het begin van deze onderzoeksfase monsternateriaal beschikbaa was (m.n. Fe₂(SO₄)₃, FeCO₃ en Fe(NO₃)₃).

Tabel 7 Mogelyke bruikbare ijzerzouten voor de synthese van ijzerhydroxyde

IJzerzout	Vorm ¹⁾	Gehalte		Opmerking
		zout (%)	ijzer (%)	
<i>- 3-waardig Fe</i>				
FeCl ₃ ·6H ₂ O	gran.	60	21	
FeCl ₃	opl.	40	14	
FeClSO ₄	opl.	40	12	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	opl.	39	12	
Fe(NO ₃) ₃	opl.	40	8	
<i>- 2-waardig Fe</i>				
FeCl ₂ /AlCl ₃	opl.	23	9	0,6% aluminium
FeSO ₄	gran.	56	19	
FeCO ₃	gran.	40	40	slecht oplosbaar

¹⁾ gran. = granulaat en opl. = oplossing

Combinatie van een van deze ijzerzouten met calciumhydroxyde leidt naast vorming van ijzerhydroxyde ook tot vorming van een calciumzout (b.v. CaCl₂ en CaSO₄). De chloride- en nitraatzouten zijn over het algemeen goed oplosbaa. CaSO₄ (gips)

daarentegen is minder goed oplosbaar zodat een deel van het calciumsulfaat als neerslag te zamen met de ijzerhydroxyde aan de bodem wordt toegediend, indien het zout vooraf niet kan worden verwijderd.

5.2 Bereidingswijze

In bijlage 1 is te zien dat de vorming van verschillende ijzer(hydr)oxyden sterk afhankelijk is van de pH en de oxidatiesnelheid. Als gevolg van een ongunstige pH of een te snelle oxidatie, is de kans op ijzeroxyde vorming groter. Hierdoor heeft het produkt een lagere effectiviteit om fosfaat te binden. Aan de aanmaak van het $\text{Fe}(\text{OH})_3$ voor toepassing op regionale schaal, zijn naast de uitvoerbaarheid ook randvoorwaarden van chemische aard gesteld. Deze zijn:

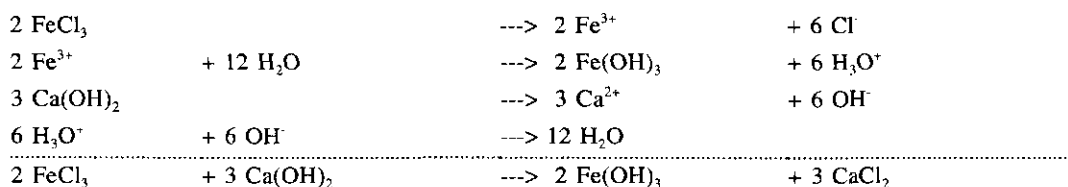
- het pH verloop moet goed controleerbaar zijn,
- de produktvorming moet optimaal kunnen verlopen en
- zoveel mogelijk bijprodukt moet kunnen worden verwijderd.

Gelet hierop lijkt een externe (industriële) synthese van ijzerhydroxyde het meest voor de hand te liggen, aangezien op deze wijze de pH en de produktvorming goed gecontroleerd kunnen worden. Nagegaan is of de zoutoplossing afpompbaar is nadat het ijzerhydroxydeprodukt volledig is uitgevlokt en bezonken. Deze zoutoplossing kan dan na verdunning met water (tot onder de norm) eventueel direct geloosd worden.

Voor de genoemde ijzerzouten (tabel 7) zal afzonderlijk de synthese van ijzerhydroxyde, en de gevolgen van het gebruik van de ijzerzouten als uitgangsmateriaal, worden besproken.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -granulaat en FeCl_3 -oplossing

In eerste instantie is ijzer(III)hydroxyde gesynthetiseerd uit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Indien $\text{Ca}(\text{OH})_2$ daarbij als base wordt gebruikt, wordt het reactieschema:



Zoals uit deze vergelijkingen blijkt, wordt door het oplossen van $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ een grote hoeveelheid zuur gevormd. Wanneer deze oplossing aan de bodem zou worden toegediend kan deze een pH schok veroorzaken, die mogelijk het bodemleven zal verstoren en eventuele aanwezige zware metalen zal doen migreren. Om dit te voorkomen is het noodzakelijk dat een equivalente hoeveelheid base wordt toegediend, zodat het vrijgekomen zuur wordt geneutraliseerd (zie reactievergelijking).

Neutralisatie van de zure FeCl_3 -oplossing met een volledig opgeloste Ca(OH)_2 -oplossing is goed controleerbaar en leidt er toe dat het ijzer(III)hydroxyde snel suspendeerd. Verder blijkt dat de reactie met Ca(OH)_2 sneller verloopt dan met het eerder genoemde CaO , aangezien de oplosbaarheid van CaO lager is. Om calciumhydroxyde volledig te doen oplossen zijn grote hoeveelheden water noodzakelijk, hetgeen door het gevormde Fe(OH)_3 goed wordt vastgehouden. In het laboratorium bleek dat de CaCl_2 -oplossing niet afpompbaar is. Dit zou betekenen dat uiteindelijk de gehele suspensie aan de bodem zou moeten worden toegediend, hetgeen een laag van ca. 10 cm ijzer(III)hydroxydesuspensie per m^2 bodem kan betekenen (incl. het bijproduct CaCl_2). Naar verwachting schept dit te veel problemen bij uitvoering in de praktijk.

Als gevolg van de slechte afpompbaarheid van het bijproduct is onderzocht in hoeverre de hoeveelheid water geminimaliseerd kan worden. In eerste instantie is nagegaan of Ca(OH)_2 in vaste vorm aan de ijzerzoutoplossing ($\text{pH} < 1$) toegediend kan worden. Hierbij ontstonden echter Ca(OH)_2 -klonten in de zure oplossing, waarop zich aan de buitenkant ijzer(III)hydroxyden afzetten. Hierdoor loste het ingesloten calciumhydroxyde niet meer (zichtbaar) op in de zure oplossing. Om deze klontvorming te vermijden is nagegaan of met een 'kalkpap' betere resultaten worden verkregen ter reductie van de water hoeveelheid. Een kalkpap bestaat uit vast Ca(OH)_2 gemengd met een beperkt deel water. Na mengen mogen in de kalkpap geen klonten meer voorkomen, hetgeen relatief eenvoudig realiseerbaar is. Verschillende kalk/water-verhoudingen van de kalkpap zijn toegediend aan de ijzerchloride oplossing. Bij een dosering van kalkpap met een kalk/water-verhouding van ongeveer 3 : 2 (kg/l) blijkt ijzer(III)hydroxyde goed gevormd te worden. Omdat een volledig opgeloste Ca(OH)_2 oplossing ca. 0,2 gr per liter bevat, betekent dit vanuit het oogpunt van de benodigde hoeveelheid kalkoplossing een sterke reductie (factor 3000).

Het op deze wijze gevormde ijzerhydroxyde is een 'drab' en kan niet via mestinjectie in de bodem gebracht worden. Omdat het onduidelijk is of de industrie erin slaagt het ijzer(III)hydroxyde in een beter verwerkbaar product aan te maken en te leveren, is een alternatief vastgesteld. De vraag is of menging van FeCl_3 en Ca(OH)_2 daadwerkelijk voor toediening dient plaats te vinden of dat goede resultaten ook kunnen worden verkregen met een sequentiële dosering. Hiervoor zijn in principe twee mogelijkheden:

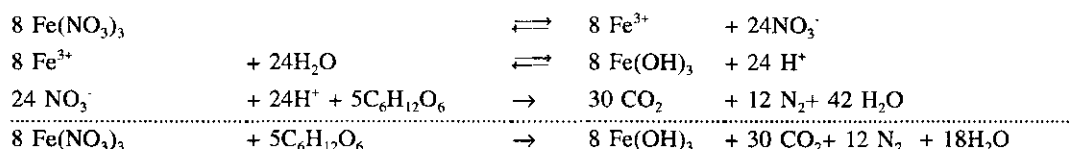
- op het bodemmateriaal wordt eerst ijzerchloride-oplossing gesproeid en vervolgens de kalkpap er overheen gebracht, waarna het geheel door de bodem wordt gemengd;
- op het bodemmateriaal wordt eerst kalkpap gesproeid en vervolgens ijzerchloride-oplossing er overheen gebracht (waarna ook menging met de bodem plaatsvindt).

Bij de eerste methode wordt de pH van de bodem tijdelijk verlaagd, waardoor zware metalen kunnen migreren. Bij de tweede methode is de pH tijdelijk hoog, maar is er een vermindering van de controleerbaarheid op het uitvlokken van ijzer(III)-hydroxyden. Daarnaast kan de pH-controle (en evt. bijstelling) alleen achteraf plaatsvinden. Voor de reductie van de fosfaatconcentratie blijkt er op laboratorium-schaal geen verschil te zijn tussen dosering van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde of sequentiële dosering van FeCl_3 en Ca(OH)_2 . Het nadeel van deze tweede werkwijze is, dat bij uitvoering altijd met grote veiligheid moet worden gewerkt omdat het hier

een zeer sterk zure ($\text{pH} < 0$) corrosief werkende ijzeroplossing betreft, hetgeen ook hoge eisen stelt aan de doseringsapparatuur. Hendriks en Huijsmans (1994) geven aan dat een dergelijke uitvoering uiteindelijk een groot aantal problemen met zich mee zal brengen en zeer kostbaar zal blijken te zijn. Vooruitlopend op de industriële aanmaak is volgens de tweede methodiek wel al een aantal plots behandeld om een indruk van mogelijke effecten te krijgen. Dit betekent dat een dergelijke FeCl_3 -oplossing/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -pap verhouding gekozen moet worden waarbij een suspensie ontstaat die pH-neutraal is, zeer langzaam uitvlokt en ook goed verpompbaar is. In samenwerking met het IMAG-DLO is vastgesteld dat de kalkpap dan een kalk/water-verhouding moet hebben van 1 : 16 (kg/l), waaraan vervolgens ongeveer 4 liter ijzerchloride- of ijzernitraat-oplossing toegediend moet worden. Omtrent de mogelijke gevolgen van veroudering zal in paragraaf 6.4 worden ingegaan.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing

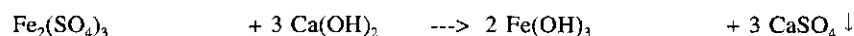
Voor het gebruik van het 3-waardige $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als uitgangspunt voor de synthese van ijzer(III)hydroxyde zal de reactievergelijking, zoals deze is weergegeven voor het 3-waardige FeCl_3 , veranderen daar mogelijk denitrificatie optreedt:



Bij deze overall-reactie is van een volledige denitrificatie uitgegaan. Van natte gronden is bekend dat het nitraat dat ten gevolge van bemesting, na nitrificatie, in de bodem terecht komt, grotendeels denitrificeert. Omdat de chemische maatregelen zich juist richten op deze natte gronden mag *theoretisch* verwacht worden dat een deel van het nitraat dat op deze wijze in de bodem wordt gebracht, ook zal denitrificeren. Aangezien de kans groot is dat de denitrificatie niet volledig verloopt, zal de pH van de bovengrond dalen. Mede hierom lijkt het zinvol om ook bij gebruik van een ijzernitraatoplossing deze te bekalken, zodat een neutraal produkt ontstaat.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -oplossing

Bij het gebruik van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ als uitgangsmateriaal, treden dezelfde reacties op als bij FeCl_3 . De overall reactievergelijking wordt nu:



Het verschil ten opzichte van het gebruik van FeCl_3 als uitgangsmateriaal is gelegen in de vorming van calciumsulfaat als bijproduct in plaats van calciumchloride. Aangezien de oplosbaarheid van calciumsulfaat veel lager is dan die van calciumchloride, zal naar alle waarschijnlijkheid gips- (CaSO_4) -vorming optreden, waardoor lagere sulfaatconcentraties zullen uitspoelen. Dit betekent echter wel dat de uitspoelingsperiode langer zal zijn dan voor chloride.

FeClSO₄-oplossing

Zie opmerkingen bij Fe₂(SO₄)₃ en FeCl₃.

FeSO₄-granulaat

Bij de tweewaardig ijzerprodukten zal waarschijnlijk in eerste instantie een tweewaardig ijzerhydroxyde worden gevormd:



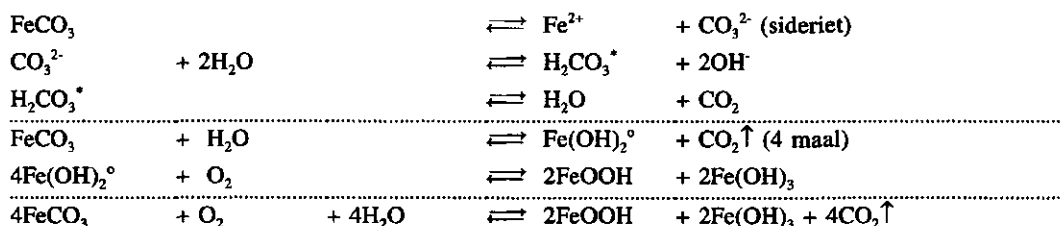
Het hier gevormde ijzer(II)hydroxyde heeft mogelijk een lagere capaciteit om fosfaat te binden dan ijzer(III)hydroxyde. Daarom is met behulp van laboratoriumproeven nagegaan of ijzersulfaat makkelijk oxydeerbaar is (o.a. beluchten, gebruik van peroxyde).



Uit deze proeven bleek dat deze laatste reactie bij continu roeren makkelijk verloopt. Een nadeel van tweewaardig ijzer is dat het relatief mobieler is dan driewaardig Fe, waardoor bij toediening aan de bodem de mogelijkheid bestaat dat een deel van het ijzer uitspoelt naar diepere lagen. Dit is enkel het geval bij gereduceerde toestanden. Het mogelijke voordeel van ijzersulfaat is dat het produkt in vaste vorm kan worden toegediend.

FeCO₃-granulaat

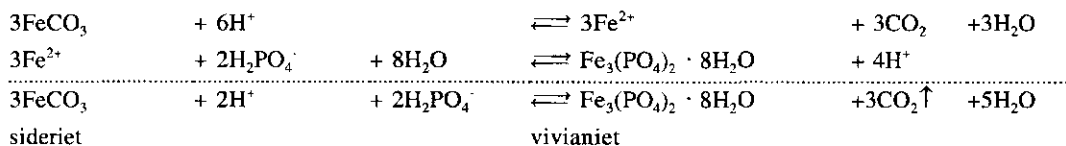
Van de ijzerzouten die op grote schaal geproduceerd kunnen worden bezit ijzer-carbonaat geen nadelige effecten ten aanzien van de kans op uitspoeling van anionen, aangezien de overall-reactievergelijking als volgt verloopt:



De reactie van FeCO₃ verloopt waarschijnlijk naar rechts, omdat CO₂ als gas uit de bodem ontwijkt. Indien dit het geval is, ontstaat een overall neutrale reactie. Tevens is ook hier de aangegeven omzetting naar 3-waardig ijzerhydroxyde wellicht mogelijk onder geëereerde omstandigheden. Het grote probleem bij het gebruik van FeCO₃ is dat dit produkt slecht oplosbaar is, waardoor de produktvorming van ijzer(III)-hydroxyde ook zeer slecht zal verlopen. Verwacht mag worden dat het ijzercarbonaat door aanzuren beter zal oplossen. Aanzuren met bv. H₂SO₄, HCl en HNO₃ leidt er echter toe dat een vreemd anion wordt geïntroduceerd, waardoor het voordeel van het gebruik van dit materiaal volledig teniet zou worden gedaan. Gelet hierop is getracht om ijzercarbonaat op te lossen in de sterk zure Fe(NO₃)₃-oplossing, waardoor een mogelijk voordeel wordt bereikt in het hogere ijzergehalte in de oplossing. Dit zou betekenen dat minder produkt aan de bodem hoeft worden toegediend om een

gelijke fosfaatreductie te krijgen. Laboratoriumexperimenten wezen uit dat zelfs bij een $\text{pH} < 1$ van de ijzernitraatoplossing, FeCO_3 niet oploste. Blijkbaar is de geleverde ijzernitraatoplossing volledig met ijzer verzadigd.

Theoretisch bestaat er nog een mogelijkheid waardoor ijzercarbonaat effectief zou kunnen worden gemaakt, namelijk indien snel een slecht oplosbare tweewaardig ijzerfosfaat wordt gevormd, zodat eveneens een aflopende reactie wordt verkregen:



Indien dit het geval is, zullen bij sorptieproeven ook bij gebruik van ijzercarbonaat lage fosfaatconcentraties moeten ontstaan.

5.3 Zware metalengehalte

Bij toediening van Fe-materialen aan de bodem worden ook eventueel in het produkt aanwezige spore verontreinigingen van zware metalen toegediend. Om aan te tonen of het gehalte aan zware metalen significant toeneemt, wordt dit aan de hand van een 'worst case' scenario toegelicht.

De hoeveelheid toe te dienen ijzermateriaal is sterk afhankelijk van de fosfaatverzadigingstoestand en het Al- en Fe-gehalte van de bodemlaag die wordt behandeld. Met behulp van de volgende formule kan eenvoudig een inschatting worden gemaakt van de benodigde hoeveelheid Fe :

$$Fe = \frac{Q - Q_n}{Q_n} (Al + Fe)_{ox} \quad (\text{mmol.kg}^{-1}) \quad (1)$$

Q = oorspronkelijke fosfaatbezettingsfractie van de bodem
($P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$) (-)

Q_n = fosfaatbezettingsfractie in de nieuwe situatie (na toediening Fe-materiaal) (-)

$(Al+Fe)_{ox}$ = oxalaat extraheerbaar Al- en Fe-gehalte van de te behandelen bodemlaag (mmol.kg^{-1})

De worst case situatie is als nu volgt te definiëren :

Q = 0,5 (volledig fosfaatverzadigde bodemlaag)

$(Al+Fe)_{ox}$ = 75 mmol kg^{-1} (bovengrond : 0-50 cm)

Verwacht wordt dat in een dergelijke situatie Q teruggebracht moet worden tot een maximale waarde voor Q_n :

Q_n = 0,3 (-)

De invloed van toedienen van ijzerhydroxydeprodukt op de toename van de zware metalenconcentratie in de bodem wordt voor elk in aanmerking komend uitgangsmateriaal behandeld.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$

In aanhangsel 2 wordt de specificatie voor $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ gegeven. Wanneer we de worst case situatie in vergelijking 1 invullen, is de toe te dienen hoeveelheid Fe berekend op:

$$Fe = \frac{0,5 - 0,3}{0,3} * 75 = 50 \text{ (mmol Fe.kg}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

Dit komt overeen met 14 gram $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ per kg bodemmateriaal. Uitgedrukt in percentage is dit 1,4% materiaal. De verrijking van de bodem met zware metalen wordt nu een zeventigste deel van het gehalte van het metaal dat aanwezig is in het uitgangsmateriaal ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). In tabel 8 is aangegeven hoe het zware-metalen-gehalte in de bodem wordt verhoogd. Tevens is de ondergrens van de toetsingswaarde van het betreffende zware metaal voor landbouwgronden aangegeven indien geen rekening wordt gehouden met het lutum en organische stof gehalte van de bodem (aanhangsel 2).

Tabel 8 Geschatte maximale verhoging van het zware metalen gehalte in de bodem als gevolg van toediening van een ijzersulfaat in vergelijking met de ondergrens van de toetsingswaarde in landbouwgrond

Zware metaal	Verhoging van het zw. met. gehalte (mg kg ⁻¹)	Ondergrens toetsingswaarde (mg kg ⁻¹)
Cadmium (Cd)	< 0,0014	0,4
Chroom (Cr)	< 0,14	50
Koper (Cu)	< 0,014	15
Kwik (Hg)	< 0,0014	0,2
Nikkel (N)	< 0,71	10
Lood (Pb)	< 0,07	50
Zink (Zn)	< 0,42	50
Arseen (As)	onbekend	15

Uit tabel 8 blijkt dat op het deel van het perceel waar het ijzermateriaal wordt toegediend (10 meter aan weerszijde van de sloot) alleen ten aanzien van nikkel een substantiële verhoging van het zware metalen gehalte verwacht mag worden. Indien bij het toetsingscriterium voor nikkel echter wel rekening wordt gehouden met het lutumgehalte is sprake van een maximale verhoging van enkele procenten.

Geconcludeerd kan dan ook worden dat als gevolg van toediening van dit ijzer-materiaal geen noemenswaardige verhoging van het zware metalen gehalte verwacht hoeft te worden.

$Fe(NO_3)_3$:

Aangezien het hier om een nieuw produkt/produktiesysteem gaat, is op dit moment geen produktspecificatie voorhanden, zodat nog niet kan worden berekend of er bij toediening van $Fe(NO_3)_3$ aan de bodem een significante toename van zware metalen optreedt. De producent verwacht echter dat geen hogere waarden zullen ontstaan,

zoals berekend voor $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, indien uitgegaan wordt van een toediening van 35 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing/kg teneinde het Fe-gehalte in de bodem met 50 mmol Fe.kg⁻¹ grond te kunnen verhogen.

FeCO₃:

Voor de toediening van 50 mmol Fe aan de bodem is 5,8 gram FeCO_3 nodig. In de produktspecificatie worden eventuele gehalten aan zware metalen niet vermeld. Volgens de producent is ook hier slechts sprake van sporengehalten na verdunning met bodemmateriaal (+/- 100 maal verdunning). Kortom ook bij gebruik van dit materiaal zullen niet noemenswaardige verhoogde gehalten worden waargenomen.

5.4 Voor- en nadelen van gevormde produkten

Tabel 9 geeft een overzicht van de voor- en nadelen van het gebruik van de in paragraaf 5.1 genoemde ijzerrijke uitgangsmaterialen voor de synthese van ijzerhydroxyde.

Tabel 9 Evaluatie van het gebruik van ijzerzouten voor de synthese van ijzerhydroxyde

Ijzerzout	Synthese $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vooraf	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ noodzakelijk	Vorm ¹⁾	Uitspoelingskans van het anion (%) ²⁾	fosfaatsorptiecapa- citeit
<i>Fe³⁺</i>					
FeCl_3	+	+	susp.	100	groot
FeClSO_4	+	+	susp.	100 ^{c)}	groot
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	+	+	susp.	100 ^{c)}	groot
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	+	^{a)}	susp.	0 - 100 ^{a)}	groot
<i>Fe²⁺</i>					
$\text{FeCl}_2/\text{AlCl}_3$	+	+	susp.	100	(vrij) groot
FeSO_4	-	+	gran.	100 ^{c)}	(vrij) groot
FeCO_3	-	^{b)}	gran.	0 - 100 ^{b)}	onbekend

¹⁾ susp. = ijzerhydroxyde suspensie en gran. = granulaat

²⁾ indien het calciumanion produkt niet industrieel verwijderd kan worden (geldt niet voor FeSO_4 en FeCO_3 aangezien deze in vaste vorm worden toegediend)

^{a)} bij volledige denitrificatie is kalktoediening overbodig en treedt er geen uitspoeling op

^{b)} bij volledige oplosbaarheid en omzetting tot CO_2 is kalktoediening overbodig en treedt geen uitspoeling op ^{c)}voor sulfaat verloopt de uitspoeling langzaam als gevolg van gipsvorming

Uit tabel 9 blijkt dat toediening van FeCO_3 theoretisch gezien geen negatieve gevolgen heeft voor de kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater. Grote onzekerheid bestaat echter ten aanzien van de fosfaatsorptiecapaciteit, aangezien FeCO_3 zeer langzaam oplost. Hierdoor dient wellicht veel meer te worden toegediend om een reductie van de fosfaatconcentratie te bewerkstelligen.

Qua fosfaatsorptiecapaciteit lijkt het gebruik van o.a. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ veel gunstiger, aangezien ijzernitraat goed oplost. Onzekerheid bestaat echter ten aanzien van de uitspoeling van nitraat. Indien denitrificatie in het geheel achterwege zou blijven, kunnen tijdelijke nitraatconcentraties ontstaan van ca. 24000 mg.l^{-1} (8800 kg N/ha). Dit is plaatselijk ca. 500 maal zo hoog als de jaarlijkse stikstofbemesting voor grasland (ca. 340 kg N/ha), norm die voor het bovenste grondwater geldt. De gevolgen voor de kwaliteit van het oppervlaktewater in de komende jaren kunnen moeilijk vastgesteld worden, aangezien de kennis van het verloop van de N-processen bij dergelijke doseringen ontbreekt. Een uitvoering in de praktijk kan hierover uitsluitsel bieden indien gemeten wordt tijdens een 'normaal weerjaar'.

FeSO_4 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ hebben waarschijnlijk een groot fosfaatbindend vermogen. Bij het gebruik van deze produkten zal vanwege de bufferende werking van CaSO_4 al het sulfaat in vergelijking met de ijzerchloride produkten met lagere concentraties naar het grondwater uitspoelen. Een alternatief voor $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is FeClSO_4 . Door de combinatie van een Cl/SO_4 -zout wordt de hoogte en de doseringstijd verlaagd hetgeen gunstiger is voor het milieu. In dat geval zal de sulfaatuitspoelingsconcentratie even groot zijn (als gevolg door buffering door CaSO_4), maar de periode korter (omdat netto minder sulfaat in de bodem komt). Ook de chlorideconcentratie is lager met als gevolg minder schade voor de bouwvoor.

Aangezien met ijzer uitgangsmaterialen waarin chloride en/of sulfaat is verwerkt de grootste kans op landbouwkundige en milieukundige neveneffecten ontstaan, verdienen deze produkten niet de eerste voorkeur. Het gebruik van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ levert alleen een tijdelijk milieukundig effect en lijkt daarom een beter alternatief, aangezien de effectiviteit om fosfaat te binden naar verwachting net zo groot is als de ijzerchloride en -sulfaat verbindingen. Omdat bij FeCO_3 geen negatieve gevolgen worden verwacht verdient dit materiaal de eerste voorkeur. De vraag is echter of dit materiaal in staat is om fosfaat te binden gezien de slechte oplosbaarheid.

6 Fosfaatsorptiekaracteristieken van gesynthetiseerde ijzerhydroxyden

Om het effect van toediening van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde op de reductie van de fosfaatuitspoeling te kunnen voorspellen, is het van belang dat de sorptiekaracteristiek van fosfaat aan dit materiaal wordt bepaald. In de eerste fase van dit project is getracht de fosfaatsorptie-isotherm af te leiden (par. 3.1.) aan de hand van a) een schudproef en b) een kolomproef waarbij onder hoge druk een fosfaatconcentratie werd doorgeleid. Aangezien bij beide methoden geen evenwicht werd bereikt en de kolomproef tevens zeer arbeidsintensief bleek te zijn, is voor het vaststellen van de fosfaatsorptie-isotherm van ijzerhydroxyden, een volledig nieuwe schudmethode ontwikkeld.

Schudproeven met zeer reactieve materialen hebben als nadeel dat de fosfaatconcentratie van de schudoplossing gedurende de sorptie daalt, zodat regelmatig extra fosfaat moet worden toegediend. Bij de nieuwe techniek wordt gebruik gemaakt van een bron die continue fosfaat levert, namelijk bouwvoormateriaal welke met fosfaat verzadigd is. Het principe van deze proef is dat verschillende hoeveelheden uitgangsmateriaal (incl. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) gemengd worden door het bouwvoormateriaal waarna de fosfaatevenwichtsconcentratie die hierdoor ontstaat, wordt bepaald.

6.1 Procesbeschrijving

Bij fosfaatsorptie in de bodem wordt onderscheid gemaakt tussen een snel verlopende adsorptiereactie en een langzaam verlopende diffusie georiënteerde reactie. De snelle reactie wordt gezien als een volledig reversibele reactie, terwijl de diffusie reactie een langzaam verlopende reactie is, die ook relatief weer slecht vrijkomt (Van der Zee, 1988). De adsorptiereactie treedt voornamelijk op bij relatief lage fosfaatconcentratie (tot ruwweg ca. $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$) en kan beschreven worden met de Langmuir-vergelijking:

$$Q = \frac{K c Q_m}{1 + K c} \quad (1)$$

c	=	fosfaatconcentratie	(mg P.l^{-1})
Q	=	hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat	(mmol.kg^{-1})
K	=	adsorptieconstante	(l.mg^{-1})
Q_m	=	maximale geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat	(mmol.kg^{-1})

Bij de definitie van een fosfaatverzadigde zandgrond wordt uitgegaan van een gemiddelde K -waarde van ca. $35 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ en kan Q_m worden geschat uit het oxalaatextraheerbaar Al en Fe (resp. Al_{ox} en Fe_{ox}) (Van der Zee et al., 1990 a en b):

$$Q_m = \frac{1}{3} * 0,5 * (\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}} \quad (2)$$

$$(Al + Fe)_{ox} = \text{som van oxalaat extraheerbaar Al en Fe} \quad (\text{mmol.kg}^{-1})$$

De 'irreversibele' reactie treedt voornamelijk op bij relatief hoge fosfaatconcentraties of zeer lange reactietijd met lage fosfaatconcentraties. In eerste instantie wordt er vanuit gegaan dat de fosfaatconcentraties die ontstaan doordat fosfaat uit de bouwvoor vrijkomt (dit zijn relatief lage concentraties) uitsluitend worden geadsorbeerd door het ijzermateriaal. Kortom er wordt aangenomen dat de langzaam verlopende reactie verwaarloosd mag worden gedurende het experiment. Deze aanname is gecontroleerd door de 'evenwichts' concentratie niet alleen na 1 week te bepalen maar ook na 2 weken en 1 maand. Deze bleef stabiel, zodat deze aanname juist bleek te zijn. Indien alleen (of hoofdzakelijk) sprake is van adsorptie-reactie aan het oppervlak van vers gesynthetiseerde ijzermateriaal dan geldt:

desorptie bodem = berging in + adsorptie aan ijzerhydroxyde
oplossing

$$\left(Q_{o,b} - \frac{K_b c_e Q_{m,b}}{1 + K c_e} \right) * m_b = \frac{V c_e}{M} + \frac{K_m c_e Q_{m,m}}{1 + K_m c_e} * m_m \quad (3)$$

c_e = fosfaatevenwichtsconcentratie (mg.l⁻¹ P)
 V = schudvolume (l)
 m = massa (kg)
 M = omrekeningsfactor = 31 (mg.mmol⁻¹)
 b, m = index voor resp. bodem en (ijzer)materiaal (mg.l⁻¹ P)

Wanneer de massa van het toegediende materiaal (m_m) wordt gevarieerd, ontstaan telkens nieuwe evenwichtsconcentraties (c_e) in de oplossing. Aangezien zowel het volume (V) van de schudvloeistof bekend is, als de massa van de bouwvoor (m), zijn nog 4 parameters onbekend namelijk de adsorptiekenmerken van de bouwvoor (K_b en $Q_{m,b}$) en die van het materiaal (K_m en $Q_{m,m}$). Teneinde het aantal parameters voor de fitting niet te groot te maken worden de parameters van de bouwvoor (K_b en $Q_{m,b}$) onafhankelijk bepaald. Deze kunnen vastgesteld worden door van het bouwvoormateriaal (zonder ijzertoevoeging) bij verschillende grond/vloeistof-verhoudingen de fosfaatevenwichtsconcentraties vast te stellen. In formule:

desorptie bodem = berging in vloeistof

$$\Delta Q_m = \frac{V c_e}{M} \quad (4)$$

waarbij

$$\Delta Q = Q_o - \frac{K c_e Q_m}{1 + K c_e} \quad (5)$$

met

Q_o = initieel geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat (mmol P.kg⁻¹)

Uit 4 en 5 volgt :

$$Q_o - \frac{V c_e}{m M} = \frac{K c_e Q_m}{1 + K c_e} \quad (6)$$

Omdat c_e bij de verschillende grond/vloeistof-verhoudingen (m/V) gemeten wordt, kan uit vergelijking (5) de adsorptie-procesparameters van de bouwvoor bepaald worden (niet-lineaire regressie).

6.2 Desorptie karakteristiek van een fosfaatverzadigd bouwvoormonster

De potentiële hoeveelheid desorbeerbaar fosfaat van de bouwvoor (Q_o) is in duplo bepaald volgens de infinite sinkmethode (Van der Zee 1988, Schoumans e.a. 1992) en bedraagt $8,6 \pm 0,5 \text{ mmol.kg}^{-1} \text{ P}$. De fosfaatverzadigingsgraad van het bouwvoormateriaal is 80%. Het verloop van de gemeten fosfaatconcentraties versus verschillende bouwvoor/vloeistof-verhoudingen levert een flauw verlopende kromme. Aangezien de helling van de kromme mede bepalend is voor de grootte van de K-waarde, is deze proef herhaald nadat de geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat van de bodem is verhoogd. Hiervoor heeft het bouwvoormateriaal 10 dagen gereageerd met met $100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ (in triplo uitgevoerd).

Fitting van K en Q_m van het opgeladen bouwvoormateriaal op vergelijking (5) leverde resp. de waarde van $1,9 \text{ l.mg}^{-1}$ en $15,3 \text{ mmol P.kg}^{-1}$ met een zeer hoog percentage verklarende variantie ($V^2 = 96\%$). Hieruit blijkt dat het reversibel gebonden geadsorbeerd fosfaat goed beschreven kan worden volgens:

$$Q = \frac{1,9 c_e 15,3}{1 + 1,9 c_e} \quad (7)$$

Figuur 11 toont het verband tussen de gemeten fosfaatevenwichtsconcentraties bij verschillende grond/vloeistof-verhoudingen en de resterende hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat. De gefitte Langmuirvergelijking (7) beschrijft inderdaad goed de ad/desorptie-isotherm van de met fosfaat opgeladen bouwvoor.

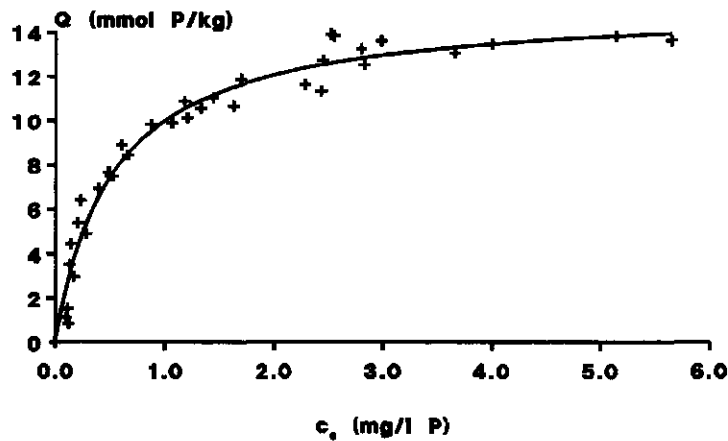


Fig. 11 De fosfaatadsorptie-isotherm van de opgeladen bouwvoor

6.3 Bepaling van de fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde

Teneinde deze nieuwe techniek eerst te kunnen testen, is de schudproef uitgevoerd met $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als uitgangsmateriaal en het oorspronkelijke bouwvoormateriaal van de onderzoekslocatie (fosfaatverzadigingsgraad van ca. 80%). Figuur 12 geeft het verloop van de gemeten fosfaatevenwichtconcentratie (na 1 week) bij verschillende bouwvoor-ijzermateriaal verhoudingen (op massabasis) en de bijbehorende fosfaatsorptie-isotherm (fig 13).

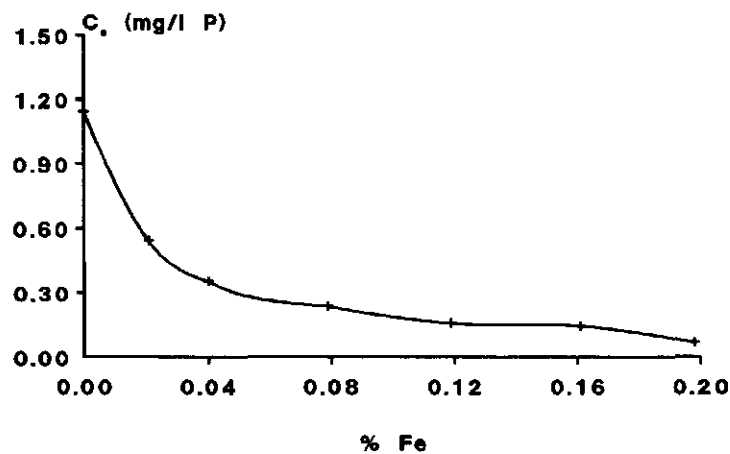


Fig. 12 Verloop van de fosfaatevenwichtconcentratie na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde aan de bouwvoor

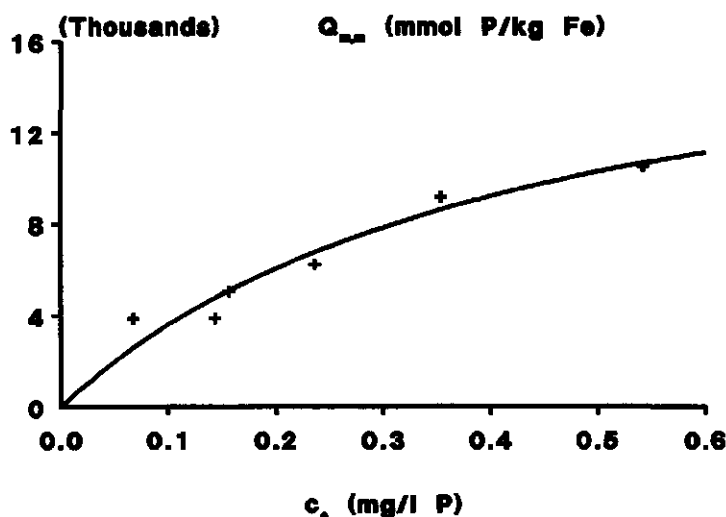


Fig. 13 Fosfaatsorptie-isotherm van ijzerhydroxyde gesynthetiseerd uit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fitting van deze gemeten relatie leverde de volgende sorptieconstanten voor ijzerhydroxyde gesynthetiseerd uit ijzersulfaat:

$$\begin{array}{ll}
 K_m &= 2,3 \quad (\text{l.mg}^{-1}) \\
 Q_{m,m} &= 19227 \quad (\text{mmol P.kg}^{-1} \text{ Fe}) \\
 V^2 &= 90.6 \quad (\%)
 \end{array}$$

De waarde van Q_m is onrealistisch hoog aangezien deze Q_m -waarde aangeeft dat al het ijzer zal reageren met fosfaat. Uit fig. 13 blijkt dat het extrapolatietraject relatief groot is om Q_m te schatten. Op grond van deze resultaten is het experiment aangepast, waarbij de fractie reversibel gebonden fosfaat van het bouwvoormateriaal is verhoogd ($Q_{o,b}$ in vgl 3). Hiervoor wordt het bouwvoormateriaal 10 dagen geschud met $100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$.

Bij deze aangepaste proefopzet zijn ook andere uitgangsmaterialen (FeCO_3 en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) voor de synthese van ijzerhydroxyde betrokken. Uit deze resultaten bleek dat de pH van de contactvloeistof van opgeladen bouwvoor waaraan FeCO_3 is toegevoegd, was verhoogd (hogere pH's als gevolg van slecht oplossen van FeCO_3 ; $\text{pH}_{\text{bouwvoor}} \pm 6,1$, $\text{pH}_{\text{FeSO}_4 \text{ en } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3} \pm 6,3$ en $\text{pH}_{\text{FeCO}_3} \pm 7,2$). Door de hogere pH van het systeem $\text{FeCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ loste het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ niet op, waardoor het gebluste kalk fosfaat mogelijk kon binden. Dit resulteerde in een schijnbaar betere sorptiecapaciteit voor FeCO_3 . De proef werd daarom herhaald zonder dat aan FeCO_3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werd toegevoegd. Hierdoor werden, qua pH, onderling vergelijkbare omstandigheden verkregen.

Daarnaast zijn extra lage ijzerdoseringen meegenomen om de concentratiedaling bij lage Fe-doseringen beter te kunnen vaststellen (fig 12).

Na deze optimalisatie van de schudmethodiek zijn de uiteindelijke sorptieparameters van fosfaat aan gesynthetiseerd ijzerhydroxyde bepaald, met als uitgangsmateriaal voor de synthese resp. FeCO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. In figuur 14 wordt het

verloop van de gemeten fosfaatevenwichtsconcentraties bij de verschillende opgeladen bouwvoor-ijzermateriaal-massaverhoudingen weergegeven.

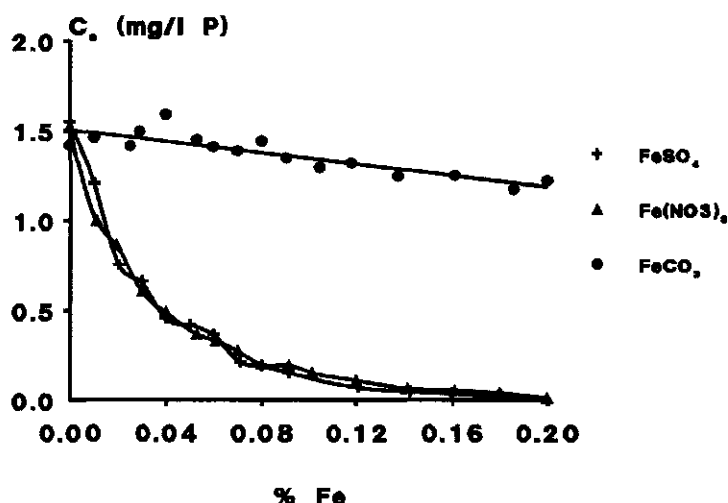


Fig. 14 Verloop van de fosfaatevenwichtsconcentratie na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde aan de opgeladen bouwvoor voor drie uitgangsmaterialen

Uit figuur 14 blijkt duidelijk dat ijzerhydroxyde gesynthetiseerd uit FeCO_3 een lage capaciteit bezit om fosfaat te binden, daar de fosfaatconcentratie bij toenemende Fe-dosering nauwelijks afneemt. Daarnaast blijkt dat met de uitgangsmaterialen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ nagenoeg dezelfde curve worden verkregen. Dit geeft aan dat de sorptie-isotherm voor beide materialen nagenoeg hetzelfde zal zijn (fig.15). Blijkbaar maakt het niet uit of het ijzerhydroxyde-produkt wordt gevormd uit een twee- dan wel driewaardig ijzermateriaal.

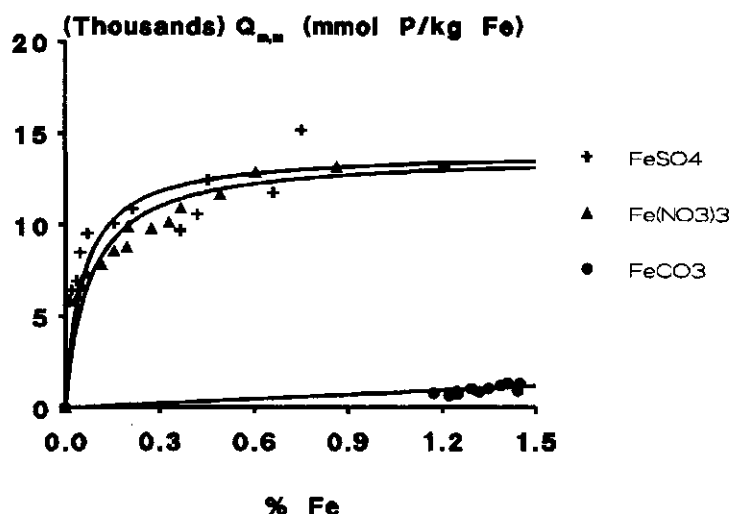


Fig. 15 Berekende fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde uit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en FeCO_3

Via lineaire regressie zijn de parameterwaarden K_m en $Q_{m,m}$ voor $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe(NO_3)_3$ en $FeCO_3$ met een hoog percentage verklaarde variantie (ca. 98%) vastgesteld:

Bij $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ als uitgangsmateriaal:

$$\begin{array}{ll} K_m &= 18,4 \quad (l.mg^{-1}) \\ Q_{m,m} &= 13695 \quad mmol\ P.kgFe^{-1} \ (0,77\ mmol\ P/mmol\ Fe) \\ V^2 &= 97,5 \quad (\%) \end{array}$$

Bij $Fe(NO_3)_3$ als uitgangsmateriaal:

$$\begin{array}{ll} K_m &= 13,2 \quad (l.mg^{-1}) \\ Q_{m,m} &= 13791 \quad mmol\ P.kgFe^{-1} \ (0,77\ mmol\ P/mmol\ Fe) \\ V^2 &= 98,3 \quad (\%) \end{array}$$

Bij $FeCO_3$ als uitgangsmateriaal konden K_m en $Q_{m,m}$ niet vastgesteld worden (zeer laag percentage verklaarde variantie ca. 20%). De gefitte maximale fosfaatsorptiecapaciteit was ongeveer 10 maal zo laag als bij $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en $Fe(NO_3)_3$.

Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat $FeCO_3$ geen perspectief biedt bij verlaging van de fosfaatuitspoeling. Van de resterende andere twee produkten blijkt dat er nagenoeg geen verschil is in sorptiecapaciteit ($Q_{m,m}$) en affiniteit (K_m).

6.4 Effect van veroudering

Vers gesynthetiseerd ijzer(III)hydroxyde bezit een zeer groot specifiek oppervlak om fosfaat te binden. Uit de literatuur is bekend dat als gevolg van uitstoten van kristalwater en/of OH-groepen, de ijzerverbinding overgaat in een meer geoxydeerde vorm, waardoor het specifiek oppervlak afneemt (Schwertmann, 1992). Dit proces wordt veroudering genoemd en treedt op na blootstelling aan de lucht en neemt toe bij hogere temperaturen. Het gevolg is dat verouderd gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxyde minder fosfaat kan binden (Lijklema, 1980). Dit zou in de praktijk kunnen betekenen dat na toediening van vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxyde de daling van de fosfaatconcentratie van tijdelijke aard is. Om deze reden is nagegaan wat het effect is op het verouderen van vers gesynthetiseerd $Fe(OH)_3$ dat aan de bodem is toegevend. Door temperatuursverhoging is het verouderingsproces gesimuleerd. Kakled (1987) vond dat bij een temperatuursverhoging van 30 °C (van 10 °C naar 40 °C) vergelijkbaar was met een verouderingstijd van 90 dagen ($T = 10$ °C). Tevens is nagegaan of de fosfaatsorptiecapaciteit van een $Fe(OH)_3$ -suspensie die een jaar geleden is aangemaakt, is gedaald ten op zichte van een vers gesynthetiseerd $Fe(OH)_3$.

Toediening aan de bodem van vers gesynthetiseerd $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

Er zijn twee effecten nader bekeken, te weten:

- de vrijkomende hoeveelheid P als functie van de temperatuur en ijzer-percentages bij één blootstellingstijd (1 uur)
- de vrijkomende hoeveelheid P als functie van de temperatuur en de blootstellingstijd

Voor het experiment is ijzerhydroxyde in de vorm van $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -suspensie aan (opgeladen) bouwvoor toegediend. Na het aan de lucht drogen van het monster (20°C), voor het verwijderen van het aanwezige mengwater, zijn de monsters gedurende één uur aan $50, 100, 200$ en 300°C blootgesteld. De behandelde monsters zijn vervolgens gedurende een week met een $0,02\text{ M}$ KCl-oplossing geschud, waarna de fosfaatconcentratie in de schudoplossing is gemeten. In figuur 16 zijn de gemeten fosfaatconcentraties als functie van de temperatuur uitgezet.

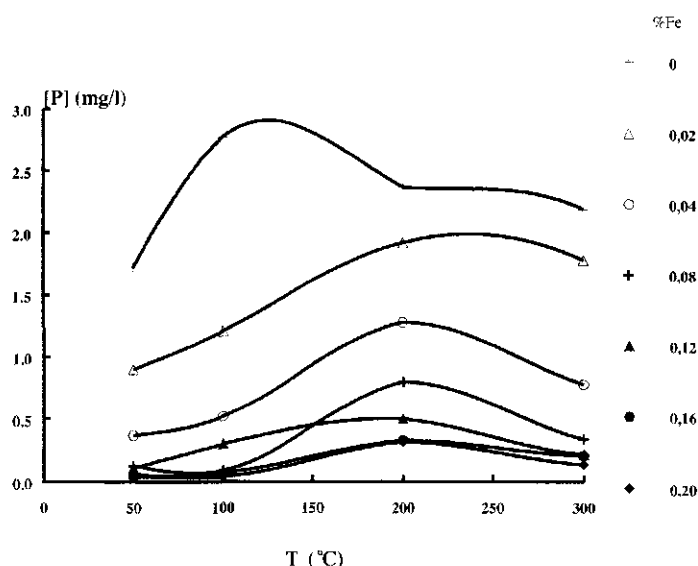


Fig. 16 De fosfaatevenwichtsconcentratie van een bouwvoormonster na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde (uitgedrukt in % Fe) als functie van de temperatuur

Als gevolg van de verhoogde temperatuur treden er naast veroudering van ijzer(hydr)-oxyden ook andere processen op. Het organisch materiaal wordt ten dele afgebroken en een deel van de fragmenten die hierbij ontstaan zijn goed oplosbaar. Dit blijkt onder andere door een sterke geelkleuring van de schudoplossingen bij 200°C . Deze kleuring neemt af bij 300°C . Als gevolg van de aanwezigheid van goed oplosbare organische componenten kan vrij ijzer (Fe^{3+} en/of Fe^{2+}) gecomplexeerd worden, waaraan fosfaat kan worden vastgelegd (*oplosbare* organo-ijzer-fosfaatcomplexen ontstaan). Uit figuur 16 blijkt dan ook dat bij 200°C alle fosfaatconcentraties worden verhoogd. Voor de percentages groter dan $0,12\%$ Fe neemt bij 200°C de concentratie maximaal toe van ca. $0,2$ naar $0,4\text{ mg P.l}^{-1}$. Dit betekent nog altijd een reductie op de fosfaatconcentraties van meer dan 75% .

In figuur 17 is de invloed van de blootstellingstijd op de gemeten fosfaatconcentratie weergegeven nadat $0,2\%$ Fe in de vorm van $\text{FeSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ is toegediend.

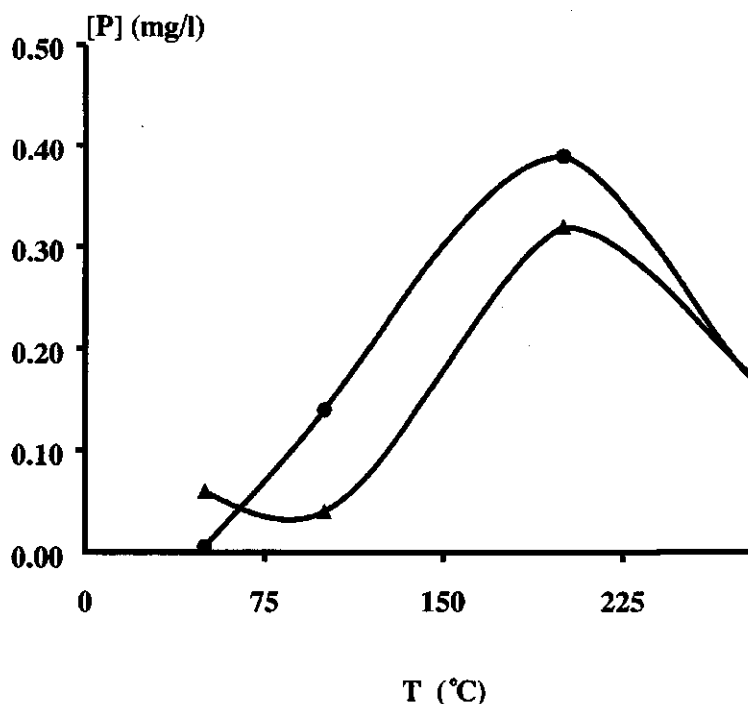


Fig. 17 De fosfaatevenwichtsconcentratie bij 2 blootstellingstijden als functie van de temperatuur (0,2% Fe in de vorm van $\text{FeSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Uit figuur 17 blijkt dat een vergroting van de blootstellingstijd van 1 uur tot 24 uur bij ijzerdosering van 0,2% Fe een gering effect heeft op de relatieve daling van de fosfaatconcentratie (fosfaatconcentratie in het bouwvoormateriaal ca. 2 mg.l^{-1} P; fig 16). Dit betekent dat de processen na 1 uur volledig zijn verlopen de resultaten zoals weergegeven in figuur 16 niet noemenswaardig meer beïnvloed worden door de blootstellingstijd.

Geconcludeerd wordt dat na toediening van vers gesynthetiseerd ijzerhydroxyde aan een sterk fosfaatverzadigde laag, de fosfaatconcentratie bij een dosering van 0,1% Fe of meer, met ca. 80% zal dalen indien het materiaal versneld wordt verouderd door verhoging van de temperatuur tot temperaturen kleiner of gelijk aan 300°C . Op grond hiervan wordt vooralsnog verwacht dat het effect van veroudering, nadat vers gesynthetiseerd ijzer(hydr)oxyden aan de bodem is toegediend, in de praktijk beperkt zal zijn. Aangezien de relatie tussen het effect van temperatuursverhoging en blootstelling aan de lucht op lange termijn onbekend is, zijn praktijkmetingen gedurende een groot aantal jaren van belang.

Toediening van verouderd gesynthetiseerde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -suspensie aan de bodem:

Lyklema toont aan dat binnen een aantal dagen de fosfaatsorptiecapaciteit van vers aangemaakt ijzerhydroxyde afneemt. Om te toetsen in welke mate dit effect op langere termijn optreedt, is een hoeveelheid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aangemaakt en gedurende een jaar bewaard. Het ijzer(III)hydroxyde materiaal is volgens dezelfde sorptieproef uitgevoerd zoals is beschreven in paragraaf 6.3 (fig. 18).

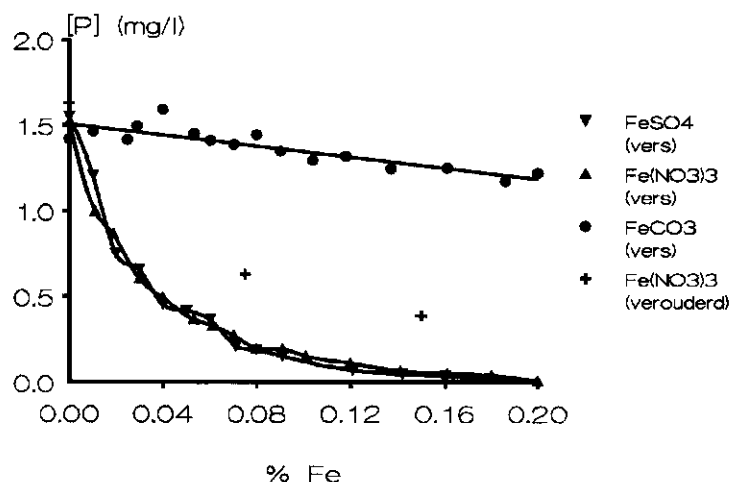


Fig. 18 Verloop van de fosfaatevenwichtsconcentratie na toediening van verschillende percentages ijzerhydroxyde aan de opgeladen bouwvoor voor diverse uitgangsmaterialen

In vergelijking met vers ijzer(III)hydroxyde is de effectiviteit van verouderd ijzerhydroxydemateriaal om fosfaat te binden gedaald. Via lineaire regressie zijn de sorptieparameters voor verouderd $\text{Fe}(\text{OH})_3$, bereid uit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, vastgesteld:

$$\begin{aligned} K_m &= 1,43 && (\text{l.mg}^{-1}) \\ Q_{m,m} &= 10424 && \text{mmol P.kgFe}^{-1} \text{ (0,77 mmol P/mmol Fe)} \end{aligned}$$

Deze resultaten geven voldoende inzicht omtrent op de effectiviteit van sterk verouderd ijzer(III)hydroxydemateriaal. De fosfaatconcentratie in het bodemvocht die kan gaan uitspoelen, wordt onder deze omstandigheden alsnog met ca. 60% gereduceerd (40% minder effectief dan vers gesynthetiseerd $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Het beschikbare fosfaat adsorptiemaximum van het verouderde ijzerhydroxydemateriaal neemt met 25% af. De lagere reductie van de fosfaatconcentratie wordt met name veroorzaakt door de lagere adsorptieconstante.

Geconcludeerd wordt dat door bewaren het verse ijzerhydroxyde verouderd. Na 1 jaar is de effectiviteit met ca. 40% gedaald. Aanbevolen wordt dat na synthese de ijzer(III)hydroxydesuspensie zo spoedig mogelijk door de bodem wordt ingewerkt.

7 Validatie van de effectiviteit van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde om fosfaat te binden

Om de effectiviteit van toediening van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde op het verloop van de fosfaatuitspoeling te controleren zijn zowel kolomproeven als veldproeven uitgevoerd. Door bij de kolomproeven niet alleen de fosfaatconcentratie maar ook de pH, anion- en ijzerconcentraties te meten kan naast validatie van de fosfaatreductie ook mogelijk in de praktijk voorkomende nevenreacties worden aangegeven. Als uitgangsmateriaal wordt hetzelfde fosfaatverzadigde bouwvoormateriaal gebruikt als gebruikt, is bij de proeven die in hoofdstuk 6 zijn beschreven.

7.1 Kolomproef

7.1.1 Methodiekontwikkeling

Ter voorbereiding van de uiteindelijke kolomexperimenten zijn een aantal oriënterende kolomproeven uitgevoerd. Allereerst is ca. 1,5 kg van de fosfaatverzadigde bouwvoor ($P_{ox}/(Al + Fe)_{ox} = 0,38$) in een büchnertrechter geplaatst en met demiwater doorgespoeld met een toedieningssnelheid van $6 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-1}$. Na 4 dagen is zowel voor de fosfaatconcentratie als voor de Cl^- - en Fe -concentratie en de pH evenwicht bereikt. Na evenwichtsinstelling is 0,1% Fe toegediend in de vorm van $FeCl_3$ in combinatie met 0,2% $Ca(OH)_2$ aangezien dit materiaal op dat moment beschikbaar was. Onmiddellijk na menging van het toegevoegde materiaal door de bodem treedt een sterke fosfaatreductie op (van 8 naar $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ P}$). Tevens daalt de pH van het filtraat van ca. 8 naar 5,5. Door de hoeveelheid Ca^{2+} in het bodemvocht wordt de H^+ van de bodem verdreven, waardoor de pH-afname van het filtraat kan worden verklaard. Als gevolg van de pH-daling neemt de Fe^{3+} -concentratie toe van ca. 30 naar $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}$. De chlorideconcentratie in het filtraat bedraagt dan ca. $8000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cl}$. Om deze pH-verandering in het filtraat terug te dringen, kan volstaan worden met ca. 20% extra $Ca(OH)_2$ -toediening.

In een tweede experiment is gebruik gemaakt van percolatiekolommen om het benodigde bodemmateriaal te verminderen (tot ca. 120 gram) en de verdamping te minimaliseren. Bij deze experimenten is het effect van de hoogte van ijzertoesetting (0,1 en 0,2%), zowel in de vorm van $FeCO_3$ als $Fe(NO_3)_3$, op het verloop van de fosfaatconcentratie gevolgd. Tevens is een kolom zonder ijzertoesetting opgesteld. De doorstroomsnelheid van de zoutoplossing bedroeg ca. 2 mm/dag ($0,02 \text{ M KCl}$). Ondanks uitvoeringsproblemen zoals het nog gedeeltelijk optreden van verdamping en het niet volledig met water verzadigd zijn, konden toch nog duidelijke conclusies worden getrokken. Bij 0,2% ijzertoesetting treedt een sterkere reductie van de fosfaatconcentratie op dan bij 0,1% Fe . Bij 0,1% ijzertoesetting ligt de fosfaatconcentratie boven de algemene milieukwaliteitsnorm van $0,15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ P}$ (namelijk ca. $0,21 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$) en bij 0,2% ijzertoesetting net onder deze norm (namelijk ca. $0,11 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$).

Op korte termijn (ca. 1 maand) was geen effect meetbaar van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toediening. Op langere termijn blijft in de situatie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toediening de fosfaatconcentratie laag en loopt deze op voor de situatie waarbij geen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is toegediend ($0,6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$). De kolommen met FeCO_3 konden niet goed worden gevolgd als gevolg van algengroei in de kolommen.

Op grond van deze oriënterende proeven is de opzet van de kolomproef geoptimaliseerd zodat betrouwbaardere resultaten worden verkregen.

7.1.2 Proefopzet

Voor de definitieve uitvoering van de kolomproeven is gebruik gemaakt van zogenaamde 'kraankolommen'. Deze kolommen zijn bovenaan door een stop afgesloten en aan de onderkant bevindt zich een kraan om bij toediening van vloeistof de uitspoelende fractie af te tappen. Als uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde is gebruikt FeCl_3 , FeSO_4 , FeCO_3 of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. De doseringen van het vooraf gesynthetiseerde ijzerhydroxyde aan de bodem bedroegen 0,1 en 0,2% Fe. Aan de kolommen met 0,1% Fe is 0,24% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toegediend en aan de kolommen met 0,2% Fe 0,48% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Aangezien de kolom met FeCO_3 vanaf het begin resultaten gaf, zijn twee kolommen opnieuw ingezet met 0,1% Fe. De eerste kolom werd direct met 0,02 M NaBr-oplossing doorgespoeld en de tweede kolom eerst een week vochtig gehouden, zodat mogelijke omzetting van FeCO_3 naar ijzer(hydr)oxyde kon plaatsvinden alvorens werd gepercoleerd. Gedurende een periode van 2 maanden is de fosfaatuitspoeling gevolgd.

7.1.3 Resultaten

In figuur 19 en 20 is het verloop van de fosfaatuitspoeling weergegeven na toediening van resp. 0,1 en 0,2% Fe (voor verschillende uitgangsmaterialen).

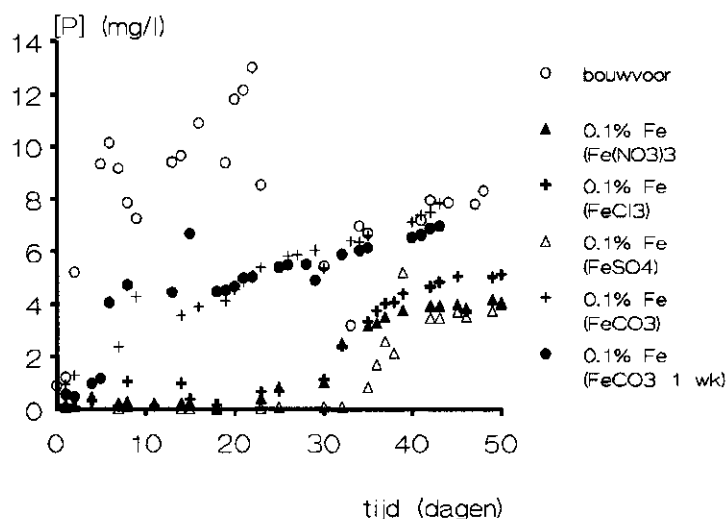


Fig. 19 Verloop van de fosfaatsuitleiding zonder toediening en na toediening van 0,1% Fe in de vorm van verschillende ijzeruitleidingsmaterialen in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$

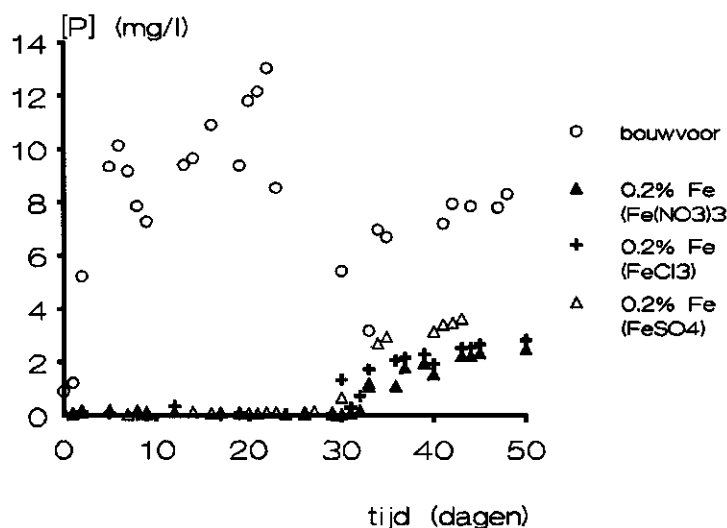


Fig. 20 Verloop van de fosfaatsuitleiding zonder toediening en na toediening van 0,2% Fe in de vorm van verschillende ijzeruitleidingsmaterialen in combinatie met $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Uit beide figuren blijkt dat toediening van zowel 0,1 als 0,2% Fe de fosfaatconcentratie van het filtraat sterk daalt. De fosfaatconcentraties liggen rond de $0,15 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$. Bij beide ijzerdoseringen reageren de materialen nagenoeg hetzelfde. De beperkte effectiviteit van FeCO_3 is in overeenstemming met de eerder beschreven resultaten (par.6.3). Ook gedurende 1 week oxyderen, voordat wordt gepercoleerd, heeft nagenoeg geen invloed. Bij beide doseringen (0,1 en 0,2% Fe) loopt de fosfaatconcentratie na ongeveer 30 dagen op. Het oplopen van de fosfaatconcentratie kan het gevolg zijn van permanente waterverzadiging. Hierdoor treedt mogelijk reductie van Fe op (van Fe^{3+} naar Fe^{2+}), waardoor fosfaat beter in oplossing komt. Voordat hierover een definitieve uitspraak kan worden gedaan, wordt in opdracht

van het Ministerie van LNV en RIZA aanvullend laboratoriumonderzoek uitgevoerd, waarbij ook de invloed van de hoogte van de zoutconcentratie op het verloop van de fosfaatconcentratie wordt betrokken.

7.2 Veldproef

Om na te gaan of de effectiviteit van het gesynthetiseerde ijzer(hydr)oxyde in de praktijk net zo goed voldoet als in het laboratorium is een veldproef aangelegd. Voor de wijze van inwerken van een ijzer(hydr)oxydesuspensie door de bodem zijn door het IMAG-DLO twee methoden ontwikkeld (Hendriks en Huismans, 1995):

- spitmachine 0-50 cm (kans op vershraling van het organische stofgehalte van de bouwvoor);
- spitmachine 0-25 cm en injecteur 25-50 cm (geen vershralingseffecten).

Om deze 2 technieken in de praktijk met elkaar te kunnen vergelijken, is op een onderzoekslocatie middels deze twee doseertechnieken ijzer(hydr)oxyde-materiaal door de bodem gewerkt (2 plots). De locatie betreft een sterk fosfaatverzadigde zandgrond. De parameters waarop de technieken met elkaar zullen worden vergeleken zijn met name de reductie van de fosfaatconcentratie en de homogeniteit van inwerken.

7.2.1 Inrichting

Twee proefvelden zijn uitgezet lopend van zuid naar noord (bijlage 3). De ligging van de proefvelden zijn onder dezelfde condities, zodat het watertransport door de bodem in beide situaties vergelijkbaar is. Voor het toedienen van de ijzer(III)-hydroxydesuspensie is de bodem bemonsterd en de fosfaattoestand van de bodem voor beide proefvelden gekarakteriseerd (P_{ox} , Fe_{ox} en Al_{ox}).

Uit veiligheidsoverwegingen is de ijzer(III)hydroxydesuspensie door de industrie (Kemwater) aangeleverd, aangezien dit bij regionale toepassing ook het geval zal zijn. De bereiding van de $Fe(OH)_3$ -suspensie heeft plaatsgevonden 8 dagen voordat deze werd ingewerkt. Voor de aanmaak van de ijzer(III)hydroxydesuspensie is hier uitgegaan van een geconcentreerde $Fe(NO_3)_3$ -oplossing. De gestelde voorwaarden waren dat het produkt pH-neutraal zou zijn (pH 7) en de dichtheid en het percentage Fe bekend zouden zijn, zodat de pomp- en rijsnelheid berekend konden worden. De ijzerdosering werd vooraf ingesteld op 0,2% (1400 gFe/m^2). De plots zijn als volgt behandeld:

- Plot I : De $Fe(OH)_3$ -suspensie wordt eerst met behulp van een injecteur in de bodemlaag van 25-50 cm gebracht en daarna met behulp van een spitmachine door de bodemlaag van 0-25 cm gemengd.
- Plot II : Het $Fe(OH)_3$ -materiaal wordt in één keer met behulp van een spitmachine door de laag van 0-50 cm gemengd.

Uit de gegevens als de ingestelde toedieningsdiepte, behandeld oppervlak, verbruikte massa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -materiaal en de dichtheid van de bodem kan het aan de bodem toegediende percentage Fe worden berekend. Op de geplande datum voor inwerken (16 maart 1994) was als gevolg van veel neerslag de bodem zeer nat. Om geen vertraging in het onderzoek op te lopen, en omdat op dat moment nog geen zekerheid bestond omtrent veroudering van het materiaal, is de toediening van de ijzer(hydr)-oxydesuspensie niet uitgesteld. Het gevolg was dat tijdens het inwerken de spitmachine enkele malen slipte.

Na behandeling van de bodem met het Fe-materiaal zijn in de 2 proefvelden op de diepten 10, 20, 30, 40, 60, 80 en 100 cm cups van poreus materiaal geplaatst, waarmee bodemvocht kan worden onttrokken. Tevens zijn bodemmonsters genomen.

7.2.2 Resultaten

De dosering van de ijzer(III)hydroxyde-suspensie (0,2% Fe) is niet volledig geslaagd geweest, omdat op de plot waar uitsluitend de spitmachine is gebruikt 0,17% Fe is toegediend en de plot welke is behandeld met injecteur (ondergrond) en spitmachine (bovengrond) resp. 0,26 en 0,13% Fe is toegediend als gevolg van slippen. De twee te vergelijken inwerkmethoden zijn dan ook verschillend van aard hetgeen effect heeft op de homogeniteit na toediening. Na behandeling van de plot met alleen de spitmachine (II) wordt een homogener verdeling van het ijzer(III)hydroxyde-materiaal door de bodem verkregen dan op de plot I de injecteur en spitmachine zijn gecombineerd. Tevens bleek dat de pH van het geleverde produkt niet 7 was maar 2,7. De lage pH heeft zoals verwacht een effect op de pH van het bodemvocht en de Fe-concentratie in oplossing. In het bodemvocht van plot I was de Fe-concentratie laag (ca. $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ Fe) en de pH 7, maar voor plot II was de pH 4,6 en lag de Fe-concentratie in de grootorde van $70\text{--}100 \text{ mg.l}^{-1}$ Fe. Het is dus mogelijk dat bij grote regenval in die periode een hoeveelheid Fe naar diepere lagen is uitgespoeld. Na 4 weken is de pH van het bodemvocht door de grond geneutraliseerd en is de uitspoelende Fe-concentratie afgenomen tot ca. 40 mg.l^{-1} Fe. Gedurende de eerste 6 maanden zijn van de toplaag (cups 10, 20, 30) geen monsters verkregen daar na ijzerhydroxyde toediening het relatief droog is geworden en de bovengrond door het inwerken niet meer compact was. Hierdoor kon het geringe bodemwater niet door de cups worden onttrokken (aangezien de cups niet onder vacuüm konden worden gebracht). Om toch een indruk te krijgen van het effect van ijzertoeediening op de reductie van de fosfaatconcentratie zijn van de bovenste bodemlagen ook enkele bodemmonsters genomen. Vervolgens is het bodemvocht uit deze monsters afgecentrifugeerd waarna de fosfaatconcentratie is gemeten. In tabel 10 en 11 zijn de resultaten van de gemiddelde fosfaatconcentraties weergegeven.

Tabel 10 Gemiddelde fosfaatconcentraties (inclusief standaarddeviatie) gemeten in het bodemvocht van Fe-plot I (0-25 spitmachine, 25-50 injecteur)

diepte	methode (cm)	n	[P] _{geen Fe} (mg.l ⁻¹)	n	[P] _{Fe} (mg.l ⁻¹)	reductie (%)
0-10	centr	4	1,89 ± 1,46	4	0,70 ± 0,53	63
10	cup	5	1,88 ± 1,00	4	0,36 ± 0,18	81
10-20	centr	4	3,17 ± 2,76	4	0,71 ± 0,68	78
20	cup	6	1,75 ± 1,42	9	0,74 ± 0,37	58
20-30	centr	4	5,28 ± 4,07	3	0,63 ± 0,29	88
30	cup	13	1,05 ± 0,68	16	0,39 ± 0,33	63
30-40	centr	2	1,89 ± 1,06	1	0,33	83
40	cup	15	1,38 ± 1,30	13	0,21 ± 0,17	85
60	cup	20	1,18 ± 1,55	15	1,17 ± 1,39	0
80	cup	21	2,41 ± 1,27	13	1,16 ± 1,49	52

NB: In de laag van 60 en 80 cm is geen Fe(OH)₃ toegediend.

Tabel 11 Gemiddelde de fosfaatconcentraties (inclusief standaarddeviatie) gemeten in het bodemvocht van Fe-plot II (0-50 cm spitmachine)

diepte	methode (cm)	n	[P] _{geen Fe} (mg.l ⁻¹)	n	[P] _{Fe} (mg.l ⁻¹)	reductie (%)
0-10	centr	4	2,89 ± 2,11	4	0,17 ± 0,08	94
10	cup	2	2,05 ± 0,47	0		-
10-20	centr	4	4,09 ± 3,90	4	0,13 ± 0,04	97
20	cup	4	1,23 ± 0,81	4	0,25 ± 0,23	80
20-30	centr	4	3,33 ± 1,86	4	0,19 ± 0,11	94
30	cup	14	1,15 ± 1,09	7	0,14 ± 0,12	88
30-40	centr	2	1,91 ± 1,48	2	0,10 ± 0,01	95
40	cup	16	0,90 ± 0,93	11	0,16 ± 0,09	82
60	cup	21	1,26 ± 1,84	11	0,42 ± 0,82	67
80	cup	19	1,36 ± 1,52	13	0,29 ± 0,28	79

NB: In de laag van 60 en 80 cm is geen Fe(OH)₃ toegediend.

Uit tabel 10 blijkt dat met de combinatie injecteur en spitgraafmachine geen optimaal resultaat wordt verkregen. Dit wordt enerzijds veroorzaakt doordat met de injecteur in de ondergrond (25-50 cm) meer Fe is toegediend (0,26%) dan in de bovengrond (0-25 cm) met de spitgraafmachine is ingewerkt (0,13% Fe). De reductie van de fosfaatconcentratie in de ondergrond (30-40 cm) is ruwweg $77 \pm 12\%$, terwijl deze in de bovengrond (0-20 cm) $70 \pm 11\%$ bedraagt. In de overgangslaag (20-30 cm) is de reductie het sterkst (ca. 88%). Ondanks de sterke reductie van de fosfaatconcentratie worden toch nog te hoge concentraties in de bewerkte diepte aangetroffen, welke aflopen met de diepten (van ca. 1 tot 0,2 mg.l⁻¹ P). Een éénmalige inwerking met de spitmachine over de gehele diepte levert een homogener verdeling en is daardoor ook veel effectiever (tabel 11). Gemiddeld is over de gehele diepte 0-50 cm ca. 0,17% Fe ingebracht. Afhankelijk van de laag varieert de fosfaatreductie van ca. 65 tot 95% en wel zodanig dat de gemiddelde fosfaatconcentraties dalen tot ca. 0,12 à 0,25 mg.l⁻¹ P. Opvallend is dat ook op grotere diepte een duidelijke reductie

wordt waargenomen. Dit houdt waarschijnlijk verband met de uitspoeling van Fe als gevolg van een te lage pH van de aangeleverde ijzerhydroxyde suspensie.

Op grond van bovenstaande resultaten wordt geconcludeerd dat zeer lage fosfaatconcentraties in de bodemoplossing ontstaan indien ca. 0,2% Fe in de vorm van een ijzerhydroxyde-suspensie in de bodem wordt gebracht middels een spitmachine. Het gebruik van de injecteur geeft minder betrouwbare reductie van de fosfaatconcentratie in de bouwvoor als gevolg van een slechtere verdeling van het ijzerhydroxyde door de bodem. Vooralsnog wordt aanbevolen om de Fe-concentratie en de fosfaatuitspoeling voor een langere periode te continueren, zodat mogelijke gevolgen veroudering van het ijzermateriaal in de praktijk kan worden vastgesteld.

8 Modelberekeningen

8.1 Modellerings van de reductie van de fosfaatuitspoeling op de ijzerplots op de onderzoekslocatie

Met behulp van het hydrologische model MOISHE en de fosfaatsorptiemodule van ANIMO, waaraan een eenvoudige fosfaatopname routine is gekoppeld, is de reductie van de fosfaatuitspoeling naar het grondwater gevalideerd op de onderzoekslocatie. Als uitgangspunt voor de modelsimulaties is gekozen de gemeten fosfaatverzadigings-toestand van de bodem van de plot waarin ijzer met de spitmachine is ingewerkt en geen bemesting heeft plaats gevonden. Allereerst is de ortho-fosfaatconcentratie zonder de bodemchemische maatregel gecalibreerd en vervolgens is de gemeten gedoseerde ijzergift (0,17%) modelmatig ingewerkt over een diepte van 50 cm. De sorptieparameters zoals deze in het laboratoriumonderzoek zijn afgeleid (verouderd gesynthetiseerd ijzerhydroxyde) zijn vervolgens gebruikt voor de simulatie van de concentratieverandering. Figuur 21 geeft als functie van de diepte het verloop van de gemeten (cups en centrifuge) en gemodelleerde fosfaatconcentratie.

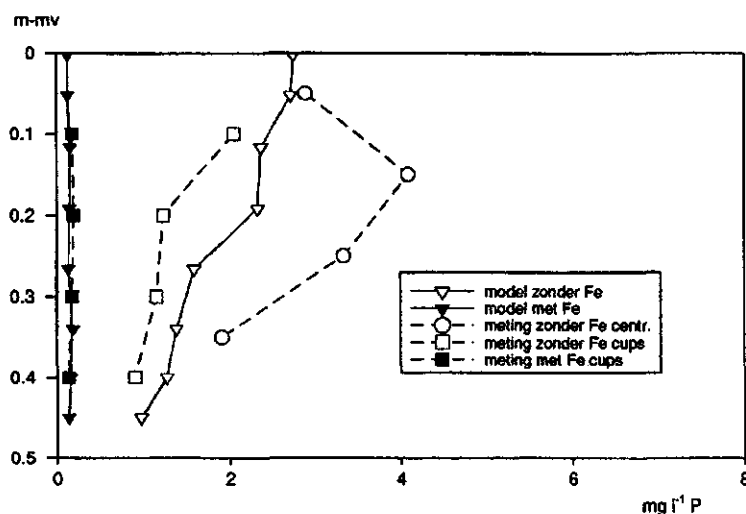


Fig. 21 Verloop van de gemeten (cups en gecentrifugeerd) ortho-fosfaatconcentratie en gemodelleerde concentratie als functie van de diepte bij nulbemesting met en zonder ijzer gift (0,17% Fe)

Uit figuur 21 blijkt dat het effect van ijzertoevoeging op de reductie van de fosfaatuitspoeling goed gemodelleerd wordt. Dit betekent dat met de gehanteerde procesformulering en parameters in het model een goede voorspelling kan worden verkregen van de reductie van de fosfaatbelasting naar het oppervlaktewater.

8.2 Effect van ijzerdosering aan de bodem op de fosfaatuitspoeling naar de perceelsloot

Aangezien gebleken is dat gesynthetiseerd ijzerhydroxyde niet alleen op laboratorium schaal effectief is om fosfaat te binden, maar ook onder veldomstandigheden (par. 7.2) en daarnaast het model in staat is om deze reductie van de fosfaatconcentratie goed te simuleren (par. 8.1), is het met behulp van het tweedimensionale hydrologische model MOISHE mogelijk om de effecten van een eenmalige ijzerdosering op de reductie van de fosfaatbelasting op lokale schaal (perceelssloot) te simuleren. Hierbij wordt een strook van 10 meter breed aan weerszijde van de sloot met ijzerhydroxyde behandeld, aangezien in een veldstudie met behulp van een bromide proef is aangetoond dat de stroombanen op grotere afstand via dieper stroombanen afwateren (Driessen, 1992). Als uitgangspunt voor deze modelberekeningen is gekozen voor de situatie waarop het twee-dimensionale hydrologische model MOISHE is gecalibreerd (sloot 1 op onderzoekslocatie 1; Kruijne et al., 1995). Het westelijke perceel gelegen aan sloot 1 (perceel 1; aanhangsel 1), is relatief diep met fosfaat bewerkt (o.a. veroorzaakt door diepploegen), waardoor de fosfaatbezettingsfractie tot op grote diepte is verhoogd (80 à 100 cm-mv.) in vergelijking tot perceel 2 ($\pm$ 60 cm - mv.).

Allereerst is nagegaan wat het korte-termijn effect is (6 jaar) van het wel of niet inwerken van ijzerhydroxyde (0,2% Fe) in de talud van de sloot, aangezien dit in de praktijk bewerkelijk is. Figuur 22 geeft hiervan de resultaten.

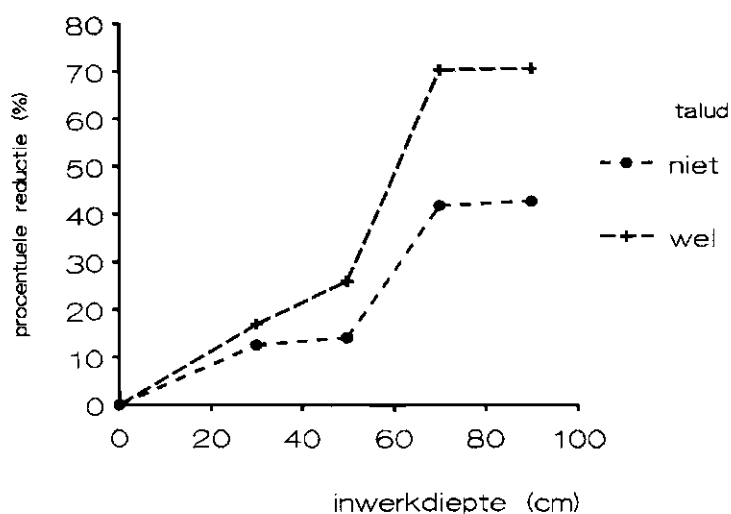


Fig. 22 Effect van inwerkdiepte en taludbehandeling van ijzerhydroxyde (0,2% Fe) op de reductie van de fosfaatbelasting (ortho-P) van de perceelsloot

Uit deze berekening blijkt dat afhankelijk van de inwerkdiepte van het ijzer, de reductie van de fosfaatvrucht op korte termijn met maximaal extra 30% daalt, indien ook de talud met ijzer wordt behandeld. Dit wordt veroorzaakt doordat de rand van de talud nog steeds fosfaat kan afgeven als fosfaatarm (gefilterd) ondiep grondwater door de talud uit het perceel treedt. Tevens is nagegaan wat het effect is van de hoogte van ijzerdosering (0,05, 0,10, 0,20 en 0,30% Fe) en inwerkdiepte (resp. 30, 50, 70 en 90 cm-mv.) op de reductie van de fosfaatuitspoeling naar het oppervlaktewater indien ook de talud wordt behandeld.

De berekeningen waarbij de talud is behandeld zijn zowel uitgevoerd voor de verdeling van de fosfaattoestand zoals deze is aangetroffen in de percelen gelegen aan sloot 1 (westelijk perceel 1 en oostelijk perceel 2; figuur 23a), als voor de situatie dat de fosfaattoestand van perceel 2 ook voor perceel 1 zou gelden (fig. 23b.). Dit laatste is uitgevoerd omdat perceel 1 dieper verwerkt is geweest, dan gebruikelijk is geweest in het Schuitenbeekgebied.

a

b

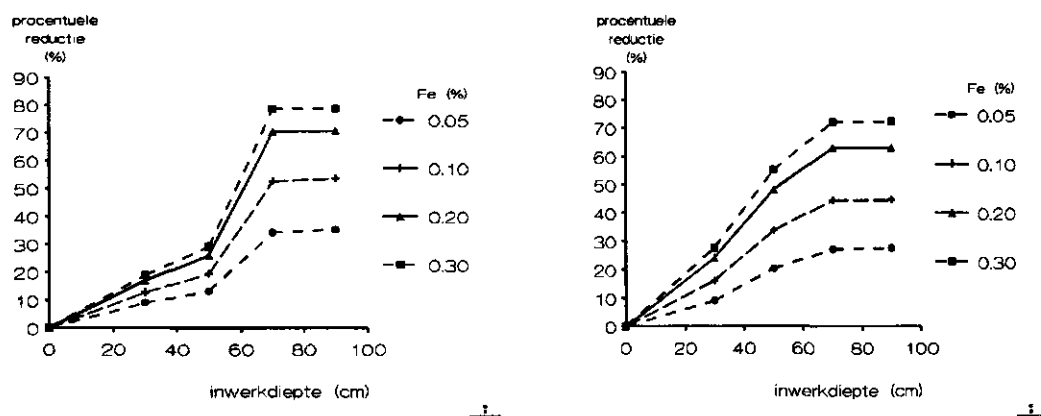


Fig. 23a en b Effect van inwerkdiepte en ijzerdosering op de reductie van de fosfaatbelasting van de perceelssloot (a: west perceel 1 en oost perceel 2; b: west perceel 2 en oost perceel 2)

Uit figuur 23a blijkt dat met een ijzerdosering van 0,2% over de gehele diepte waarover het fosfaat zich bevindt een reductie bereikt kan worden van ca. 70%. Indien ook ijzer wordt gebracht op grotere diepte dan de fosfaatindringingsdiepte blijkt de reductie van de fosfaattuitleiding niet noemenswaardig meer te veranderen. Indien de bodem echter 20 cm ondieper wordt behandeld dan deze indringingsdiepte daalt de reductie van de fosfaatbelasting met ca. 50%. Hieruit blijkt dat het van groot belang is dat de bodem volledig behandeld wordt tot de diepte met verhoogde fosfaatgehalte aan het bodemcomplex. Tevens blijkt dat naarmate de ijzerdosering toeneemt ook de reductie van de fosfaattuitleiding naar de perceelssloot toeneemt. Verder blijkt dat de procentuele reductie van de fosfaatbelasting laag is indien alleen de bovengrond (0-50 cm) wordt behandeld. Dit wordt veroorzaakt doordat de ondergrond van perceel 1 een grote bijdrage levert aan de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater. De fosfaatconcentraties in de ondergrond zijn weliswaar lager dan in de bovengrond, echter de waterafvoer uit het perceel door deze lagen is groter dan die door de bovengrond. Uit figuur 23b blijkt dat een dergelijk effect minder groot is als de fosfaatophoping meer geconcentreerd is in de bovengrond. Echter ook voor dit perceel geldt dat ijzerdosering noodzakelijk is tot en met de laag met een verhoogde fosfaatbezettingsfractie (60 cm-mv.).

Tot slot is gemodelleerd wat het lange-termijn effect is van het wel of niet bemesten van het met ijzer behandelde oppervlak (met fosfaatgiften gelijk aan onttrekking door het gewas). Hieruit blijkt dat voor een simulatie van 20 jaar nagenoeg geen verschil gevonden wordt in de hoogte van de reductie van de fosfaattuitleiding. Dit wordt veroorzaakt door de relatief lage fosfaatconcentraties die in de bodemoplossing ontstaan als gevolg ijzerhydroxyde toediening met een hoog fosfaatbindend vermogen.

Opgemerkt wordt dat het mogelijke effect van veroudering op het fosfaatbindend vermogen van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde op lange termijn onder veldomstandigheden onbekend is, zodat hiermee geen rekening is gehouden. Door dit hoge fosfaatbindend vermogen van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde stijgt de fosfaatconcentratie nagenoeg niet door een beperkte mestgift (het toegediende fosfaat wordt volledig gebonden), waardoor ook vrijwel geen extra uitspoelingsverliezen optreden uit de bouwvoor naar het grond- en oppervlaktewater. Vervolgens wordt het toegediende fosfaat in de loop van het jaar door het gewas opgenomen. Op grond hiervan wordt geconcludeerd dat het vooralsnog niet noodzakelijk lijkt dat bemesting van de met ijzer behandelde grond achterwege dient te blijven. Enige voorzichtigheid hierbij is geboden aangezien de fosfaatopname module van dit tweedimensionale model een vereenvoudiging is van de werkelijk, zodat wellicht meer verliezen uit de bouwvoor kunnen optreden dan wordt gemodelleerd.

9 Effectiviteit en kosten van de bodemchemische maatregelen bij toepassing op regionale schaal

De schatting van de kosten van chemische maatregelen is gebaseerd op de kosten van toediening van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde. Als uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde is uitgegaan van ijzernitraat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) of FeSO_4 in combinatie met kalkmelk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), aangezien beide ijzermaterialen een gelijke effectiviteit bezitten om fosfaat te binden (hoofdstuk 7). Voor- en nadelen van beide producten zijn in paragraaf 5.3 behandeld en dienen uiteindelijk naast de kostenanalyse meegenomen te worden bij de analyse van het uitvoerbaarheidsvraagstuk.

Op basis van de geïnventariseerde fosfaattoestand van de bodem in het Schuitenbeekgebied (Breeuwsma et al., 1989) is een indicatieve schatting gemaakt van de reductie van de fosfaatuitspoeling, die regionale schaal verwacht mag worden, als functie van de ijzerdosering. Hiervoor is een simpel statisch model ontwikkeld dat uit het verloop van de fosfaattoestand van de bodem en de grondwatertrap een schatting geeft van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater (FOSOPP; par. 9.1). Opgemerkt wordt dat een optimale schatting van de reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater in het Schuitenbeekgebied slechts mogelijk is, indien voor dit gebied de grondwaterafvoer naar het oppervlaktewater goed gemodelleerd wordt (per grondwatertrap) en de bijbehorende fosfaatconcentratie in het bodemvocht als functie van de diepte goed wordt voorspeld. Deze regionale modelstudie vormt geen onderdeel van het project. Via de gekozen werkwijze wordt echter getracht om een indruk te geven van de mogelijke effecten van de chemische maatregelen op reductie van de fosfaatbelasting op regionale schaal (par. 9.2). Vervolgens zijn de kosten voor het stroomgebied van het Schuitenbeek ingeschat (par. 9.3).

9.1 Berekeningswijze

9.1.1 Schatting van de waterafvoer vanuit landbouwgronden

Uit de regionale studie naar de fosfaatbelasting van bodem- en oppervlaktewater in het stroomgebied van de Schuitenbeek (Breeuwsma et al., 1989) wordt per grondwatertrap een globale schatting gegeven van de waterafvoer via greppels, sloten en kanalen naar het oppervlaktewater. Aangezien het areaal van de grondwatertrappen in die betreffende studie in 4 klassen zijn weergegeven (nat, matig nat, nat/droog en droog) is de waterafvoer naar deze klassen toegedeeld. Tabel 12 geeft hiervan een overzicht.

Tabel 12 Grondwaterafvoer opgesplitst naar drainagesysteem voor 4 grondwaterklassen

Grondwatertrap klasse	Oppervlakte cultuurland (ha)	GHG GLG (cm-mv)		grondwaterafv oer			
				totaal	greppels (0-50 cm-mv)	sloten (50-200 cm-mv)	kanalen (200-600 cm-mv)
				(mm j ⁻¹)	(%)	(%)	(%)
Nat	2008	30	100	335	25	50	25
Matig nat	1374	40	130	339	25	50	25
Nat/Droog	191	55	155	247	0	50	50
Droog	1015	130	230	67	0	0	100
Totaal	4588						

Omdat er veel onzekerheid bestaat omtrent de exacte ontwateringsbasis van de drie drainagesystemen in het Schuitenbeekgebied, zal nagegaan worden wat de invloed is van variatie van de ontwateringsbasis van de greppels. Reden hiervoor was dat de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater voor een groot deel via dit drainagesysteem wordt bepaald. De berekeningen zijn uitgevoerd voor een ontwateringsbasis van de greppels van resp. 30, 40 en 50 cm-mv.

Ook ten aanzien van de verdeling van de grondwaterafvoer over greppels en sloten (tabel 12) bestaat onzekerheid. Voor de natte en matig natte gronden is daarom nagegaan wat het effect is als niet 25% maar resp. 37,5 en 50% van de totale waterafvoer via het ondiepe drainagesysteem wordt afgevoerd. De waterafvoer die hierdoor meer wordt afgevoerd via de greppels wordt verminderd op de afvoer die via het drainagesysteem op de sloten wordt afgevoerd (deze daalt dan van 50% naar resp. 37,5 en 25%).

Aangezien de fosfaatverzadigingstoestand van de bodem ($P/(Al + Fe)$) sterk daalt met de diepte is het van groot belang hoelang het grondwater in contact is met de verschillende lagen. Dit wordt weergegeven met de grondwaterstandsduurlijnen. Van der Sluys (1987) heeft een formule afgeleid waarbij op grond van GHG- en GLG-waarde de gemiddelde overschrijdingsduur van de grondwaterstand berekend kan worden (maanden per jaar). De coëfficiënten van deze formule zijn bekend voor de overschrijdingsduur van 0,5 tot 11,5 maanden. Voor de hier onderhavige studie is aangenomen dat voor de natte gronden (Nat en Matig nat) de duurlijn vanaf een halve maand en korter lineair afneemt tot 0. Figuur 24 geeft een beeld van het verloop van de duurlijnen voor de vier grondwatertrapklassen op basis van de geschatte GHG en GLG genoemd in tabel 12.

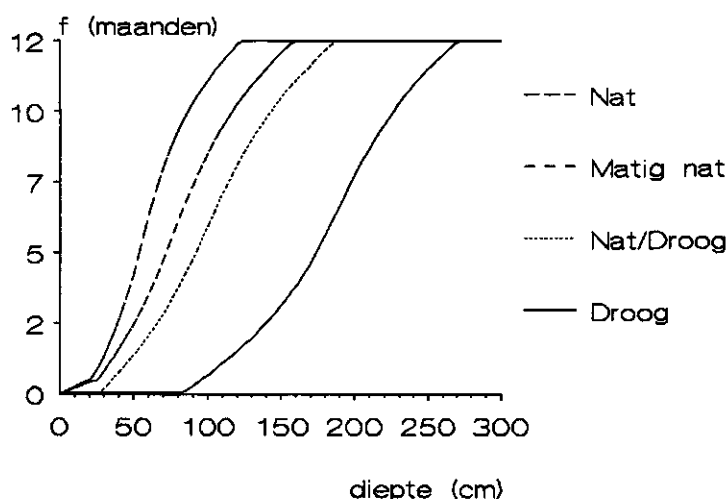


Fig. 24 Verloop van de gemiddelde overschrijdingsduur van de grondwaterstand voor vier grondwatertrapklassen

Omdat deze grondwaterstandsduurlijnen een gemiddelde zijn voor deze grondwatertrapklassen is nagegaan wat de gevolgen zijn voor de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater als de GHG gemiddeld 5 à 10 cm hoger of lager ligt.

Om de laterale afvoer per cm bodem in te schatten is per drainagesysteem (via de duurlijnen) vastgesteld hoeveel maanden laterale afvoer uit elke cm bodem plaatsvindt. De totale grondwaterafvoer (mm j^{-1}) die per drainagesysteem wordt afgevoerd is dus tot stand gekomen in het totaal aantal maanden dat afvoer plaatsvindt uit dit drainagesysteem. De laterale afvoer die per cm bodem plaatsvindt naar een drainagesysteem kan ingeschat worden op grond van het aantal maanden dat afvoer uit deze laag plaatsvindt ten opzichte van het totaal aantal maanden dat afvoer plaatsvindt naar het drainagesysteem. In formule:

$$J_{lat}^v = \frac{D_{i,j}}{\sum_{i=a}^b D_{i,j}} * GA_j \quad (7)$$

met

J_{lat}	= laterale flux	($\text{mm} \cdot \text{j}^{-1}$)
i	= index voor de diepte	
j	= index voor het drainagesysteem	
a	= onderrand diepte afvoerend pakket van het drainagesysteem	(cm-mv.)
b	= bovenrand diepte afvoerend pakket van het drainagesysteem	(cm-mv.)
D	= overschrijdingsduur	(mnd.)
GA_j	= totale grondwaterafvoer via het drainagesysteem	($\text{mm} \cdot \text{j}^{-1}$)

Figuur 25 geeft voor de 4 grondwatertrapklassen het verloop van de cumulatieve laterale flux als functie van de diepte berekend op basis van de getalswaarde genoemd in tabel 12.

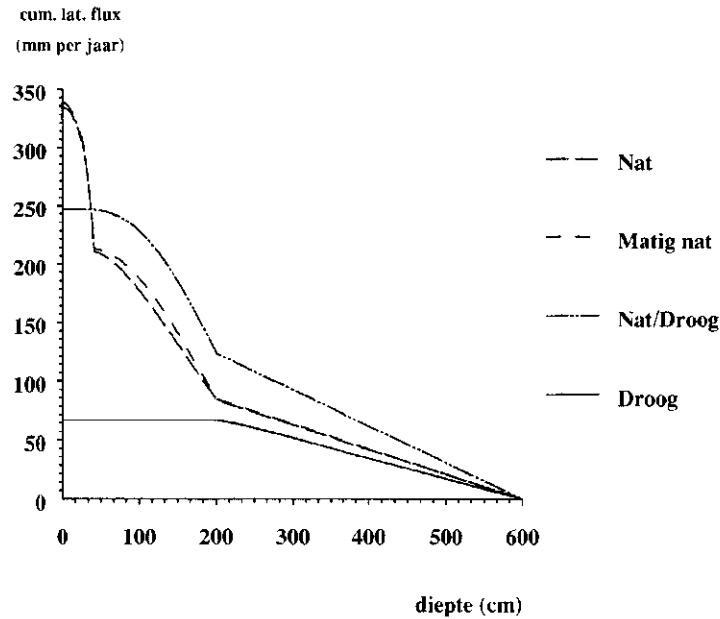


Fig. 25 Verloop van de cumulatieve laterale waterafvoer voor vier grondwatertrapklassen

De onzekerheden die bestaan ten aanzien van a) diepte van de ontwateringsbasis van greppels, b) grondwaterafvoer over greppels en sloten en c) het verloop van de grondwaterstandsduurlijn bij variatie van de GHG zijn vertaald naar de gevolgen voor de grootte van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater en voor de reductie van de fosfaatuitspoeling na ijzertoediening.

9.1.2. Berekening van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht

Naast de verdeling van de laterale waterafvoer als functie van de diepte, dient ook inzicht te zijn omtrent de fosfaatconcentratie in het profielverloop die lateraal mee afgevoerd wordt. De fosfaatconcentratie die in het bodemvocht ontstaat, wordt grotendeels bepaald door de reversibele fractie gebonden fosfaat aan de microkristallijne aluminium- en ijzerverbindingen (indien geen sterke overbesteding plaatsvindt). Deze reversibele fractie gebonden fosfaat is een fractie van de totale hoeveelheid gebonden fosfaat. In formule:

$$Q_o = a P_{ox} \quad (8)$$

Q = geadsorbeerd fosfaat (mmol · kg⁻¹)

P_{ox} = oxalaat extraheerbaar fosfaat (mmol · kg⁻¹)

a = fractie desorbeerbaar fosfaat van de totale hoeveelheid oxalaat extraheerbaar fosfaat (-)

Volgens Van der Zee (1988) bestaat er een relatie tussen de geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat en de fosfaatconcentratie in oplossing namelijk:

$$Q_o = \frac{K c Q_m}{1 + K c} \quad (9)$$

met

$$\begin{array}{ll}
 Q_m & \approx \frac{1}{3} * 0.5 * (Al+Fe)_{ox} \approx \frac{1}{6} (Al+Fe)_{ox} & (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \\
 K & \approx 35 & (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 & \approx 35/31 & (\text{l} \cdot \text{mg}^{-1})
 \end{array}$$

Substitutie van (9) in (8) levert het volgende verband:

$$\frac{K c}{1 + K c} = 6 a \left(\frac{P}{Al + Fe} \right) \quad (10)$$

Hieruit kan de evenwichtsconcentratie die ontstaat als gevolg van desorptie afgeleid worden:

$$c_o = \frac{6 a \left(\frac{P}{Al + Fe} \right)}{K \left(1 - 6 a \left(\frac{P}{Al + Fe} \right) \right)} \quad (11)$$

c_o = fosfaatconcentratie in de bodemoplossing (mg.l^{-1} P)

Van fosfaatverzadigde lagen is bekend dat ongeveer een derde deel van het gebonden fosfaat reversibel gebonden is. Aangenomen mag worden dat voor de bovengrond van fosfaatverzadigde gronden deze relatie een redelijk beeld geeft van de fosfaatconcentratie. Aangezien 80% van het landbouwareaal in het Schuitembeekgebied fosfaatverzadigd is (Breeuwsma et al., 1989) wordt verwacht dat de ondiepe grondwaterafvoer hiermee redelijk voorspeld kan worden. Indien verondersteld wordt dat ongeveer 1/3 deel van het gebonden fosfaat reversibel gebonden is (kortom $a = 1/3$), kan op basis van de fosfaatbezettingsfractie van de bodem ($P/(Al + Fe)$) een schatting worden gemaakt van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht (vergelijking 12).

Als aan de bodem ijzerhydroxyde wordt toegediend zal als gevolg van sorptie aan dit materiaal de fosfaatconcentratie dalen. Omdat de fosfaatberging in het bodemvocht verwaarloosbaar is ten opzichte van de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat kan de nieuwe evenwichtsconcentratie worden afgeleid uit de herverdeling van de geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat:

voor ijzertoediening = na ijzertoediening

(bodem) (bodem + materiaal)

$$m_g Q_o = m_g Q_l + m_m Q_{fe} \quad (12)$$

Kortom

$$Q_o = \frac{K_g c Q_{m,g}}{1 + K_g c} + \frac{m_m}{m_g} \frac{K_m c Q_{m,m}}{1 + K_m c} \quad (13)$$

Deze formule kan herschreven worden tot:

$$\alpha_1 c^2 + \alpha_2 c + \alpha_3 = 0 \quad (14)$$

met

$$\alpha_1 = K_g K_m (Q_o - Q_{m,g} - \frac{m_m}{m_g} Q_{m,m}) \quad (15)$$

$$\alpha_3 = Q_o \quad (16)$$

$$\alpha_2 = K_m Q_o + K_g Q_o - K_g Q_{m,g} - \frac{m_m}{m_g} K_m Q_{m,m} \quad (17)$$

Aangezien de initiële toestand van de bodem gekarakteriseerd kan worden (Q_o , K_g en $Q_{m,g}$), zoals hiervoor beschreven is, kan op basis van de sorptiekaracteristieken van het ijzerhydroxyde (K_m en $Q_{m,g}$) en de dosering op massabasis (m_m/m_g) met behulp van de wortelformule de nieuwe evenwichtsconcentratie eenvoudig berekend worden:

$$c_+ = \frac{-\alpha_1 \pm \sqrt{\alpha_2^2 - 4\alpha_1\alpha_3}}{2\alpha_1}$$

c_+ = fosfaatconcentratie in de bodemvochttoplossing na ijzertoediening ($\text{mg.l}^{-1} \text{ P}$)

9.1.3 Berekening van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater met en zonder ijzertoediening

De fosfaatvrucht uit een bodemlaag naar het oppervlaktewater wordt bepaald door het produkt van de laterale afvoer (par. 9.1.1) en de fosfaatevenwichtsconcentratie in het bodemvocht (welke zowel zonder (c_o) als met (c_+) ijzertoediening eenvoudig kunnen worden berekend (par 9.1.2)). In formule:

$$P_{o/+} = J_i^v c_{o/+,i} * 10 \quad (19)$$

met

$$\begin{aligned} P_{o/+,i} &= \text{fosfaatafvoer uit laag } i \text{ resp. zonder(o) en met (+)} \\ &\quad \text{ijzertoediening} \quad (\text{g} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{P}) \\ J_i^v &= \text{laterale afvoer uit laag } i \quad (\text{mm} \cdot \text{j}^{-1}) \\ c_{o/+,i} &= \text{fosfaatconcentratie in laag } i \text{ resp. zonder(o) en met (+)} \\ &\quad \text{ijzertoediening} \quad (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{P}) \end{aligned}$$

Voor de uiteindelijke schatting van de totale fosfaatvrucht die lateraal naar het oppervlaktewater wordt afgevoerd, wordt gebruik gemaakt van het verloop van de fosfaatbezettingsfractie van alle bemonsterde profielen die in graslandland zijn gelegen en die in de regionale studie (Breeuwsma et al., 1989) zijn verzameld. De

resultaten van de fosfaatvrachtberekening per profiel worden per grondwatertrap-klasse gemiddeld.

9.2 Schatting van het effect van ijzertoeiening op de reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater

Zoals in paragraaf 9.1.1 is aangegeven, is het effect meegenomen worden van de onzekerheden ten aanzien van a) diepte van de ontwateringsbasis van greppels, b) grondwaterafvoer over greppels en sloten (3 verdelingen) en c) het verloop van de grondwaterstandsduurlijn bij 4 GHG veranderingen. Tabel 13 geeft een overzicht welke instellingen per variabele doorgerekend zijn ($3 * 3 * 4 = 36$ combinaties).

Tabel 13 Doorgerekende instellingen voor de ontwateringsbasis, afvoerdeling greppel/sloot en GHG-verandering voor de schatting van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater

ontwateringsbasis (cm-mv.)	30	40	50
afvoerdeling greppel: sloot ¹⁾ (% : %)	25:50	37.5:37.5	50:25
GHG-verandering (cm-mv.)	-10	-5	05

1) Uitsluitend voor nat en matig natte gronden (zie tabel 12).

De invloed van de GHG-verandering op de totale fosfaatbelasting van het oppervlaktewater (zonder ijzergiften) blijkt voor alle combinatie zeer beperkt te zijn (variatie $\pm 0,2$ ton $P j^{-1}$). Dit geldt, zij het in minder beperkte mate, ook voor de ontwateringsdiepte ($\pm 0,6$ ton $P j^{-1}$). Tabel 14 geeft daarom alleen de gemiddelde resultaten weer van de invloed van de procentuele verdeling van de ondiepe afvoer over greppels en sloten op de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater.

Tabel 14 Schatting van de ortho-fosfaatbelasting (ton $P j^{-1}$) van het oppervlaktewater vanuit landbouwgronden in het Schuivenbeekgebied

grondwaterafvoer percentage (%) ¹⁾		fosfaatvracht (ton $P j^{-1}$)			
greppel	sloot	Greppel	Sloot	Kanaal	Totaal
25	: 50	3,6	1,5	0,7	5,8
37,5	: 37,5	5,4	1,2	0,7	7,3
50	: 25	7,1	0,8	0,7	8,6

¹⁾Voor natte en matig natte gronden; voor drogere gronden verdeling conform tabel 12

Uit deze tabel blijkt dat de fosfaatbelasting grotendeels plaatsvindt via de greppel afvoer. Het percentage water dat via het ondiepe drainagesysteem wordt afgevoerd bepaald in sterke mate de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater. Uit deze berekeningen blijkt dat de fosfaatbelasting uit landbouwgronden ruwweg 6 à 8,5 ton P per jaar bedraagt. Deze berekeningen met het eenvoudige model FOSOPP sluiten goed aan bij de resultaten van Breeuwsma et al. (1989), waarbij 6,9 ton $P j^{-1}$ wordt berekend op basis van gemeten fosfaatconcentraties. De fosfaatbelasting die via de

diepe uitspoeling (kanalen) plaatsvindt naar het oppervlaktewater ligt bij de hier onderhavige berekeningen 3 maal zo hoog als bij eerdere berekeningen (0,67 i.p.v. 0,24 ton P l⁻¹). Dit wordt veroorzaakt doordat in het model de aanname is gemaakt dat 33% van het gebonden fosfaat reversibel gebonden zou zijn. Zoals reeds eerder is aangegeven, geldt dit wel voor de bovengrond, maar waarschijnlijk niet voor de ondergrond. De bijdrage van de verschillende grondwatertrapklassen op de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater is dit nagegaan voor een variant (GHG verandering = 0; ontwateringsdiepte = 40 cm en greppel/sloot-afvoer-verhouding 37,5% : 37,5%). De resultaten zijn in figuur 26 weergegeven.

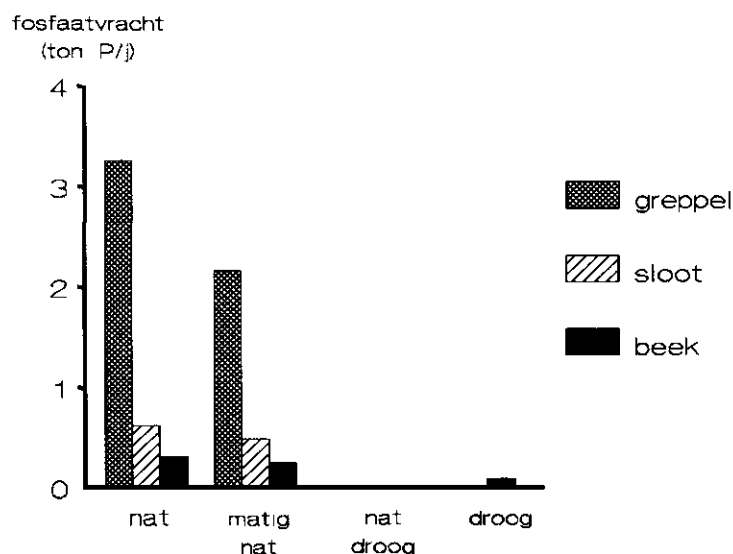


Fig. 26 Berekende bijdrage van van 4 grondwatertrapklassen aan de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater in het Schuitenbeekgebied

Uit deze berekeningen blijkt dat op grond van de huidige fosfaatverdeling in de bodem de natte en matig natte gronden voor 98% de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater bepalen. Voor deze gronden is de fosfaatbelasting via het ondiepe drainagesysteem het grootst. Dit betekent dat de bodemchemisch maatregelen zich juist op deze gronden dienen te richten.

Reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater hangt sterk af van de fosfaatgift en de inwerkdiepte van het ijzer. Berekeningen zijn uitgevoerd voor natte percelen met een drainagebasis van 40 cm-mv. waaraan 0,1, 0,2, 0,3 en 0,4% Fe (op massa basis) is toegediend.

Daarnaast is nagegaan wat de invloed van inwerkdiepte (resp. 20, 30, 40 en 50 cm; fig 27). Behandeling tot op grotere diepte lijkt niet zinvol aangezien de gemiddelde fosfaatindringingsdiepte in het Schuitenbeekgebied niet dieper ligt dan 40 à 50 cm-mv, waardoor op deze grotere diepten geen hogere fosfaatconcentraties worden berekend.

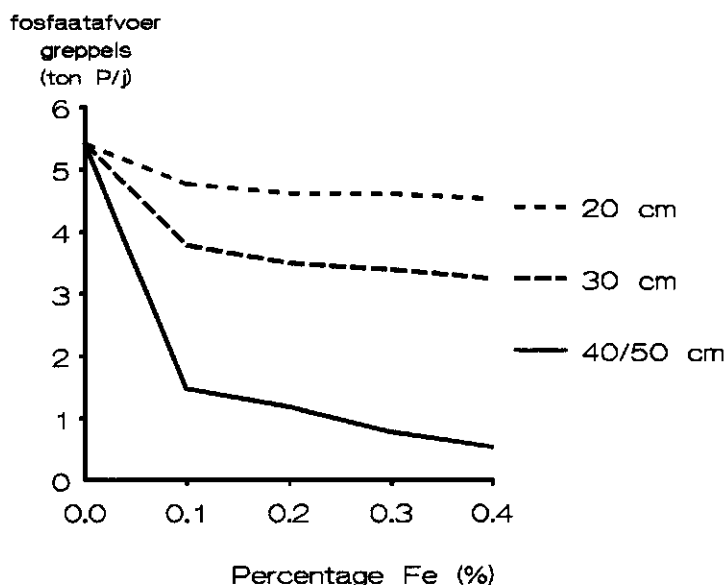


Fig. 27 Schatting van de invloed van behandelingsdiepte en de ijzerdosering op de reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via de greppelafvoer

Uit deze figuur blijkt dat de behandelingsdiepte een grote invloed heeft. Een optimale reductie wordt pas verkregen indien over het gehele traject waarover greppel afvoer plaatsvindt (hier 40 cm) de bodem met gesynthetiseerd ijzerhydroxyde behandeld wordt behandeld. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de fosfaatuitspoeling uit van de lagen onder de bouwvoor (20 à 40/50 cm) een duidelijke bijdrage levert aan de fosfaatbelasting van de greppels. Dit is ook aannemelijk aangezien de grondwaterstand van natte en matig natte gronden relatief weinig in de laag 0 - 20 cm voorkomt en gedurende een veel langere tijd in de laag 20 - 50 cm (zie grondwaterstandsduurlijnen; fig. 24). Figuur 26 toont tevens dat de fosfaatbelasting van greppels (bij een ontwateringsdiepte van 40 cm) niet verminderd indien de bodem ook nog in de laag van 40 tot 50 cm met ijzer wordt behandeld. Dit wordt veroorzaakt doordat aangenomen wordt dat bij een ontwateringsdiepte van 40 cm het grondwater uit diepere lagen via het drainage systeem van de sloten wordt afgevoerd. Het effect van behandeling van de bodem dieper dan 40 cm zal dus wel leiden tot een reductie van de fosfaatbelasting van de sloten. De reductie op dit systeem is echter zeer gering aangezien slechts 10 cm van dat deel van de bodem die op de sloten afvoert (40 - 200 cm) met ijzerhydroxyde behandeld is (40 - 50 cm - mv).

Bij dit eenvoudig modelconcept om op regionale schaal de reductie van de fosfaatbelasting van de greppels te voorspellen, neemt de reductie van de fosfaatbelasting niet toe, indien ijzerhydroxyde dieper dan de ontwateringsbasis van de greppel wordt ingewerkt. Daarom is voor deze inwerkdiepte nagegaan wat de invloed is van de grootte van de greppelafvoer op de reductie van de fosfaatbelasting (fig. 28).

Opgemerkt wordt dat op lokale schaal (perceel) het fosfaat dat beneden de ontwateringsbasis is gebonden, wel naar de greppel uitspoelt. Dit blijkt uit de tweedimensionale modelberekeningen (par 8.2).

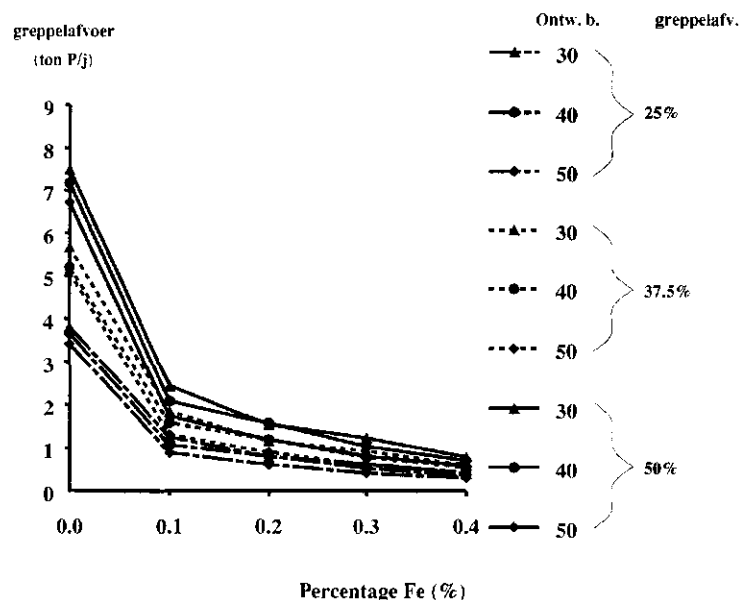


Fig. 28 Berekende reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via greppels bij een behandelingsdiepte van ijzerdoseringen tot aan de ontwateringsbasis van de greppels (cm - mv.) bij verschillende niveaus van grondwaterafvoer via de greppels (%).

Analyse van de resultaten van deze modelberekeningen (fig. 28) leert dat de resultaten het best uitgezet kunnen worden ten opzichte van de berekende fosfaatbelasting zonder bodemchemische maatregelen, omdat dan een eenduidig beeld ontstaat omtrent de reductie (fig. 29).

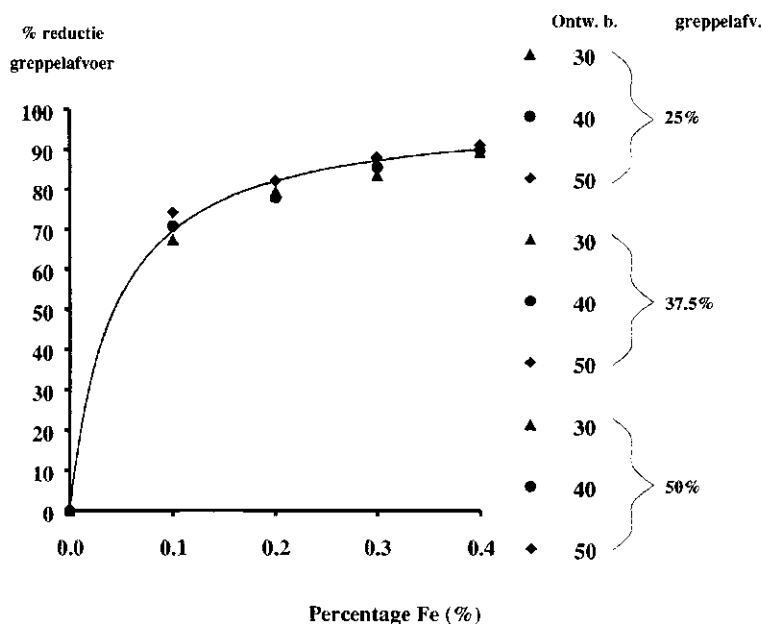


Fig. 29 Berekende procentuele reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via greppels bij een behandelingsdiepte van ijzerdoseringen tot aan de ontwateringsbasis van de greppels (cm-mv.) bij verschillende niveaus van grondwaterafvoer via greppels (%).

Uit deze modelmatig eenvoudige berekening voor het natte areaal landbouwgronden volgt dat met relatief geringe doseringen een sterke reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater verwacht mag worden. Hiervoor geldt dat deze procentueel onafhankelijk is van de fosfaatafvoerverdeling over greppels en sloten.

9.3 Kostenanalyse van de chemische maatregelen voor het stroomgebied van de Schuitenbeek

Zoals in paragraaf 9.2 is aangegeven hangt de procentuele reductie van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater via de ondiepe afvoer (greppels) met name af van de inwerkdiepte en de hoogte van de ijzerdosering (fig. 26). Voor de inwerkdiepte van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde geldt dat een optimale reductie wordt verkregen indien de bodem behandeld wordt tot aan de fosfaatindringingsdiepte. Dit zijn lagen met een verhoogd fosfaatgehalte (par. 8.2). De kosten van deze bodemchemische maatregel hangen dan ook sterk af van de gemiddelde fosfaatindringingsdiepte in het Schuitenbeekgebied en de hoogte van de ijzerdosering. De gemiddelde kosten van de bodemchemische maatregel per ha te *behandelen oppervlak*, kan als volgt worden berekend:

$$f_{chem} = \frac{\%Fe}{100} * \rho * BB * \frac{SL * FID}{OPP} * \frac{1}{\%Fe_{mat} / 100} * P_{mat} * 10^{-3} \quad (20)$$

met

f_{chem}	= kostprijs	(gulden ha ⁻¹)
$\%Fe$	= ijzerdosering aan de bodem (proc. op massabasis)	(%)
ρ	= bulkdichtheid bodem	(kg · m ³)
BB	= behandelingsbreedte	(m)
SL	= totale greppel en/of slootlengte	(m)
FID	= gemiddelde fosfaatindringingsdiepte	(m)
OPP	= totale oppervlak van de gronden die op deze greppels ontwateren	(ha)
$\%Fe_{mat}$	= ijzergehalte van het materiaal dat wordt gebruikt (massa basis)	(%)
P_{mat}	= prijs ijzerhydroxyde per ton	(gld · ton ⁻¹)
10^{-3}	= omrekeningsfactor	(ton · kg ⁻¹)

Ten aanzien van de ijzerdosering (%Fe) wordt er voor het gehele Schuitenbeekgebied in eerste instantie vanuit gegaan dat een *gemiddelde* dosering van 0,2% Fe gebruikt zal gaan worden (reductie van ca. 70% op grond van de resultaten op de onderzoekslocatie par 8.2). De bulkdichtheid (ρ) van de bovengrond van zandgronden (tot ca. 40 cm) bedraagt ongeveer 1400 kg.m⁻³. De behandelingsbreedte (BB) wordt bepaald door breedte van het perceel waaruit water uit de laag vanaf maaiveld tot aan de ontwateringsdiepte van de greppel naar de greppel stroomt. In de veldstudie is op basis van bromide uitspoeling op de onderzoekslocatie vastgesteld dat het hier gaat over een breedte van ongeveer 10 meter (links en rechts van de sloot) (Driessen, 1992). Met behulp van de tweedimensionale modellering is aangetoond dat deze breedte voldoende is. Opgemerkt wordt dat de effectiviteit van smallere stroken met het tweedimensionale model moeilijk is vast te stellen, omdat de grootte van *horizontale* dispersie in praktijk situatie onbekend is. Het totale areaal natte en matig natte gronden (OPP) bedraagt in het Schuitenbeekgebied ongeveer 2000 ha (tabel

12). Gegevens over totale greppel en/of slootlengte (SL) ontbreken op dit moment voor het Schuitenbeekgebied. Ruwweg wordt thans ingeschat dat elke 3 ha natte gronden een ontwateringslengte heeft van 350 m. Dit betekent een totale greppel/slootlengte voor het Schuitenbeekgebied van ongeveer 233 km. Er wordt verder verondersteld dat de gemiddelde fosfaatindringingsdiepte ca. 40 cm bedraagt (Schoumans en Kruijne, 1995). Gegevens over ijzermateriaalkosten staan vermeld in tabel 15.

Tabel 15 Prijs (onder voorbehoud) en ijzergehalte van ijzerzouten

Materiaal	Fe-gehalte (%)	prijs (gld/ton)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -opl	8	400
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -opl.	12	180
gesynth. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ uit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2,65	160
idem uit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	4	125
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gran. en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -susp. apart	18-20	230

Uit tabel 15 blijkt dat ijzersulfaat ruwweg 40% goedkoper is dan ijzernitraat. Naast de gemiddelde materiaalkosten per ha (formule 20) zijn er ook inwerkkosten. Hendriks en Huismans (1994) hebben berekend dat voor een slootlengte van 100 meter en inwerkbreedte van 5 meter de totale kosten voor het gebruik van de spitmachine en de injecteur (inclusief inwerken) f 275,- bedragen. Omrekening naar de situatie zoals deze hier is uitgewerkt (350 m slootlengte per 3 ha en een behandelingsbreedte van 10 m aan weerszijde van de sloot) leidt tot een totale inwerkprijs van ca. f 1280,- per ha natte landbouwgrond (f 275,- * (20 m/5 m) * (350 m/100 m) / 3 ha = f 1280,- per ha). De kosten voor zaaiklaar maken en zaaien bedragen ca. f 200,- per ha (LD-1995; KWIN-93). Indien ook de talud met ijzer behandeld dient te worden, bedragen de extra kosten voor afrastering verwijderen, ploegen, egaliseren en sloottrekken ca. f 800,- per ha (LD 1995; KWIN-93).

Bij het gebruik van ijzersulfaat en ijzerchloride als uitgangsmateriaal ontstaan hoge zoutconcentraties in de bouwvoor. Doordat deze hoge zoutconcentraties eerst uit moeten uitspoelen, zal (op het deel van het perceel dat behandeld is) het eerste jaar geen gewasgroei mogelijk zijn. Het oppervlak in het Schuitenbeekgebied dat behandeld dient te worden, wordt geschat op 233 ha (ca. 11,5% van het totale areaal aan natte gronden). De totale opbrengstdervingskosten bedragen eenmalig ca. 0,8 miljoen gulden (gebaseerd op 233 ha à f 3600,- per ha; bij 9 KVEM per 10 ton droge stofproductie en een prijs van f 0,40 per VEM; KWIN-93). Indien ijzernitraat als uitgangsmateriaal wordt gekozen treedt deze opbrengstderving niet op aangezien hoge nitraatconcentraties landbouwkundig niet schadelijk zijn. Als gevolg van tijdelijk hoge nitraatgiften kunnen echter tijdelijk brandnetels opkomen, die bestreden dienen te worden. Hiervan worden de eenmalige kosten geraamd op 0,1 miljoen gulden (gebaseerd op 233 ha à f 400,- per ha).

Bij de bodemchemische maatregel blijft beweiding tot een niveau van fosfaatonttrekking door het gewas wel mogelijk (par. 8.2), zodat geen kosten verbonden zijn aan mestafvoer en vervanging door kunstmestgiften.

Tabel 16 geeft een totaal overzicht van de kosten van bodemchemische maatregelen als het totale areaal natte gronden in het Schuitenbeekgebied met ijzerhydroxyde wordt behandeld.

Tabel 16 Schatting van de investeringskosten van bodemchemische maatregelen voor het areaal natte gronden (2000 ha) in het stromingsgebied van de Schuitenbeek (toelichting zie tekst) om een reductie van ca. 70% te bewerkstelligen

Produkt	kosten		
	materiaal	inwerken (gld ha ⁻¹)	totaal ¹⁾ (miljoen gld)
gesynth. Fe(OH) ₃ uit Fe(NO ₃) ₃	15500	1480 ²⁾ - 2280 ³⁾	34 - 36
idem uit Fe ₂ (SO ₄) ₃	7600	1480 ²⁾ - 2280 ³⁾	18 - 20
FeSO ₄ ·7H ₂ O gran. en Ca(OH) ₂ -susp	3160	1480 ²⁾ - 2280 ³⁾	9 - 11

¹⁾ op basis van 2000 ha natte en matig natte gronden in het Schuitenbeekgebied

²⁾ excl. taludbehandeling

³⁾ incl. taludbehandeling

⁴⁾ werkelijke inwerkkosten niet geïnventariseerd

Uit bovenstaande tabel blijkt dat de totale investeringskosten variëren van ca. 4.500 tot 17.000 gulden per ha. Het nadeel van het gebruik van alle ijzeruitgangsmaterialen is dat tijdelijk (1 à 2 jaar) verhoogde zoutconcentraties ontstaan. Bij het gebruik van ijzernitraat als uitgangsmateriaal zijn er nagenoeg geen landbouwkundige effecten te verwachten en bedragen de kosten ca. 34 à 36 miljoen gulden. Indien ijzersulfaat als uitgangsmateriaal worden gebruikt, zijn de investeringskosten ruwweg 2 maal zo laag (18 à 20 miljoen gulden). Hierbij dient echter nog wel rekening gehouden te worden met eenmalige opbrengstdervingsverliezen (kosten ca. 0,8 miljoen gulden). Indien ijzerhydroxyde niet vooraf wordt gesynthetiseerd, maar ontstaat door toediening van FeSO₄-granulaat en kalkmelk zijn de kosten veel lager (ca. 10 miljoen gulden). De werkelijke inwerkkosten zijn niet geïnventariseerd aangezien deze werkwijze niet de voorkeur verdient in verband met de sterke corrosieve werking van ijzersulfaat, waarvoor extra veiligheidsvoorschriften noodzakelijk zijn.

Uit een globale regionale analyse voor het stroomgebied van de Schuitenbeek (par 9.2) blijkt dat door toediening van 0,1% Fe slechts een gering lagere reductie wordt bereikt t.o.v. 0,2% Fe. De totale kosten (excl. talud) dalen hierdoor echter sterk tot resp. ongeveer 9.230, 5.280 en 3.060 gulden per ha (resp. 18,5, 10,6 en 6 miljoen gulden voor het areaal natte gronden in het Schuitenbeekgebied). Indien de sloottalud wordt meebehandeld liggen de totale kosten ca. f 800,- per ha hoger (1,6 miljoen voor het natte areaal landbouwgronden in dit gebied).

Tot slot wordt opgemerkt dat deze bodemchemische maatregel een flexibele maatregel is, die bijvoorbeeld alleen op de sterkst fosfaatverzadigde percelen kan worden toegepast. Hierdoor kunnen de kosten op regionale schaal verder worden geminimaliseerd.

10 Conclusies

Uit het onderzoek blijkt dat effectieve materialen beschikbaar zijn die aan de bodem kunnen worden toegediend om het fosfaat dat zou gaan uitspoelen alsnog te binden. Alle materialen bevatten bestanddelen die van nature de fosfaten in de bodem vastleggen, namelijk de aluminium- en ijzer(hydr)oxyden. Van de geïnventariseerde materialen neemt de capaciteit om fosfaat te binden toe in de volgorde:

bauxiet (20 °C) ≈ red mud (20 °C) < red mud (400 °C) ≈ aluinaarde < Fe-oer 2 < Fe-slib ≈ Fe-oer 1 < bauxiet (400 °C) ≈ Al₂O₃-super << gesynthetiseerd ijzerhydroxyde (ferrihydrite).

Als gevolg van deze toedieningen daalt het Pw-getal. Door onder andere een betere beworteling worden geen opbrengstverliezen geleden. De prijs-effectiviteit verhouding van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde is zeer gunstig.

Voor de synthese van ijzerhydroxyde komen de uitgangsmaterialen FeCl₃, FeSO₄ en Fe(NO₃)₃ in combinatie met Ca(OH)₂ in aanmerking en niet FeCO₃ aangezien dit materiaal nagenoeg niet oplost. Na menging van de ijzerhydroxyde-suspensie door de bodem treedt een verhoogde zoutuitspoeling op doordat het zout, dat bij de huidige industriële aanmaak als bijproduct ontstaat, vooralsnog niet verwijderd kan worden. Toediening van deze suspensie leidt nagenoeg niet tot een verhoging van het zware-metaalgehalte van de bodem.

Voor de vaststelling van de fosfaatsorptie-isotherm van gesynthetiseerde ijzer(hydr)-oxyden is een volledige nieuwe schudproef ontwikkeld, waarmee de sorptie-parameters goed afgeleid kunnen worden.

Indien vers gesynthetiseerd ijzerhydroxyde-suspensie gedurende 1 jaar wordt verouderd (T= 20°C) alvorens deze aan de bodem wordt toegediend, daalt de fosfaatconcentratie niet met ca. 90% maar met ongeveer 60%. Indien vers gesynthetiseerd wordt verouderd *nadat* het door de bodem is gemengd, daalt de fosfaatconcentratie met ca. 75% in plaats van 90%.

Op grond hiervan wordt aanbevolen om ijzerhydroxyde na bereiding zo spoedig mogelijk in te werken. Daarnaast wordt aanbevolen om het verloop van de fosfaatconcentratie na ijsertoediening gedurende een aantal jaren te volgen.

Uit *kolomexperimenten*, ter validatie van de effectiviteit van gesynthetiseerd ijzerhydroxyde om fosfaat te binden, blijkt bij permanente waterverzadiging dat de fosfaatconcentratie in het bodemvocht na verloop van tijd gaat toenemen. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door reductie van Fe³⁺ naar Fe²⁺.

Bij *veldproeven* daalt de gemiddelde fosfaatconcentratie in het bodemvocht met ca. 90% indien de ijzerhydroxyde-suspensie met een spitgraafmachine door de bodem wordt ingewerkt. Deze daling van de fosfaatconcentratie in het bodemvocht wordt goed gemodelleerd.

Op grond van de procesparameters die voor ijzerhydroxyde in het laboratorium zijn vastgesteld en de gemeten fosfaattoestand van de bodem op de onderzoekslocatie, kan met het model reductie van de fosfaatbelasting bij verschillende ijzerdoseringen en inwerkdiepten berekend worden. Uit modelberekeningen voor de onderzoekslocatie volgt dat een reductie (70%) van de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater bereikt kan worden als een strook van 10 meter breedte aan weerszijde van de sloot behandeld wordt met 0,2% Fe. De effectiviteit is het grootst als de behandeling over de gehele dikte van de laag met verhoogde fosfaatgehalten plaatsvindt. Uit de modelberekeningen volgt dat het voor de reductie die op korte termijn optreedt, van belang is dat ook de talud van de sloot wordt behandeld.

Indien op deze wijze het gesynthetiseerde ijzeroxyhydroxy wordt ingewerkt bij het hele areaal natte landbouwgronden in het stroomgebied van de Schuitenbeek (2000 ha) worden de kosten (inclusief inwerken), afhankelijk van de keuze van het uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzer-hydroxyde ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), geraamd op 18 à 36 miljoen gulden. Uit een globale regionale analyse blijkt dat wellicht met een lagere dosering (0,1% Fe) volstaan kan worden en dat hierdoor slechts een gering lagere reductie wordt bereikt. Hierdoor kunnen de kosten sterk dalen. Daarnaast is de bodemchemische maatregel een flexibele maatregel die bijvoorbeeld alleen op de sterkst fosfaatverzadigde percelen kan worden toegepast. Dit biedt de mogelijkheid om de kosten verder te minimaliseren.

Samengevat wordt geconcludeerd dat het mogelijk is om de fosfaatuitspoeling uit fosfaatverzadigde gronden sterk te reduceren, indien door de fosfaatverzadigde lagen van deze gronden gesynthetiseerd ijzerhydroxyde wordt gemengd. Hiervoor is het niet noodzakelijk dat het gehele perceel wordt behandeld, maar alleen stroken die grenzen aan sloten. De landbouwkundige gevolgen van deze toepassing zijn beperkt en zijn afhankelijk van het gekozen uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde. Voor de kwaliteit van de bodem zijn geen nadelige gevolgen te verwachten. Aangezien de huidige industriële aanmaak van ijzerhydroxyde een zout bevat, treedt tijdelijk verhoogde zoutuitspoeling op naar het grond- en oppervlaktewater. De kosten van deze bodemchemische maatregel worden voor 2000 ha natte landbouwgronden in het stroomgebied van de Schuitenbeek geraamd op ca. 18 à 36 miljoen gulden en zijn afhankelijk van de keuze van het uitgangsmateriaal voor de synthese van ijzerhydroxyde. Lagere kosten zijn mogelijk door een lagere ijzerdosering toe te passen of door alleen de sterkst fosfaatverzadigde percelen te behandelen.

Literatuur

Booij A.H., 1986. IJzeroer in Drenthe. *Ontstaan, voorkomen, winning en gebruik*. In : Nieuwe Drenthse Volksalmanak 1986.

Breeuwsma, A., J.G.A. Reijerink, D.J. Brus, H. van het Loo en O.F. Schoumans, 1989. *Fosfaatbelasting van bodem-, grond- en oppervlaktewater in het stroomgebied van de Schuitensbeek*. Wageningen, Staring Centrum, Rapport nr. 10.

Breeuwsma, A., J.G.A. Reijerink en O.F. Schoumans, 1990. *Fosfaatverzadigde gronden in het Oostelijk, Centraal en Zuidelijk Zandgebied*. Wageningen, Staring Centrum. Rapport 68.

Brinkman, A.G. en W. van Raayhorst, 1986. *De fosfaat huishouding in het Veluwemeer*. Technische Hogeschool Twene. Dissertatie

Dijkstra, M., Y. Geelen en J. Paas, 1990. *Deel B. Mogelijke maatregelen ter bestrijding van overmatige algenbloei in de randmeren*. Provincie Gelderland, Dienst Ruimte Wonen Groen.

Hendriks, J.G.L. en J.F.M. Huismans, 1995. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Toedieningsmethoden voor ijzerhydroxyde op fosfaatverzadigde zandgronden*. Wageningen, DLO-Staring Centrum/IMAG-DLO, Rapport 374.3.

Kakled E.M., 1987. *Collidal Fe(II)(hydr)oxide contribution to phosphate adsorption in Egyptian sandy soils*. Ph.D. Thesis. Rijksuniversiteit Gent.

Kroes, J.G., C.W.J. Roest, P.E. Rijtema, L.J. Locht, 1990. *De invloed van enige bemestingsscenario's op de afvoer van stikstof en fosfor naar het oppervlaktewater van Nederland*. Staring Centrum rapport 55, Wageningen.

Kruijne, R., J.G. Wesseling en O.F. Schoumans, 1995. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatuitspoeling uit landbouwgronden. Calibratie en validatie van het effect van een hydrologische maatregel op de vermindering van de fosfaatuitspoeling*. Staring Centrum rapport 374.4, Wageningen.

Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1982. *Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in gebieden met intensieve veehouderij*. Staatsuitgeverij, Den Haag. Serie Bodembescherming nr. B0-9.

Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. Colorado State University, Fort Collins, John Wiley and Sons, New York.

Lijklema L., 1980. Interaction of ortho-phosphate with iron(III) and aluminium hydroxydes. *Environmental Science & Technology*, Vol 14, Page 537.

Reijerink J.G.A., A. Breeuwsma, 1992. *Ruimtelijk beeld van de fosfaatverzadiging van de bodem*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, rapport 222.

Quaak, M.P., P.C.M. Boers, S.P. Klapwijk en J.C. van der Vlugt, 1990. Eerste resultaten fosfaatfixatie met behulp van ijzerchloride in de plas Groot Vogelenzang veelbelovend. *H₂O* (23), 1990, nr 5, p. 114-116.

Schoumans O.F., W. de Vries en A. Breeuwsma, 1986. *Een fosfaattransportmodel voor toepassing op regionale schaal*. Stiboka rapport 1951, Wageningen.

Schoumans O.F., A. Breeuwsma, A. El Bachrioui-Louwerse en R. Zwijnen, 1991. *De relatie tussen de bodemvruchtbaarheidsparameters Pw- en P-Al-getal en fosfaatverzadiging bij zandgronden*. DLO-Staring Centrum, Wageningen, Rapport 112.

Schoumans, O.F., 1995. *Beschrijving en validatie van de procesformuering van de abiotische reacties in kalkloze zandgronden*. Staring Centrum rapport 381, Wageningen.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995a. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatsuitlekking uit landbouwgronden. Meting van de fosfaatsuitlekking uit fosfaatverzadigde zandgrond met en zonder hydrologische maatregel*. Staring Centrum rapport 374.1, Wageningen.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995b. *Onderzoek naar maatregelen ter vermindering van de fosfaatsuitlekking uit landbouwgronden. Eindrapport*. Staring Centrum rapport 374, Wageningen.

Schoumans, O.F. en R. Kruijne, 1995c. *Voorspelling van de fosfaatsuitlekking naar het grond- en oppervlaktewater in het stroomgebied van de Schuitenbeek*. Staring Centrum rapport 386, Wageningen.

Schwertmann, U. and R.M. Cornell, 1991. *Iron Oxydes in the Laboratory. Preparation and characterization*. VCH, Weinheim, Germany.

TCB, 1990. *Advies van de Technische Commissie Bodembescherming ten behoeve van de hantering van het protocol fosfaatverzadigde gronden*. Advies aan de Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.

Sluys, P. van der, 1987. Grondwatertrappen. In: *Bodemnatuurkunde deel I*; hoofdstuk 11, Red. W. Locher en H. de Bakker. Den Bosch, Malmberg.

Vermulst, J.A.P.H., 1993. *Toetsing van de waterkwaliteitsmodellen NITSOL en PHOSOL op de stikstof- en fosfaatvrachten in de Schuitenbeek*, Lelystad, RIZA, Notanr. 93.002

Zee S.E.A.T.M. van der, 1988. *Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems*. Dissertatie Landbouwuniversiteit, Wageningen.

Zee S.E.A.T.M. van der, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1990a. *Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel I : Toelichting*. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit Wageningen.

Zee S.E.A.T.M. van der, W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1990b. *Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel II : Technische uitwerking*. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit Wageningen.

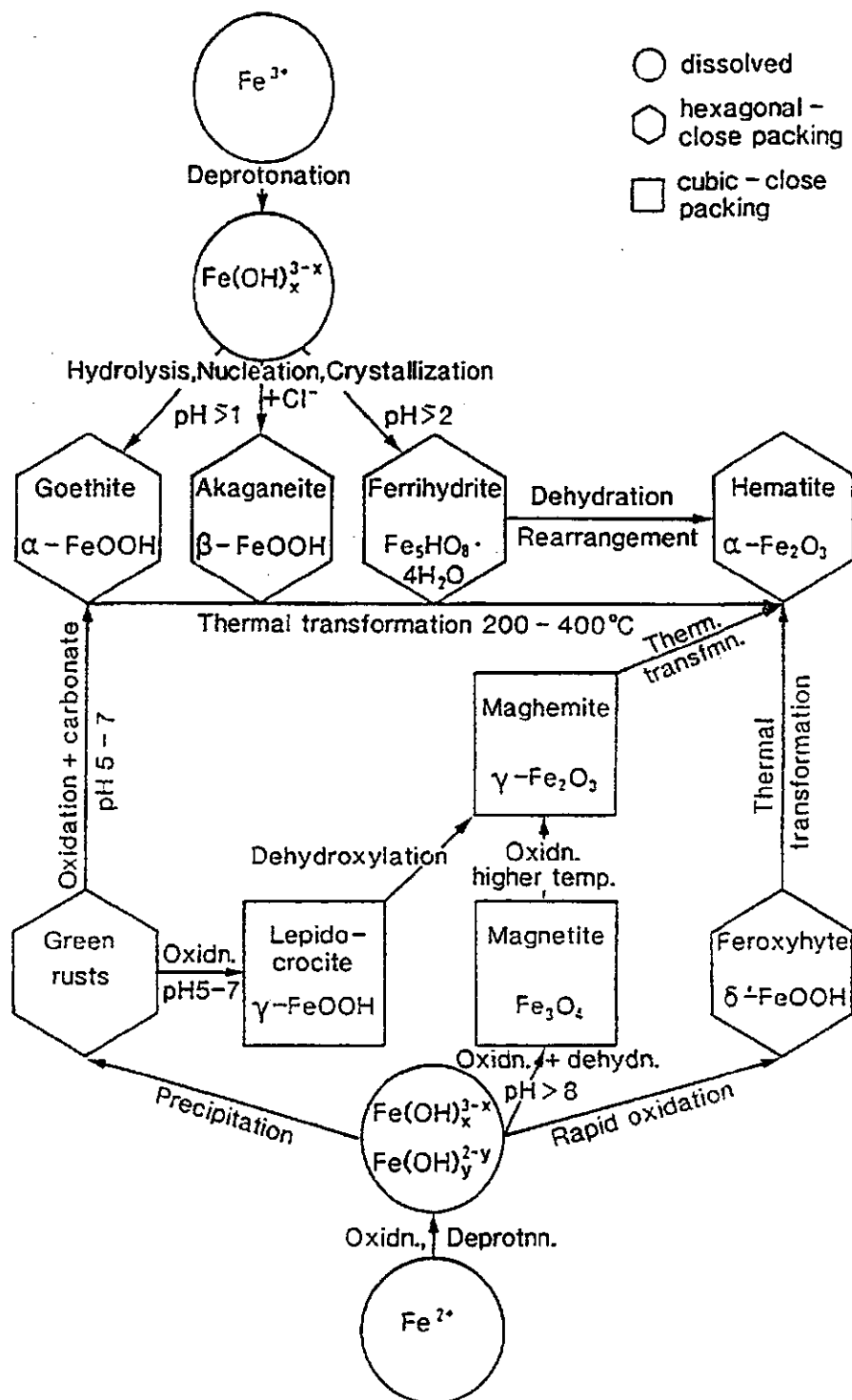
Niet-gepubliceerde bronnen

Driessen, P., 1992. *Effect van een hydrologische maatregel op de ondiepe grondwaterafvoer naar de sloot*. Stageverslag IAH-Larenstein.

Murre, W. 1992. *Effecten van de toediening van ijzer- en aluminiummaterialen aan een fosfaatverzadigde zandgrond op de grasopbrengst en op de fosfaatbeschikbaarheid*. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding Landbouwniversiteit Wageningen.

Yspeert M., 1992. *De effectiviteit van Aluminium- en ijzerverbindingen om fosfaat te binden*. DLO-Staring Centrum, Wageningen

Aanhangsel 1 Schematische weergave van de vorming en omzetting van de meest voorkomende ijzer(hydr)oxyden (Naar Schwertmann and Cornell, 1991)



Aanhangsel 2 Produktinformatie van ijzersulfaat

melstar t

ferrosulfaat, sneeuw kristallen

Precipitatie- en vlokingsmiddel voor:

- fosfaatverwijdering
- drijftaagbestrijding
- verwijdering zwavelwaterstof
- zuivering industrieel afvalwater
- drinkwaterbereiding

Formule
Levervorm
Duitse norm

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
lichtgroen, vochtig zout
DIN 19609

Werkzame substantie

178 g Fe/kg $\geq$ 3,2 mol/kg

Typische samenstelling

ijzer(Fe^{2+})	17,8%
magnesium(Mg)	0,6%
sulfaat(SO_4)	34,1%
restvochtigheid(H_2O)	4,0%
onoplosbaar	< 0,1%
kristalwater	rest

Sporengehalte

Cd < 0,1 mg/kg	Ni < 50 mg/kg
Cr < 10 mg/kg	Pb < 5 mg/kg
Cu < 1 mg/kg	Zn < 30 mg/kg
Hg < 0,1 mg/kg	AOX geen

Stortgewicht

ca. 1 t/m³

Levering

in bulk per kiepwagen of in 25/50 kg zakken

Oplosbaarheid in water bij 5°C
10°C
15°C
20°C

350 g/l oplossing	
400 g/l oplossing	(verzadigde
450 g/l oplossing	oplossingen)
500 g/l oplossing	

Dichtheid oplossing bij 400 g/l

1,2 g/cm³

Bevriezingspunt oplossing

-2°C onafhankelijk van de concentratie

Ph-waarde verzadigde oplossing

ca. 2

Viscositeit oplossing bij
400 g/l en 20°C

3 mPa.s

Verbruik aan zuurcapaciteit(KS₄,3)

0,32 mmol/100 mg

Toepassingsconcentratie

verzadigde oplossing of geconcentreerde
oplossing met minstens 20% Melstar

Aanbevolen materialen

alle gangbare kunststoffen en
edelstaal 1.4571

De hierbovenvermelde gegevens zijn vrijblijvend en niet zonder meer volledig.