

Afb. 1 Fosfaat adsorbtie op aluminiumhydroxide. — Al-oplossing gevoegd bij fosfaat oplossing; --- fosfaat-oplossing gevoegd bij Al-hydroxide Eindconcentraties gelijk.

wicht praktisch geheel naar rechts ligt: Zie vergelijking 5.

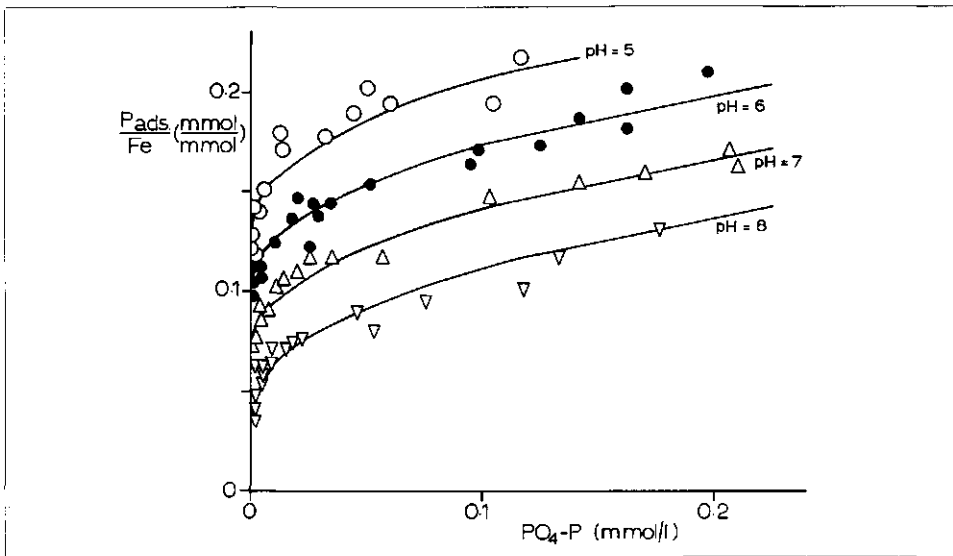
Omdat bij lagere pH de oppervlaktelading hoger is, zal deze bijdrage aan de adsorbtie

groter zijn bij lage pH. Bij benadering geldt voor zogenaamde potentiaalbepalende ionen, in dit geval H^+ , dat de lading op het oppervlak recht evenredig is met de logaritme uit de concentratie van deze ionen; hier dus $-\text{pH}$. Als aftelpunt geldt het ladingsnulpunt (zero point of charge), dat is de concentratie waarbij de oppervlaktelading juist nul is. In overeenstemming met bovenstaande benadering voldoen de adsorbtie-isothermen in afbeelding 2 aan de vergelijking:

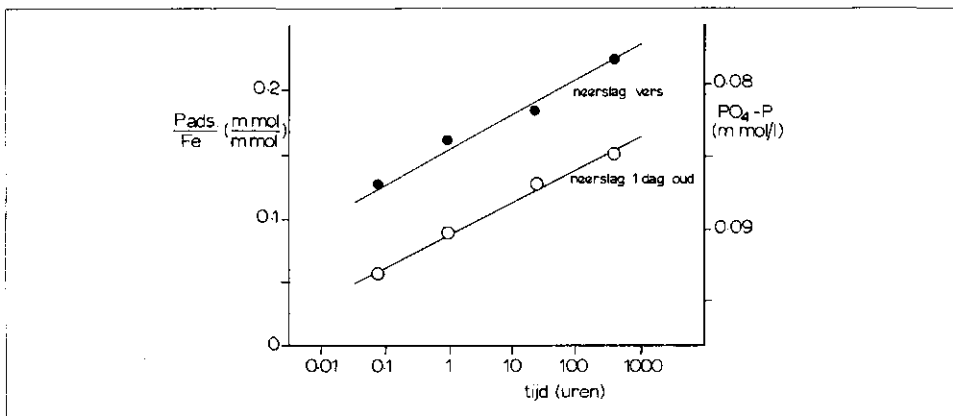
$$\frac{\text{P geadsorbeerd mmol}}{\text{Fe mmol}} (\text{---}) = 0,298 - 0,0316 \text{ pH} + 0,201 [\text{PO}_4]^{1/2} \quad (6)$$

waarbij de fosfaatconcentratie in mmol/l is uitgedrukt. Deze beschrijving correspondeert met een ladingsnulpunt $0,298 : 0,0316 = 9,4$, een ongeveer gelijke pH als in het algemeen

Afb. 2 - Adsorbtie-isothermen van fosfaat op vers neergeslagen ijzer (III)-hydroxide.



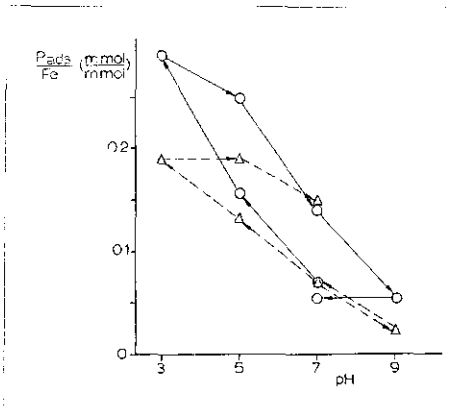
Afb. 3 - Tijdsafhankelijkheid van de fosfaatadsorbtie op ijzer (III)-hydroxiden.



wordt opgegeven voor ijzer (hydr)oxiden (zie bijv. 24).

Zoals gezegd veronderstelt deze beschrijving van het systeem een 'vaste' structuur van de polymere ijzerhydroxide ketens waaraan de adsorbtie plaatsvindt. De experimenten uit afbeelding 2 zijn uitgevoerd met vers geprecipiteerd hydroxide en vervolgens een zeer korte evenwichtinstelling met het toegevoegde fosfaat bij de aangegeven pH, zodat wellicht redelijk aan de voorwaarde is voldaan. Neemt men echter veel langere insteltijden, dan verandert het beeld grondig. Afbeelding 3 geeft daarvan een indruk. Het blijkt dat de adsorbtie in sterke mate wordt beïnvloed door de insteltijden. Dat verouderd ijzerhydroxide een verminderde adsorbtiecapaciteit heeft t.o.v. vers geprecipiteerd materiaal kan worden verklaard door de verdergaande polymerisatie, waarbij het aantal bindingsplaatsen afneemt. Ook in termen van lading kan dit geformuleerd worden omdat ketengroei en oxolatie (verg. 3) weliswaar onderscheiden kunnen worden als begrip, maar in de praktijk tegelijkertijd optreden zodat vermindering van het aantal adsorbtieplaatsen bij veroudering gepaard gaat met vermindering van de positieve lading. De adsorbtie-isothermen bewaren daarbij ongeveer de vorm als in afbeelding 2, maar verschuiven naar lagere waarden. Laat men echter het fosfaat langere tijd inwerken op de hydroxiden, dan neemt de adsorbtie weer toe. In eerste instantie zou men kunnen denken dat dit het gevolg is van een langzame evenwichtinstelling en inderdaad is door studie met isotopen (12) bekend dat de uitwisseling van gemerkt fosfaat opmerkelijk langzaam verloopt. In feite leverde dit een ondersteuning voor de veronderstelde brugstructuur uit vergelijking 4. Desorptie van fosfaat vereist het verbreken van twee bindingen en is daarmee onwaarschijnlijk. Het optimaal rangschikken van fosfaat op de beschikbare plaatsen tot optimale adsorbtie is opgetreden kan dus inderdaad langer duren dan normaal met anorganisch chemische reacties het geval is.

Veel waarschijnlijker is echter dat de voortgaande adsorbtie wordt veroorzaakt door wijzigingen in de structuur en lengte van de ketens waarop adsorbtie plaatsvindt. De afname in lading die gepaard gaat met fosfaatbinding kan de adsorbtie van protonen bevorderen en een verschuiving van structuur C in de richting B (vergel. 3) veroorzaken, gepaard gaande met een toename van het aantal adsorbtieplaatsen. Een dergelijke verklaring is meer voor de hand liggend gezien de grote verandering in de binding (afbeelding 3). De uiteindelijke evenwichten worden pas na zeer lange insteltijden bereikt en liggen ver boven de in afbeelding 2 aangegeven waarden. Omdat wijzigingen



Afb. 4 - Hysterese effecten bij de fosfaatadsorbtie op ijzer (III)-hydroxiden veroorzaakt door veranderingen in de pH. IJzerconcentratie: 0,085 mmol l⁻¹; initiële fosfaatconcentratie: 0,096 mmol l⁻¹ --- één uur insteltijd voor monstername ——— één dag insteltijd.

in de ketenstructuur traag zijn is het voor de praktijk belangrijk om deze trage processen voor te zijn door niet eerst het hydroxide te laten vormen voordat reactie met fosfaat plaatsvindt.

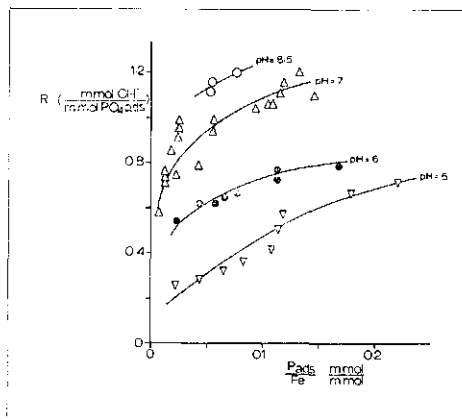
Afbeelding 4 geeft nog een andere indruk van de traagheid van de evenwichtinstelling; het verschil in wachttijd na pH veranderingen van het systeem veroorzaakt verschillen in de adsorbtie die op soortgelijke wijze kunnen worden verklaard. Experimenteel is er nog een interessante mogelijkheid om het mechanisme van de fosfaatadsorbtie te bestuderen en wel door te meten hoeveel OH⁻ ionen vrijkomen per geadsorbeerd fosfaat. Op de bepalingsmethode wordt hier niet ingegaan maar alleen op enkele resultaten: afbeelding 5. Vergelijking 4 suggereert dat deze verhouding R gelijk 1 zou moeten zijn, maar doordat in feite meerdere soorten fosfaationen voorkomen en ook in het neerslag herverdeling van lading kan plaatsvinden, wordt de situatie beter beschreven door het volgende schema:

Zie vergelijking 7.

Indien nu positieve plaatsen met voorrang geneutraliseerd worden is te verwachten dat de waarde van het quotient R bij een bepaalde pH zal toenemen naarmate het aantal positieve plaatsen zal afnemen, dat wil zeggen bij toenemende adsorbtie. Dit

blijkt ook gemeten te worden (afbeelding 5). Het verschil in R-waarde voor verschillende pH's kan worden verklaard door de afnemende positieve lading van het hydroxide bij stijgende pH en de grotere relatieve bijdrage van 2-waardige fosfaationen bij hogere pH. In beginsel kan via deze R-waarde de ladingsverandering vastgesteld worden. Voor de praktijk ligt hier nog een belangwekkend aspect; door fosfaatadsorbtie kan ijzerhydroxide ook in het neutrale pH gebied negatief geladen worden en daardoor problemen veroorzaken doordat de deeltjes gestabiliseerd worden. Bij de ontijzering van grondwater dat fosfaat bevat zijn problemen met de filtreerbaarheid geconstateerd (25, 26) die toegeschreven kunnen worden aan de negatieve lading van de gevormde deeltjes die niet worden afgevangen door de eveneens negatieve zandkorrels. Vanzelfsprekend is de verhouding tussen de hoeveelheden ijzer en fosfaat hierbij van groot belang. Ook indien men met ferrozouten in spaarbekkens of rioolwaterzuiveringsinstallaties fosfaat wil verwijderen moet men op deze complicatie bedacht zijn. Weliswaar is de relatief langzame oxidatie van ijzer (II) tot ijzer (III) zeer gunstig omdat daardoor onmiddellijk na ontstaan van ijzer (III) in de oplossing de fosfaatbinding kan plaatsvinden zonder dat door onvoldoende menging problemen ontstaan met de concurrerende hydrolyse-polymerisatiereacties, maar indien niet toch een zekere overmaat ijzer gebruikt wordt

Afb. 5 - Afgifte van OH⁻ bij fosfaatadsorbtie door ijzer (III)-hydroxide als functie van pH en mate van adsorbtie.



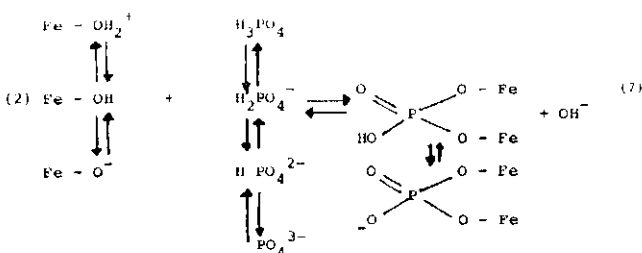
zal, doordat de gevormde deeltjes elkaar afstoten, een uiterst fijn colloïdaal ijzerfosfaatcomplex ontstaan dat niet precipiteert of door filteren te verwijderen is.

Van groot belang is de hier beschreven chemie van het ijzer-fosfaat systeem voor de verklaring van het gedrag van sedimenten van meren en bekkens ten aanzien van fosfaatnalevering. Een belangrijk deel van de fosfaten in de Nederlandse sedimenten is geassocieerd met ijzer. In anaerobe delen van het sediment wordt de fosfaatconcentratie veelal gecontroleerd door de oplosbaarheid van vivianiet, Fe₃(PO₄)₂. Afhankelijk van de relatieve hoeveelheden ijzer en fosfaat, de pH en de aanwezigheid van andere ionen, kunnen tamelijk hoge ijzer- en fosfaatconcentraties in het anaerobe poriewater voorkomen. Door diffusie in de zuurstofrijke bovenlaag van het sediment vindt daar een precipitatie van ijzer (III)-hydroxide plaats waarbij het aanwezige fosfaat zeer efficiënt wordt gebonden (homogene precipitatie), mede door de gunstige pH die door CO₂ productie in de sedimenten relatief laag is. Indien echter door temperatuurstijging en toenemende belasting met dood organisch materiaal (detritus) in het groeiseizoen de aerobe grenslaag geheel verdwijnt, zullen ijzer en fosfaat direct in het boven de sedimenten staande oppervlaktewater diffunderen. Doordat hierin tengevolge van fotosynthese de pH veel hoger is, is het precipiterende hydroxide niet langer in staat het fosfaat efficiënt te binden en zal een sterke fosfaatafgifte het gevolg zijn. Zowel in het veld als in laboratoriumopstellingen zijn deze verschijnselen waargenomen.

Bovenstaande model-voorstellingen van de interactie tussen ijzer (III)- en fosfaat mogen duidelijk maken dat zowel bij derde-traps zuivering alsook bij de beoordeling van de effectiviteit van beheersmaatregelen bij het oppervlaktewaterbeheer een juist begrip van dit systeem onmisbaar is.

Literatuur

1. *Nutrients in natural waters*: Allen H. E., Kramer J. R. ed. John Wiley, New York 1972.
2. *Environmental Phosphorus Handbook*: Griffith E. J., Beeton A., Spencer J. M., Mitchell D. T. ed. John Wiley, New York 1972.
3. Nriagu J. O., Dell C. I.: *Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments*; *American Mineralogist* 59 934-946 (1974).
4. Williams J. D. H., Jacquet J. M., Thomas R. L.: *Forms of phosphorus in the surficial sediments of lake Erie*. *J. Fish Res. Board Canada* 33 [3] 413-429 (1976).
5. Emerson, S.: *Early diagenesis in anaerobic lake sediments; chemical equilibria in interstitial waters*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40 925-934 1976.



bescherming van de bodem en het grondwater is verzekerd.

Daarnaast zullen de gebieden worden aangewezen waarbinnen een nadere bescherming noodzakelijk is, o.a. waterwingebieden.

De kosten zijn dus te verdelen in:

I. Kosten, voor het algemene deel van de wetten nader uit te splitsen in:

- a. geohydrologisch-, bodemfysiologisch- en biologisch onderzoek;
- b. algemene beschermingskosten;
- c. apparaatskosten.

II. In aangewezen gebieden waar een nadere bescherming nodig is (o.a. waterwingebieden):

- a. detailonderzoek;
- b. saneringskosten van bestaande belangen;
- c. extra kosten te maken door nieuw te vestigen belangen;
- d. apparaatskosten.

De kosten dienen m.i. als volgt te worden verdeeld.

Ia en Ic behoren tot de taak van de overheid en zullen uit de algemene middelen ter beschikking gesteld aan de minister van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, moeten worden betaald.

De kosten genoemd onder Ib. Deze zijn de eisen, die aan de bevolking worden opgelegd. Ik denk daarbij aan bijvoorbeeld de verplichting om alle ondergrondse olietanks van een kathodische bescherming te voorzien en aan een regelmatige controle te onderwerpen. Deze zullen door de bevolking zelf moeten worden gedragen.

De nadere bescherming van een waterwingebied die waarschijnlijk hoge kosten met zich mee gaat brengen, valt onder II. Deze kosten worden gemaakt ten behoeve van de veilige drinkwatervoorziening.

Zowel het volgezondheidsbelang wordt ermee gediend, maar ook het bedrijfsbelang van een waterwinbedrijf is gebaat bij een goede bescherming. Een goede kwaliteit van de grondstof is zeer kostenbesparend voor het zuiveringsproces van het bedrijf.

Voor de kosten genoemd onder II a, b en d zal dus een verdeelsleutel moeten worden gevonden tussen de overheid, het volksgezondheidsbelang en de bedrijfstak. De heer Zweegman heeft in zijn bijdrage reeds een voorstel dienaangaande gedaan dat zeker de moeite waard is om in de discussie te worden opgenomen.

De kosten onder IIc te maken voor (toelaatbare) nieuwe situaties in een wingebied dienen ten laste van de veroorzaker te blijven.

Samenvattend kom ik tot de volgende centrale thema's, die ons op korte termijn moeten bezig houden.

1. De begrenzing van de mate van bescherming in nader vast te stellen waterwingebieden zullen moeten berusten op een belangenafweging waarbij een risico-analyse gewenst is. Een dergelijke risico-analyse op te zetten zal veel inspanning vereisen.

2. De financiering van de saneringskosten in een waterwingebied zal voor een deel door de bedrijfstak en voor een deel door de overheid moeten worden gedragen.

De verdeelsleutel is daarbij essentieel. Met behulp van een arsenaal aan wetten, waarbij de Wet op de Bodembescherming de laatste lacunes moet vullen. En met een gezamenlijk te dragen financiële verantwoordelijkheid, moet een goede bescherming van de bodem en het grondwater tot de mogelijkheden behoren.

Literatuur

1. RID VEWIN: (voorlopig) *Eerste rapport van de Cie Bescherming Waterwingebieden*, augustus 1977.
2. Zweegman, ir. J.: 'De afmetingen van beschermingsgebieden rond grondwater pompstations'. *H₂O* (6) 1973, p. 469.
3. Van Waegeningh, drs. H. G.: 'Het eerste rapport van de Cie Bescherming Waterwingebieden'. *H₂O* (11) 1978, p. 97.



● ● ●
• *vervolg van pagina 513*

Binding van o-fosfaat door ijzer (III)- en aluminium-hydroxiden; theorie en praktische betekenis

6. Lijklema, L.: *The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments*. In: *Interactions between sediments and fresh water*, Golterman H. L. ed. Junk & Pudoc - Den Haag, Wageningen 1977.
7. Larsen S.: *Soil phosphorus*. *Advances in Agronomy* 19 151-210 (1967).
8. *Sorption and transport processes in soils*. *SCI monograph* No. 37, London 1970.
9. Hsu, P. H.: *Comparison of iron (III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution*. *Water Research* 10 903-907 (1976).
10. Ferguson J. F., King Th.: *A model for aluminum-phosphate precipitation*. *J. Water Poll. Contr. Fed.* 49 646-658 (1977).
11. Leckie J., Stumm W.: *Phosphate precipitation*. In: *Water Quality Improvement by Physical and Chemical Processes*. Ed.: E. F. Gloyna, W. W. Eckenfelder; Univ. of Texas Pres, Austin 1970.
12. Atkinson R. J., Posner A. M., Quirk J. P.: *Kinetics of isotopic exchange of phosphate at the α -FeOOH aqueous solution interface*. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 2201-2211 (1972).
13. Parfitt R. L., Atkinson R. J., Smart R. S. C.: *The mechanism of phosphate fixation by iron oxides*. *Soil Sci Soc. Amer., Proc.* 39 [5] 837-841 (1975).
14. Chen Y. S. R., Butler J. N., Stumm W.: *Adsorption of phosphate on alumina and kaolinite*

from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci* 43 [2] 421-436 (1973).

15. Breeuwsma A., Lijklema J.: *Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite (α -Fe₂O₃)*. *J. Colloid Interface Sci.* 43 [2] 437-448 (1973).
16. Parfitt R. L., Russell J. D., Farmer V. C.: *Confirmation of the surface structure of Goethite (α -FeOOH) and phosphated goethite by infrared spectroscopy*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72 [4] 1082-1087 (1976).
17. Stumm W., Sigg L.: *Kolloidchemische Grundlagen der Phosphor-Elimination in Fällung, Flockung und Filtration. Symposium: Begrenzung des Phosphoreintrages aus diffusen Quellen in stehenden Gewässer; Wahnachtalsperrenverband*, Sept. 1978, Siegburg, BRD.
18. Sigg, L.: *Die Wechselwirkung von Anionen mit Oxiden in wässriger Lösung, ins besondere die Adsorption von Phosphat an Goethit*. Dis. ETH, Zürich 1979.
19. Bowden J. W., Bolland M. D. A., Posner A. M., Quirk J. P.: *Generalised Model for anion adsorption and cation adsorption at oxide surfaces*. *Nature* 245 81-83 (1973).
20. Dousma J., de Bruyn P. L.: *Hydrolysis Precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe (III) nitrate solution*. *J. Colloid Interface Sci.* 56 [3] 527-539 (1976).
21. W. Stumm, C. R. O'Melia: *Stoichiometry of coagulation*. *J. Amer. Water Works Assoc.* 60 514 (1968).
22. Meyers, A. P.: *Theorie van de vlokvorming*: KIWA-mededeling nr. 33; juni 1974.
23. Melick, M. J.: *De praktijk van de menging en de vlokvorming*. KIWA-mededeling nr. 39; dec. 1975.
24. Breeuwsma, A.: *Adsorption of ions on hematite*, Dissertatie LH Wageningen, 1973.
25. Roefs, W. A. J.: *De invloed van o-fosfaat op de ontijzering van grondwater H₂O* 5 546-548 (1972).
26. Lerk, C. F.: *Enkele aspecten van de ontijzering van grondwater*. Dissertatie TH Delft, 1965.



Agenda

14 november 1979, Wageningen: Corrosiedag 'Corrosie en corrosiebestrijding in de bouw'. Inl.: Secretariaat NCC, p/a Verfinditst TNO, Postbus 2003, 2600 AE Delft, tel. (015) 569330, tst. 2497.

15 november 1979, Utrecht: Bijeenkomst „Richtlijnen voor het berekenen van landelijke afwateringsstelsels”. Inl.: Studiekring voor Cultuurtechniek, Zuiderdwarsvaart 72,

27 november 1979, Utrecht: Ontwikkeling van kwaliteitsverklaringen voor de bouw in Europa. KOMO-dag, Jaarbeurs Congressaal, Utrecht.

1-6 september 1980, Parijs: IWSA-congres.

23-25 september 1980, Amsterdam: Conferentie Fresh Water from the Sea.

22-27 september 1980, Amsterdam: Aquatech-tentoonstelling.