Adsorptiestudies fosfaatverwijdering

ir. Lukas Willems
prof. dr. ir. Diederik Rousseau

REV 1.0

9 oktober 2025

Inhoudsopgave

Inhoudstafel **i**

1 Literatuurstudie **1**
1.1 Introductie . . . 1
1.2 Basisprincipes adsorptie . . . 3
1.2.1 Adsorptiekinetiek . . . 3
1.2.2 Adsorptieisothermen . . . 4
1.3 fosforadsorptie . . . 5

2 Projectbeschrijving **6**
2.1 Ringbeek, Oostkamp . . . 6
2.2 Kraenepoel, Aalter . . . 7

3 Materialen en methoden **8**
3.1 Adsorptiematerialen . . . 8
3.1.1 Tobermoriet . . . 8
3.1.2 Ijzerzand . . . 8
3.1.3 Apatiet . . . 9
3.1.4 DiaPure . . . 9
3.2 Labotesten . . . 10
3.2.1 Batchtesten . . . 10
3.2.2 Uitlogingstesten . . . 10
3.2.3 Kolomtesten . . . 11

4 Resultaten en discussie **12**
4.1 Adsorptieisothermen . . . 12
4.2 Adsorptiekinetiek . . . 13
4.3 Uitlogingtesten . . . 14
4.4 Kolomtesten . . . 15

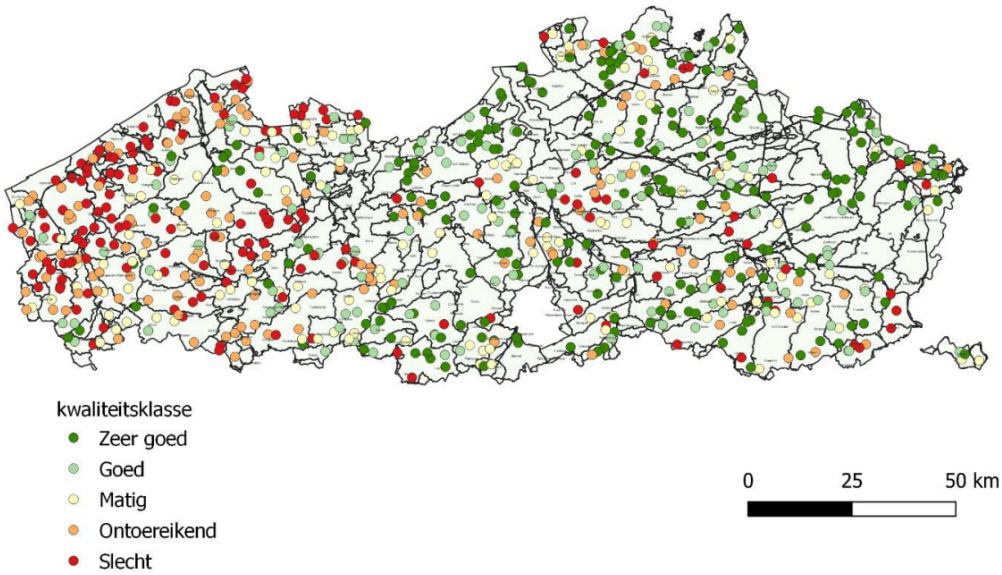
5 Conclusie **20**

Referenties **21**

1 Literatuurstudie

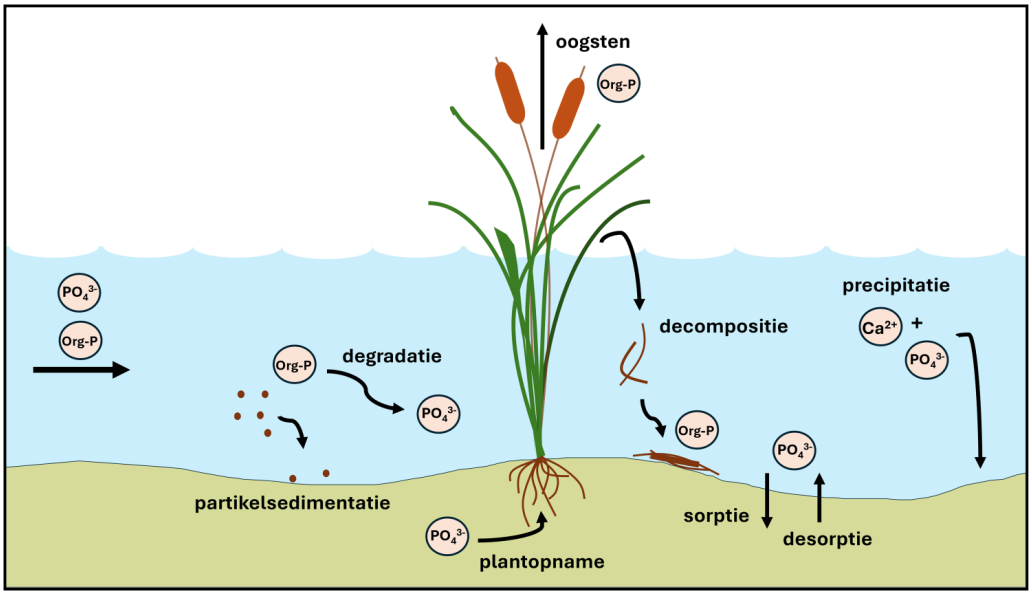
1.1 Introductie

Stikstof en fosfor (N en P), twee essentiële voedingsstoffen voor plantengroei (i.e. nutriënten), kunnen leiden tot ongewenste effecten wanneer ze in te hoge concentraties aanwezig zijn in oppervlaktewater. Eutrofiëring is het fenomeen waarbij overmatige algengroei wordt gestimuleerd door hoge N- en P-concentraties. Dit kan leiden tot zuurstoftekorten in het water, wat op zijn beurt vissterfte veroorzaakt en ecosystemen ernstig verstoort. Naast de negatieve impact op aquatische ecosystemen, bemoeilijken deze nutriënten ook de productie van drinkwater, onder andere door verhoogde filtratievereisten en geur- en smaakproblemen. De Vlaamse Milieumaatschappij (VMM) rapporteert dat tijdens het winterjaar 2022-2023 minder dan de helft van de (gemeten) waterlopen voldoet aan de toegestane fosfaatnorm [1].
Een mogelijke oplossing om de nutriëntendruk op het watersysteem te verlagen, is het gebruik van natuurgebaseerde zuiveringssystemen, zoals helofytenfilters of rietvelden [2]. Deze systemen maken gebruik van natuurlijke processen, zoals plantopname, microbiële afbraak, partikelsedimentatie en adsorptie aan bodemdeeltjes.
Stikstof wordt via deze mechanismen vaak efficiënt verwijderd, met processen zoals denitrificatie en opname door planten. Voor fosfor daarentegen is de verwijdering minder evident, omdat het minder mobiel is in het systeem en zich eerder ophoopt dan wordt afgebroken. Fosforbinding aan bodemdeeltjes kan na verloop van tijd verzadigd raken, waardoor het systeem aan effectiviteit verliest.



Figuur 1: Status fosfaatconcentraties op meetplaatsen VMM (winterjaar 2022-2023).

De hoge gehaltes die gevonden worden in oppervlaktewater, zijn voornamelijk afkomstig van het gebruik van meststoffen op naburige landbouwpercelen, en/of huishoudens die niet aangesloten zijn op een centraal rioleringsnetwerk [3]. Fosfor komt het systeem binnen in de vorm van organisch fosfor en orthofosfaat (PO_4^{3-}). Door de natuurlijke degradatie van organisch materiaal wordt het organisch fosfor uiteindelijk ook omgezet in orthofosfaat. In rietvelden wordt fosfor voornamelijk verwijderd door chemische precipitatie, sedimentatie, sorptie, en opname door planten en micro-organismen [4].

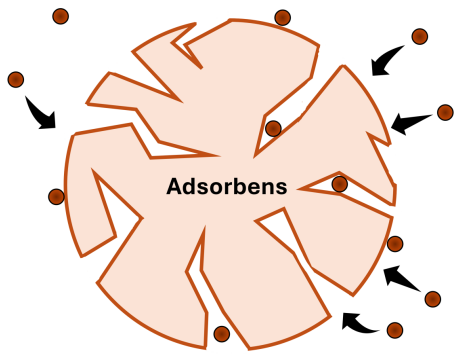


Figuur 2: Fosforreacties in FWS wetlands

Het grote nadeel is dat deze processen traag verlopen, en geen grote hoeveelheden fosfaat kunnen binden. Om de fosfaatconcentraties te verlagen wordt vaak met reactieve bindingsmaterialen gewerkt, om adsorptie, precipitatie en/of kristallisatie te stimuleren [4]. Adsorptie is een interessante methode gezien de eenvoudige aanpak, hoge efficiëntie, en lage economische kost. Verwijdering van fosfor d.m.v. adsorptie is echter een tijdsgelimiteerd proces, m.a.w. na verzadiging van het medium zal het filtermateriaal vervangen moeten worden. Door het eindige karakter van fosfor, wordt het verzadigde filtermateriaal bij voorkeur onderworpen aan regeneratie, of ingezet als meststof.

1.2 Basisprincipes adsorptie

Adsorptie is het proces waarbij moleculen, atomen, of ionen zich aan het oppervlak van een vast materiaal hechten. Twee hoofdvormen van adsorptie zijn te onderscheiden. Bij oppervlakte-adsorptie vindt de adsorptie plaats aan het uitwendige oppervlak van het materiaal, terwijl bij poreuze adsorptie de stof geadsorbeerd wordt in de poriën of binnenoppervlakken van het materiaal. Hierdoor is het adsorbent bij voorkeur een hoog poreuze stof, met een grote specifieke oppervlakte [5].



Figuur 3: Adsorptie

Adsorptie heeft een brede waaier aan toepassingen in verschillende sectoren (waterzuivering, luchtzuivering, gasopslag, etc.). Verder zal de focus gelegd worden op de specifieke toepassing van dit onderzoek, namelijk het verwijderen van fosfaat uit oppervlaktewater.

1.2.1 Adsorptiekinetiek

Adsorptie wordt gedreven door concentratieverschillen, hierdoor zal de reactiesnelheid van de uitwisseling afnemen met de tijd in een gesloten systeem. De mechanismen van adsorptie kunnen beschreven worden door verschillende modellen, elk gebaseerd op de manier waarop moleculen worden geadsorbeerd [6].
Het **pseudo-eerste-orde** model neemt aan dat de adsorptiesnelheid proportioneel is aan het verschil tussen het aantal adsorptieplaatsen dat beschikbaar is en het aantal plaatsen dat reeds bezet is. De vergelijking is de volgende:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1.(q_e - q_t) \tag{1}$$

met q_t (mg/g) de hoeveelheid geadsorbeerde stof op tijdstip t, q_e de hoeveelheid geadsorbeerde stof bij evenwicht (mg/g), en k_1 de pseudo-eerste-orde snelheidsconstante (min^{-1}).

Het **pseudo-tweede-orde** model veronderstelt dat de adsorptiesnelheid afhangt van het kwadraat van het verschil (q_e - q_t):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2.(q_e - q_t)^2 \tag{2}$$

met k_2 de pseudo-tweede-orde snelheidsconstante ($g/mg.min$).

Intrapartikel diffusie kijkt naar de diffusie van adsorbaatdeeltjes in de poriën van het adsorptiemateriaal als snelheidslimiterende stap:

$$q_t = k_{ip}.t^{0.5} + C \tag{3}$$

met k_{ip} de intrapartikeldiffusieconstante ($mg/g.min^{0.5}$), en C het intercept gerelateerd aan de dikte van de grenslaag.

1.2.2 Adsorptieisothermen

Een adsorptie-isotherm beschrijft hoe de hoeveelheid geadsorbeerde stof op het oppervlak van een adsorbens varieert met de concentratie van de stof in het te behandelen water bij constante temperatuur. Twee modellen worden het meest gebruikt om dit adsorptie-evenwicht voor te stellen [6].
Het **Langmuir** adsorptiemodel neemt aan dat adsorptie plaatsvindt op een homogeen oppervlak met een beperkt aantal bindingsplaatsen. Daarbij kan elke bindingsplaats slechts één molecule binden (monolaag) en is er geen interactie tussen de geadsorbeerde moleculen. De Langmuir-isotherm wordt als volgt geformuleerd:

$$q_e = \frac{q_{max}.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \tag{4}$$

Met q_e de geadsorbeerde hoeveelheid P bij evenwicht, q_{max} de maximale adsorptiecapaciteit, C_e de concentratie P bij evenwicht, en K_L de Langmuir-evenwichtsconstante.

De **Freundlich**-vergelijking daarentegen beschrijft adsorptie op heterogene oppervlakken en houdt rekening met bindingsenergieën. De isotherm wordt gegeven door:

$$q_e = K_f.C_e^{1/n} \tag{5}$$

Met q_e de geadsorbeerde hoeveelheid P bij evenwicht, C_e de concentratie P bij evenwicht, en K_F en n zijn beide Freundlich-constanten. De modelselectie hangt af van de experimentele data.

De maximale adsorptiecapaciteit van adsorbentia is vaak de focus in het merendeel van wetenschappelijke adsorptiestudies. In het geval van oppervlaktewater is dit minder relevant gezien het gaat om relatief lage concentraties. Hier is het wenselijk om een hoge affiniteit te hebben, i.e. een hoge geadsorbeerde hoeveelheid P bij evenwicht, dit bij lage evenwichtsconcentratie [3].

De belangrijkste boodschap hier is dat de adsorptiecapaciteit sterk afhankelijk is van de fosfaatconcentratie in het te behandelen water; dit zorgt voor een extra uitdaging met betrekking tot de tijd tot verzadiging van het adsorptiemedium. De maximumcapaciteit is minder relevant.

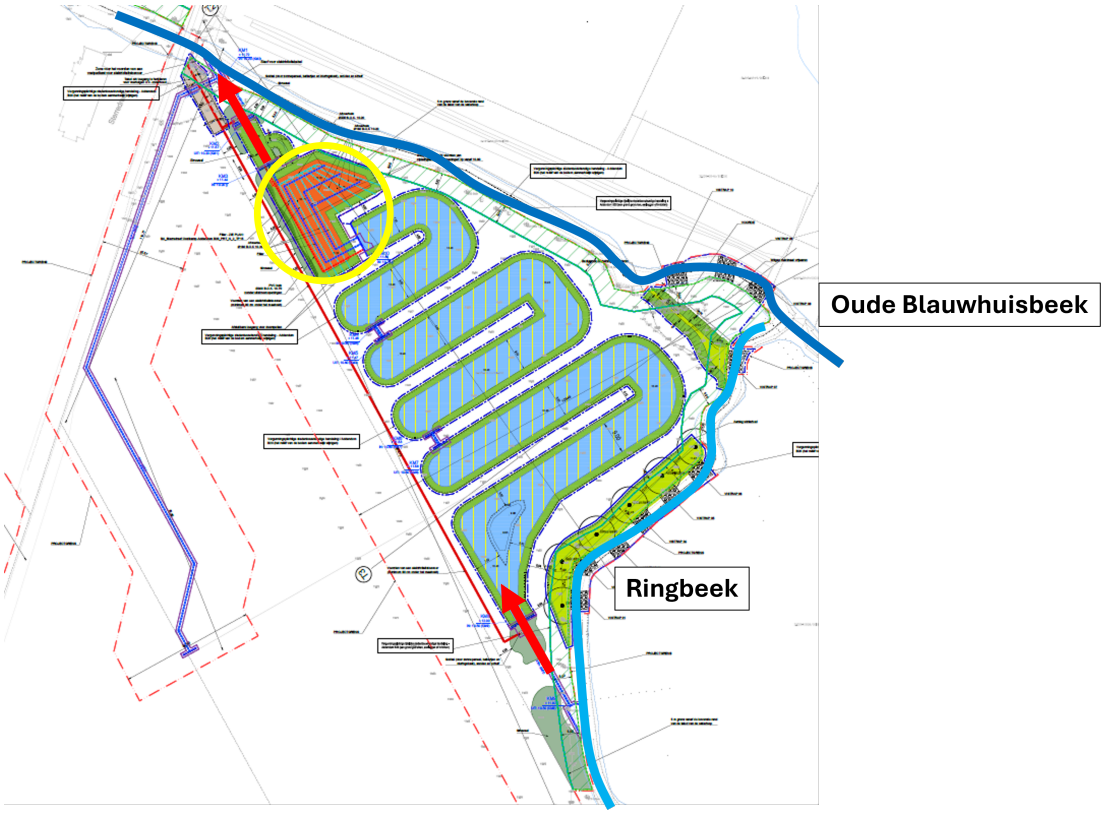
1.3 fosforadsorptie

In volgende hoofdstukken worden verschillende materialen onderzocht om de kosteffectiviteit en adsorptiecapaciteit te balanceren. Terwijl er een breed scala aan P-adsorbentia tegenwoordig beschikbaar is voor zoetwatersystemen, blijft de selectie van het meest geschikte materiaal een uitdaging. Typisch kunnen de verschillende materialen ingedeeld worden in drie groepen: natuurlijke producten, industriële producten, en bijproducten van industriële processen. De meeste P-adsorberende materialen zijn rijk aan calcium, ijzer of aluminium, of een combinatie van voorgaande.

2 Projectbeschrijving

2.1 Ringbeek, Oostkamp

In de Ringbeek (Oostkamp, West-Vlaanderen) overschrijden de nutriëntconcentraties (vnl. nitraat en fosfaat) regelmatig de milieukwaliteitsnormen, meer specifiek tijdens de zomermaanden, wanneer een lange droge periode opgevolgd wordt door een intense regenbui. De hoge concentraties zijn afkomstig van meststofgebruik op de naburige landbouwpercelen en huishoudelijke IBA-installaties in de omgeving. Diffuse pollutie draagt hier het meest bij tot de vervuilingsbelasting ($\pm$ 75%), waardoor er hier gekozen wordt om het zelfzuiverend vermogen van de beek te stimuleren. Naast de Ringbeek zal er op een perceel van 1.5 ha een rietveld worden aangelegd, gecombineerd met een fosfaatadsorptiefilter.

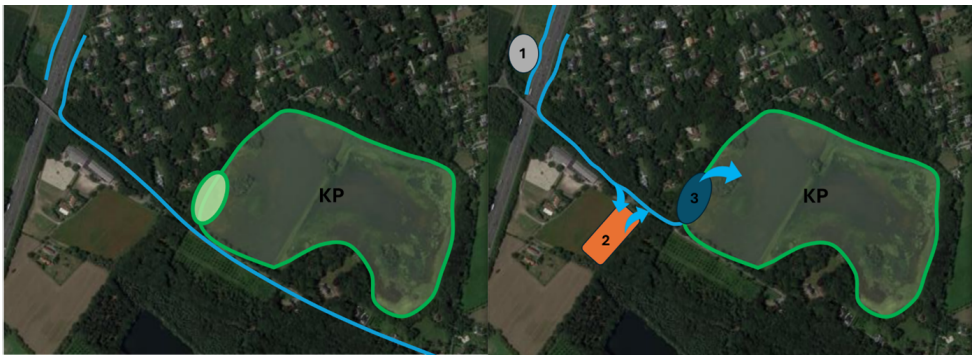


Figuur 4: Rietveld en adsorptiefilter voor zuivering van piekconcentraties in Ringbeek.

De fosfaatfilter heeft een volume van 264 m^3. De milieukwaliteitsnorm voor orthofosfaat bij dit type waterlichaam bedraagt 0.14 mg PO_4-P/L [7].

2.2 Kraenepoel, Aalter

De Kraenepoel (Aalter, Oost-Vlaanderen) is een ecologisch waardevolle vijver van ± 20 ha oppervlakte, en valt onder de categorie Natura 2000-gebieden. Toch heeft de vijver vaak te maken met eutrofiëring en droge periodes tijdens de zomer. Om de droge periodes te counteren, zal een kleine beek (± 670 m^3/d) afkomstig uit een intensief landbouwgebied omgeleid worden in de Kraenepoel. Alvorens het water in de vijver stroomt, wordt het respectievelijk door een coalescentiefilter, een fosfaatfilter, en een rietveld gestuurd. De adsorptiefilter met een oppervlakte van 1500 m^2 mikt om de fosfaatoncentratie lager dan 40 μg P/L te krijgen.



Figuur 5: Het natuurherstelproject van de Kraenepoelvijver; links de huidige situatie; rechts de nieuwe situatie met een coalescentiezcheider (1), een fosfaatfilter (2), en een rietveld (3).

3 Materialen en methoden

3.1 Adsorptiematerialen

Hieronder een overzicht van de verschillende adsorptiematerialen die onderzocht worden voor de adsorptie van fosfaat uit oppervlaktewater, afgebeeld in Figuur 6, van links naar rechts: tobermoriet (gebroken), DiaPure, ijzerzand, tobermoriet (geperst), en apatiet. De tabel met de verschillende typische karakteristieken per materiaal is terug te vinden op het einde van deze subsectie (Tabel 1)

Figuur 6: Verschillende fosfaatadsorberende materialen die onderzocht worden in dit rapport.

3.1.1 Tobermoriet

Tobermoriet is een gehydrateerd calciumsilicaat dat voornamelijk bestaat uit calcium, silicium, zuurstof en water. Het ontstaat als gevolg van hydrothermale processen, of door verwering van calciumrijke gesteenten. In de bouwsector wordt tobermoriet gebruikt in de hydratatie van cement, wat helpt bij de vorming van de sterkte van betonstructuren. Het komt dan ook vrij als afvalproduct van de bouw en is in grote hoeveelheden beschikbaar. De rijkheid aan calcium zorgt voor een goede binding van de fosfaationen. De porositeit en het grote specifieke oppervlak van tobermoriet zorgen ervoor dat de adsorptiecapaciteit toeneemt. Tobermoriet is beschikbaar in gebroken en geperste korrels.

3.1.2 Ijzerzand

Voor het ontijzeren van grondwater gebruiken drinkwaterproducenten een zandfilter waarover ze het grondwater sturen. Hierdoor wordt een ijzerrijk zand geproduceerd dat kan worden gebruikt voor het defosfateren van oppervlaktewater.

3.1.3 Apatiet

Apatiet is een groep van fosfaatmineralen die rijk is aan calcium en fosfor, en is een van de belangrijkste vormen van fosfor in de natuur. Apatiet kan als adsorbens fungeren, waarbij fosfaationen uit het water binden door ionuitwisseling. Daarnaast kan het de vorming van calciumfosfaatneerslag stimuleren, wat bijdraagt aan de verwijdering van fosfaat.

3.1.4 DiaPure

DiaPure is een fosforbindend filtermateriaal geproduceerd om fosfaat te verwijderen uit water. Het wordt gemaakt van natuurlijke diatomen, dat behandeld wordt met metaaloxiden om de reactieve bindingssites te vergroten. De DiaPure-korrels kunnen na verzadiging geregenereerd en hergebruikt worden, dit tot driemaal toe.

Tabel 1: Karakteristieken van de verschillende geteste adsorptiematerialen.

Materiaal	**tobermoriet (gebroken)**	**tobermoriet (geperst)**	**DiaPure**	**ijzerzand**	**apatiet**
Leverancier	Rietland	Rietland	DiaPure	Aquaminerals	ARM Ltd
Aard	afvalproduct bouw	afvalproduct bouw	natuurlijke diatomiet	afvalproduct drinkwater	fosfaatmineraal
Partikelgrootte [mm]	2 - 4	2 - 4	2 - 4	1 - 4	1 - 5
Bulk densiteit [kg/m^3]	400 - 500	750	600	1250	1200
Prijs [euro/ton]	60	75	1180 (÷3)*	85**	-

* Driemaal hergebruik
** De prijs van het ijzerzand afkomstig van Aquaminerals is berekend op basis van de hoeveelheid aan materiaal dat in Oostkamp zal geplaatst worden, dit inclusief de transportkosten.

3.2 Labotesten

Het doel van de adsorptietesten is om de prestatie van de verschillende adsorptiematerialen te vergelijken in fosfaatverwijdering uit oppervlaktewater.

3.2.1 Batchtesten

Materiaal voorbehandeling: adsorbentia worden gedroogd op 50 °C gedurende 24 uur voor gebruik. De batchtesten worden uitgevoerd om de kinetische adsorptiemodellen en isothermen te bepalen per materiaal. In een Erlenmeyer wordt 1.0 g adsorbent toegevoegd, samen met 500 mL van de stock-oplossing (2.0 ppm PO_4-P). Deze beker wordt op een schudplaat geplaatst en de temperatuur wordt gehouden op 20 °C. Elk materiaal en een blanco worden getest in duplicaat. Staalname (10 mL) gebeurt op tijdstippen t = 0 min, 30 min, 60 min, 180 min, 360 min, en 1440 min voor fosfaatanalyse. De stalen worden direct gefilterd over 0.45 μm filter (CHROMAFIL® Xtra, Macherey-Nagel, Duitsland) om verdere adsorptie te vermijden. De fosfaatanalyses gebeuren d.m.v. PhosVer® 3 Phosphate Reagent Power Pillows (Hach, VS) toe te voegen aan het staal, vervolgens gedurende 30 seconden te schudden en twee minuten te wachten tot er een colorimetrische reactie plaatsvindt. Na de reactietijd wordt het staal geanalyseerd m.b.v. een DR6000 UV VIS Spectrofotometer (Hach, VS).

3.2.2 Uitlogingstesten

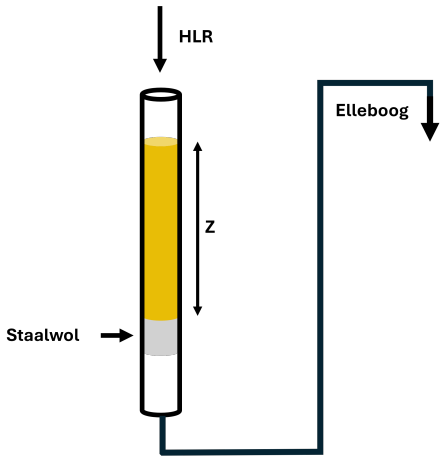
Om te meten of en hoeveel stoffen (e.g. metalen, zouten, etc.) vrijkomen bij contact van het adsorptiemateriaal met water, worden uitlogingstesten uitgevoerd. Voor deze testen wordt per materiaal een 150 mL-erlenmeyer gevuld met rivierwater. Hierbij wordt telkens 30 g van het adsorptiemateriaal toegevoegd. In duplicaat worden deze erlenmeyers met magnetisch roerstaafje op een magnetische roerder geplaatst voor 7 dagen. Op dag 0, 1, 3, en 7 worden stalen (10 mL) genomen; deze worden geanalyseerd door een Eco IC uitgerust met een 863 Compact IC Autosampler (Metrohm, Zwitserland), en een iCAP™ 7200 ICP-OES Analyzer (Thermo Fisher Scientific, VS) na filtratie over 0.45 μm filters (CHROMAFIL® Xtra, Macherey-Nagel, Duitsland).

3.2.3 Kolomtesten

Voor deze experimenten wordt rivierwater gebruikt uit de Hertsbergebeek (Oostkamp, België), echter gespiked tot de fosfaatconcentratie ongeveer 3.0 ppm PO_4-P bedraagt. Bij de kolomtesten wordt telkens een glazen kolom gevuld met Z cm van het adsorptiemateriaal (Tabel 2). Onder de adsorbentia zijn er nog enkele centimeters staalwol aanwezig om het materiaal in de kolom te houden, en vervolgens een elleboog als uitlaat om ervoor te zorgen dat het materiaal steeds onder water staat (Figuur 7). Door de kolom wordt met een peristaltische pomp het gespikete rivierwater gepompt aan debiet Q. Door het debiet te delen door de doorsnede van de kolom, bekomt men de hydraulische belasting (m/d). Een overzicht van de verschillende testen is terug te vinden in Tabel 2, elke kolom wordt gelopen in duplicaat behalve 2A en 2B. De tobermoriet die gebruikt is in de kolomtesten, is de geperste variant.

Tabel 2: Samenvatting van kolomtesten

Kolomtest	**1**	**2A**	**2B**	**3**	**4**	**5**
Materiaal	ijzerzand	ijzerzand	tobermoriet	apatiet	ijzerzand	tobermoriet
Duur [d]	14	20	20	33 | 49	50 + 197	50 + 9
Z [cm]	30	20	20	20	18.5	18.5
Volume [cm^3]	53	35.3	35.3	35.3	32.7	32.7
Q [mL/uur]	10.94 ± 0.28	17.25	19.40	17.70 ± 1.41	13.53 ± 0.65	15.76 ± 0.46
porositeit	± 20%	± 25%	± 30%	± 30%	± 25%	± 30%
HLR [m/d]	1.49	2.35	2.64	2.41	1.84	2.14
HRT [min]	58.1	30.7	32.8	35.9	36.3	37.3

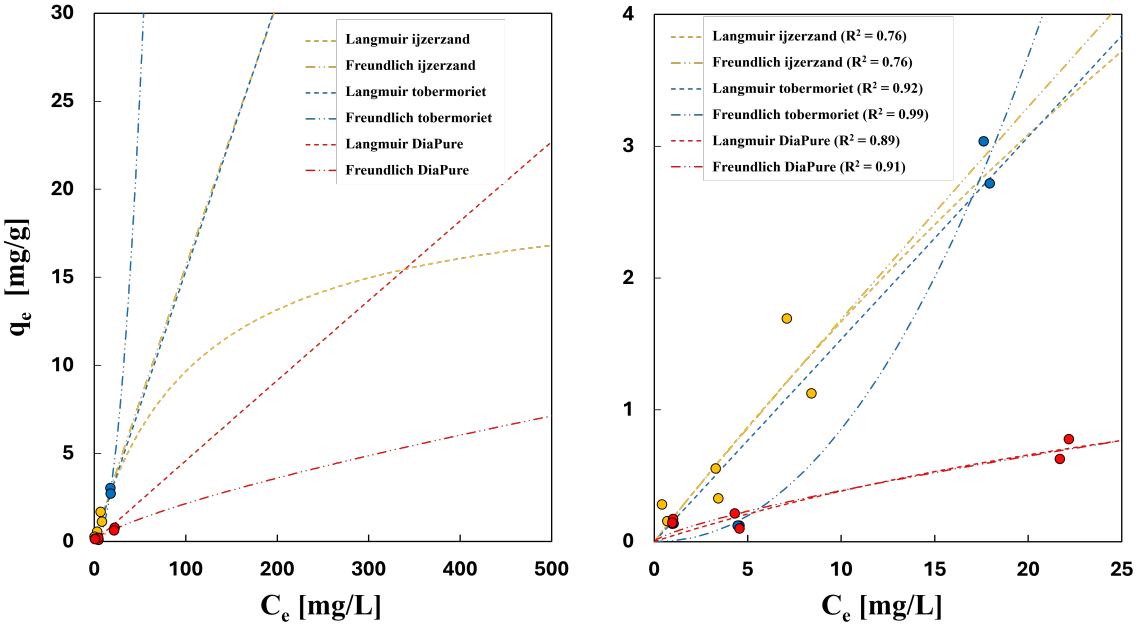


Figuur 7: Kolomopstelling

4 Resultaten en discussie

4.1 Adsorptieisothermen

Figuur 8 toont de experimentele adsorptiegegevens en de fit van twee veelgebruikte isothermmodellen (Langmuir en Freundlich) voor tobermoriet, ijzerzand en DiaPure.



Figuur 8: Adsorptie isothermen gefit aan de experimentele data van tobermoriet, ijzerzand en DiaPure, met rechts de ingezoomde versie van de linkse figuur.

Bij lage concentraties worden de Langmuir- en Freundlich-isothermen gereduceerd tot lineaire partitieverbanden, zoals te zien is in de rechter figuur. Hierdoor komen verzadigingseffecten of krommingen in de isotherm niet goed tot uiting. Voor het ijzerzand komen beide isothermen slechts matig overeen met de experimentele data (beide R^2 ~ 0.76). Voor tobermoriet liggen de R^2-waarden voor Langmuir (0.92) en Freundlich (0.99) een stuk hoger, maar zoals in Hoofdstuk 1 beschreven, geeft dit weinig inzicht voor het gebruik van de materialen. Door het smalle bereik dat voor deze toepassing relevant is, kunnen hier slechts beperkte conclusies getrokken worden. Ook bij het DiaPure-materiaal liggen de R^2-scores relatief hoog, maar de isothermen liggen steeds onder de isothermen van zowel ijzerzand als tobermoriet. Een overzicht van de adsorptiecapaciteiten van de onderzochte materialen is terug te vinden in Tabel 3. Na de batchexperimenten werd de keuze gemaakt om niet verder te testen met DiaPure.

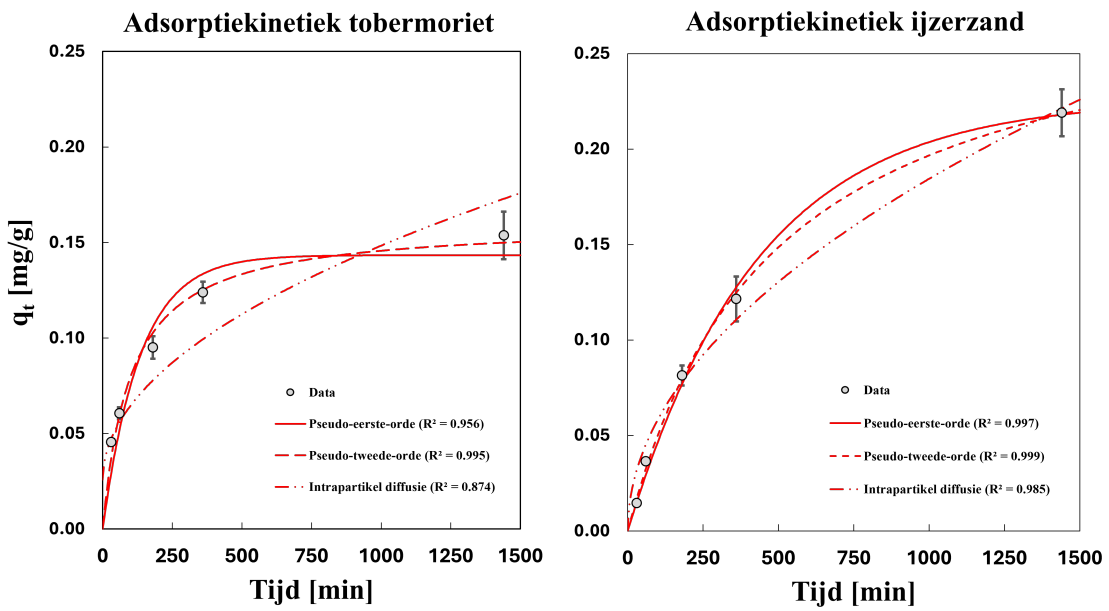
Tabel 3: Adsorptiecapaciteit na 24 u per materiaal bepaald tijdens batchtesten.

Materiaal	**tobermoriet (gebroken)**	**tobermoriet (geperst)**	**DiaPure**	**ijzerzand**	**apatiet**
Adsorptiecapaciteit batchtest [mg P/g]	0.15 ± 0.01	0.41	0.16 ± 0.01	0.22 ± 0.06	0.43 ± 0.06

De adsorptiecapaciteit van de adsorbentia is afhankelijk van de evenwichtsconcentratie in het adsorptiesysteem (zie 1.1.2). De gerapporteerde waarden voor adsorptiecapaciteit in de tabel zijn behaald bij concentraties gelijkaardig aan deze in de Ringbeek (Geoloket water VMM).

4.2 Adsorptiekinetiek

De experimentele resultaten betreffende de adsorptiekinetiek worden weergegeven in Figuur 9, waarbij de besproken modellen telkens gefit worden aan de hoeveelheid geadsorbeerde P per gram adsorbens doorheen de tijd.



Figuur 9: Adsorptiekinetiek voor tobermoriet (links) en ijzerzand (rechts) bij het aanbrengen van 1 gram adsorbens in een stockoplossing van 2.0 ppm PO_4-P.

Zowel het pseudo-eerste-orde als het pseudo-tweede-orde model geven een goede benadering van de experimentele data. Het pseudo-tweede-orde model beschrijft het volledige verloop van de adsorptiecurve iets nauwkeuriger, wat suggereert dat het adsorptieproces hoofdzakelijk gecontroleerd wordt door chemisorptie (i.e. bindingscapaciteit speelt een grote rol). Het intraparticulaire diffusie-model laat vooral in de initiële fase grote afwijkingen zien, waardoor kan aangenomen worden dat diffusie mogelijk een rol speelt in latere fasen van het adsorptieproces, nadat de sites aan het oppervlak grotendeels verzadigd zijn [8].

De evenwichtsadsorptiecapaciteit, hier aangenomen als het aantal mg geadsorbeerde P per g adsorbens na 24 uur, ligt voor ijzerzand (0.22 $\pm$ 0.06 mg P/g) net iets hoger dan voor tobermoriet (0.15 $\pm$ 0.01). Dit verschil is echter beperkt. In andere studies werden gelijkaardige ijzerzandkorrels onderzocht bij hogere evenwichtsconcentraties. Zo werd door Lambert et al. [9] een adsorptiecapaciteit tussen 1.85 en 3.07 mg P/g adsorbent bepaald bij een evenwichtsconcentratie van 25 mg PO_4-P/L. Zhang et. al [10] behaalde een adsorptiecapaciteit van 6.71 mg P/g bij een evenwichtsconcentratie van 30 mg PO_4-P/L en pH 7. In deze studie werd ook de impact van de hoeveelheid toegevoegde adsorbens onderzocht. Het gebruik van een hogere dosis resulteert in een sneller evenwicht. Hogere adsorptiecapaciteiten werden ook teruggevonden voor het adsorptiemateriaal tobermoriet [11, 12, 13].

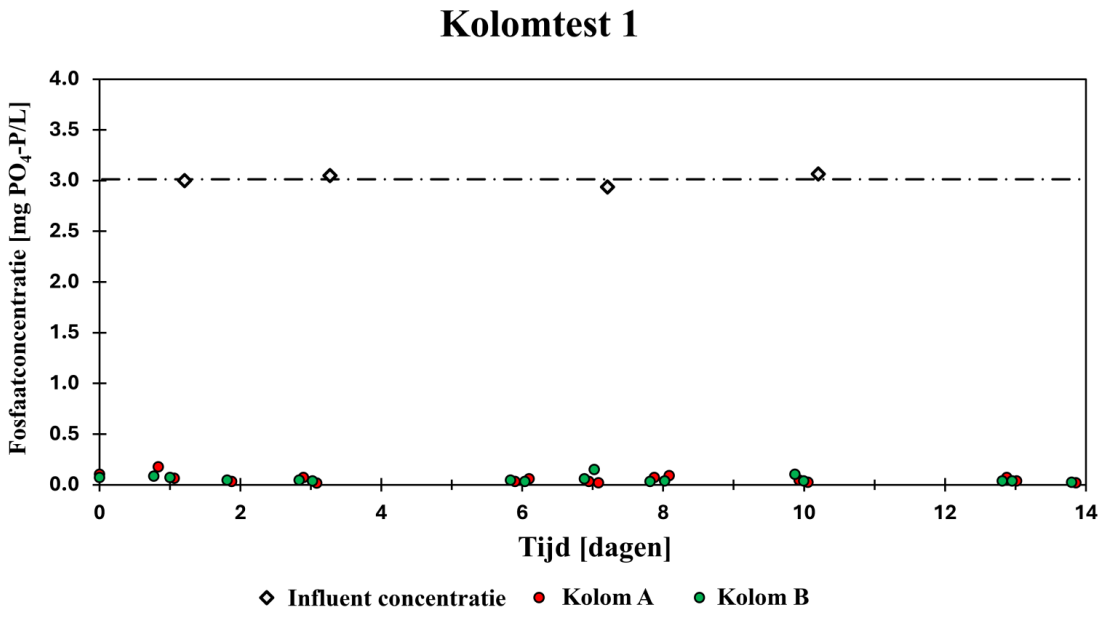
4.3 Uitlogingtesten

Tijdens de uitlogingtesten werd er bij tobermoriet vrijstelling vastgesteld van Na, Mg, Ca, Cl, en SO_4^{2-}. Bij de ijzerzandkorrels ging het enkel over Ca. Telkens was de gemeten concentratie ver onder de basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater in Vlaanderen zoals beschreven in Vlarem II [7]. Een samenvattende tabel met de vrijgestelde stofconcentraties per g adsorbens na 1, 3 en 5 dagen is terug te vinden in Tabel 4.

Materiaal	**Tobermoriet**			**Ijzerzand**		
Dagen	1	3	7	1	3	7
Natrium	89 $\pm$ 20	103 $\pm$ 19	100 $\pm$ 19	0 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	-7 $\pm$ 0
Magnesium	95 $\pm$ 14	118 $\pm$ 14	137 $\pm$ 15	12 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	1 $\pm$ 0
Calcium	684 $\pm$ 72	665 $\pm$ 72	600 $\pm$ 72	252 $\pm$ 1	153 $\pm$ 1	110 $\pm$ 0
Chloride	493 $\pm$ 5	601 $\pm$ 3	762 $\pm$ 6	9 $\pm$ 5	14 $\pm$ 3	10 $\pm$ 6
Sulfaat	6313 $\pm$ 35	6258 $\pm$ 14	6411 $\pm$ 21	17 $\pm$ 35	57 $\pm$ 14	65 $\pm$ 21

Tabel 4: Uitlogingstesten tobermoriet (geperst) en ijzerzand, alle waarden staan in µg vrijgestelde stof per gram adsorbens.

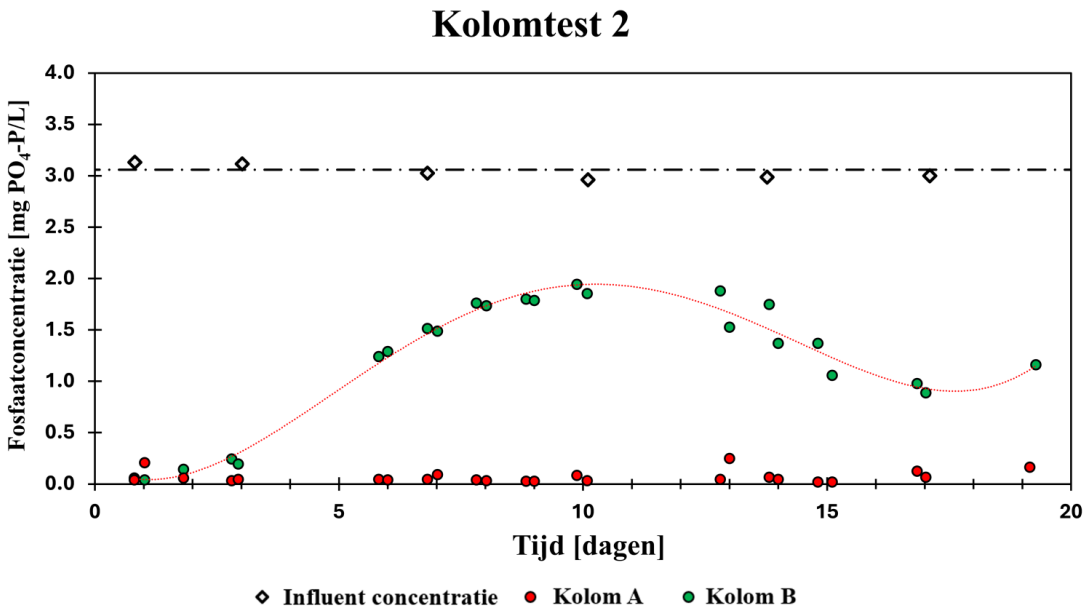
4.4 Kolomtesten



Figuur 10: Kolomtest 1 met ijzerzand.

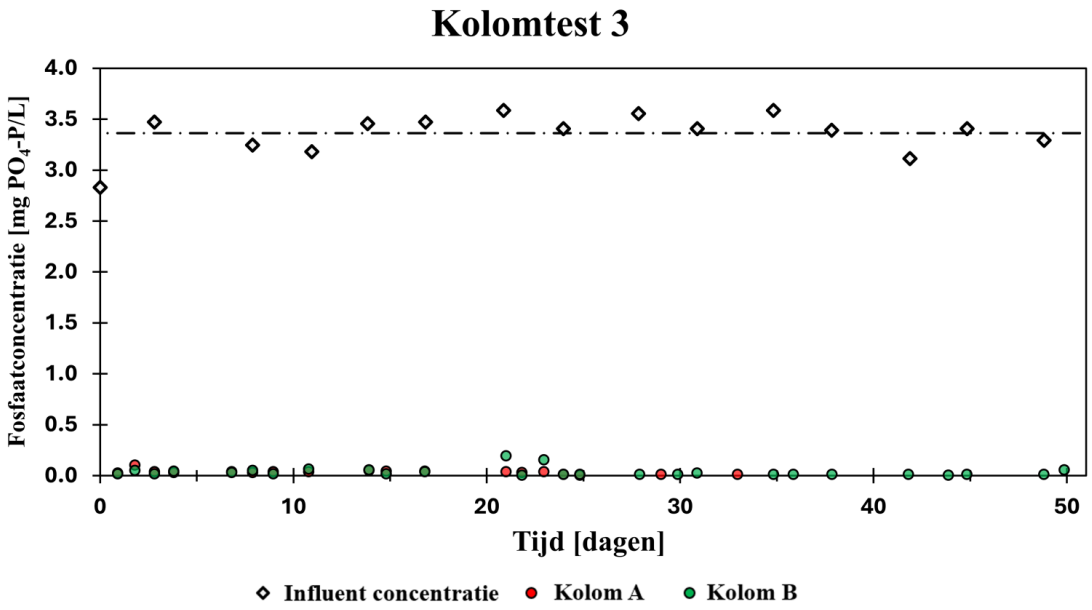
In Figuur 10 (**kolomtest 1**) wordt het verloop van de concentratie in het effluent van kolom A (rood, 0.06 ± 0.04 mg o-P/L) en kolom B (groen, 0.06 ± 0.03 mg o-P/L) weergegeven, vergeleken met de nagenoeg constante influentconcentratie (~ 3 mg o-P/L). Beide kolommen bevinden zich gedurende heel de operationele periode in de initële adsorptiefase waarbij de adsorptiecapaciteit nog niet overschreden wordt. Verder komen beide kolommen sterk overeen wat de consistentie goed aantoont. Met de lage gemiddelde waardes voor de effluentconcentratie in beide kolommen wordt gedurende de hele periode 97-99% van het inkomend fosfaat verwijderd. Na 14 dagen werd kolomtest 1 gestaakt door verstopping van het ijzerzand. Het staal verkregen van Aquaminerals bevatte partikels kleiner dan 2 mm diameter. Dit terwijl in de verkoopsvoorwaarden staat dat de partikels groter zijn dan 2 mm.

Vervolgens wordt in **kolomtest 2** gezeefd ijzerzand (> 2mm) in kolom A parallel uitgevoerd met geperst tobermoriet in kolom B. Het verloop van beide kolommen wordt weergegeven in Figuur 11. Na 20 dagen wordt ook kolomtest 2 gestaakt, ditmaal door slibvorming in de tubing. De verwijdering van fosfaat in kolom A blijft de hele periode constant wat insinueert dat de doorbraak hier niet heeft plaatsgevonden. Met een effluentconcentratie van 0.07 $\pm$ 0.06 was de gemiddelde verwijderingsefficiëntie doorheen de periode 98%, gelijkaardig aan de waarden verkregen tijdens kolomtest 1. Kolom B gevuld met tobermoriet (geperst) ondervond een doorbraak (effluentconcentratie = 1/2*C_0) na ca. 7 dagen, waarna het opnieuw een lichte daling kende.



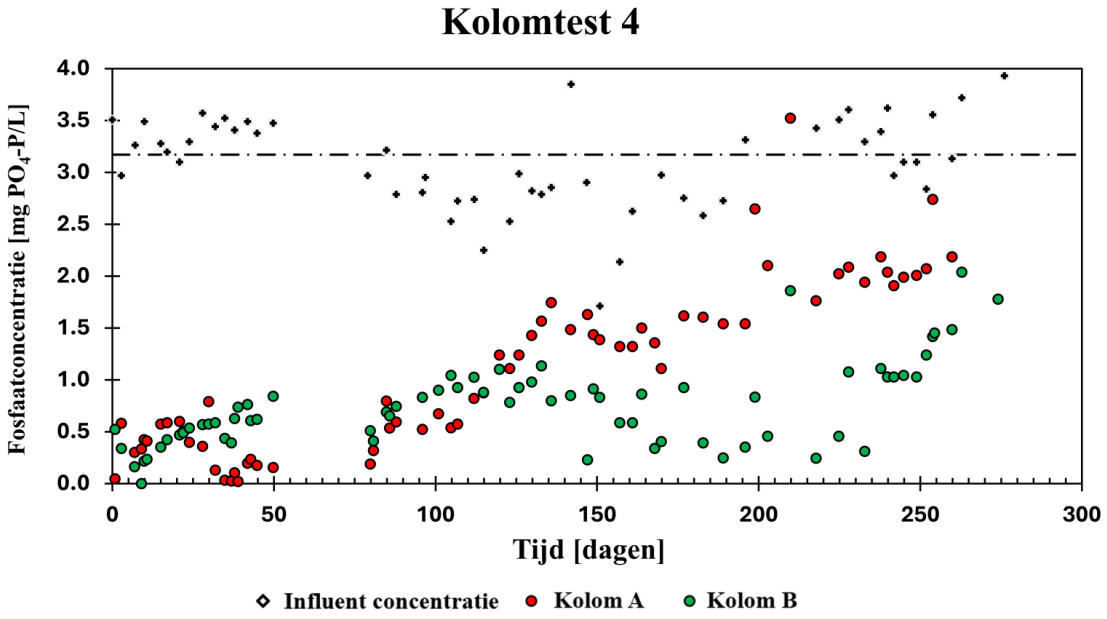
Figuur 11: Kolomtest 2 met ijzerzand (A) en tobermoriet (B).

Tijdens **kolomtest 3** werd apatiet getest om fosfaat te gaan binden (Figuur 12). Ook bij deze kolommen werd er na enige tijd verstopping vastgesteld, dit na 33 dagen (kolom A) en 49 dagen (kolom B). Na overleg met de producent ARM Ltd. blijkt dat de hydraulische belasting vier maal hoger is dan de maximaal aangeraden HLR van 0.6 m/d. Desondanks was de verwijderingsefficiëntie tot de verstopping voor beide kolommen 99% en lagen de effluentconcentraties continu onder de overeenkomstige mileukwaliteitsnorm in de Ringbeek en Kraenepoel.



Figuur 12: Kolomtest 3 met apatiet.

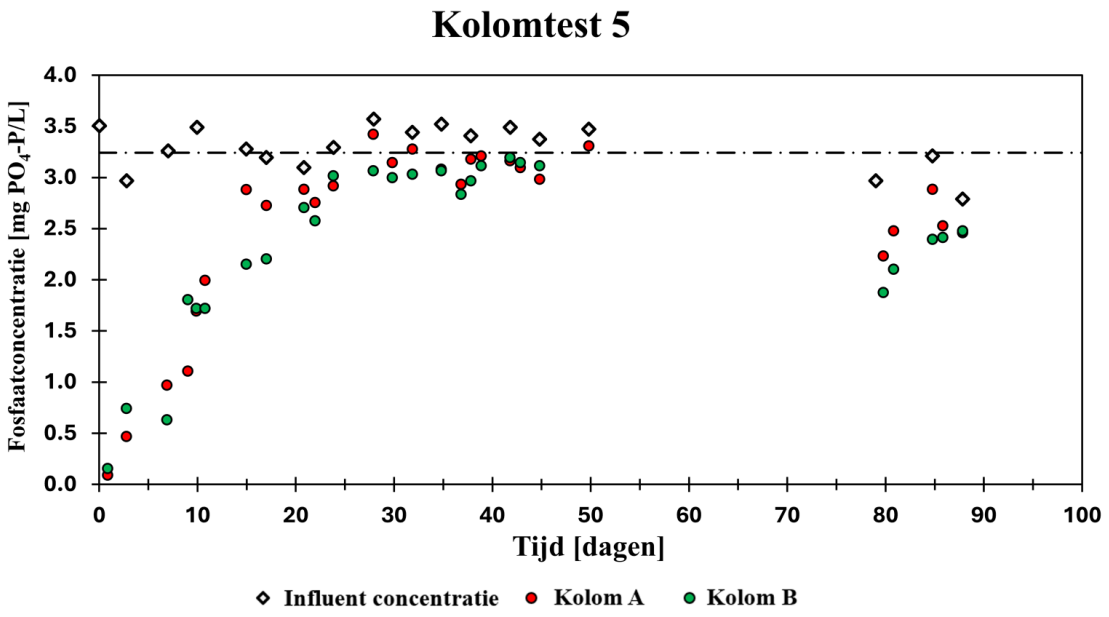
Kolomtest 4 was de langstdurende test. Het ijzerzand in duplicaat toonde de eerste 50 dagen een goede, doch fluctuerende fosfaatverwijdering en consistente pH-waarden (8.0 ± 0.14). Na hervatting volgend op de rustperiode (29 dagen) valt er voornamelijk in kolom A een lichte stijging in effluentconcentraties op te merken. Een effectief tijdstip waarbij kolom A doorbraak vertoont (gebaseerd op effluentconcentratie = 1/2*C_0), is niet direct in absolute waarde uit te drukken maar ligt ergens tussen 150 en 200 dagen (~5000 BV en ~7000 BV, respectievelijk). Kolom B toont een nog langere werking en ervaart pas doorbraak na 250 dagen (> 8000 BV). Overeenkomend met de gemiddelde influentconcentraties en de specifieke pompdebieten lag de adsorptiecapaciteit van kolom A tussen 2.6 en 3.6 mg P/g. Die van kolom B was hoger dan 4.1 mg P/g. Deze resultaten verschillen sterk van de adsorptiecapaciteiten behaald tijdens de batchtesten. Adsorptie is een proces onderworpen aan een drijvende kracht (concentratieverschil), bij een batchtest wordt deze steeds kleiner terwijl bij kolomtesten de concentratie in de oplossing continu dezelfde is. Verder ligt de capaciteit doorgaans hoger bij kolomtesten omwille van beter oppervlaktecontact en vloeipatronen [6]. Een andere mogelijke verklaring hiervoor is de langere duur van de kolomtesten, de lagere belasting en het gebruik van meer materiaal geven meer ruimte voor inwendige diffusie en poreuze adsorptie [8]. Als laatste kan het verschil in oplossing tussen beide testen ook een invloed hebben gehad, daar de batchtesten werden uitgevoerd met een synthetische stockoplossing (met lagere PO_4-P concentratie), en bij de kolomtesten werd reëel rivierwater gebruikt.



Figuur 13: Kolomtest 4 met ijzerzand.

Finaal werd tijdens **kolomtest 5** tobermoriet getest in duplicaat (Figuur 14), gelijkaardig aan kolomtest 4 met ijzerzand. In tegenstelling tot het ijzerzand vertoont tobermoriet al vrij snel een verhoogde effluentconcentratie in kolommen A en B. De doorbraak (hier geformuleerd als effluentconcentratie = 1/2*C_0) vindt plaats na ca. 10 dagen (~400 BV). De adsorptiecapaciteit van de verzadigde tobermorietkolommen is 0.42 $\pm$ 0.01 mg P/g tobermoriet, wat in dezelfde grootteorde ligt als de capaciteit behaald bij de batchtesten.

Na 50 dagen werd de kolomtest gestaakt om na te gaan of een rustperiode waarbij het materiaal droog komt te staan, inwendige diffusie stimuleert zodat er op de buitenoppervlakken weer vrije bindingssites ontstaan [8]. Na een rustperiode van ca. 1 maand (29 dagen) werd de test opnieuw hervat. In kolommen A en B liggen de effluentconcentraties na hervatting opnieuw lager, waarna het opnieuw aan een gelijkaardig tempo richting verzadiging gaat. Dit ondersteunde de voorgaande hypothese.



Figuur 14: Kolomtest 5

Bij de binding van fosfaat aan tobermoriet komen er OH^--ionen vrij, hierdoor stijgt de pH [14]. Ook tijdens kolomtest 5 was dit het geval met een influent pH van 7.7 $\pm$ 0.1, en effluent van kolom A en B met respectievelijke pH van 8.0 $\pm$ 0.1 en 8.2 $\pm$ 0.1. Gezien de contacttijd relatief beperkt is, blijft de effluent pH binnen de milieukwaliteitsnormen (6.5-8.5, VLAREM II), al kan dit snel sterk stijgen zoals ook in de literatuur teruggevonden wordt [12, 11]. Het ongebufferde karakter van dit specifieke oppervlaktewater (Ringbeek) zorgt hierdoor voor een extra uitdaging.

5 Conclusie

Een samenvatting van de resultaten bekomen in deze adsorptiestudie:

- **Adsorptiecapaciteit** - Op vlak van adsorptiecapaciteit wijzen de kolomexperimenten op ijzerzand als de geprefereerde keuze om hier te gebruiken als fosfaatadsorberend materiaal.
- **pH-stijging** - Als men naar de pH kijkt geniet ijzerzand wederom de voorkeur, dit gezien het tobermoriet een eerder grote invloed heeft op de uiteindelijke pH-stijging. Bij het ijzerzand was dit beperkt.
- **Kostprijs** - Tobermoriet en ijzerzand liggen in dezelfde prijsklasse als het gaat over het vullen van de beschouwde systemen. Echter doordat de adsorptiecapaciteit van ijzerzand hoger ligt, komt dit voordeliger uit als men kijkt naar prijs per verwijderde P.

Met de KRW- en Natura2000-doelstellingen in het achterhoofd is er groeiende interesse in het gebruik van grootschalige adsorptiefilters voor het behandelen van oppervlaktewater. Ondanks de weinige gerealiseerde projecten lijkt de techniek beloftevol. Doch dient er heel aandachtig omgegaan te worden met dergelijke systemen.

De grote uitdaging hierbij is dat elk watersysteem uniek is en met zorg onderzocht moet worden. Zo zijn belangrijke aandachtspunten de effluentstreefwaarde, de watersamenstelling, duurzaamheid en beschikbare ruimte. Hierdoor kan het materiaal dat de voorkeur geniet verschillen bij diverse situaties. Elk project dient zorgvuldig geëvalueerd te worden en beheer wordt best op voorhand al meegenomen bij ontwerp. Verder is het cruciaal om de systemen eens operationeel, een gestructureerd en allesomvattend monitoringsplan te hebben. Goede dataverzameling helpt bij het verwerven van inzicht in de verschillende processen die plaatsvinden in de filter.

Praktisch dienen de filters ontworpen te worden met een bezinkingsstap en/of voorfiltratie om te voorkomen dat er vroegtijdige verstopping optreedt. Dit zorgt ook voor een extra verwijdering van particulaire fosfor. In de literatuur zijn verschillende handboeken/stappenplannen te vinden over hoe je fosfaatverwijderingssystemen best ontwerpt [15]. Belangrijk te vermelden is dat de verwijderingsrendementen in het lab doorgaans een stuk hoger liggen dan in veldstudies [16, 17].

Finaal is er ook de kwestie van vraag en aanbod. Er wordt geschat dat de benodigde hoeveelheid ijzerzand het beschikbare aanbod overstijgt [18]. Dit toont aan dat toekomstig onderzoek zich best blijft focussen op alternatieve adsorptiematerialen en de regeneratie van de reeds beschikbare.

Referenties

[1] VMM, "Nutriënten in oppervlaktewater"." https://vmm.vlaanderen.be/feiten-cijfers/water/kwaliteit-waterlopen/fysisch-chemische-toestand/indicator-nutrienten-in-oppervlaktewater?activeAccordion=56bc7ad6-2d9c-426b-b1a4-f5dbdd5bb31a%2Cba859ad5-d358-48ba-bc52-85c8184d8543%2Ce14cb826-e3be-4236-8946-7e0c050b2ddf. Geraadpleegd: 2024-11-15.

[2] R. H. Kadlec, *Treatment marshes for runoff and polishing*. CRC Press, 2019.

[3] P. S. Kumar, L. Korving, M. C. van Loosdrecht, and G.-J. Witkamp, "Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis," *Water Research X*, vol. 4, p. 100029, 2019.

[4] R. H. Kadlec and S. Wallace, *Treatment wetlands*. CRC press, 2008.

[5] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoust, "Fundamentals of adsorption technology," in *Interface science and technology*, vol. 33, pp. 1–70, Elsevier, 2021.

[6] H. Patel, "Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 19, no. 10, pp. 10409–10426, 2022.

[7] V. Regering, "Vlarem ii - basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bijlage 2.3.1, titel ii van vlarem." EMIS / VITO Navigator.

[8] V. Barcala, A. Zech, L. Osté, and T. Behrends, "Transport-limited kinetics of phosphate retention on iron-coated sand and practical implications.," *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 225, p. 104160, 2023.

[9] N. Lambert, P. Van Aken, R. Van den Broeck, and R. Dewil, "Adsorption of phosphate on iron-coated sand granules as a robust end-of-pipe purification strategy in the horticulture sector," *Chemosphere*, vol. 267, p. 129276, 2021.

[10] R. Zhang, L. Wang, F. H. Lakho, X. Yang, V. Depuydt, W. Igodt, H. Q. Le, D. P. Rousseau, and S. Van Hulle, "Iron oxide coated sand (ios): Scale-up analysis and full-scale application for phosphorus removal from goat farm wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 284, p. 120213, 2022.

[11] G. Renman and A. Renman, "Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (caac) as a filter medium in wastewater purification," in *8th International conference on sustainable management of waste and recycled materials in construction, Gothenburg, Sweden, 30 May–1 June, 2012*, ISCOWA and SGI, 2012.

[12] D. C. Kuhn, L. L. Cabral, I. C. Pereira, A. J. Goncalves, G. M. Maciel, C. W. I. Haminiuk, A. Nagalli, F. H. Passig, and K. Q. de Carvalho, "Development of aerated concrete waste/white cement composite for phosphate adsorption from aqueous solutions: Characterization and modeling studies," *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 184, p. 109284, 2023.

[13] Y. Deng and A. Wheatley, "Mechanisms of phosphorus removal by recycled crushed concrete," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 15, no. 2, p. 357, 2018.

[14] S. Egemose, M. J. Sønderup, M. V. Beinthin, K. Reitzel, C. C. Hoffmann, and M. R. Flindt, "Crushed concrete as a phosphate binding material: A potential new management tool," *Journal of Environmental Quality*, vol. 41, no. 3, pp. 647–653, 2012.

[15] C. J. Penn and J. M. Bowen, *Design and Construction of Phosphorus Removal Structures for Improving Water Quality*. Cham: Springer International Publishing, 2018.

[16] A. Bauwe, H. Petra, and B. Lennartz, "Impact of filters to reduce phosphorus losses: Field observations and modelling tests in tile-drained lowland catchments," *Water*, vol. 11, no. 12, p. 2638, 2019.

[17] M. Usman, M. Farooq, A. Wakeel, and A. U. Rehman, "Phosphorus removal from water using industrial by-products and natural materials: Laboratory and field-scale evidence," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, pp. 58561–58589, 2022.

[18] M. Nijboer, N. Nijborg, and A. Buijert, "Beter defosfateren: Vergelijking defosfateringstechnieken voor oppervlaktewater," Tech. Rep. 2024-39, STOWA, Amersfoort, 2024.