

Daar gaat je fosfaat!

Onderzoek hoe je fosfaat uit afvalwater kunt terugwinnen door middel van adsorptie aan ijzeroxiden.



Samenvatting

Het element fosfor is overal op aarde te vinden. Het is namelijk een belangrijk onderdeel van DNA en komt voor in alle levende organismen. Fosfaat wordt op grote schaal gebruikt in kunstmest. Helaas raakt de wereldvoorraad fosfaat (een fosforverbinding) uit de fosformijnen langzaam op.

Het fosfaat dat mens en dier via voeding binnenkrijgt, wordt via ontlasting en urine weer uitgescheiden. Fosfaat wordt in rioolwaterzuiveringen gezuiverd en verwerkt tot slib, wat vervolgens verbrand wordt. Deze zuiveringsmethode is effectief, maar niet duurzaam. Het verwijderde fosfaat wordt zelden hergebruikt.

Bij Wetsus wordt een nieuwe manier van terugwinning onderzocht: fosfaat terugwinnen met behulp van magnetische aantrekkingskracht. Door gebruik te maken van adsorptie en desorptie van fosfaat aan ijzeroxiden kan veel van het aanwezige fosfaat uit afvalwater herwonnen worden.

Deze toolkit is geschikt om te gebruiken voor een profielwerkstuk of een lesmodule in de klas. In de toolkit vind je uitleg en materiaal om zelf mee te experimenteren. Hiermee kun je zelf fosfaat terugwinnen uit verschillende soorten afvalwater en het fosfaatgehalte van je oplossingen te meten.

De experimenten zijn in de volgende modules verdeeld:

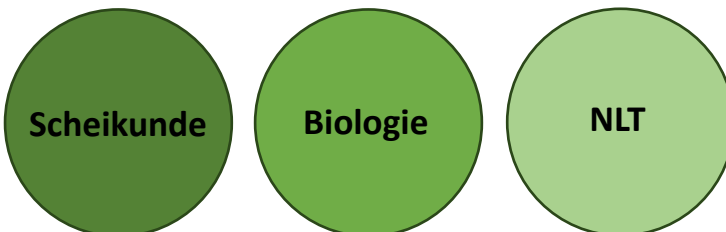
Module 1: Ijzeroxide adsorbens maken

Module 2: Adsorptie van fosfaat

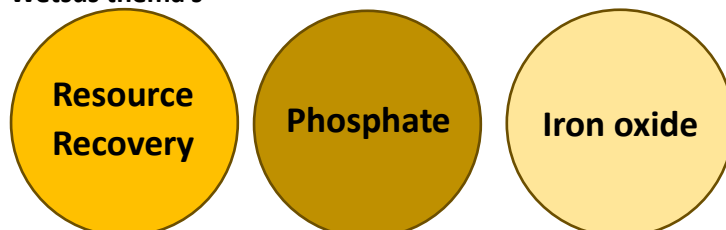
Module 3: Desorptie van fosfaat

Module 4: Fosforconcentratie analyseren met spectrofotometrie

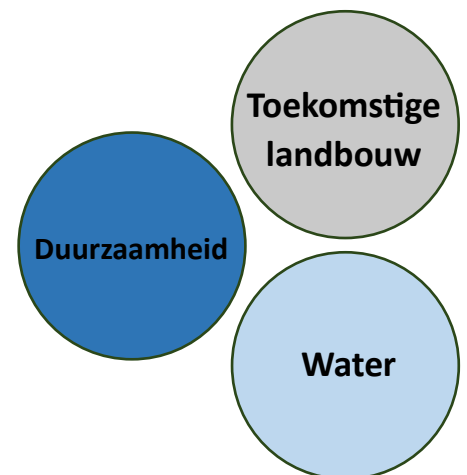
Geschikte vakken



Wetsus thema's



Interesse gebieden



Tijdspad

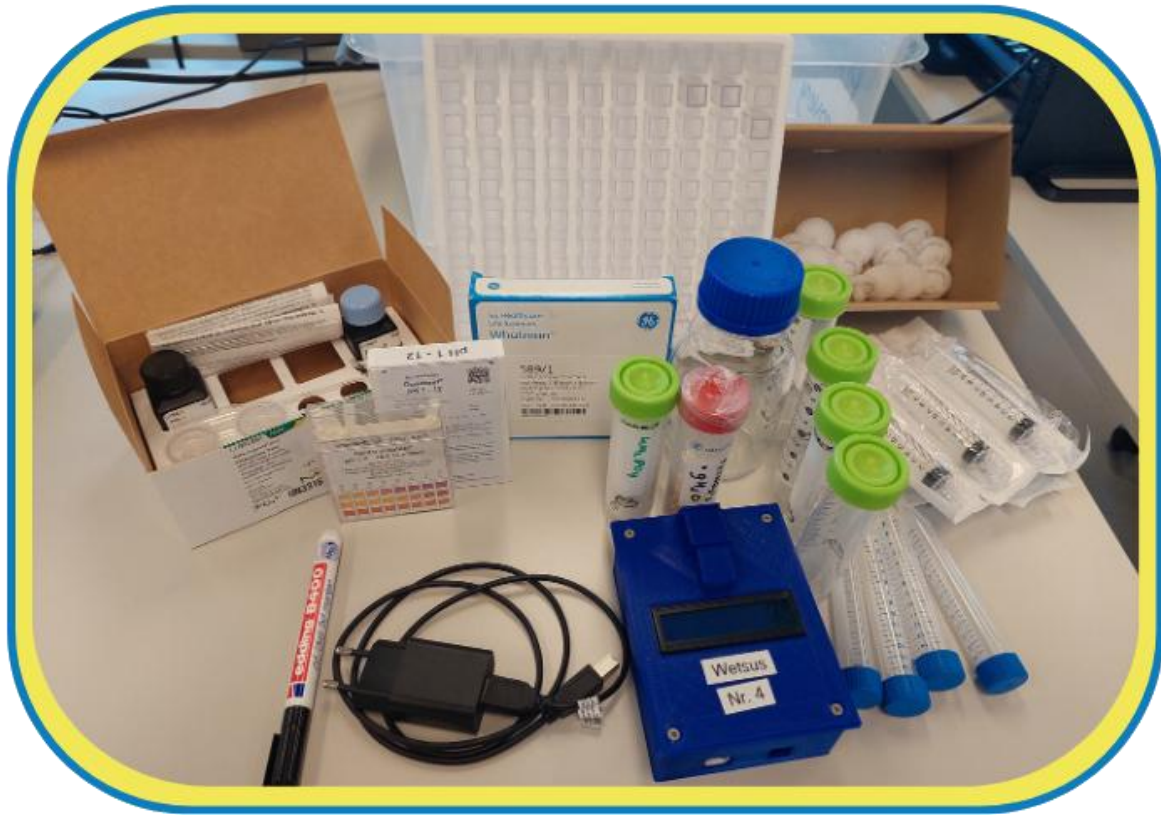
Voor een succesvol onderzoek heb je genoeg tijd nodig. Hieronder vind je een voorbeeld van een planning om je onderzoek binnen 7 weken af te kunnen ronden. Deze planning is slechts een leidraad.

Week	1	2	3	4	5	6	7
Verslag	Introductie en informatie	Materiaal & methode	Resultaten				Discussie & conclusie
	Hypothese	Experimenteel ontwerp					
Experiment	Controle experiment		Module 1	Module 2	Module 3	Module 4	
		Afvalwater verzamelen					

Inhoud

Samenvatting	2
Tijdspad	3
Wat zit er in de toolkit?	5
Achtergrondinformatie	6
Circulaire economie: Fosfaat	6
Het probleem met fosfaat	6
Onderzoek bij Wetsus.....	7
De werking van adsorptie.....	8
Een onderzoek opzetten, hoe doe je dat?	9
Experimenteel ontwerp.....	10
Resultaat analyse	11
De toolkit gebruiken	12
Module 0: Afvalwater verzamelen	13
Module 1: Analyse van je monsters	15
Module 2: Ijzeroxide adsorbens maken	18
Module 3: Adsorptie van fosfaat	19
Module 4: Desorptie van fosfaat	20
Bronnen	21

Wat zit er in de toolkit?



Inhoud toolkit

- Fosfaat testkitje
- pH trips 7-14 en 1-12
- Whatmann filters
- Cuvetten
- Spectofotometer met usb-snoer
- 4x 250ml fles
- 15ml buizen
- 50ml buizen
- Lepeltje
- Spuitjes
- Spuitfilters met 0,45 µm membraan
- Wegwerp pipetjes
- Glaspipetten voor 1ml, 10ml, 25ml
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- KH_2PO_4
- Componenten synthetische urine
 - Ureum
 - MgSO_4
 - $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - KH_2PO_4
 - K_2HPO_4
 - NaCl
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 - NH_4Cl
 - NaCHO_3

Zelf toevoegen

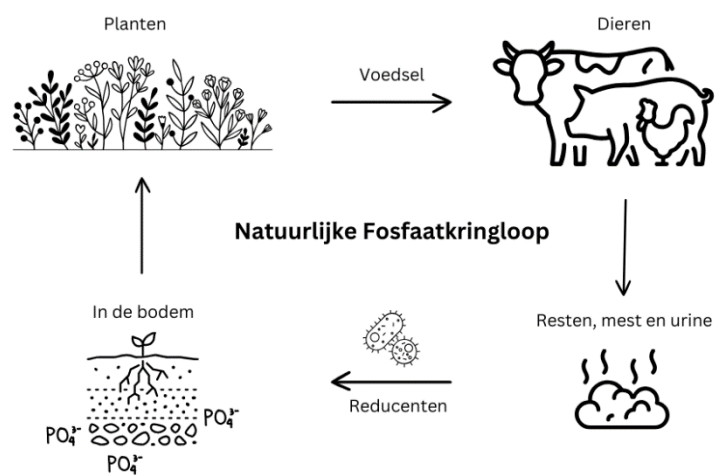
- Glaswerk zoals bekgelazen
- Magneetroerders met magnetische roerstaafjes
- (glazen)trechters
- Precieze weegschaal
- Pipetteerballon
- Petrischaaltjes
- Maatkolf
- Maatcilinder 100ml

Achtergrondinformatie

Het element fosfor (P) is essentieel voor al het leven op aarde. Het is namelijk een belangrijk onderdeel van DNA, RNA en ATP en komt voor in alle levende organismen, waaronder planten, dieren en bacteriën. In 1840 werd ontdekt dat fosfor een limiterende stof is voor de groei van planten en sinds de tweede wereldoorlog wordt fosfor daarom wereldwijd gebruikt in kunstmest. Ruim 80% van de gewonnen fosfaat gaat naar kunstmestproductie. Fosfaat kan ook in de industriële sector worden gebruikt. Bijvoorbeeld in brandvertragers, diervoeder en in de voedselproductie. Voorbeelden van fosfaat in voedselproducten zijn: kofficreamers en cola, maar ook om de houdbaarheid van producten te verlengen, als rijsmiddel of als anti-klontermiddel. In de metaalindustrie wordt fosfaat gebruikt als corrosiebescherming of om glij-eigenschappen te verbeteren door metalen te fosfateren. Fosfor is het 11^{de} meest voorkomende element in de aardkorst, goed voor wel 4 biljoen ton. Fosfor is dus allesbehalve schaars, en toch wordt er gesproken over een fosfaatcrisis en fosfor schaarste, hoe kan dat?

Circulaire economie: Fosfaat

In de natuurlijke fosforkringloop (figuur 1.) wordt fosfor uit de bodem opgenomen door planten, waarna de planten gegeten worden door dieren en de fosfor via plantenresten, dierlijke resten of uitscheiding zoals mest en urine weer terugkomt in de bodem. Deze kringloop vindt dus alleen plaats op een kleine schaal, waar dieren en planten op dezelfde plaats leven. Sinds de intensivering van de landbouw is dit steeds minder het geval. Gewassen worden geoogst en getransporteerd, samen met het fosfaat wat zij opgenomen hebben uit de grond, waardoor de kringloop wordt verstoord. Op deze plaatsen is dus fosfaatrijke kunstmest nodig om de fosfaatbalans in de bodem te herstellen. Op de plaatsen waar nu de meeste dieren verblijven wordt het fosfaat in mest en urine weer uitgereden over de gewassen, of behandeld als afvalstof.



Figuur 1. De natuurlijke kleinschalige fosforkringloop

Het probleem met fosfaat

Het gebruik van kunstmest zorgt ervoor dat in plaats van een kringloop het fosfaat een enkele reis aflegt naar het riool en de afvalverbranding. De reis van het fosfaat begint in fosformijnen, waar dagelijks fosfaatgesteente opgegraven wordt in grote hoeveelheden. Deze mijnen zijn vooral te vinden in Marokko en China, veelal dus buiten Europa. Binnen enkele tientallen jaren zullen deze mijnen uitgeput worden en zal vooral Europa dus snel zonder fosfaat komen te zitten. En omdat Europa, met Nederland voorop, het meeste fosfor gebruikt voor kunstmest en elektrische auto's van de hele wereld, kan dit een groot probleem worden.

Een tweede probleem is dat een teveel aan fosfor in de bodem en het oppervlaktewater kan zorgen voor milieuproblemen. 13% van het fosfaat uit het rioolwater in Nederland komt terecht in de natuur. Daarnaast komt veel fosfaat uit kunstmest ook in het grond- en oppervlaktewater terecht. Omdat Nederland een grootgebruiker is van kunstmest, heeft Nederland het meest vervuilde oppervlaktewater van heel Europa.

Een goede oplossing voor beide problemen zou zijn om gebruikte fosfaat niet meer als afvalstof te zien, maar als iets herbruikbaar. Op kleine schaal wordt dit al gedaan; 0,35% van de fosfaat dat jaarlijks in Nederland in het afvalwater terechtkomt wordt herwonnen, maar dit aandeel is natuurlijk veel te klein om het fosfaattekort en milieuvervuiling op te lossen. Fosfaat terugwinnen uit afvalwater is maar een kleine stap in het proces dat nodig is om de tekorten door de uitputting van de mijnen tegen te gaan.

Onderzoek bij Wetsus

Bij Wetsus onderzoeken we manieren om fosfaat te herwinnen uit afvalwater, en zo de kringloop voor fosfaat weer te sluiten. We doen onderzoek naar drie manieren om fosfaat te verwijderen: gecontroleerde mineraalvorming van struviet (zie ook de toolkit “vervuil niet, maak struviet!”), magnetische verwijdering door vivianiet en verwijdering doormiddel van adsorptie, wat tevens het onderwerp is van deze toolkit (figuur 2).

In een RWZI wordt 87% van het fosfaat nu afgevoerd doormiddel van slib en vervolgens verbrandt bij de afvalverwerking. Als alle fosfor uit dit slib terug gewonnen zou kunnen worden, zou dit kunnen zorgen voor wel 30% van de vraag naar fosfor voor meststoffen. Het gebruiken van vivianiet is een geschikte manier om fosfaat uit dit slib te halen omdat het slib zuurstofloos is, wat een van de voorwaarden is voor de vorming van vivianiet.

In oppervlaktewater zit relatief veel zuurstof en weinig fosfaat, daarom is vivianiet hier niet een geschikte manier om fosfaat te verwijderen, maar adsorptie wel. Adsorptie is namelijk geschikt om kleine hoeveelheden fosfaat die per ongeluk in het oppervlaktewater terechtkomen op te nemen en zo eutrofiëring te voorkomen. Op de volgende pagina kan je meer informatie vinden over de werking van adsorptie.

Bij Wetsus doen we onderzoek naar de eigenschappen van verschillende ijzer oxiden als adsorptiemiddel/adsorbens om te bepalen wat het meest effectief is. Daarbij kijken ze ook naar het probleem dat ijzer ook bindt aan andere stoffen naast fosfaat, en proberen ze manieren te vinden om dit te voorkomen zodat het proces van fosfaatverwijdering efficiënter wordt.



Algenbestrijding met ijzerzand

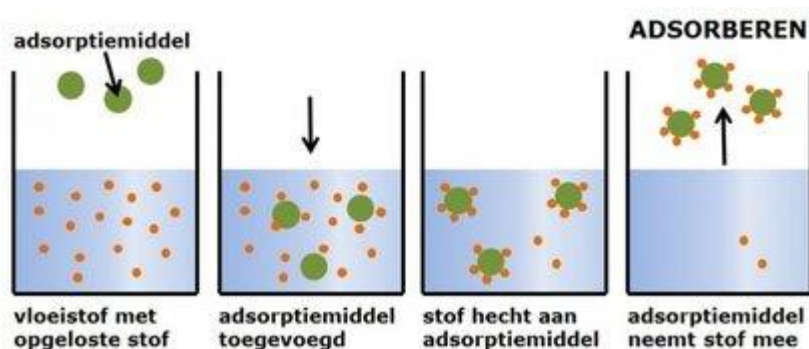
In de zomer zien we in veel plassen, vijvers en sloten blauwalg ontstaan. Als er voldoende fosfaat in het water zit en het is warm weer, kunnen de algen explosief groeien. Blauwalg geeft gezondheidsklachten en is daarom ongewenst in zwemwater. Zwemlust Nieuwersluis (‘het mooiste natuurswembad van Nederland’) verwijdert het fosfaat met ijzerzand. Ook in de sloten rond de Blaricumse nieuwbouwwijk De Blaricummermeent wordt ijzerzand gebruikt. Het ijzerzand bindt het fosfaat, waardoor het niet meer beschikbaar is voor de algen. Om deze toepassing geheel circulair te maken moet er nog een techniek ontwikkeld worden om het fosfaat weer terug te winnen en het zand te regenereren. (Bron: <https://aquaminerals.com/wp-content/uploads/2022/03/AqM-inspiratieboek.pdf>)

Bij Wetsus onderzoeken we dus manieren om fosfaat te kunnen herwinnen, maar ook naar manieren om fosfaat uit het oppervlaktewater te halen en zo eutrofiëring te voorkomen.

De werking van adsorptie

Adsorptie is een fenomeen wat gebruikt kan worden om in water oplosbare deeltjes uit een oplossing te halen. Bij adsorptie hecht de te verwijderen stof zich aan een niet oplosbare stof, de adsorbens/het adsorptiemiddel (figuur 2). Vaak gaat het dan om verbindingen tussen verschillende fasen, bijvoorbeeld een vloeistof en een vaste stof, een gas en een vloeistof of een gas en een vaste stof. De verbindingen die dan gevormd worden zijn bij fysieke adsorptie op basis van Van der Waals krachten of elektrostatische verbindingen. Bij chemische adsorptie (chemisorptie) kunnen ook sterkere, chemische verbindingen gevormd worden.

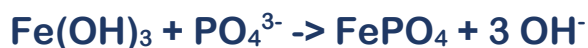
Een groot voordeel van fysieke adsorptie en sommige chemisorptie reacties is dat de adsorbens hergebruikt kan worden. De aangehechte stof kan namelijk makkelijk weer loslaten door de temperatuur of pH te veranderen, of een reactieve stof toe te voegen.



Figuur 2. De werking van adsorptie

Bij het zuiveren van water door middel van adsorptie, vooral bij het verwijderen van fosfor, worden vaak metaaloxiden of metaalhydroxiden gebruikt. Deze (hydr)oxiden zijn namelijk chemisch stabiel, komen veel voor, zijn milieu vriendelijk en kosten niet zoveel. Veel metaal(hydr)oxiden hebben een groot oppervlak, waardoor er veel andere deeltjes zoals fosfor kunnen aanhechten.

In het geval van ijzer(hydr)oxide gaat het om chemisorptie, waarbij het fosfaat ion zich verwisselt met de OH groep van de ijzerhydroxide. De reactievergelijking ziet er dan zo uit:



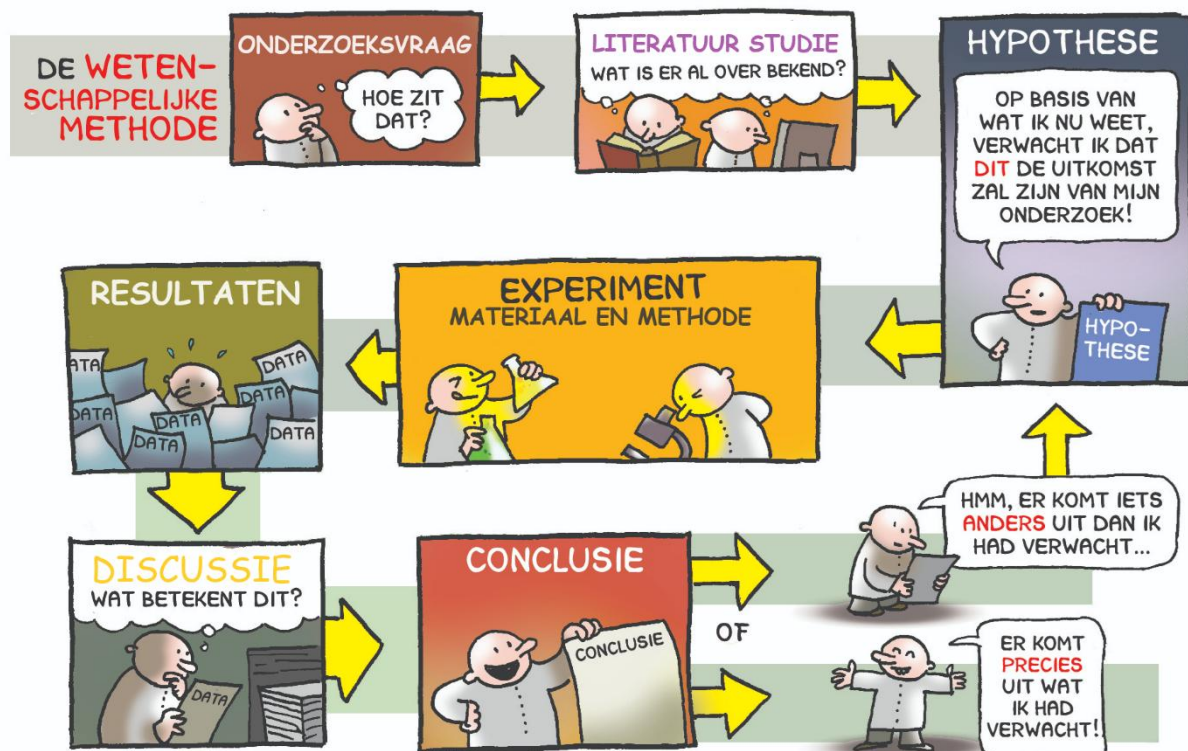
Deze reactie is omkeerbaar door een grote hoeveelheid OH^- toe te voegen zodat de fosfaat weer losgelaten wordt en vervangen wordt door een OH groep. Op deze manier is de fosfaat weer als fosfaat ion in de oplossing aanwezig. Dit proces heet desorptie. De reactievergelijking ziet er dan zo uit:



Een onderzoek opzetten, hoe doe je dat?

Tijdens het opzetten van je onderzoek, bedenk je zo precies mogelijk hoe je elke stap gaat aanpakken. Een natuurwetenschappelijk onderzoek bestaat uit verschillende onderdelen:

- Literatuurstudie: Inleidende informatie over het onderwerp.
- Onderzoeksvraag en hypothese: Een probleembeschrijving met een vraagstelling en een verwacht antwoord.
- Materiaal en methode: Een precieze omschrijving van alle materialen en gebruikte onderzoeksmethode.
- Resultaten: Alle resultaten verwerkt in grafieken/tabellen/afbeeldingen.
- Conclusie/discussie: een uitleg van wat de resultaten betekenen en een (kritisch) antwoord op je onderzoeksvragen. Er volgt een discussie over je conclusies, hoe representatief je experiment is voor de "echte wereld" en over mogelijke vervolgonderzoeken.



Bij het uitvoeren van wetenschappelijk onderzoek begin je vaak met een herhaling van een onderzoek dat al eens uitgevoerd is, een controle experiment. Door experimenten te herhalen waarvan de resultaten al bekend zijn kan je testen of je opstelling werkt zoals je bedacht had. Het is een handige stap om je opstelling, werkplaats en standaardprocedures te leren kennen. In deze toolkit zou je de verschillende experimenten eens met een oplossing van KH_2PO_4 kunnen uitvoeren. Op deze manier leer je hoe de toolkit werkt, en maak je minder snel fouten bij je echte experiment. Ook helpt het je een experimenteel ontwerp te maken.

Experimenteel ontwerp

Tijdens deze stap ontwerp je jouw eigen experiment. Wat wil je te weten komen? Wat is er allemaal mogelijk (met tijd, geld en benodigdheden)? En op welke manier ga je dit onderzoeken?

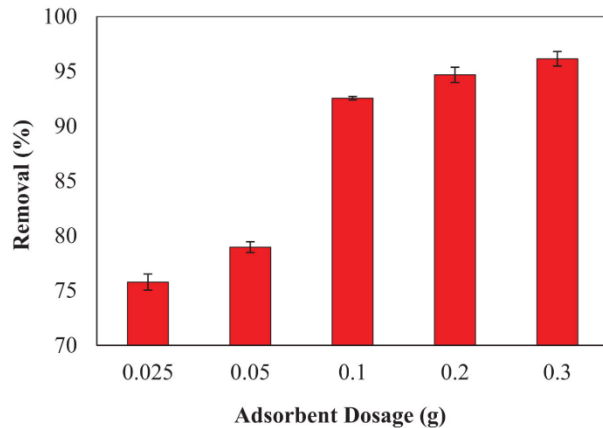
Met een experiment meet je de oorzaak-gevolg relatie tussen een variabele (verschillende soorten oppervlaktewater/afvalwater) en een effect (hoeveelheid teruggewonnen fosfaat). Je ontwerpt de testopstellingen waarmee je je hypothese (wat denk je dat er gaat gebeuren?) kunt onderzoeken en het effect kunt meten van de verschillende variabelen die je hebt gekozen.

Er zijn een aantal belangrijke stappen die je moet doorlopen om een goed experiment te kunnen ontwerpen:

1. Welke variabelen zijn er en waar hebben ze effect op?
 - Verschillende bronnen/samenstellingen/verduunningen van oppervlaktewater
 - Verschillende concentraties metaaloxiden
 - Verschil in duur
2. Maak een hypothese. Deze moet specifiek en testbaar zijn. Bijvoorbeeld:
 - Uit slootwater kan minder fosfaat gefilterd worden dan uit pure urine.
 - Een hogere/lagere pH/temperatuur van het water zorgt voor een betere/slechtere adsorptie van fosfaat.
 - Het gebruik van ijzer(III)oxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) adsorptie is de meest duurzame manier om fosfaat te adsorberen.
3. Plan de stappen van je experiment. Beschrijft hoeveelheden, duur, materialen, etc. Zorg ervoor dat je stappen duidelijk zijn. Denk bijvoorbeeld na over:
 - Ga je je water ook eerst verdunnen of filteren? Waarom wel/niet? Hoeveel?
 - Hoe lang laat je je oplossing adsorberen?
4. Zorg ervoor dat de variabelen die je wilt testen de enige variabelen zijn in de opstelling (het enige wat je steeds verandert). Bijvoorbeeld:
 - Alle experimenten vinden plaats bij dezelfde temperatuur en bij dezelfde pH als je bijvoorbeeld het effect van de tijd wilt meten.
5. Ontwerp een opstelling. Hoeveel verschillende soorten water wil je testen? Hoe vaak wil je een experiment herhalen om een betrouwbaar resultaat te krijgen?
 - Tijdens je onderzoek is het nodig om controles uit te voeren zodat je je resultaten kunt interpreteren. Controles bestaan uit een positieve en een negatieve controle. Van je controles weet je van te voren welke uitkomst ze moeten geven. Een positieve controle geeft je zeker weten een positief resultaat – een oplossing van KH_2PO_4 bijvoorbeeld, als je fosfaatgehalte wilt testen. Een negatieve controle geeft zeker weten een negatief resultaat – demiwater bijvoorbeeld, daar zit geen fosfaat in.
6. Bepaal hoe je je resultaten gaat analyseren. Wat vertelt een meetresultaat je over je onderzoeksvraag?

Resultaat analyse

Om je resultaten te analyseren ga je de gekozen variabelen met elkaar vergelijken. Voor een overzichtelijk resultaat zet je je resultaten in grafieken of tabellen. Hieronder vind je een aantal voorbeelden met een korte uitleg.



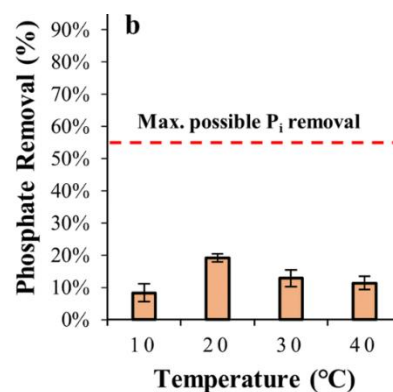
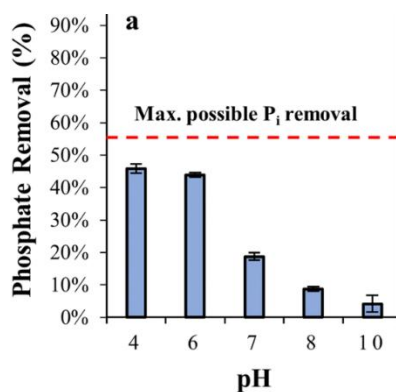
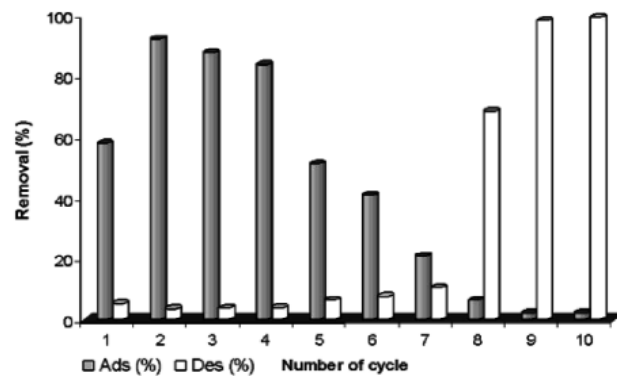
Voorbeeld: In dit voorbeeld vergelijken de onderzoekers de hoeveelheid toegevoegde adsorbens (Adsorbent Dosage (g)) met het percentage verwijderde fosfaat (removal %)). Je ziet dat een verhoging van 0,1 naar 0,3 gram veel minder effect heeft dan van 0,05 naar 0,1.

(Bron: Al-Saeedi, Ashour& Alprol 2023)

Voorbeeld: In dit voorbeeld vergelijken de onderzoekers hoeveel procent fosfaat er geadsorbeerd en gedesorbeerd wordt (removal % Ads en Des) per keer dat een oplossing het proces doorloopt (number of cycle).

Uit deze grafiek blijkt dat het omslagpunt bij 6-8 cycli ligt.

(Bron: Shah et al. 2015)



Voorbeeld: In dit voorbeeld vergelijken de onderzoekers verschillen in pH en temperatuur met het percentage fosfaat dat uit de oplossing wordt geadsorbeerd. Je ziet dat de adsorptie beter werkt bij een lage dan bij een hoge pH, en het beste bij een temperatuur bij de 20 graden. De pH heeft meer invloed op de adsorptie dan de temperatuur.

(bron: Hussein et al. 2024)

De toolkit gebruiken

In dit hoofdstuk wordt in elke module een experiment omschreven. Door modules 1 t/m 4 te volgen doorloop je het hele proces van het herwinnen van fosfaat. Met een ijzeroxide adsorbens adsorbeer je fosfaat uit afvalwater, waarna je door middel van desorptie de fosfaat weer van de ijzeroxide kan scheiden voor hergebruik.

Veiligheid

Tijdens het uitvoeren van alle modules draag je een **labjas** en **veiligheidsbril**.

Wanneer je werkt met NaOH en de fosfaat-kit draag je ook **handschoenen**.

Alle modules waarbij je NaOH gebruikt voer je uit in de **zuurkast**.



Opruimen

Wanneer je je vloeistoffen wilt opruimen, meet je eerst de pH. Leeg ze dan op de juiste plaats. Instrumenten zoals lepels en glaswerk kan je schoonmaken onder de kraan.

Module 0: Afvalwater verzamelen

Het type afvalwater dat je wilt testen bepaal je zelf. Dit kan (kunstmatige) urine zijn, of slootwater uit een boerensloot bij een boerderij die kunstmest gebruikt. Water naast een snelweg, of juist in een natuurgebied. Daarnaast kun je ook kookwater van aardappels, pasta of rijst testen.

Het is in elk geval belangrijk vooraf de concentratie fosfaat en stikstof in je afvalwater te meten, en nadat je struviet hebt gemaakt opnieuw. Op deze manier kun je uitrekenen hoeveel fosfaat en stikstof er in je struviet is gebonden.

Buitenwater

Het type afvalwater dat je wilt testen bepaal je zelf. Dit kan slootwater zijn uit een boerensloot, bij een boerderij die kunstmest gebruikt of juist bij een biologische boer. Water naast een snelweg, of juist in een natuurgebied. Water vlakbij een fabriek. Buitenwater moet je wel goed zeven en filteren voor gebruik. Zeef het water eerst met een fijne zeef, om kroos en kleine vervuilingen te verwijderen. Giet het water daarna door een koffiefilter heen om ook de hele kleine deeltjes uit het water te verwijderen.

Eigen urine

Je kunt voor de experimenten je eigen urine gebruiken. Hiervoor moet je je plas opvangen en bijvoorbeeld een aantal keer op een emmer plassen. Het is belangrijk dat je verse urine gebruikt. Bewaar je plas niet langer dan 48 uur en bewaar het in een schone afgesloten fles in de koelkast tot je met het experiment begint. Je kunt ook een beetje invriezen als je pas later de concentraties fosfaat en ammonia wilt gaan meten. Hoewel we urine vaak "vies" vinden, is het -mits vers- een schone en veilige vloeistof om mee te werken. Urine bevat nauwelijks tot geen bacteriën of ziekteverwekkers.

Kunstmatige urine

Wil je kunstmatige urine gebruiken? Hieronder vind je het recept.

Stof	Formule	Molmassa g/mol	Concentratie g/L
ureum	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60,062	20,0
natriumwaterstofcarbonaat	NaHCO_3	84,008	2,1
natriumsulfaat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	322,16	3,2
ammoniumchloride	NH_4Cl	53,49	1,3
natriumchloride	NaCl	58,44	5,2
kaliumpyrofosfaat	KH_2PO_4	136,086	1,0
dikaliumpyrofosfaat	K_2HPO_4	174,18	1,2
calciumchloride	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	147,032	0,4
magnesiumsulfaat	MgSO_4	120,37	0,5

Materiaal

- Bekerglazen
- Demi-water
- Ingrediënten kunstmatige urine
- Weegschaal
- Magneetroerder met magneet-roerstaaf

Methode

1. Weeg alle ingrediënten nauwkeurig af.
2. Vul een bekeerglas met een liter demi-water.
3. Plaats het bekeerglas met de roerstaaf op een magneetroerder om te roeren.
4. Voeg de ingrediënten een voor een toe en wacht tot alle stoffen zijn opgelost. Dit kan lang duren.

Blancheerwater aardappelverwerker

Fosfaat kan ook uit het afvalwater van aardappelverwerkers gehaald worden. Patat en aardappelfabrikant Aviko doet dit al en maakt ongeveer 1000 ton struviet (een mineraal dat fosfaat bevat) per jaar. In Nederland wordt op jaarbasis 3,5 miljoen ton aardappelen verwerkt. Uit 500 ton aardappel is in theorie 1 ton struviet $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ te winnen. Op jaarbasis komt dit neer op een potentieel van 7.000 ton struviet!

Bij Aviko wordt er fosfaat gewonnen uit blancheerwater: water waarin de aardappelen kort hebben gekookt. Je kunt zelf ook aardappel-afvalwater maken door aardappels te koken en het kookvocht te gebruiken, aardappelpuree te maken in veel water en het water eruit te zeven of door rauwe aardappels te raspen en te spoelen.

Afvalwater van een rioolwaterzuivering

Je kunt ook proberen om fosfaat te winnen uit rioolwater of van afvalwater dat bij een bepaalde stap in een rioolwaterzuiveringsinstallatie is. Werken met afvalwater brengt risico's met zich mee. Wil je dit water gebruiken? Overleg dan met een klaarmeester (de beheerder van een rioolwaterzuiveringsinstallatie) welk water veilig gebruikt kan worden en hoe je met het water moet werken. Rioolwater bevat namelijk bacteriën waar je ziek van zou kunnen worden. Het is van belang dat je goed je handen wast, en dat je glaswerk, de tafel etc goed schoonmaakt. Denk er aan dat je niet met vieze vingers aan bijvoorbeeld deurklinken of aan je telefoon zit. Wetsus kan je in contact brengen met een klaarmeester.

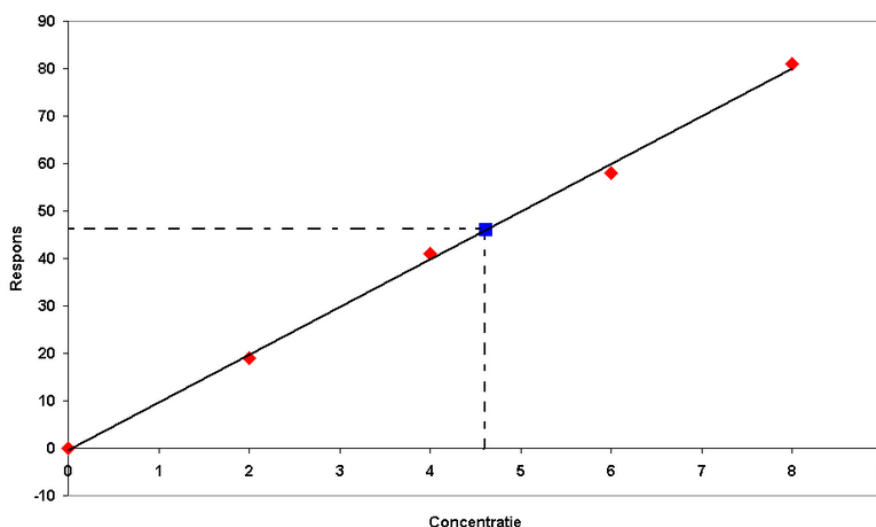
Module 1: Analyse van je monsters

Voor dat je begint met het verwijderen van fosfaat, meet je hoeveel fosfaat er in je monsters zit. Deze gegevens heb je nodig om achteraf te kunnen berekenen hoeveel fosfaat er uit het afvalwater is verwijderd.

Colorimetrie is een meet-methode die gebruik maakt van de licht-absorptie van een gekleurde vloeistof om de concentratie te bepalen. Hoe hoger de concentratie van een gekleurde stof in een vloeistof, hoe meer licht er geabsorbeerd wordt. In andere woorden, de hoeveelheid licht-absorptie is een maat voor de hoeveelheid gekleurde stof.

Een colorimeter meet de hoeveelheid licht-absorptie (E). Om absorptie om te rekenen naar een specifieke concentratie gebruik je een ijklijn als referentie. Als je op school geen colorimeter hebt, kun je de spectrofotometer gebruiken die is bijgeleverd in deze toolkit. Je meet hiermee de hoeveelheid licht wat wordt doorgelaten in Lux.

Een ijklijn, ook wel een standaard-curve of referentielijn genoemd, is een veel gebruikte manier om een concentratie te bepalen. Een onbekend monster met onbekende concentratie wordt vergeleken met een set bekende monsters met een bekende concentratie waardoor je een lijn trekt. Bekijk onderstaande afbeelding goed en probeer het principe van een ijklijn te begrijpen.



Principe van een ijklijn. Op de Y-as de respons, in dit geval licht-absorptie (E) en op de X-as de concentratie, in dit geval fosfaat. Door eerst een aantal monsters met een bekende concentratie te meten en in de grafiek te zetten (rode stippen) en daar vervolgens een lijn door te trekken, krijg je een ijklijn. Daarna kun je een monster met een onbekende concentratie meten (blauwe stip), en deze bij de gemeten Y-waarde op de ijklijn zetten. Vervolgens kun je de concentratie aflezen op de X-as.

Excel biedt de mogelijkheid om een ijklijn te trekken door een aantal meetpunten in een grafiek. Wil je weten hoe je dit moet doen? Bekijk bijvoorbeeld dit filmpje met uitleg: <https://youtu.be/9bf-kReCWcA?si=XLPZVX1Az3li5Ki8>

Materialenlijst

- Fosfaat test kit
- KH_2PO_4 oplossing (5 mg/l PO_4) (deze maak je zelf)
- Spectrofotometer
- Plastic cuvetten
- Je te meten monsters

Extra veiligheidsvoorschriften

Draag een labjas en veiligheidsbril. Draag handschoenen wanneer je met de fosfaat test kit werkt.

Ijklijn maken.

1. Maak eerst de oplossingen voor de ijklijn: allereerst heb je een exacte standaardoplossing nodig van 5g/L PO_4 .

Om dit te maken gaan we KH_2PO_4 oplossen. Hoeveel gram KH_2PO_4 moeten we afwegen voor een liter PO_4 van 5g/L?

Molmassa van KH_2PO_4 : 136.09 g/mol

Molmassa van PO_4^{3-} : 94.97 g/mol

Relatie tussen KH_2PO_4 en PO_4^{3-} : Er is 1 mol PO_4^{3-} per mol KH_2PO_4 nodig.

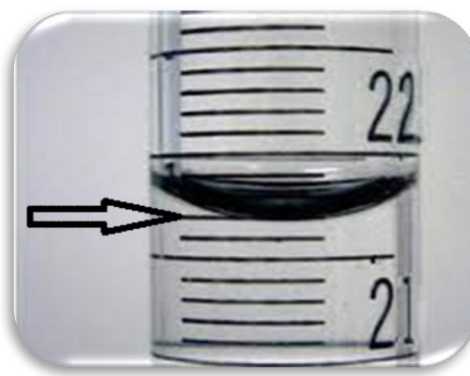
Benodigde hoeveelheid KH_2PO_4 :

Om 94,97 gram PO_4^{3-} te verkrijgen, heb je dus 136.09 gram KH_2PO_4 nodig.

Ofwel:

In elke gram opgeloste KH_2PO_4 zit $94,97/136,09=0,70$ gram PO_4^{3-} .

- Weeg tussen de 0,1 en 0,5g KH_2PO_4 af.
Voorbeeld: je weegt 0,25g KH_2PO_4 af.
- Bereken hoeveel mg PO_4^{3-} dit bevat.
Voorbeeld: $0,25 \times 0,70 = 0,175 \text{ mg } \text{PO}_4^{3-}$
- Bereken hoeveel ml water je moet toevoegen om een concentratie van 5g/L te krijgen.
Voorbeeld: $0,175 \text{ g } \text{PO}_4^{3-} / 5 \text{ g/L} = 0,035 \text{ L}$. Dit is 35ml.
- Voeg deze hoeveelheid water heel precies toe, gebruik hiervoor een pipet en een pipetteerballon. Weet je niet (meer) hoe dit werkt? Vraag je scheikunde docent of TOA om hulp.



Nu heb je een oplossing van 5 gram per liter, voor de ijklijn hebben we een oplossing van 5milligram per liter nodig. 1000x verdund dus.

Je kunt je oplossing verdunnen door precies 1ml te nemen, en aan te vullen met 9ml water. Je hebt dan 10x verdund. Herhaal dit nog een keer, nu met 2ml en aanvullen met 18ml water en je hebt 100x verdund. Als laatste stap vul je deze 20ml aan met 180ml water, nu heb je 1000x verdund. Zo krijg je 200ml van 5mg/L PO_4 . Dit heb je niet alleen voor de ijklijn nodig, maar ook als positieve controle tijdens het experiment.

2. Maak de oplossingen voor de ijklijn met een reeks bekende PO_4^{3-} concentraties volgens onderstaande tabel. Je gebruikt een stockoplossing van 5mg/L PO_4 .

	Concentratie mg/L PO_4		Demi-water
Stockoplossing	5,0	10 ml	0ml
	4,0	8 ml van stockoplossing	2 ml
	2,5	5 ml van stockoplossing	5 ml
	1,0	2 ml van stockoplossing	8 ml
	0,5	1 ml van stockoplossing	9 ml
	0,25	0,5 ml van stockoplossing	9,5 ml
	0,1	0,2 ml van stockoplossing	9,8 ml
	0	0 ml van stockoplossing	10 ml

3. Kleur met behulp van de fosfaat test kit de verschillende oplossingen. Lees de instructies van de kit en volg de stappen: Voeg 5mL van een oplossing toe aan een van de plastic bakjes die zijn meegeleverd. Voeg 5 druppels van potje 1 toe (draag handschoenen!) en vervolgens een lepeltje (zit in het potje) van potje 2 toe. Roer totdat alles is opgelost. De oplossing kleurt nu blauw. Hoe hoger de concentratie fosfaat, hoe blauwer de oplossing zal kleuren.
4. Meet met behulp van de spectrofotometer de hoeveelheid lux die wordt doorgelaten: sluit de spectrofotometer aan op een computer. Voeg de gekleurde (of in het geval van de controle de transparante) oplossing van je monster toe aan een plastic cuvet en plaats deze in de spectrofotometer. Lees de hoeveelheid lux af. Na het testen van de verschillende concentraties met behulp van de kit, kun je een ijklijn maken.



Monsters meten.

1. Kleur met behulp van de fosfaatkits nu je watermonsters en meet deze. Bepaal met behulp van de ijkgrafiek de onbekende concentraties.

Module 2: Ijzeroxide adsorbens maken

In deze module ga je een ijzeroxide adsorbens maken. Deze kan je gebruiken om fosfaat uit een oplossing te halen. Om de adsorbens te maken voeg je NaOH toe aan een $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ oplossing. De volgende reactie vindt dan plaats:



Bereiding:

1. Maak 80ml 0,26M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ oplossing in een 200 ml bekeerglas met een roerstaafje. Gebruik hiervoor gedestilleerd of gedemineraliseerd water.
2. Maak 80ml 1,25M NaOH oplossing in een 200 ml bekeerglas met een roerstaafje. Gebruik hiervoor ook gedestilleerd of gedemineraliseerd water.
3. Voeg voorzichtig steeds een beetje van de NaOH oplossing toe aan de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ oplossing, tot de pH ongeveer 13 is. Doe dit met een knijppipet en langzaam, de pH kan namelijk ineens hard stijgen.
4. Langzaam zie je een bruine neerslag vormen in het bekeerglas, dit zijn de Fe^{3+} ionen die samen met OH^- ionen neerslaan als ijzeroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Laat het bekeerglas 30 minuten op de roerder staan.
5. Giet de inhoud van het bekeerglas door een filter en bewaar de ijzeroxide neerslag. Spoel de neerslag in het filter door met demiwater tot de pH van het spoelwater lager is dan 9. Roer ondertussen een beetje, zodat alle neerslag "gewassen" wordt. Hierdoor worden alle losse OH^- ionen weggespoeld zodat die geen effect kunnen hebben op de adsorptie.
6. Laat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ een dag drogen. Dit gedroogde materiaal ga je straks gebruiken als adsorbens.
7. Bewaar de adsorbens in een plastic testbuisje in de koelkast tot je het weer gaat gebruiken.

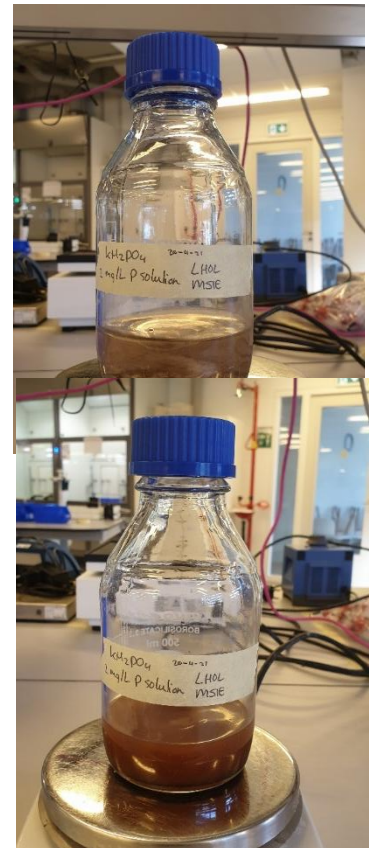


Module 3: Adsorptie van fosfaat

In deze module ga je fosfaat adsorberen uit je eigen watermonsters met je zelfgemaakte ijzeroxide adsorbens. De volgende reactie vindt dan plaats:



1. Verzamel 100ml van al je te testen watermonsters. Gebruik als positieve controle 100ml 5,0mg/L PO_4 , deze oplossing heb je tijdens de eerste module al gemaakt.
2. Doe de 100ml van je oplossingen in een fles met een dop. Voeg de juiste hoeveelheid gedroogde ijzeroxide adsorbens toe, die je in de vorige module gemaakt hebt. Sluit de fles af met de dop.
Je kunt met behulp van de reactievergelijking en de gemeten concentratie fosfaat van je monster zelf uitrekenen hoeveel ijzeroxide je nodig hebt om alle fosfaat te laten reageren. Voeg tenminste deze hoeveelheid toe, het mag ook een beetje meer zijn (een overmaat).
3. Zet de oplossing voor tenminste 12 uur (overnacht) op een roerplaat met roerstaafje. Gedurende deze tijd zal de fosfaatadsorptie aan de ijzeroxide plaatsvinden. Stop de volgende dag het roeren. De oplossing is inmiddels bruin gekleurd door de suspensie van ijzeroxide. Gebruik een spuitje om 10 ml van de suspensie te filteren door een 0,45 μm membraan en vang het filtraat op in een apart plastic testbuisje.
Het is belangrijk om de suspensie te filteren om de gesuspenderde ijzeroxide deeltjes te verwijderen. Maar houd er rekening mee dat de filtratie alleen vaste deeltjes verwijdert en niet de opgeloste fosfaten. Dus alle fosfaatverwijdering die plaatsvindt, komt alleen door adsorptie.
4. Meet de fosfaatconcentratie van je gefilterde oplossingen. Je kunt je fosfaatconcentratie ook later meten, bewaar je monsters dan zolang in de koelkast. Hoeveel fosfaat heb je kunnen verwijderen? Wat voor percentage is dit? Schrijf je resultaten uit in tabel of grafiek.

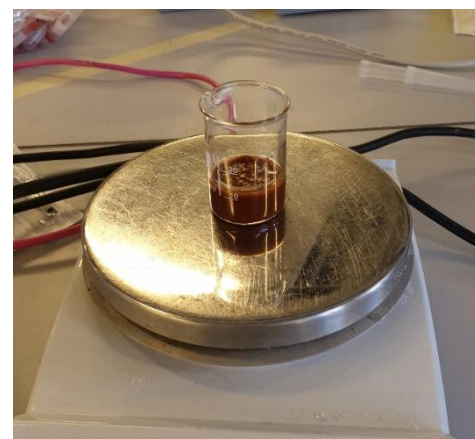


Module 4: Desorptie van fosfaat

In deze module ga je fosfaat winnen uit de geadsorbeerde ijzer(hydr)oxide. Deze adsorptiereactie is namelijk omkeerbaar wanneer het in contact komt met een basische oplossing, omdat hier veel hydroxide ionen inzitten. Deze ionen zorgen ervoor dat de fosfaat losgelaten wordt doordat de hydroxide ionen binden met de ijzer atomen. Deze reactie wordt desorptie genoemd. Op deze manier kunnen het fosfaat en de ijzeroxiden weer hergebruikt worden.



1. Nadat je klaar bent met het adsorptie experiment, filter je je gebruikte adsorbens uit de oplossing met een glazen trechter en filter papier. Spoel de adsorbens dat overblijft in het filter door met demi water.
2. Neem dit adsorbens en voeg 10 ml 1M NaOH oplossing toe en geef de oplossing de tijd om te reageren door 2 uur te roeren op een roerplaat.
3. Gebruik een spuitje om 10 ml van deze oplossing te filteren met een 0,45 µm membraan en bewaar het filtraat. Verdun het filtraat tenminste 20 keer zodat de oplossing minder basisch wordt. Dit is nodig om de concentratie spectrofotometrisch te kunnen meten.
4. Meet de fosfaatconcentratie van je gefilterde oplossingen. Je kunt je fosfaatconcentratie ook later meten, bewaar je monsters dan zolang in de koelkast. Als je de waarde kwantitatief meet, zorg ervoor dat je de uitkomst vermenigvuldigt met de verdunningsfactor zodat je de daadwerkelijke fosfaatconcentratie krijgt. Zo kan je bepalen hoeveel van de geadsorbeerde fosfaat weer losgelaten kan worden in een oplossing.
5. Hoeveel fosfaat heb je kunnen verwijderen? Wat voor percentage is dit? Schrijf je resultaten uit in tabel of grafiek.



Bronnen

Websites:

https://pure.tudelft.nl/ws/portalfiles/portal/110957790/Afvalwater_2018.pdf

<https://www.stowa.nl/sites/default/files/assets/PUBLICATIES/Publicaties%202000-2010/Publicaties%202005-2009/STOWA%202006-25.pdf>

<https://www.wur.nl/nl/onderzoek-resultaten/onderzoeksinstituten/food-biobased-research/show-fbr/duurzaam-fosfaat-uit-afvalwater-filteren-met-een-magnetisch-veld.htm>

<https://www.efgf.nl/producten/fosfaat/#:~:text=De%20belangrijkste%20nutri%C3%ABnten%20zijn%20stikstof,belangrijke%20grondstof%20voor%20de%20kunstmestindustrie.>

<https://aquaminerals.com/wp-content/uploads/2022/03/AqM-inspiratieboek.pdf>

<https://www.microbiologie.info/fosfaat%20keten%20kringloop.html#:~:text=Er%20is%20geen%20aanvoer%20nodig,Er%20is%20geen%20kringloop.>

<https://www.examenoverzicht.nl/scheikunde/scheidingsmethoden>

Rapporten en studies:

30 vragen en antwoorden over fosfaat. <https://edepot.wur.nl/4399>

Centraal Bureau voor de Statistiek (2022). Steeds minder stikstof en fosfaat uit rioolwater in oppervlaktewater.

Wetenschappelijke artikelen:

Al-Saeedi, S. I., Ashour, M., & Alprol, A. E. (2023). Adsorption of toxic dye using red seaweeds from synthetic aqueous solution and its application to industrial wastewater effluents. *Frontiers in Marine Science*.

Cordell, D., & White, S. (2011). Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, 3(10), 2027-2049.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

Hussein, F. B., Cannon, A. H., Hutchison, J. M., Gorman, C. B., Yingling, Y. G., & Mayer, B. K. (2024). Phosphate-binding protein-loaded iron oxide particles: adsorption performance for phosphorus removal and recovery from water. *Environmental Science: Water Research & Technology*.

Li, M., Liu, J., Xu, Y., & Qian, G. (2016). Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental Reviews*, 24(3), 319-332.

Shah, I., Adnan, R., Wan Ngah, W. S., & Mohamed, N. (2015). Iron impregnated activated carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue: regeneration and kinetics studies. *PloS one*, 10(4), e0122603.