

Drie veelbelovende adsorbentia voor vergaande PFAS-verwijdering uit grondwater

Tiza Spit, Jordi Wevers, Martijn van Houten (Witteveen+Bos), Aiko Hensums (gemeente Doetinchem)

Op een bedrijfslocatie in Doetinchem zit een grote hoeveelheid PFAS in de bodem en het grondwater. In een pilotonderzoek is de effectiviteit van verschillende adsorbentia onderzocht om deze PFAS uit het grondwater te verwijderen. Uit dit onderzoek, uitgevoerd tussen april en augustus 2023, kwamen drie veelbelovende adsorbentia naar voren: FLUOROSORB®, DEXSORB® en ZVZ-22. Deze hebben een zeer hoge verwijderingscapaciteit voor PFAS en vormen een goed alternatief voor actiefkool. Verder is voor DEXSORB regeneratie mogelijk zonder verwerking in verbrandingsovens of stort van het afval.

Bij een bedrijf aan de Voltastraat in Doetinchem heeft tot 2020 lekkage uit ruim 1.300 Intermediate Bulk Containers (IBC's) met blusschuim plaatsgevonden. Dit blusschuim bevat per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS). Als gevolg van de lekkage bevinden zich in de bodem en het grondwater rondom Voltastraat 86 hoge PFAS-concentraties. Dit heeft risico's voor mens en milieu tot gevolg, wat saneren noodzakelijk maakt. De gemeente Doetinchem en de provincie Gelderland staan voor de grote uitdaging om deze PFAS uit het milieu te verwijderen en verspreiding te voorkomen. Vandaar dat de gemeente op zoek is naar technieken die PFAS kosteneffectief en duurzaam uit vervuild grondwater kunnen verwijderen. Een extra uitdaging is om het afvalwater van dit proces zodanig te zuiveren dat dit voldoet aan de normen voor lozing op de Oude IJssel.

Alternatief voor actiefkool

Er zijn verschillende manieren om PFAS uit water te verwijderen, waaronder technieken die gebruik maken van adsorbentia. Het te behandelen water loopt door bijvoorbeeld een filterbed, waarbij PFAS aan het adsorbens vast blijft zitten. Actiefkool is een bekend voorbeeld van zo'n adsorbens dat in Nederland al op verschillende locaties wordt toegepast. Er zitten echter nadelen aan de toepassing van actiefkool. Zo is de absorptiecapaciteit niet hoog, worden de normen voor korte ketens niet altijd gehaald en moet de verzadigde kool worden verwerkt om de PFAS daadwerkelijk af te breken. Dit gebeurt meestal in verbrandingsovens bij een temperatuur van minimaal 1.200 graden. Als deze temperatuur niet wordt gehaald, vindt geen complete vernietiging plaats en is de kans aanwezig dat er alsnog PFAS in het milieu terecht komen.

Deze kennis is de aanleiding geweest om in Doetinchem, ter voorbereiding op de bemaling van locatie Voltastraat, een pilotonderzoek op te zetten waarbij drie veelbelovende alternatieven voor actiefkool met elkaar worden vergeleken: DEXSORB, FLUOROSORB en ZVZ-22. Het doel van het pilotonderzoek is het testen van de verschillende adsorbentia voor de situatie aan de Voltastraat. Hierbij wordt gekeken naar de effectiviteit van de verwijdering en daaropvolgende verwerking (vernietiging) van PFAS, kosten en duurzaamheid. Om deze aspecten af te wegen, zijn de onderliggende kennisvragen beantwoord:

- 1 Hoe effectief worden PFAS verwijderd door de verschillende adsorbentia?
- 2 Wat is de vrachtverwijdering van PFAS door de verschillende adsorbentia?
- 3 Welke stoffen worden beter verwijderd door elk van de verschillende adsorbentia?

4 Hoe worden de adsorbentia na vezadiging verwerkt?

Drie veelbelovende adsorbentia

Van de drie adsorbentia in dit onderzoek wordt geclaimd dat ze allemaal selectiever PFAS verwijderen dan actiefkool. De drie adsorbentia zijn geproduceerd op basis van verschillende materialen en bevinden zich nog in uiteenlopende *technology ready levels* (TRL; schaal van 1-9 met 1 = fundamenteel onderzoek en 9 = op de markt). De drie onderzochte adsorbentia worden hieronder verder toegelicht.

DEXSORB®

DEXSORB is een innovatief materiaal bestaande uit β -cyclodextrines, ontwikkeld door CycloPure, met momenteel een TRL van 6. Het is een biobased adsorbens met een hoge capaciteit, gemaakt van maïzetmeel, dat oorspronkelijk gebruikt werd in de luchtverfrissersindustrie maar later ook veelbelovend bleek voor waterbehandeling. β -cyclodextrines lijken op kleine open 'cupjes' die effectief en selectief organische microverontreinigingen adsorberen door een combinatie van elektrostatische en hydrofobe interacties en een uitsluitingsmechanisme op basis van molecuulgrootte. DEXSORB kan door de hoge capaciteit en eerder genoemde selectiviteit kosteneffectief PFAS en andere verontreinigingen uit het water filtreren. Ook kan het materiaal in-situ geregenereerd worden met ethanol, waarmee DEXSORB zich onderscheidt van de andere single-use adsorbentia.

FLUOROSORB®

FLUOROSORB is een adsorbens dat is ontwikkeld door CETCO om specifiek per- en polyfluoroalkylstoffen te verwijderen. FLUOROSORB heeft momenteel een TRL van 6-7. Het onderscheidt zich van andere adsorbentia door de hoge capaciteit en specificiteit; het is in staat om het volledige spectrum van PFAS aan zich te binden. Het materiaal is niet gevoelig voor co-contaminatie van andere vervuilende stoffen, zoals BTEX, TCE, koolwaterstoffen (zoals diesel), organisch materiaal, of zoutgehalte of pH. Als een FLUOROSORB een deeltje PFAS adsorbeert, zet het uit, waardoor de kinetiek en de capaciteit van het adsorbens wordt verhoogd.

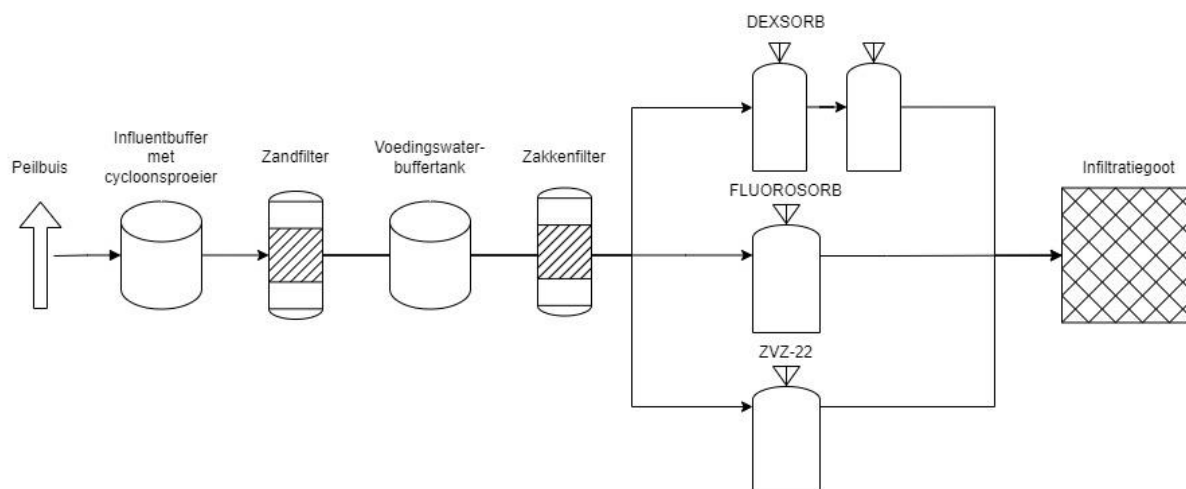
ZVZ-22

In de zoektocht naar meer kostenefficiënte, alternatieve zuiveringstechnieken heeft Viritec, de aannemer voor het pilotonderzoek, mogelijkheden onderzocht om een eigen adsorbens op de markt te brengen. Deze ontwikkeling werd gestart in 2022 en bevindt zich nog een vroeg stadium (TRL 4-5). De voordelen van ZVZ-22 liggen met name in de lagere kostprijs en een grote mate van beschikbaarheid voor (uiteindelijk) full-scale projecten. ZVZ-22 is een adsorbens op basis van aluminiumsilicaten en zeolieten. ZVZ-22 is toepasbaar voor de adsorptie van specifieke vluchtige organische stoffen, specifieke zware metalen en PFAS-verbindingen.

Opzet van de pilotinstallatie

Het pilotonderzoek aan Voltastraat 86 heeft plaatsgevonden van 21 april tot 16 augustus 2023. In deze periode zijn drie verschillende PFAS-concentraties getest, waarbij de adsorptiefilters bedreven zijn met een debiet van 0,5 m³/u. Het onttrokken grondwater (bemalingswater) is voorbehandeld met een beluchtingsstap, zandfilter en zakkenfilter om zwevende stof en ijzer te verwijderen. Na de voorbehandeling is het onttrokken grondwater parallel behandeld voor verwijdering van PFAS met

DEXSORB, FLUOROSORB en ZVZ-22 (zie afbeelding 1). De ontwerpgrondslagen van de adsorptiefilters zijn gepresenteerd in tabel 1.



Afbeelding 1. Procesflowdiagram pilotonderzoek Voltastraat

Tabel 1. Ontwerpgrondslagen van de drie adsorptiefilters

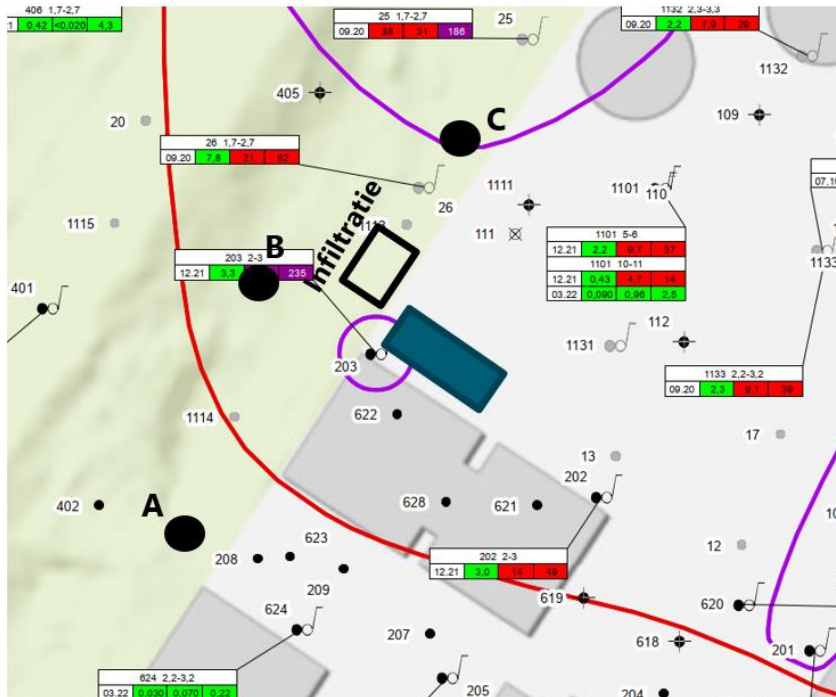
	Eenheid	DEXSORB	FLUOROSORB	ZVZ-22
Kolomeigenschappen				
volume	L	87,5	62	82
interne diameter	cm	24	26,5	30
kolomhoogte	cm	150	170	170
bedhoogte	cm	92	115	115
debiet	m ³ /u	0,5	0,5	0,5
EBCT	minuten	10,4	7,5	9,8
filtratiesnelheid	m/u	11	9	7
Karakteristieke eigenschappen adsorbentia				
dichtheid	kg/L	0,4	0,8	0,8 - 0,9
gewicht	kg	35	50	65
specifieke adsorptiecapaciteit *	g PFAS/ton	600	15 - 75	30**
totale adsorptiecapaciteit*	g PFAS	21	0,8 - 3,7	2,0

* Dit betreft de capaciteit volgens producent, dit is geen onderzoeksresultaat

** Nog onbekend, dit is een geschatte waarde

Pilotfasering

Het pilotonderzoek is uitgevoerd in drie fases, waarbij grondwater onttrokken werd met oplopende PFAS-concentraties (zie ook afbeelding 2). Zo kan doorslag van de, moeilijk te verwijderen, kortere ketens (PFBA, PFPeA) goed in kaart worden gebracht voor de lagere PFAS-concentraties in fase A en B, en kan in fase C, bij hogere concentraties, de doorslag van de langere ketens geobserveerd worden. De PFAS-concentraties per locatie zijn weergegeven in tabel 2. Fase A en B, de lagere concentraties, hebben beiden drie weken geduurd. Fase C is verlengd tot vijf weken om met zekerheid ook doorslag bij de langere ketens te behalen. Dit houdt in dat de pilot in totaal elf weken heeft gedraaid.



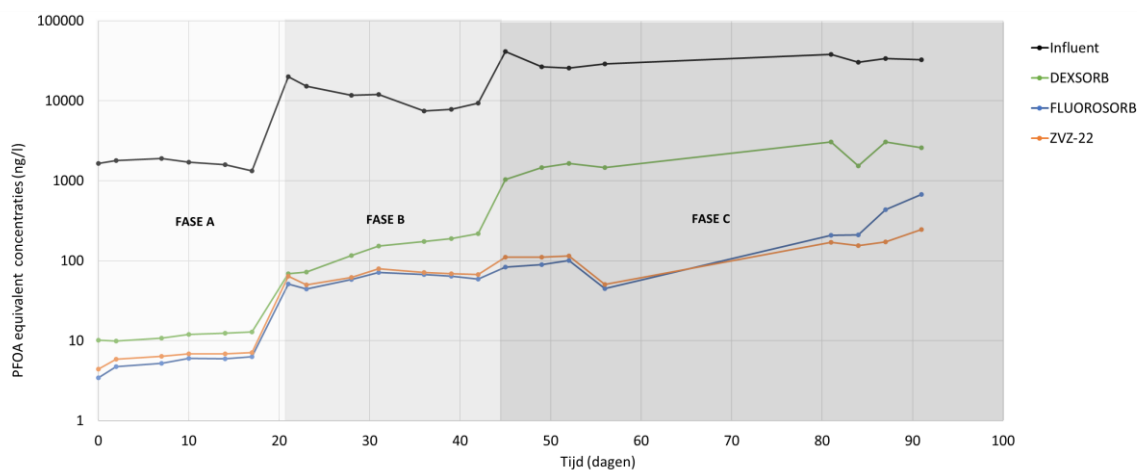
Afbeelding 2. Locatie van de pilot en de infiltratiepunten

Tabel 2. Gemiddelde concentraties per fase (locatie) in Voltastraat. Fase A heeft relatief lage PFAS-concentraties, Fase C relatief hoge en Fase B zit hier tussenin. Zie ook afbeelding 2

PFAS	Eenheid	Fase A (laag)	Fase B (middel)	Fase C (hoog)
PFOA totaal	ng/l	123	719	3100
PFOS totaal	ng/l	580	2500	5700
6:2 FTS	ng/l	247	7076	34250
PFBA	ng/l	59	419	2750
PFPeA	ng/l	178	1886	4500
PFHxA	ng/l	168	2143	13000
PFHpA	ng/l	75	549	2650
PFNA	ng/l	1	2	17
4:2 FTS	ng/l	1	36	155

Resultaten: hoge vrachtverwijdering

Afbeelding 2 laat zien hoe de concentraties in de uitgaande stromen zich verhouden tot de influentconcentraties. Dit is gedaan op basis van PFOA-equivalenten, die zijn vastgesteld door het RIVM om met een omrekeningsfactor voor ieder PFAS-type de schadelijkheid ten opzichte van de referentiestof PFOA te berekenen.



Afbeelding 3. Influent- en uitgaande PFAS-concentraties, uitgedrukt in PFOA-equivalenten, gedurende de looptijd van de pilot. In de grafiek is gekozen voor een logaritmische schaal om de hoge en lage concentraties in de verschillende fases in één grafiek te kunnen vergelijken

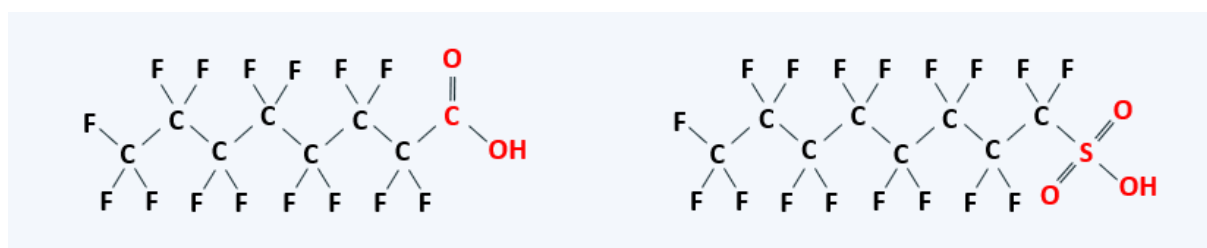
Uit de resultaten, zoals weergegeven in afbeelding 2, is duidelijk op te maken dat de drie adsorbentia bij alle influentconcentraties effectief PFAS kunnen verwijderen. Aan het einde van fase C (laagste PFAS-concentratie) verwijdert DEXSORB nog >70% van alle PFAS. Voor FLUOROSORB en ZVZ-22 is dit nog >90%. De totale behaalde vrachtverwijdering tijdens het onderzoek bedraagt voor FLUOROSORB, DEXSORB en ZVZ-22 respectievelijk 1.700, 900 en 1.300 gram PFAS per ton adsorbens. Dit is significant hoger dan de vrachtverwijdering die met actiefkool kan worden behaald (~25 g/ton).

Resultaten: Effecten van zuurgroep en ketenlengte op verwijdering

Tijdens het pilotonderzoek zijn 30 verschillende PFAS-soorten gemeten. Uit de resultaten blijkt dat sommige soorten PFAS eerder doorslaan (in het effluent gemeten worden) dan anderen. Met name de korte ketens, zoals FPBA, PFPeA, PFHxA en later ook 6:2-FTS, slaan eerder door.

Uit de resultaten en andere literatuur blijkt dat de ketenlengte en de zuurgroep aan het einde van de keten een sterke invloed hebben op de adsorptiecapaciteit.

De gemeten PFAS zijn, op basis van deze zuurgroepen, in te delen in twee hoofdgroepen, namelijk de PFSA (perfluorsulfonzuren) en de PFCA (perfluorkoolcarbonzuur). Zoals de naam suggereert, bevatten de PFSA's een sulfonzuur en de PFCA's een carbonzuur op één uiteinde van de keten (zie afbeelding 4). Uit het pilotonderzoek is gebleken dat de drie adsorbentia de PFSA's beter kunnen verwijderen dan de PFCA's. Dit is mogelijk te verklaren doordat sulfonzuren een relatief langere 'staart' hebben dan carbonzuren en er twee zuurstofatomen aan het C-atoom gebonden zijn. Bij carbonzuren is dit één dubbel gebonden zuurstofatoom.



Afbeelding 4. Links: een voorbeeld van de PFCA met een kop van carbonzuur (rood). Rechts: een voorbeeld van een PFSA met een sulfonzuurkop (rood)

Uit het onderzoek is namelijk ook gebleken dat kortere PFAS-ketens lastiger te verwijderen zijn dan langere ketens, voor zowel PFSA als PFCA. De lange, hydrofobe staart van lange ketens draagt namelijk bij aan de hydrofobe interacties met de verschillende adsorbentia [1].

Een andere verklaring voor betere PFSA-adsorptie ligt in de relatieve sterkte van de elektrostatische interacties. Deze zijn complexer omdat ze afhankelijk zijn van meerdere factoren, zoals de hoeveelheid actieve groepen op het adsorbensoppervlak, en natuurlijk het adsorbens [2], [3].

Om de korte ketens en sulfonzuren blijvend tot onder de gestelde normen te verwijderen, is een langere contacttijd en meer frequente vervanging of regeneratie van elk van de adsorbentia nodig. Dit heeft impact op de dimensionering van de adsorptiefilters (die worden groter), waardoor de kosten en CO₂-belasting hoger uitvallen. Bovendien laten de resultaten zien dat het verwijderen van de kortste ketens dan alsnog een uitdaging blijft.

Een mogelijke oplossing is om verschillende zuiveringstechnieken met elkaar te combineren. Zo kan bijvoorbeeld in een eerste zuiveringsstap een zo groot mogelijk aandeel lange-keten-PFAS verwijderd worden, terwijl in een nageschakelde zuiveringsstap de lastigere stoffen, zoals de korte-keten-PFAS,

effectief worden verwijderd. Met minder competitie van de lange PFAS-ketens is meer ruimte beschikbaar om de korte PFAS-ketens tot lage concentraties te verwijderen. Voor deze zuiveringsstappen kunnen verschillende technieken worden gebruikt. Waar dit onderzoek zich alleen op adsorbentia richt, zal in de toekomst ook de mogelijkheid van combinaties met andere technieken worden onderzocht.

Verwerking van PFAS-houdend afval

Wanneer de adsorbentia zijn verzadigd, moeten deze worden verwerkt. Dit kan een kostbaar en vaak energie-intensief proces zijn, waarbij het in sommige gevallen zelfs lastig is om een verwerker te vinden. Het is dus in de eerste instantie voordelig wanneer de adsorptiecapaciteit (in g PFAS/ton adsorbens) hoger is, waardoor de totale hoeveelheid geproduceerd afval relatief afneemt.

Momenteel is verbranding de norm voor verwerking van actiefkool. Deze methode vernietigt het merendeel van de PFAS. Voorwaarde voor een volledige verbranding van PFAS is wel dat deze plaatsvindt onder een hoge, constante temperatuur (>1.200°C). Wanneer deze temperaturen niet worden gehaald, kan onvolledige verbranding optreden, waardoor er opnieuw PFAS-ketens in het milieu terecht komen via de lucht of indirect via het rwzi-effluent. Daarnaast brengt verbranding een grote CO₂-voetafdruk en hoge kosten met zich mee (~ € 1.000/ton).

Van de adsorbentia die zijn bestudeerd in het pilotonderzoek, vallen FLUOROSORB en ZVZ-22 qua materiaal onder de noemer 'grond'. Grond is lastig te verbranden maar kan wel worden gestort voor ongeveer € 100 tot 160 per ton. Het is daarmee een goedkope en eenvoudige afzetroute van PFAS-houdend afval. In deze verwerkingsroute worden de PFAS echter niet vernietigd. Dit is nadelig omdat deze zich op lange termijn alsnog verder kunnen verspreiden in het milieu, met name door uitloging van de stortplaats. Vanwege deze onzekerheid zijn er op dit moment weinig stortplaatsen die met PFAS vervuilde grond accepteren.

In het geval van DEXSORB wordt momenteel ingezet op een alternatieve verwerkingsmethode van het PFAS-verzadigde adsorptiemateriaal. Deze methode is alleen toepasbaar bij gebruik van DEXSORB. Dit materiaal kan namelijk geregenereerd worden met behulp van ethanol, waardoor het adsorbens zelf tot 6 keer hergebruikt kan worden. Na regeneratie van DEXSORB blijft een PFAS-houdend regeneraat over. Dit regeneraat kan vervolgens verder geconcentreerd en gedroogd worden, tot er een droge PFAS-en zoutfractie overblijft. De leverancier van DEXSORB heeft op labschaal aangetoond dat het mogelijk is met *ball milling* PFAS af te breken (voor ca. 99%) tot individuele atomen. Deze methode biedt een oplossing om PFAS uit de omloop te verwijderen en daadwerkelijk te vernietigen, maar heeft momenteel nog een TRL van 5-6. In het voorjaar van 2024 start in Nederland een onderzoek om deze werkwijze te demonstreren.

Conclusies

Tijdens het pilotonderzoek aan de Voltastraat in Doetinchem zijn hoge PFAS-verwijderingscapaciteiten behaald voor de drie adsorbentia die zijn getest. Ieder adsorbens heeft voor- en nadelen, die uiteengezet zijn in tabel 3. De resultaten voor alle adsorbentia laten zien dat hoge vrachten PFAS verwijderd kunnen worden uit water.

Tabel 3. Samenvattende effectentabel adsorbentia

Thema	Effect	DEXSORB®	FLUOROSORB®	ZVZ-22
Effectiviteit verwijdering PFAS	totale behaalde capaciteit	901 g/ton	1.714 g/ton	1.335 g/ton
	doorslag PFBA	< 410 bedvolumes	< 580 bedvolumes	< 440 bedvolumes
	doorslag PFOA	5.350 bedvolumes	16.260 bedvolumes	12.530 bedvolumes
Productie van PFAS-houdend afval	PFAS-verwerkingsroute	ball-milling (vernietiging; TRL 5-6)	storten (langetermijneffect onbekend)	Storten (langetermijneffect onbekend)
	Geproduceerd afval (per 10 kg PFAS verwijderd)	2,2 ton, na 5 x hergebruik DEXSORB na regeneratie	5,8 ton FLUOROSORB na regeneratie	7,5 ton ZVZ-22

Er zijn echter verschillen in de doorslag van de verschillende PFAS-soorten: korte ketens en sulfonzuren blijken lastiger te verwijderen. Om de korte ketens blijvend tot onder de gestelde normen te verwijderen met adsorbens moet de dimensionering groter, de contacttijd langer en de frequentie van de vervanging of regeneratie hoger. Dit heeft consequenties voor de kosten en duurzaamheid. Bovendien laten de resultaten zien dat het verwijderen van de kortste ketens dan alsnog een uitdaging blijft. Hiervoor zal een combinatie van verschillende technieken onderzocht moeten worden.

Een belangrijk aandachtspunt bij adsorbentia is bovendien de verwerking van het materiaal en de daadwerkelijke afbraak van PFAS na verzadiging. Dit is een uitdaging omdat verbrandingsovens (zoals gebruikt bij actiefkool) vaak niet consistent de juiste temperaturen behalen en stortplaatsen de met PFAS vervuilde grond momenteel niet altijd accepteren. Om deze knelpunten op te lossen kan de regeneratie, zoals bij DEXSORB, mogelijk een oplossing bieden; onderzoek hiernaar loopt op dit moment nog.

Referenties

- Xiaobo Lei, Q. L. (2023). 'A review of PFAS adsorption from aqueous solutions: Current approaches, engineering applications, challenges, and opportunities'. *Environmental Pollution*, 321 (121138). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749123001409>
- Aditya Choudhary, D. D. (2022). 'Adsorption Mechanism of Perfluorooctanoate on Cyclodextrin-Based Polymers: Probing the Synergy of Electrostatic and Hydrophobic Interactions with Molecular Dynamics Simulations'. *ACS Material Letters*, 4(5), 853-859.
- Minkyu Park, S. W. (2020). 'Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics'. *Water Research*, 170 (115364). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135419311388>