

LABORATORIUMONDERZOEK PFAS-AFBRAAK BALL MILL



RAPPORT

2026

13

LABORATORIUMONDERZOEK PFAS-AFBRAAK BALL MILL

RAPPORT

2026

13

ISBN 978.94.6479.130.3



COLOFON

Amersfoort, februari 2026

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer STOWA
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Jordi Wevers
Stijn Zijtregtop

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Henny Bron (Waterschap Brabantse Delta)
Johanna Weststrate (Waterschap Hollandse Delta)
Roberta Hofman-Caris (KWR)
David de Ridder (Evides)
Onno Kramer (Waternet)
Christa Morgenschweis (Waterschap Amstel Gooi en Vecht)
Bernadette Lohmann (Waterschap Zuiderzeeland)
Anja Derksen (Adeco advies)
Lianne Bruggink (Renewi)
Cora Uijterlinde (STOWA)

VORMGEVING Buro Vormvast
STOWA STOWA 2026-13
ISBN 978.94.6479.130.3

De inhoud van deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden in de publicatie, of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud ervan.

STOWA spant zich in de rechthebbenden van in de uitgave gebruikte afbeeldingen te respecteren conform het auteursrecht. Indien u desondanks van mening bent dat uw rechten in het geding zijn, dan verzoeken wij u contact met ons op te nemen.

TEN GELEIDE

PFAS behoren tot de meest hardnekkige en zorgwekkende stoffen in ons milieu en confronteren ons met een fundamentele vraag: hoe gaan we om met stoffen die zich blijven opstapelen en nauwelijks afbreken? Dit onderzoek biedt perspectief dat mechanochemische destructie mogelijk haalbaar is voor echte afbraak van deze ‘forever chemicals’.

Uiteraard is de emissiereductie van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS), waaronder PFAS, de belangrijke uitdaging. PFAS (per- en polyfluoralkylstoffen) vormen een grote groep door mens gemaakte verbindingen met sterke koolstof-fluorbindingen. Deze stoffen komen niet van nature voor, zijn vaak toxisch en worden in het milieu nauwelijks afgebroken, waardoor accumulatie in water, bodem en organismen optreedt. De toenemende zorgen over de persistentie en toxiciteit van PFAS leiden tot een groeiende behoefte aan nieuwe methoden voor verwijdering en destructie.

Dit rapport presenteert de resultaten van laboratoriumonderzoek van een nieuwe destructieroute voor PFAS, gebaseerd op mechanochemische afbraak in een ball mill (kogel molen) gekoppeld aan chemische regeneratie van een PFAS-adsorbens (zoals DEXSORB® of actief kool). Voor dit onderzoek is de route vereenvoudigd tot een laboratoriumschaal en getest op een grondwatermatrix om de technische haalbaarheid van zowel isolatie als afbraak van PFAS te toetsen.

De bevindingen laten zien dat de ball mill destructieroute technisch uitvoerbaar is en potentie heeft als volwaardige destructiemethode. Tegelijkertijd blijven er enkele essentiële ontwikkelpunten, met name de processtappen van regeneraat naar een droge vaste stof voor de ball mill-behandeling en verdere optimalisatie richting volledige afbraak inclusief ultrakortketen-PFAS.

Het vervolgtraject richt zich op toepassing in een complexere matrix (afvalwater) om te bepalen of organische stoffen of andere microverontreinigingen de destructie beïnvloeden. In dat vervolgonderzoek wordt ook meer aandacht besteed aan de voorbehandeling (concentreren, indampen en drogen). Dit moet duidelijk maken of de technologie kansrijk is voor opschaling.

Samenvattend tonen de experimenten dat mechanochemische destructie van PFAS technisch perspectief biedt en dat de afzonderlijke processtappen op laboratoriumschaal uitvoerbaar zijn. De voornamelijkste knelpunten liggen in de voorbehandeling van het regeneraat (concentreren en drogen) en in de verdere optimalisatie van de ball mill-afbraak. De resultaten vormen daarmee een eerste onderbouwing voor de verdere ontwikkeling van deze nieuwe destructieroute voor PFAS in de waterketen.

Mark van der Werf
Directeur STOWA

SAMENVATTING

De emissiereductie van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS), waaronder PFAS, is een belangrijke uitdaging voor de waterketen. PFAS (per- en polyfluoralkylstoffen) vormen een grote groep door mens gemaakte verbindingen met sterke koolstof-fluorbindingen. Deze stoffen komen niet van nature voor, zijn vaak toxisch en worden in het milieu nauwelijks afgebroken, waardoor accumulatie in water, bodem en organismen optreedt. De toenemende zorgen over de persistentie en toxiciteit van PFAS leiden tot een groeiende behoefte aan nieuwe methoden voor verwijdering en destructie.

Dit onderzoek richt zich op de ontwikkeling van een nieuwe destructieroute voor PFAS, gebaseerd op mechanochemische afbraak in een ball mill, gekoppeld aan chemische regeneratie van een PFAS-adsorbens (zoals DEXSORB® of actief kool). Adsorptie wordt gebruikt om PFAS uit de waterfase te verwijderen, waarna het adsorbens wordt geregenereerd en het PFAS-rijke regeneraat wordt geconcentreerd en gedroogd tot een vaste stof voor ball mill-behandeling. De huidige praktijk, waarbij PFAS-beladen actief kool wordt verbrand, wordt beperkt door beperkte ovencapaciteit en risico's op onvolledige afbraak en emissies naar de omgeving via rookgas.

In dit onderzoek zijn drie processtappen onderzocht: (1) chemische regeneratie van DEXSORB®, (2) indampen en drogen van het regeneraat, en (3) mechanochemische afbraak van PFAS in de ball mill. De chemische regeneratie liet over vijf cycli rendementen zien van 40 % tot >100 %, bepaald ten opzichte van een indicatieve belading van het materiaal. Door schuimvorming tijdens indamping met de rotatieverdampers bleek het verkrijgen van een droge stof uitdagend, maar via indamping in een oven kon uiteindelijk wel materiaal worden geproduceerd voor de ball mill-experimenten.

De ball mill-experimenten gaven duidelijke aanwijzingen dat mechanochemische afbraak van PFAS mogelijk is. In het experiment met de 1 : 15 molverhouding F : KOH en 48 uur vermalen werd een PFAS-afbraak van 98% bereikt, met 94% fluoride-mineralisatie. De hoeveelheid KOH bleek een beperkende factor in eerdere experimenten; aanvullende testen lieten zien dat verhoging van de KOH-dosis en langere vermalingstijden het afbraakrendement verbeteren. Wel werden nog (ultra)kortketenverbindingen gevormd, wat verdere optimalisatie noodzakelijk maakt.

Twee aanvullende leveranciersonderzoeken naar alternatieve concentratie- en droogmethoden lieten aanvankelijk gunstige waarden zien voor PFAS-rejectie en productopbrengst, maar de massabalansen toonden hoge PFAS-verliezen (85 – 95 %) aan. Dit onderstreept dat vooral het concentreren en drogen van het regeneraat een belangrijke ontwikkeluitdaging vormt binnen de totale destructieroute.

Samenvattend tonen de experimenten dat mechanochemische destructie van PFAS technisch perspectief biedt en dat de afzonderlijke processtappen op laboratoriumschaal uitvoerbaar zijn. De voornamelijke knelpunten liggen in de voorbehandeling van het regeneraat (concentreren en drogen) en in de verdere optimalisatie van de ball mill-afbraak. De resultaten vormen daarmee een eerste onderbouwing voor de verdere ontwikkeling van deze nieuwe destructieroute voor PFAS in de waterketen.

STOWA IN HET KORT

KENNIS OVER WATER, VOOR NU ÉN LATER

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer – kortweg STOWA – is het kennisplatform van regionale waterbeheerders in Nederland. Vanuit Amersfoort werken we aan het ontwikkelen, verzamelen, verspreiden en implementeren van toegepaste kennis. Die kennis hebben waterbeheerders nodig om de opgaven waar zij voor staan, goed uit te kunnen voeren. Of het nu gaat om klimaatadaptatie (zowel stedelijk als landelijk gebied), een goede waterkwaliteit, duurzame en effectieve afvalwaterzuivering, veilige dijken en kaden, energietransitie of circulaire economie.

Het soort kennis dat wij ontwikkelen, is breed: technisch en natuurwetenschappelijk, maar soms ook bestuurlijk en/of juridisch. Om te zorgen dat die kennis kan worden toegepast in de praktijk, presenteren we onze onderzoeksresultaten indien mogelijk in de vorm van rapporten, praktische handreikingen, tools en instrumenten. Ook faciliteren we met het oog op kennisdoorwerking leergemeenschappen en organiseren we symposia, werksessies en webinars.

Om zo veel mogelijk impact te creëren met ons werk, besteedt STOWA nadrukkelijk aandacht aan de organisatorische en menselijke factoren die de impact van ons werk kunnen beïnvloeden. Want verandering gaat via de inhoud (kennis), maar wordt gedragen door mensen. Bovendien kijken we breder dan het eigen netwerk bij het zoeken naar oplossingen. We richten onze blik daarvoor tevens op andere sectoren, gaan op zoek naar andere invalshoeken en leren van het buitenland. Via onze eigen en andermans media geven we uitleg over de achtergronden bij ons werk.

STOWA werkt vraaggestuurd en agendeert ook. We inventariseren welke kennisvragen waterbeheerders hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers: universiteiten, kennisinstituten, kennisbedrijven of adviesbureaus. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met de projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de projectresultaten de deelnemers praktische handelingsperspectieven bieden. Ieder project wordt om die reden begeleid door een commissie waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden vastgesteld door programmacommissies, waar waterbeheerders zitting in hebben.

STOWA is onafhankelijk, onpartijdig en transparant. De gebruikers van onze kennis moeten erop kunnen vertrouwen dat de inhoud van onze rapporten objectief en representatief is. Alleen zo kan onze kennis worden ingezet voor beter waterbeheer en innovaties die antwoord geven op de uitdagingen van vandaag en morgen. Het is aan waterbeheerders te bepalen hoe ze de kennis van STOWA in de praktijk gebruiken.

STOWA is een stichting die de richtlijnen volgt voor organisaties zonder winstoogmerk (RJ-640). In ons jaarverslag is daarom naast een cijfermatige jaarrekening een directieverslag opgenomen over de stichting en haar activiteiten. Het budget bedraagt jaarlijks ongeveer 20 miljoen euro. Onze deelnemers leggen gezamenlijk ieder jaar ongeveer 10 miljoen in als structurele bijdrage. Daarnaast ontvangen we jaarlijks ongeveer 10 miljoen euro in de vorm van bijdragen aan afzonderlijke projecten.

LABORATORIUMONDERZOEK PFAS-AFBRAAK BALL MILL

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
1.1	PFAS-destructie	1
1.2	De destructieroute	2
1.3	Doelstelling	3
1.4	Leeswijzer	4
2	STOFEIGENSCHAPPEN PFAS	5
2.1	PFAS in het algemeen	5
2.2	Stofeigenschappen van PFAS	5
2.2.1	Functionele groep	5
2.2.2	Ketenlengtes	6
2.2.3	Oplosbaarheid en vluchtigheid	6
2.2.4	Oppervlakte-actieve eigenschappen	7
3	METHODE	8
3.1	Onderzoeksopzet	8
3.2	Kennisvragen fase 2.1	8
3.3	Laboratoriumonderzoek	10
3.3.1	Chemische regeneratie	10
3.3.2	Indamping met rotatieverdamer	12
3.3.3	PFAS afbraak met ball mill	13
3.3.4	Additionele experimenten ball mill	14
3.3.5	PFAS-analyse	14
3.4	Leveranciersonderzoek	15
3.4.1	Membraanfiltratie	15
3.4.2	Indamping met sproeidroger	16

4	RESULTATEN	18
4.1	Chemische regeneratie	18
4.2	Indamping	21
4.3	PFAS afbraak ball mill	24
4.3.1	Afbraak per PFAS-verbinding	25
4.3.2	Ultrakorte ketens	27
4.3.3	TOP-assay	28
4.3.4	Fluoride (anorganisch fluor) productie	29
4.4	Additionele experimenten ball mill	30
4.5	Leveranciersonderzoek	32
4.5.1	Drogen met sproeidroger	32
4.5.2	Membraanfiltratie	34
5	CONCLUSIE & ADVIES	38
6	BIBLIOGRAFIE	40
BIJLAGE 1	SCHEMATISCHE WEERGAVE MEMBRAANFILTRATIE OPSTELLING	42

1

INLEIDING

De emissiereductie van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS), waaronder PFAS, naar het milieu is een belangrijke uitdaging voor de waterketen. PFAS staat voor per- en polyfluoralkylstoffen. Het is een verzamelnaam voor een grote groep door mens gemaakte chemische stoffen die fluorverbindingen bevatten. Deze stoffen komen niet van nature voor in het milieu en zijn vaak toxisch voor mens en milieu. Daarnaast kunnen ze zich ophopen (accumuleren) in het milieu en organismen, doordat ze niet of nauwelijks worden afgebroken door natuurlijke processen. Voorbeelden van PFAS zijn GenX, PFOA (perfluorooctaanzuur) en PFOS (perfluorooctaansulfonaten).[1]. Ze worden gebruikt in zowel industriële processen als consumentenproducten. De stoffen komen in het milieu terecht via emissies van fabrieken die PFAS produceren of gebruiken. Ook kunnen ze in het milieu terechtkomen door het gebruik van PFAS-houdende producten [1]. PFAS verspreiden zich onder andere door luchtuitstoot, afvalstromen en afvalwater.

De PFAS-problematiek door emissies doet zich voor in het gehele watersysteem, waaronder grondwater, oppervlaktewater, (industriële) afvalwater en drinkwater. Hoewel strengere wetgeving moet zorgen voor preventie van PFAS gebruik en uitstoot door industrie, komt PFAS alsnog voor in oppervlaktewater en in de (water)bodem. Dit kan bijvoorbeeld gaan via rwzi's die afvalwater ontvangen van 1) industriële afvalverwerkingsinstallaties die PFAS-houdend afval verwerken, 2) industrieën die PFAS inzetten in de productieprocessen en 3) huishoudelijk afvalwater [2]. Deze PFAS eindigen in het oppervlaktewater omdat PFAS niet of zeer moeilijk afbreekbaar en persistent zijn. De huidige landelijke aanpak focust op de preventie van PFAS-emissie door industriële gebruikers [3]. Deze zogenoemde bronaanpak gebeurt momenteel onvoldoende wat PFAS een grotere uitdaging maakt voor waterschappen die industrieel afvalwater ontvangen. Naast PFAS in rwzi's komen waterschappen uitdagingen omtrent PFAS ook tegen in bijvoorbeeld bemalingswater bij bodem- en grond(water) sanering.

1.1 PFAS-DESTRUCTIE

De toenemende zorgen over de gevolgen van PFAS op mens en milieu leiden tot een groeiende behoefte aan effectieve methoden voor detectie, verwijdering en afbraak. De meest gangbare route om PFAS te verwijderen is met granulair actief kool (GAK) [4]. GAK bindt PFAS door de hydrofobe interacties en Van der Waals-krachten tussen het oppervlak van GAK en PFAS. Verzadigd GAK kan alleen bij lage concentraties gereactiveerd worden. Wanneer het GAK sterk is beladen met PFAS is reactivatie niet meer mogelijk en moet de GAK verbrand worden op hoge temperaturen om de PFAS te vernietigen. Voor de vernietiging van PFAS zijn temperaturen nodig van boven de 1.100 °C, en bij voorkeur zelfs 1.440 °C [5], [6] incineration offers the only possibility to completely destroy PFAS. Little is known about the fate of PFAS through incineration, in particular, for the systems employed in water resource recovery facilities (WRRF. De enkele verbrandingsovens in Europa die deze temperaturen kunnen halen, zijn beperkt in de capaciteit voor de verwerking van PFAS-houdende actieve kool, wat deze destructieroute belemmert. Verbranding van zwaar PFAS beladen GAK bij lagere

temperaturen resulteert in onvolledige verbranding, waardoor lange PFAS-ketens opbreken tot kortere PFAS-ketens [7]. Deze kunnen in het milieu terecht komen via de rookgassen, bodemas of condens(afval)water van de verbrandingsinstallatie. Daarom is een alternatieve vernietigingsroute van PFAS nodig om verdere circulatie in het milieu te voorkomen.

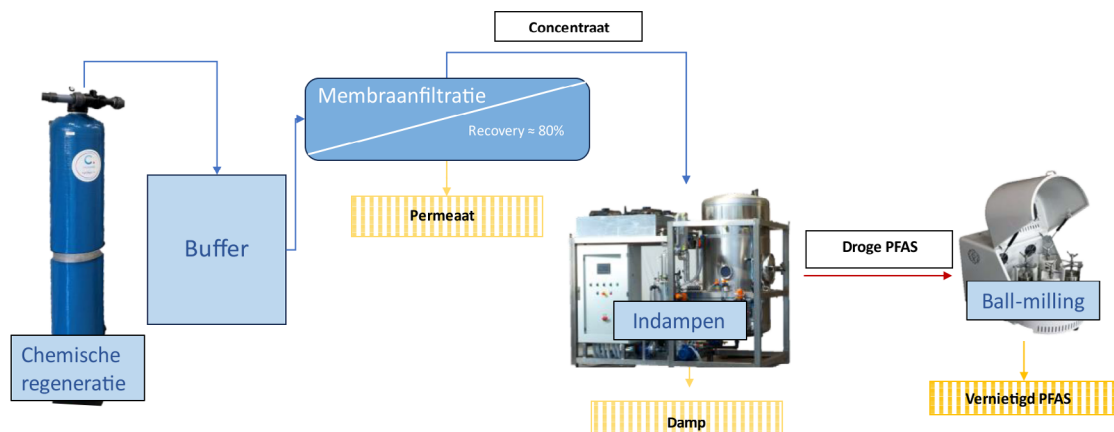
Een veelbelovende alternatieve vernietigingsmethode van PFAS is de kogelmolen ('ball mill' in het Engels). Deze destructietechniek kan gekoppeld worden aan PFAS-verwijderende adsorbentia die chemisch geregenereerd kunnen worden.

De vernietiging van PFAS in een ball mill vindt plaats door wrijving en botsingen tussen de kogels die lokaal de juiste reactieve condities creëren voor het opbreken van de verbindingen in PFAS ketens. Aan de ball mill wordt een reactant toegevoegd. Het werkingsprincipe is mechano-chemische afbraak. De ball mill kan onder de juiste omstandigheden PFAS mineraliseren tot moleculen die via een reguliere afvalroute kunnen worden verwerkt of (deels) kunnen worden hergebruikt. Mogelijk is de ball mill een veelbelovend alternatief op verbranding van met PFAS beladen GAK in verbrandingsovens, omdat het vernietigingsproces gecontroleerd en meetbaar is (door een massabalans van fluoriden) en het een lage CO₂-footprint heeft [8].

1.2 DE DESTRUCTIEROUTE

Voordat de PFAS vernietigd kan worden in een ball mill, zijn een aantal voorbehandelingsstappen nodig (afbeelding 1.1). Omdat de ball mill PFAS vernietigt als droge stof, moet het PFAS-houdend regeneraat eerst ingedikt en ingedampt worden. De processtappen van de destructieroute zijn hieronder kort toegelicht.

Afbeelding 1.1 Blokkenschema van de PFAS-destructieroute



In deze studie is destructieroute is gekoppeld aan de adsorptietechniek DEXSORB®. Daarom is de eerste stap in de destructieroute het verkrijgen van een PFAS beladen regeneratiestroom door middel van chemische regeneratie. Dit wordt gedaan met oplosmiddel bestaande uit een ethanol/watermengsel waarbij de geadsorbeerde PFAS desorbeert van het DEXSORB® granulaat. De regeneratie levert een water/ethanol stroom met opgeloste PFAS en overige gedesorbeerde (micro)verontreinigingen. Deze oplossing wordt in deze studie het regeneraat genoemd. Het regeneraat wordt opgevangen, waarna de volgende processtappen toegepast kunnen worden.

VERWIJDERING VAN PFAS MET INNOVATIEVE ADSORBENS DEXSORB®

Voor verwijdering van PFAS is een pilotonderzoek naar de toepasbaarheid van een nieuw type adsorbens, genaamd DEXSORB®, uitgevoerd in Nederland op zeer vervuild grondwater [9]. In dit onderzoek is aangetoond dat DEXSORB® verschillende PFAS efficiënt verwijdert uit water tot onder de detectielimiet. DEXSORB® granulaat kan chemisch geregenereerd en vervolgens hergebruikt worden. De regeneratie vindt plaats met een ethanol-watermengsel in plaats van thermische regeneratie. Deze regeneratie resulteert in een nieuwe reststroom: een geconcentreerd PFAS-houdend ethanol regeneraat. Deze stroom biedt de mogelijkheid tot verdere verwerking om uiteindelijk PFAS te vernietigen.

De volgende stap in het destructieproces is het concentreren van het regeneraat met membraanfiltratie. Deze concentratiestap is nodig om de verdamping van het regeneraat energie-efficiënter te maken. Dit betekent dat zowel een hoge concentratiefactor als PFAS rejectie - het percentage PFAS behoud over PFAS verlies - vereist zijn bij dit proces. Bij een hoge rejectie van PFAS kan het permeaat - het ethanol-watermengsel - hergebruikt worden voor regeneratie.

Het concentraat van de membraanfiltratiestap wordt ingedampt om volledig droge PFAS te verkrijgen, in twee stappen: eerst vacuümverdamping, en dan sproeidrogen. Het ball mill proces is gebaseerd op het vernietigen van droge PFAS wat het indampen een essentiële processtap maakt. Als laatste stap wordt droge PFAS vernietigd in de ball mill door middel van mechano-chemische afbraak in aanwezigheid van een reactant, in dit geval KOH. De (systeemkeuze van de) gehele destructieroute is in detail uitgelegd in de haalbaarheidsstudie [8].

1.3 DOELSTELLING

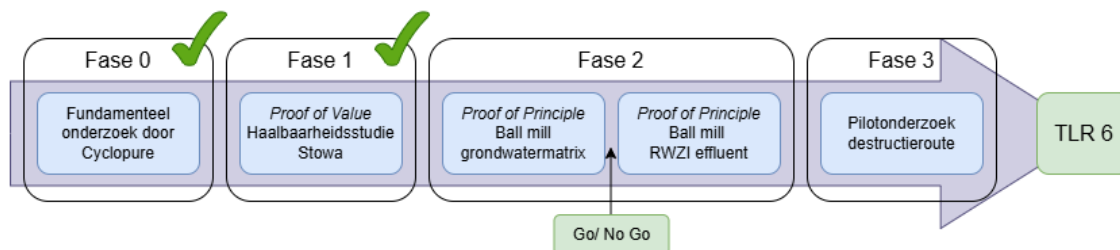
Het doel van dit onderzoek is om de destructieroute door te ontwikkelen tot TRL 6 en daarmee een technologische oplossing te bieden die inspiratie kan zijn voor de industrie en overige belanghebbenden. Bij succes kan het onderzoek als voorbeeld fungeren voor industriële lozers en PFAS houdend afvalverwerkers.

Ter voorbereiding van dit onderzoek is een haalbaarheidsstudie uitgevoerd om de technische haalbaarheid van deze destructieroute te onderzoeken [8]. De resultaten bevestigden dat de ball mill een hoog destructierendement op pure PFAS behaalt, het regeneratierendement van DEXSORB® voldoende hoog is en dat de destructieroute zowel technisch haalbaar als milieuvriendelijk is. Hiermee is de 'Proof of Value' aangetoond. De begeleidingscommissie heeft positief geadviseerd om een vervolgonderzoek te starten, gericht op het aantonen van de praktijkprestatie van de ball mill, met als doel de 'Proof of Principle' (PoP) te demonstreren.

Dit project omvat het vervolgonderzoek om de PoP van PFAS-afbraak met de ball mill aan te tonen. Het onderzoek naar de PoP bestaat uit twee gefaseerde labonderzoeken. Dit rapport focust zich op het onderzoek in de eerste fase (fase 2.1). Dit onderzoek richt zich op een verontreinigde grondwatermatrix met hoge PFAS-concentraties. Deze grondwatermatrix is zwaar vervuild met Aqueous Film Forming Foam (AFFF) blusschuim. Deze matrix heeft een brede verdeling van PFAS in hoge concentraties. Daarbij heeft dit grondwater relatief weinig overige vervuiling ten opzichte van afvalwater, wat het mogelijk maakt om de technologie zonder interferentie van andere vervuilingen te testen.

Indien het onderzoek in fase 2.1 succesvol is verlopen, besluit de begeleidingscommissie om door te gaan met fase 2.2. Deze fase richt zich op het onderzoek naar de afbraak van PFAS met behulp van de ball mill, specifiek gericht op PFAS verkregen uit een rwzi-effluent matrix. Deze matrix bevat lagere concentraties PFAS en meer (micro)verontreinigingen, wat de werking van de ball mill mogelijk kan beïnvloeden. Voor beide fases wordt gebruik gemaakt van DEXSORB® als adsorbens omdat beladen DEXSORB® beschikbaar is vanuit voorgaande pilotonderzoeken. Echter, de ball mill als technologie en de onderzochte destructieroute kunnen ook met andere chemisch regenerereerbare adsorbentia of processen toegepast worden.

Afbeelding 1.2 Schematisch overzicht van de fasering van het onderzoekstraject



1.4 LEESWIJZER

Het rapport bestaat uit 6 hoofdstukken. Hoofdstuk 2 beschrijft de belangrijkste stoffeigenschappen van PFAS. Hoofdstuk 3 behandelt de verschillende onderzoeksmethoden die in dit onderzoek zijn toegepast. In hoofdstuk 4 worden de onderzoeksresultaten besproken, waarna in hoofdstuk 5 een doorkijk naar mogelijke vervollexperimenten wordt gemaakt. Tot slot wordt in hoofdstuk 6 de conclusie van het rapport gepresenteerd.

2

STOFEIGENSCHAPPEN PFAS

PFAS worden in veel verschillende producten en chemische processen gebruikt vanwege de nuttige eigenschappen van deze stoffen. Voor het onderzoek naar de destructieroute van PFAS is het van belang in te schatten hoe verschillende PFAS zich kunnen gedragen in de verschillende stappen van de destructieroute. Dit hoofdstuk geeft een overzicht van PFAS en de stoffeigenschappen van PFAS.

2.1 PFAS IN HET ALGEMEEN

PFAS is een verzamelnaam voor een grote groep stoffen. PFAS staat voor Per- en poly Fluor Alkyl Stoffen. Onder 'per- en poly' wordt geperfluoreerde en gepolyfluoreerde alkylverbindingen verstaan. Bij geperfluoreerde alkyl verbinding is de koolstofketen volledig verzadigd met fluor atomen; enkel de functionele groep bevat H-atomen. De geperfluoreerde alkylstoffen worden vervolgens weer opgedeeld op basis van hun functionele groep. De meest voorkomende daarvan zijn perfluoralkylsulfonzuren (PFSA) en perfluoralkylcarbonzuren (PFCA), die zowel lineair als vertakt voorkomen en respectievelijk een sulfonzuur- of carbonzuurgroep bevatten. De meest bekende perfluoralkylverbindingen zijn de C8-stoffen PFOS en PFOA.

Gepolyfluoreerde alkylverbindingen behoren ook tot de PFAS-groep, en worden gekenmerkt door een koolstofketen die slechts gedeeltelijk is gefluoreerd en dus nog waterstofatomen bevat. Onder deze groep vallen onder andere fluortelomeren, zoals 6:2 FTS. Dit is een gepolyfluoreerde verbinding die een ethylgroep (CH_2CH_2) bevat.

2.2 STOFEIGENSCHAPPEN VAN PFAS

PFAS stoffen hebben een oleofobe (vetafstotend), hydrofobe, geperfluoreerde staart of groep en een hydrofiele kopgroep, waardoor ze zich gedragen als een oppervlakte-actieve en amfifiele stof. De amfifiele eigenschap maakt PFAS vet-, water- en vuilafstotend. Het gedrag van PFAS verschilt per soort en wordt bepaald door verschillende stoffeigenschappen zoals functionele groepen (paragraaf 2.2.1), de ketenlengtes (paragraaf 2.2.2), de oplosbaarheid (paragraaf 2.2.3) en oppervlakte-actieve eigenschappen (paragraaf 2.2.4).

2.2.1 FUNCTIONELE GROEP

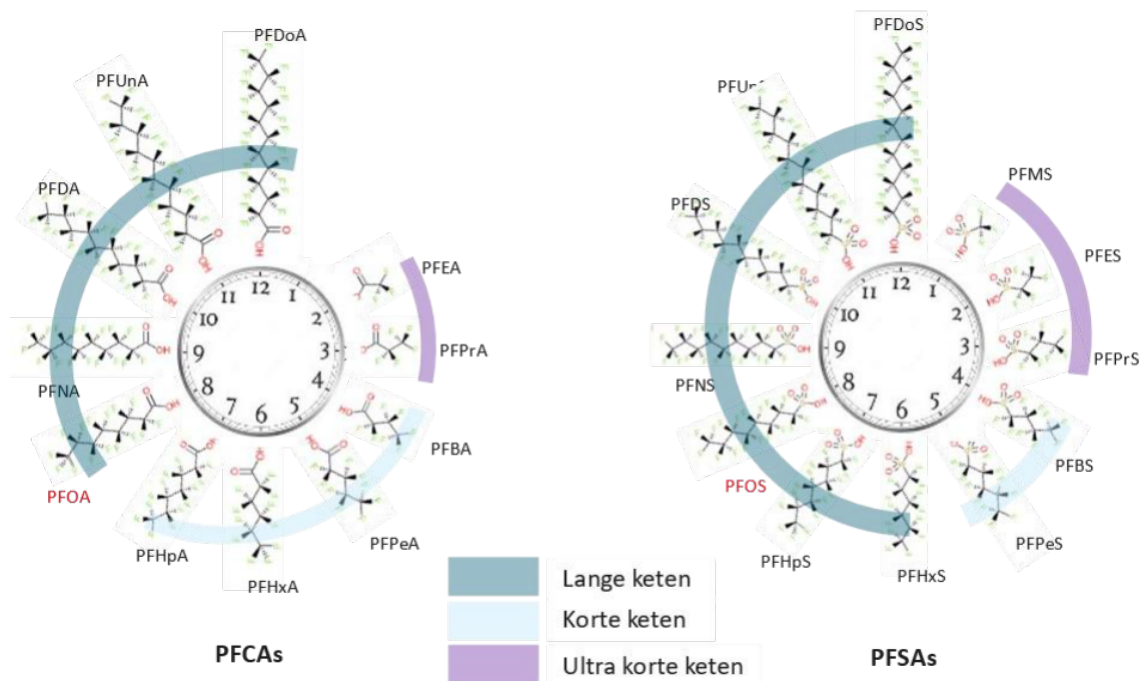
De functionele groepen zoals sulfon- en carbonzuren, veroorzaken verschillen in eigenschappen bij de soorten PFAS. Zo zijn de PFCA's (perfluoralkylcarbonzuren) makkelijker afbreekbaar in vergelijking met PFSA (perfluoralkylsulfonzuren) met dezelfde hoeveelheid koolstofatomen [10]. Ook hebben de functionele groepen invloed op de adsorptie/desorptie van de stof bij verschillende adsorbentia. Deze invloed is adsorbens-specifiek. Zo is voor DEXSORB® bekend dat de adsorptiecapaciteit voor C_N PFSA's significant hoger is dan C_{N+1} PFCA's [11].

2.2.2 KETENLENGTES

De ketenlengtes van PFAS vormen een belangrijke parameter voor hun karakterisering en beoordeling. PFAS worden doorgaans onderverdeeld in drie categorieën (afbeelding 2.1):

1. ultra korte keten PFAS: Deze omvatten verbindingen met een ketenlengte van 1 tot 3 koolstofatomen. Ultra korte keten PFAS worden vaak minder persistent geacht dan langere ketens en zijn mobieler;
2. korte keten PFAS: Deze categorie omvat verbindingen met een ketenlengte van 4 tot 7 koolstofatomen. Korte keten PFAS kunnen specifieke eigenschappen vertonen die verschillen van zowel ultra korte als lange ketenverbindingen;
3. lange keten PFAS: Dit zijn verbindingen met een ketenlengte van 6 of meer koolstofatomen. Lange keten PFAS zijn vaak zeer persistent in het milieu en hebben bioaccumulatieve eigenschappen.

Afbeelding 2.1 Verdeling van de PFAS categorieën op basis van ketenlengte voor PFCAs en PFSA's



Afhankelijk van de functionele groep verschilt de ketenlengte van de klasseringen. De meest gebruikte korte-keten PFAS wereldwijd zijn op dit moment PFBS (C4) en PFHxS (C6) [12]. De verwijdering van ultra korte keten en korte keten PFAS met een adsorbens, zoals GAK of DEXSORB®, blijkt vaak een uitdaging te zijn in vergelijking met langere keten PFAS. De adsorptie van korte-keten PFAS is grotendeels afhankelijk van het beschikbare open actieve oppervlakte, aangezien de korte ketens in competitie zijn met langere keten PFAS en andere verontreinigen [12]. Daarnaast heeft de ketenlengte ook effect op de hydrofobe interacties, die een belangrijke rol spelen voor adsorptie.

2.2.3 OPLOSBAARHEID EN VLUCHTIGHEID

Tijdens de chemische regeneratie van het adsorbens zal PFAS overgaan van geadsorbeerde toestand aan het adsorbens naar opgeloste toestand in het regeneraat. De mate waarin de PFAS oplosbaar is, hangt af van de ketenlengte en de functionele groep. Tabel 2.1 geeft het verschil weer in oplosbaarheid tussen PFOA en PFOS. In dit geval zorgt de functionele carbon-groep van PFOA voor een hogere oplosbaarheid dan de functionele sulfaatgroep van PFOS.

Tabel 2.1

Aangepast en overgenomen van [13]

Stof	Dampdruk	Oplosbaarheid
PFOA (lineair)	5 Pa	3.400 mg/L
PFOS (lineair)	15 Pa	67 mg/L

PFAS kunnen zich goed atmosferisch verplaatsen. Zo verspreiden (semi-) vluchtige PFAS, en specifiek de precursoren, zich wereldwijd via atmosferische transport. Precursoren zijn stoffen die niet onderdeel uitmaken van het standaard PFAS meetpakket, precursoren kunnen ook de potentie hebben om onder veranderende condities gemakkelijk een PFAS stof te worden die wel in het meetpakket zit. Enkele voorbeelden van bekende vluchtige precursoren omvatten onder andere fluorotelomeer alcoholen, fluortelomeer acrylaten, perfluorooctaan sulfonamiden en sulfonamidoethanolten [14]. Het is belangrijk om inzicht te verkrijgen over het vluchtige gedrag van PFAS en precursoren, zodat er tijdens het destructieproces rekening kan worden gehouden met eventuele vervluchtiging. De mate van vluchtigheid van PFAS hangt af van de ionische toestand, het oplosmiddel, de ketenlengte, de ketenindeling en de functionele groep.

Voor de ionische toestand geldt dat in water perfluorosulfonzuren en -carbonsuren, PFASs en PFCAs, zich voornamelijk in een niet-vluchtige ionische vorm bevinden, maar wanneer opgelost in een sterk apolaire oplosmiddel zal de verhouding niet-ionische PFAS groeien [15]. In een neutrale toestand zullen PFAS dus vluchtig en slecht oplosbaar zijn en in ionische toestand goed oplosbaar en niet vluchtig [16].

Naast de ionische toestand en het oplosmiddel beïnvloeden de ketenlengte en -indeling en functionele groep ook de vluchtigheid. Het vervluchtigen van PFAS gaat moeizamer bij langere ketenlengtes door een toenemende dampdruk [13]. Ook is de ketenindeling van invloed; niet-gefluoreerde delen van de keten en de functionele groepen, verhogen de vluchtigheid [16]. Uit labonderzoek is gebleken dat C4-C8 PFAS niet vervluchtigen bij distillatie van GAK-regeneraat [18].

2.2.4 OPPERVLAKE-ACTIEVE EIGENSCHAPPEN

Zoals eerder benoemd heeft PFAS een amfifiele structuur, dat wil zeggen het bestaat uit een hydrofobe fluorketen en een hydrofiele functionele groep. Deze structuur zorgt er voor dat veel PFAS oppervlakte-actieve eigenschappen hebben. In een waterige oplossing zullen PFAS naar het grensvlak van water en lucht migreren. De hydrofobe staart van PFAS steekt uit de vloeistof terwijl de hydrofiele kop in het water blijft. Dit verstoort de waterstofbruggen tussen watermoleculen, waardoor de oppervlaktespanning daalt. Door deze daling van de oppervlaktespanning kunnen luchtballen zich makkelijker vormen. Deze eigenschap is de reden dat PFAS in het verleden in AFFF blusschuim werd gebruikt [19].

3

METHODE

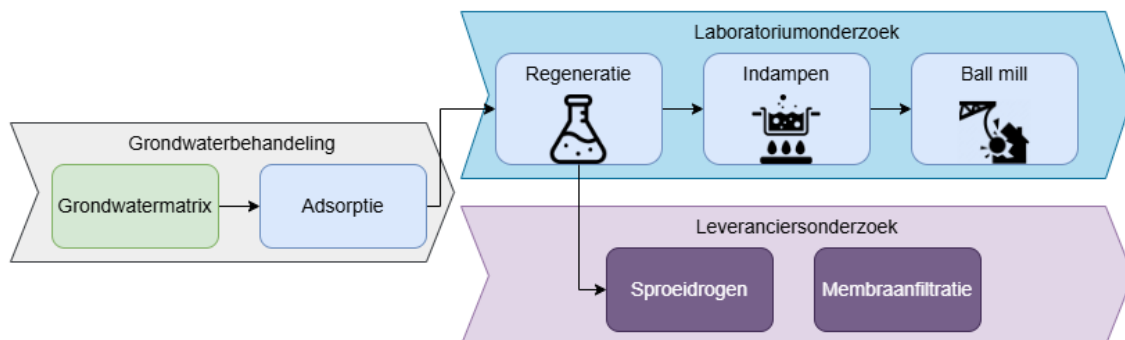
Dit rapport focust zich op het onderzoek van fase 2.1, waarbij PFAS verkregen uit een grondwatermatrix wordt vernietigd. Daartoe worden laboratoriumonderzoeken en het leveranciersonderzoeken uitgevoerd. Dit hoofdstuk beschrijft de methode van het laboratoriumonderzoek. Hoofdstuk 3.1 geeft een algemene opzet voor het onderzoek. Hoofdstuk 3.2 richt zich op de kennisvragen die in dit rapport beantwoord worden. Hoofdstuk 3.3 en 3.4 focussen zich respectievelijk op het laboratorium- en het leveranciersonderzoek.

3.1 ONDERZOEKSOPZET

Het onderzoek in fase 2.1 bestaat uit meerdere stappen die schematisch zijn weergegeven in afbeelding 3.1.

In deze fase is de destructieroute omwille van praktische haalbaarheid in het lab vereenvoudigd. Dat betekent dat het regeneratieproces en ball mill vernietiging is onderzocht in het lab, maar dat de membraanfiltratie- en sproeidroingsstap is uitbesteed aan leveranciers (die de juiste machinerie hebben). Deze onderzoeken zijn respectievelijk uitgevoerd door EMI Twente en Büchi. Om toch een droge stof te verkrijgen, is het regeneraat met een vacuümverdampster en oven ingedampt op het lab.

Afbeelding 3.1 Schematisch overzicht van onderzoeksfase 2.1. Deze fase bestaat uit zowel een laboratorium- als een leveranciersonderzoek, die parallel aan elkaar worden uitgevoerd



3.2 KENNISVRAGEN FASE 2.1

In fase 2.1 zijn meerdere kennisvragen opgesteld. De kennisvragen zijn als volgt gedefinieerd.

1. WELKE REGENERATIE-EFFICIËNTIE WORDT BEHAALD MET HET VIJF-CYCLISCH REGENERATIETEGIME?

De regeneratie-efficiëntie geeft aan in hoeverre PFAS desorbeert van de DEXSORB®-korrels, en daarmee in hoeverre PFAS beschikbaar komt voor vernietiging in de destructieroute. In de haalbaarheidsstudie is een voorstel gedaan voor een vijf-cyclisch regeneratietegime op basis van leveranciersinformatie. Deze kennisvraag is onderzocht, en het vijf-cyclisch regeneratietegime is getoetst, aan de hand van de resultaten van het regeneratieonderzoek. Dit helpt

om de effectiviteit van het regeneratieregime vast te stellen en te bepalen of het voldoet aan de vereisten voor een optimale beschikbaarheid van PFAS voor verdere verwerking en vernietiging.

2. HOEVEEL BEDVOLUMES REGENERATIEVLOEISTOF ZIJN NODIG VOOR REGENERATIE?

Het aantal bedvolumes regeneratievloeistof is een belangrijke parameter binnen het regeneratieproces. De resultaten van het regeneratie-onderzoek bieden inzicht in de gewenste verhouding regeneraat tot adsorbens en maken optimalisatie van deze stap mogelijk.

3. KAN HET DESTILLAAT VAN HET INDAMPINGSPROCES WORDEN HERGEBRUIKT ALS REGENERATIEVLOEISTOF?

Hergebruik van regeneratievloeistof leidt tot een lagere behoefte aan nieuwe vloeistof bij de volgende regeneratie, wat kosten bespaart en de duurzaamheid bevordert. Deze vraag is beantwoord op basis van de resultaten van de membraanexperimenten en het indampen.

4. WELKE CONCENTRATIEFACTOR KUNNEN DE NF- EN RO-MEMBRANEN BEHALEN?

De concentratiefactor geeft de verhouding aan tussen het volume van het concentraat en dat van het permeaat tijdens de membraanfiltratie. Een hoge concentratiefactor maakt hergebruik van het permeaat mogelijk en beperkt het volume dat naar indamping gaat. In drinkwaterbehandeling wordt dit ook wel de 'recovery' genoemd. Deze vraag wordt beantwoord door het leveranciersonderzoek van EMI Twente.

5. WAT IS DE REJECTIE VAN PFAS UIT DE REGENERAATVLOEISTOF VAN HET NF- EN RO-MEMBRAAN?

De rejectie van PFAS door het membraan geeft weer in hoeverre PFAS door het membraan wordt tegengehouden en in de concentraatstroom achterblijft. Een hoge PFAS-rejectie is nodig om het hergebruik van het permeaat mogelijk te maken. Deze vraag wordt beantwoord met de resultaten van het leveranciersonderzoek door EMI Twente.

6. IS INDAMPEN GESCHIKT VOOR HET VERKRIJGEN VAN EEN DROOG PRODUCT?

Het verkrijgen van een droog product is een vereiste voor een effectieve ball mill-behandeling. In het laboratoriumonderzoek wordt gekeken of indampen met een rotatieverdamer een effectieve methode is om droge stof te verkrijgen. Daarnaast voert Büchi een onderzoek uit naar sproeidrogen als droogstap als toevoeging aan de rotatieverdamer.

7. VINDT ER VERVLUCHTIGING VAN PFAS PLAATS IN DE INDAMPINGSTAPPEN?

PFAS kunnen vervluchtigen, wat betekent dat ze ook in vloeistofdampen aanwezig kunnen zijn. Het is belangrijk om te begrijpen hoe PFAS zich tijdens indamping bewegen, voor zowel de veiligheid als de effectiviteit van de destructie. Dit wordt onderzocht door een analyse van PFAS in het indampings-destillaat.

8. WAT IS HET DESTRUCTIERENDEMENT VAN PFAS IN DE BALL MILL? EN WAT IS DE INVLOED VAN DE RATIO KOH:PFAS EN DE BEHANDELTijd HIEROP?

Het destructierendement verwijst naar de effectiviteit van de afbraak van PFAS door de ball mill. Een hoog rendement is voorwaardelijk voor het succes van deze technologie. KOH is als reactant nodig voor de afbraak van PFAS. Daarom wordt het rendement onderzocht onder variabele condities, waaronder de millingtijd en de verhouding van KOH ten opzichte van PFAS.

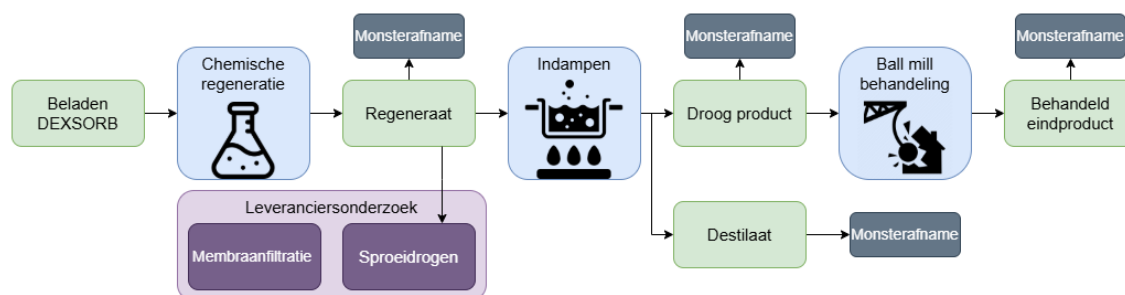
9. WELKE BIJ- EN/OF TRANSFORMATIEPRODUCTEN WORDEN GEVORMD?

Bij een voldoende lange millingtijd worden de transformatieproducten die tijdens de afbraak van PFAS zijn gevormd, verder afgebroken of gemineraliseerd. Dit houdt in dat ze uiteindelijk worden omgezet in eenvoudigere en minder schadelijke verbindingen, zoals koolstofdioxide en water. De effectiviteit van deze verdere afbraak hangt af van factoren zoals de duur van de behandeling en de verhouding KOH:PFAS. Deze kennisvraag wordt onderzocht door middel van een Total Oxidizable Precursor (TOP)-assay en door PFAS- en fluoride-ionanalyses uit te voeren, zowel voor als na de behandeling, om de veranderingen in de gevormde producten te vergelijken en een massabalans op te stellen van fluoriden.

3.3 LABORATORIUMONDERZOEK

Het laboratoriumonderzoek in fase 2.1, in combinatie met de leveranciersonderzoeken, moet antwoord geven op de bovenstaande kennisvragen en inzicht geven in de haalbaarheid van de destructieroute. Afbeelding 3.2 geeft een schematische weergave van het laboratoriumonderzoek.

Afbeelding 3.2 Schematische weergave van het laboratoriumonderzoek

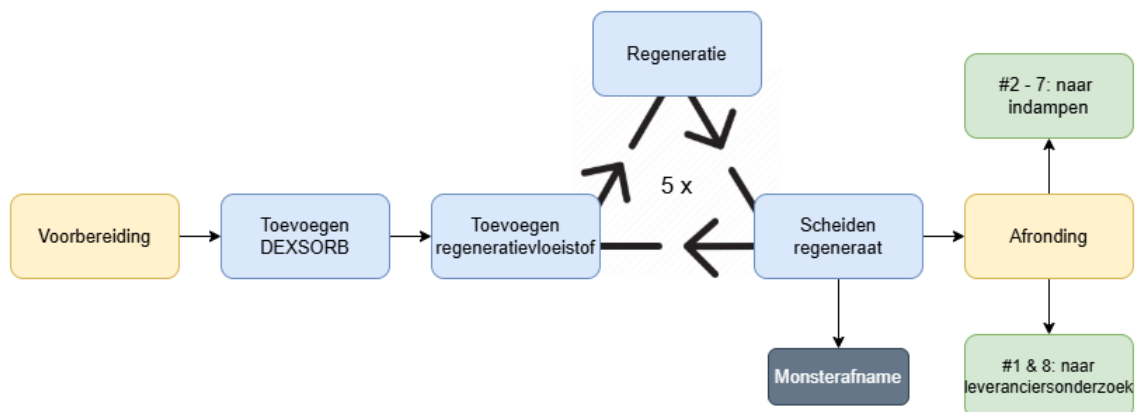


3.3.1 CHEMISCHE REGENERATIE

De eerste stap in het laboratoriumonderzoek was de chemische regeneratie van de DEXSORB®. Het doel van de regeneratiestap was het desorberen van de PFAS van de DEXSORB®. Het desorberen van de PFAS van de DEXSORB® is gedaan in vijf cycli met een steeds toenemende hoeveelheid regeneratievloeistof. Voor de regeneratie is gebruik gemaakt van een 70 % v/v ethanol-oplossing. Ter bevordering van de desorptie van PFAS is 0,5 g/l kaliumsulfaat toegevoegd aan de regeneratievloeistof.

In totaal zijn 8 batches DEXSORB® geregenereerd in 5 cycli. Van deze 8 batches zijn 2 batches bemonsterd in elk van de 5 cycli om de concentraties PFAS gedurende de regeneratiecycli te kunnen bepalen. De regeneratievloeistof van de bemonsterde batches zijn gecombineerd en gebruikt voor de leveranciersonderzoeken voor de membranen en de sproeidroger. De regeneratievloeistof van de 6 batches die niet zijn bemonsterd zijn verzameld en gecombineerd voor verder gebruik in het labonderzoek. Naast de losse regeneratiecycli, is ook het gecombineerde regeneraat bemonsterd. Afbeelding 3.3 geeft een schematisch overzicht van de chemische regeneratie van de DEXSORB®.

Afbeelding 3.3 Schematisch overzicht van de chemische regeneratie



De hoeveelheid DEXSORB® die per batch werd gebruikt, week af van het oorspronkelijke protocol. Het materiaal werd namelijk nat aangeleverd, terwijl het protocol uitging van droog DEXSORB®. Hierdoor was niet zeker of de berekende PFAS-belading per gram DEXSORB® moest worden gebaseerd op het natte of droge gewicht.

Om te voorkomen dat te weinig PFAS beschikbaar zou zijn voor de vervollexperimenten, is gekozen om uit te gaan van het droge gewicht en de bekende correctiefactor 2,56 (verhouding nat : droog uit de haalbaarheidsstudie) toe te passen. Daardoor werd per batch 205 g nat DEXSORB® gebruikt in plaats van 80 g droge DEXSORB®.

Achteraf bleek deze correctie een overcompensatie, waardoor relatief meer DEXSORB® is toegevoegd dan nodig. Hierdoor namen de verhoudingen DEXSORB® : regeneratievloeistof met dezelfde factor 2,56 af, wat mogelijk een negatief effect heeft gehad op de regeneratie-efficiëntie. De correctie had echter wel als voordeel dat voldoende droge PFAS kon worden verkregen voor de zes ball mill-experimenten.

De aangepaste verhoudingen zijn weergegeven in tabel 3.1. Het regeneratieonderzoek is uitgevoerd in het laboratorium van rwzi Nieuwveer.

Tabel 3.1 Overzicht beoogde verhoudingen DEXSORB® : regeneratievloeistof en toegepaste verhoudingen per cyclus

Beoogde verhouding DEXSORB® : regeneratievloeistof	Hoeveelheid DEXSORB® toegevoegd (g)	Benodigde hoeveelheid regene- ratievloeistof voor 80 gram DEXSORB® (g)	Toegepaste verhouding DEXSORB® : regeneratievloeistof
1: 4	205	320	1 : 1,56
1: 6	205	480	1 : 2,34
1: 8	205	1640	1 : 3,12
1: 10	205	800	1 : 3,90
1: 12	205	960	1 : 4,68
1: 40 (totaal)	205	3200	1 : 15,61

PFAS BELADEN DEXSORB®

Voor het laboratoriumonderzoek is gebruik gemaakt van met PFAS beladen DEXSORB®. Deze DEXSORB® was afkomstig van een pilotonderzoek in Doetinchem [9]. De gebruikte opstelling uit dat onderzoek bestaat uit twee in serie geschakelde kolommen DEXSORB® met een EBCT van 10 minuten bij een debiet van 500 L/uur. Deze pilot heeft 14 weken gedraaid en is twee keer per week bemonsterd voor PFAS analyse (steekmonsters). Uit deze resultaten is een benadering gemaakt van de totale hoeveelheid PFAS geadsorbeerd aan het DEXSORB®.

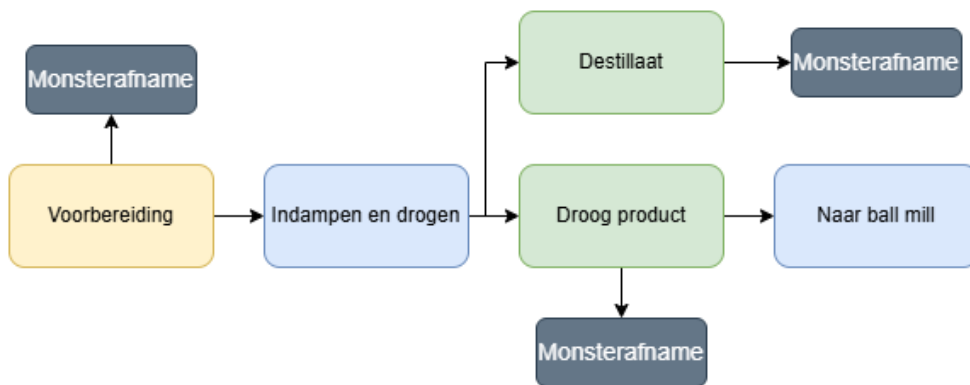
De exacte locatie uit de kolommen waar het DEXSORB® is afgenomen voor de steekmonsters is niet gecontroleerd. De daadwerkelijke belading van het DEXSORB® kan daardoor afwijken van de berekende referentie. Hierdoor is het niet zeker hoeveel PFAS er aan de voorkant precies in is gegaan, omdat de belading van de DEXSORB® varieert per PFAS verbinding en afhankelijk is van de locatie van de DEXSORB® in de kolom.

3.3.2 INDAMPING MET ROTATIEVERDAMPER

Voor het indampen van de regeneratievloeistof is in eerste instantie gebruik gemaakt van een rotatieverdamer. De volledige destructieroute maakt gebruik van zowel vacuümverdamping als sproeidrogen om een droge stof te verkrijgen. Vanwege de praktische haalbaarheid en snelheid is gekozen om deze twee stappen apart te onderzoeken. In het leveranciersonderzoek uitgevoerd door Büchi is onderzocht of sproeidrogen een effectieve methode is om droge stof te verkrijgen uit het regeneraat. In het laboratoriumonderzoek is onderzocht of vacuümverdamping een effectieve eerste indampingsstap is, voordat het ingedikte regeneraat tot droge stof wordt gemaakt met een sproeidroger. Afbeelding 3.4 geeft een schematisch overzicht van het indampen van het regeneraat tot droge stof in het labonderzoek.

Afbeelding 3.4 Schematisch overzicht van het indampen

=



Voor het indampen is de regeneratievloeistof in batches van ongeveer een halve liter ingedampt met de rotatieverdamer. Tijdens het indampen met de rotatieverdamer bleek al snel dat de hoge concentraties PFAS in combinatie met de oppervlakte-actieve eigenschappen van de PFAS voor problemen zorgden met het indampen (zie afbeelding 3.5). Het toenemende gehalte PFAS zorgde voor veel schuimvorming tijdens het indampen, waardoor schuim in de condensor en destillaatkolf terecht kwam.

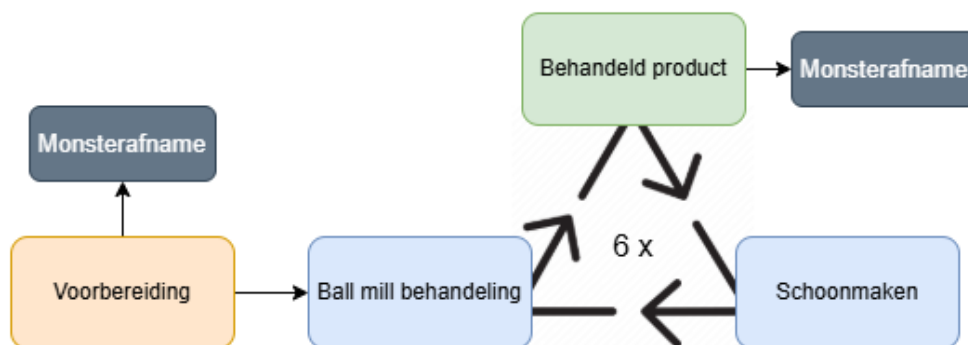
Afbeelding 3.5 Schuimvorming door PFAS in de verdampingskolf tijdens het indampen

Daarom is ervoor gekozen de vloeistof niet helemaal tot droge stof in te dampen met de rotatieverdamer, maar slechts in te dampen tot een sterk geconcentreerde oplossing. De resterende oplossing is in een oven bij 60 °C verder ingedampt tot een droge stof. Het destillaat en de verkregen droge stof zijn allebei bemonsterd om de concentraties PFAS te bepalen. Ook is een naspoeling uitgevoerd op de bekgelazen die zijn gebruikt voor het indampen in de oven. Deze naspoeling is bemonsterd om te bepalen hoeveel PFAS na indampen in de bekgelazen achterbleef.

Het indampingsonderzoek is uitgevoerd op het laboratorium van rwzi Nieuwveer.

3.3.3 PFAS AFBRAAK MET BALL MILL

De laatste stap in de destructieroute was het afbreken van de PFAS met behulp van de ball mill. Voorafgaand aan het ball mill experiment is de droge stof nogmaals bemonsterd om een goed beeld te krijgen van wat er in en uit de ball mill gaat. Afbeelding 3.6 geeft een schematische weergave van de ball mill-behandeling.

Afbeelding 3.6 Schematische weergave van de ball mill-behandeling

De PFAS verkregen uit het regeneratie- en indampproces is voor de ball mill-behandeling gemengd met kaliumhydroxide. Kaliumhydroxide diende in deze behandeling als reactant dat de afbraak van de extreem stabiele C-F bindingen in de PFAS kan helpen initiëren. Voor de ball mill-behandelingen zijn drie experimenten gedaan waarin is afgewisseld in de reactietijd en de verhouding PFAS : KOH. De drie verschillende reacties zijn in duplo uitgevoerd en alle drie bemonsterd voor verschillende analyses.

De experimenten zijn uitgevoerd in het laboratorium van de organische chemie-afdeling van de Wageningen University & Research Center.

3.3.4 ADDITIONELE EXPERIMENTEN BALL MILL

De eerste ball mill experimenten gaven een positief resultaat met ruimte voor verbetering. Uit de resultaten blijkt dat de hoeveelheid kaliumhydroxide een beperkende factor is geweest tijdens deze experimenten. Daarom zijn additionele experimenten uitgevoerd om te evalueren of de afbraak van PFAS en de terugwinning van anorganisch fluor richting de 100 % kan geoptimaliseerd. Hiervoor moet meer kaliumhydroxide als reagens toegevoegd worden. Voor het bepalen van deze dosering is gekeken naar literatuur en de daarin gebruikte molverhoudingen F : KOH.

BEPALING VERHOUDING F : KOH

Voor additionele experimenten en een toekomstige praktijktoepassing is het beter om de hoeveelheid organisch fluor als uitgangspunt te nemen, in plaats van de hoeveelheid meetbare PFAS. De gewichtsverhoudingen PFAS : KOH die in dit onderzoek gebruikt zijn, kunnen omgerekend worden naar molverhoudingen F : KOH met de AOF-meting als uitgangspunt voor de hoeveelheid fluor, en het gebruikte gewicht kaliumhydroxide in de experimenten. Zo komt de gewichtsverhouding PFAS : KOH van 1 : 20 overeen met een molverhouding F : KOH van 1 : 3,7, en 1 : 40 met 1 : 7,4.

Het onderzoek van Zhang et al gebruikt voor de afbraak van PFOS gewichtsverhoudingen van PFOS : KOH van 1 : 5 tot aan 1 : 95 [21]. Bij een gewichtsverhouding PFOS : KOH van 1 : 23 is er ruim 95% PFOS-afbraak en fluorideherwinning van ongeveer 90%. Omgerekend naar een molverhouding F : KOH is dit een verhouding van ongeveer 1 : 12,1. Dit is dus een aanzienlijk hogere verhouding dan de 3,7 en 7,4 die gehanteerd zijn in de eerdere ball mill-experimenten.

Voor de additionele experimenten is het daarom aan te raden om een molverhouding F : KOH te hanteren van ten minste 1 : 12. Gezien de complexiteit van de gebruikte PFAS-matrix, is een conservatieve molverhouding van 1F : 15 KOH aangehouden. Enkel ter referentie: in de gewichtsverhoudingen van de voorgaande experimenten is dit gelijk aan 1 PFAS: 88 KOH voor deze specifieke matrix. Voor een praktijk toepassing wordt geadviseerd om altijd gebruik te maken van de molverhouding.

EFFECT VAN MAAL TIJD OP AFBRAAK

In de resultaten van de ball mill experimenten was het effect van de maal tijd op PFAS afbraak klein. Maar door de duidelijke limitatie van KOH is niet uit te sluiten of het effect werkelijk zo klein is, of dat afbraak wel toeneemt met maal tijd wanneer KOH in overmaat aanwezig is. Om dit te onderzoeken zijn de additionele experimenten bij vermalingstijden van 24 uur en 48 uur in duplo uitgevoerd.

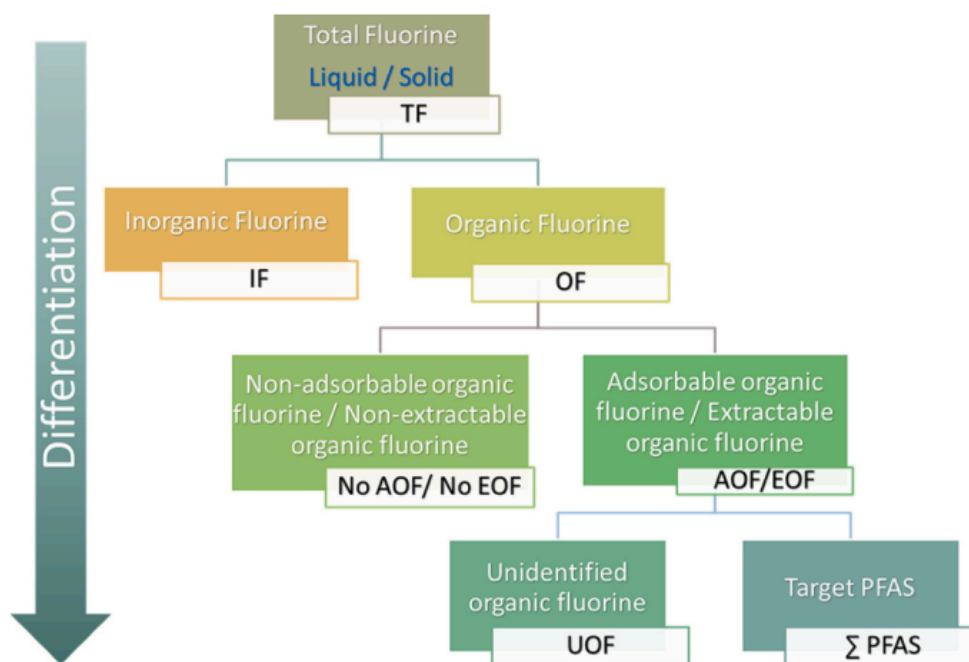
3.3.5 PFAS-ANALYSE

Gedurende de experimenten van de chemische regeneratie, het indampen en de ball mill zijn continue monsters genomen om de beweging van PFAS te monitoren. In totaal zijn zes verschillende analyses uitgevoerd:

1. Standaard targeted PFAS-analyse, 40 stoffen (PFAS40);
2. Adsorbable Organic Fluorine-analyse (AOF);
3. Total Fluorine-analyse;
4. Inorganic Fluorine-analyse;
5. ultrakorte keten-analyse;
6. Total Organic Precursor assay (TOP-assay).

Deze analyses zijn niet op elk monster toegepast, maar alleen wanneer dit nodig was om een volledig beeld te krijgen van de beweging en afbraak van PFAS. In de resultaten wordt toegelicht welke analyses wanneer zijn uitgevoerd. Afbeelding 3.7 geeft een schematische differentiatie van het totale fluor in een monster. Deze afbeelding geeft inzicht in de mate waarin verschillende fluorfracties - zoals anorganisch fluor, organisch fluor en meetbare PFAS - met elkaar samenhangen en gemeten kunnen worden. Belangrijk om te benoemen is dat de fractie niet-adsorbeerbaar organisch fluor praktisch verwaarloosbaar is, omdat er al een adsorptiestap is voorafgegaan aan deze experimenten.

Afbeelding 3.7 Schematische differentiatie van de totale hoeveelheid fluor, waarbij deze systematisch wordt opgedeeld in subcategorieën



3.4 LEVERANCIERSONDERZOEK

Naast het laboratoriumonderzoek zijn ook twee leveranciersonderzoeken uitgevoerd. Het eerste onderzoek focust zich op membraanfiltratie voor de terugwinning van regeneraat en het concentreren van de PFAS stroom. Het andere onderzoek focust zich op het gebruik van een spreedroger als aanvullende droogstap in combinatie met indampen.

3.4.1 MEMBRAANFILTRATIE

De eerste van twee leveranciersonderzoeken is het onderzoek naar membraanfiltratie. Het doel van de membraanfiltratie is om het regeneraat van de chemische regeneratie verder op te concentreren om zo het volume naar de energie intensievere indampstap te beperken. In dit onderzoek is specifiek gekeken naar nanofiltratie op basis van de haalbaarheidsstudie. De werkzaamheden zijn uitgevoerd door EMI Twente.

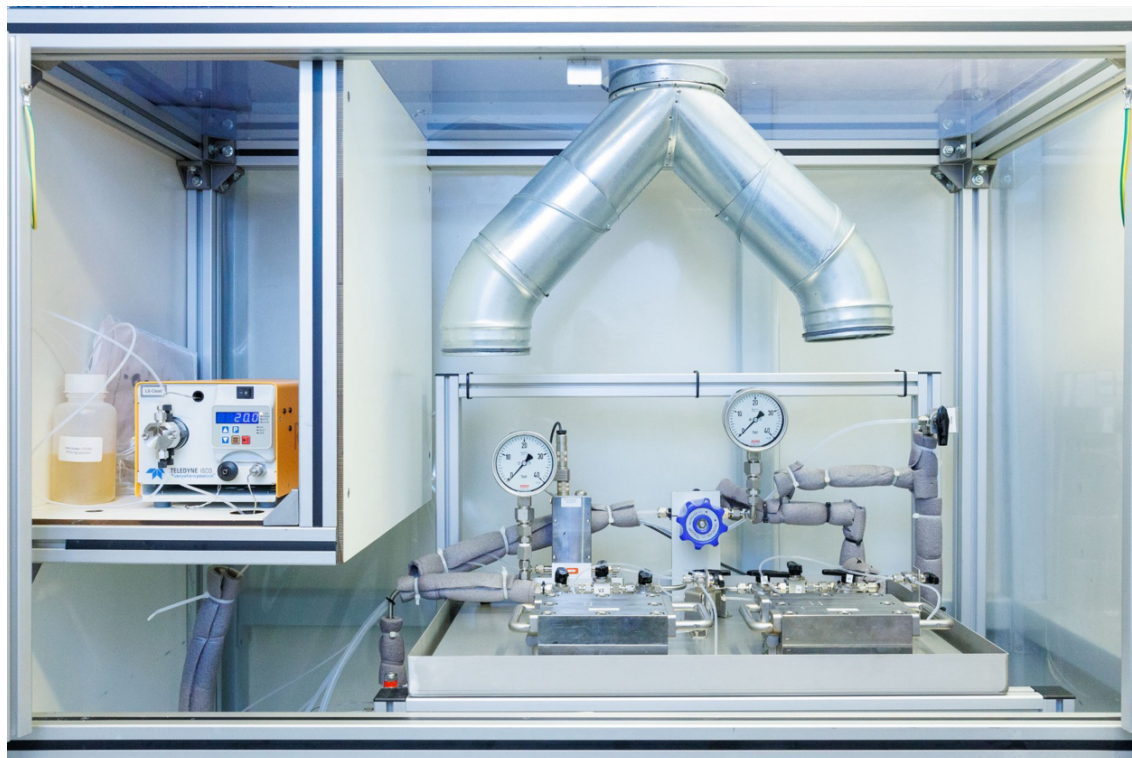
Voor het onderzoek wordt een Organic Solvent Nanofiltration (OSNF) benchtop eenheid gebruikt voor het testen van de membranen in een crossflow-opstelling. Deze opstelling maakt het mogelijk om tot twee membranen gelijktijdig te testen. De opstelling is uitgerust met een permeaat debietmeter die is gebaseerd op het Coriolis-principe. Hierdoor kan zowel de volumetrische als massa-stroom in de opstelling gemeten worden, evenals de dichtheid

van het permeaat. Afbeelding 3.8 toont een foto van de proefopstelling, in Bijlage II staat de schematische weergave voor de proefopstelling. Voor de tests wordt gebruik gemaakt van een NF90 membraan van Filmtec en een NF150101 SolSep membraan. Bij een eerder experiment waar een NF90 en NF270 membraan werden geweekt in 70 % ethanol, delamineerden de membranen. Daarop is besloten het NF270 membraan te vervangen voor een NF150101 membraan van SolSep, dit membraan heeft een hogere molecular weight cut off (MWCO) maar is wel organisch solvent resistent.

De procesparameters tijdens het experiment zijn:

flatsheet	A7 formaat;
voeding	4 l;
temperatuur:	30 °C;
cross-flow:	1.5 l/min = 0.5 m/s;
beoogde permeaat flow :	1.2 – 2 ml/min;
druk:	20 bar.

Afbeelding 3.8 Foto van de proefopstelling voor de membraanfiltratie EMI Twente



3.4.2 INDAMPING MET SPROEIDROGER

Het onderzoek naar sproeidrogen als additionele droogstap is uitgevoerd in samenwerking met Büchi. Sproeidrogen is een techniek die wordt gebruikt om vloeistoffen om te zetten in een droog poeder. Sproeidrogen wordt veel toegepast in onder andere de voedings- en chemische industrie. Het doel van dit onderzoek is om te testen of sproeidrogen een geschikte methode is om een droog poeder te verkrijgen uit het PFAS-houdende regeneraat.

Bij sproeidrogen wordt de vloeistof verneveld tot kleine druppels met behulp van een sproeikop. De vernevelde druppels worden in een droger geleid, waar verwarmde lucht of een gasstroom door de druppels circuleert. Door de verhitting verdampt het vocht uit de

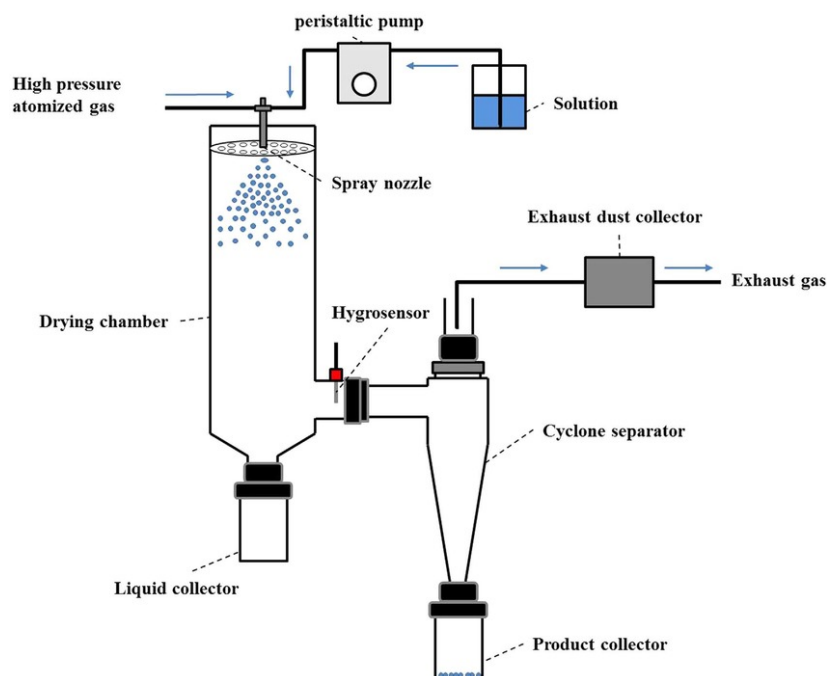
druppels, waardoor vaste deeltjes worden gevormd. Het grote oppervlak van de druppels maakt snelle droging mogelijk. Na het drogen wordt het poeder opgevangen met behulp van een cycloonseparator. De cycloonseparator maakt gebruik van centrifugale krachten om de vaste deeltjes te scheiden van de luchtstroom. Het eindresultaat is een droog poeder, dat gebruikt kan worden voor de volgende stap van de destructieroute. Afbeelding 3.9 toont een schematische weergave van een sproeidroger met de verschillende componenten. In de opstelling van Büchi wordt een inerte lus gebruikt voor het gas (N_2) inclusief koelers voor het condenseren van het solvent uit de gas fase. Dit is een vereiste omdat gewerkt wordt met een licht ontvlambare vloeistof (ethanol), welk een explosief mengsel vormt met lucht.

Büchi heeft de initiële procesparameters gekozen voor de Mini Spray Dryer S-300. Bij deze parameters zagen we duidelijke product vorming in de opvangbeker, en relatief weinig product dat aan de wanden van de droog kolom en cycloon bleef plakken. Sproeidrogen is echter wel een proces dat optimalisatie van de procesparameters vereist om hogere rendementen te behalen.

In het experiment is 1L regeneratie vloeistof behandeld bij de onderstaande procesparameters:

droog gas flow:	30 m ³ /h;
sproei gas flow:	800 l/h;
voeding:	1 l;
voeding flow:	10 ml/min;
inlaat temperatuur:	160 °C;
uitlaat temperatuur:	85-90 °C;
product temperatuur:	60-70 °C.

Afbeelding 3.9 Schematische weergave van een sproeidroger (exclusief inerte lus)



4

RESULTATEN

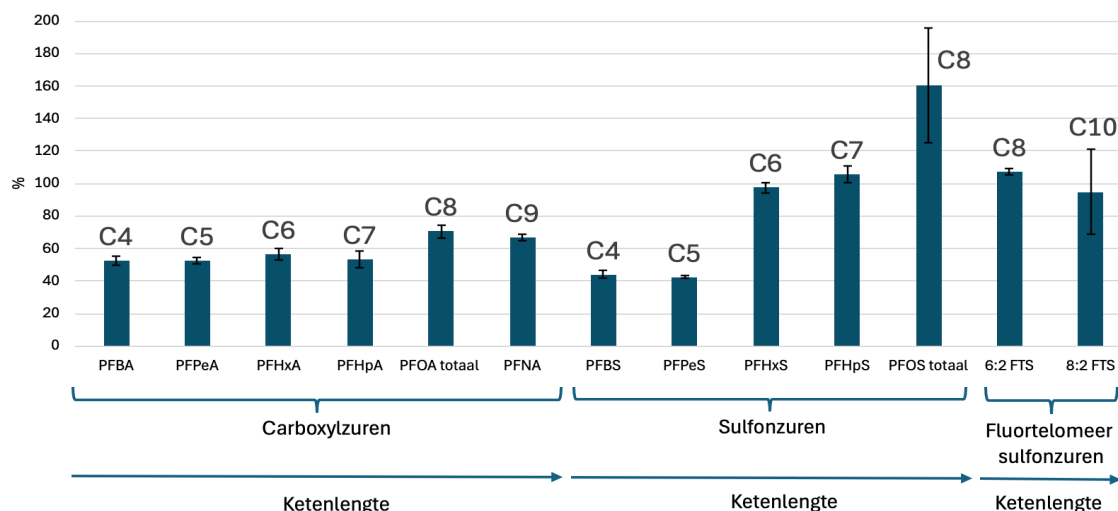
Dit hoofdstuk beschrijft de resultaten van het onderzoek van fase 2.1. Hoofdstuk 4.1 beschrijft de resultaten van de chemische regeneratie. Hoofdstuk 4.2 licht de resultaten van het indampen toe. Hoofdstuk 4.3 en 4.4 focussen zich respectievelijk op de experimenten met de ball mill en de leveranciersonderzoeken.

4.1 CHEMISCHE REGENERATIE

De eerste stap in het laboratoriumonderzoek voor de nieuwe destructieroute was de chemische regeneratie van DEXSORB® met behulp van een 70 % v/v ethanol-oplossing. De chemische regeneratie is uitgevoerd over acht experimenten. Twee van deze experimenten zijn bemonsterd om inzicht te geven in de PFAS-concentraties van de cycli van de chemische regeneratie. Deze monsters zijn onderzocht op 40 bekende PFAS-verbindingen. Dit is een standaard PFAS-analyse die op meerdere monsters tijdens dit onderzoek is uitgevoerd. In de resultaten zal naar dit type analyse gerefereerd worden als een PFAS40-analyse. Het merendeel van deze 40 PFAS-verbindingen is niet aanwezig in de monsters of valt onder de detectielimiet. Deze verbindingen zijn dan ook niet opgenomen in de resultaten.

TOTALE REGENERATIERENDEMENT

Het gemiddelde regeneratierendement van de som van de 5 regeneratiecycli is 84% PFAS40. Afbeelding 4.1 geeft een overzicht van het behaalde rendement van de chemische regeneratie per verbinding van de PFAS40-analyse. De rendementen zijn berekend ten opzichte van de referentie van het pilotexperiment in Doetinchem [9]. Uit dit eerdere experiment is een belading van de DEXSORB® per PFAS indicatief bepaald, welke gebruikt is om het rendement per PFAS voor deze chemische regeneratie te berekenen. Voor PFOA, PFOS en PFHxS worden afzonderlijk de lineaire en vertakte vormen gemeten, de term 'totaal' betekend hier de som van beide.

Afbeelding 4.1 Overzicht van het gemiddelde regeneratierendement van de vijf cycli per stof

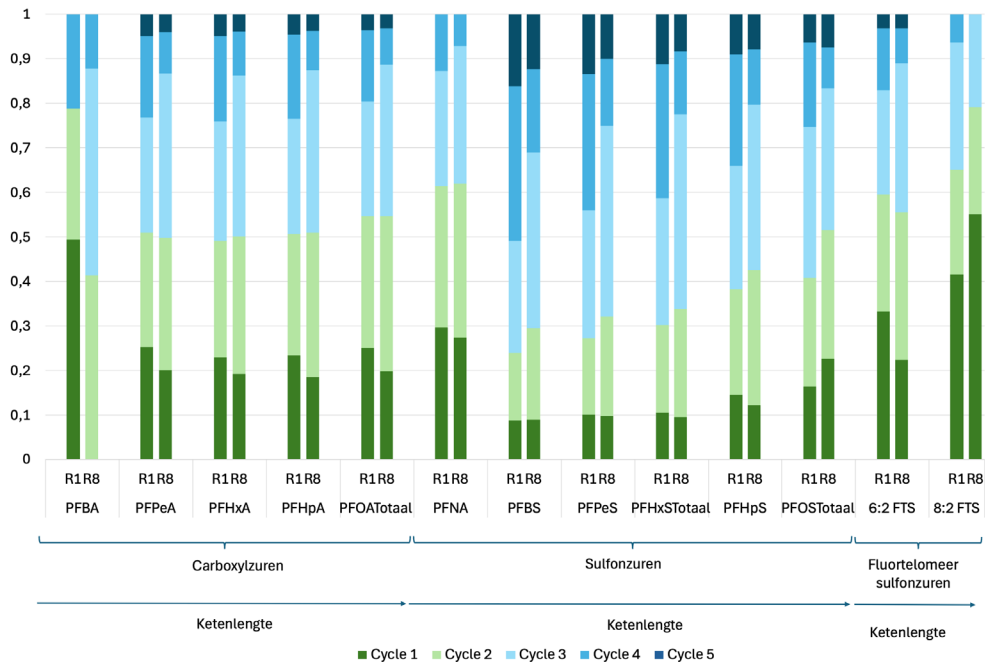
Afbeelding 4.1 laat zien dat het rendement van een aantal stoffen hoger ligt dan 100 %. Dit kan verklaard worden doordat het rendement berekend is met een benadering van de hoeveelheid geadsorbeerd PFAS40 aan het DEXSORB® afkomstig van de pilotinstallatie voor grondwatersanering. Deze benadering is gemaakt op basis van het aanvoerdebiet en twee PFAS40-analyses per week. Door zowel de lagere meetfrequentie en het gebruik van steekmonsters is deze aanpak niet een absolute waarheid voor de belading van het DEXSORB®, maar enkel de beste benadering die we hebben. De belading zal variëren per locatie in het filter door de verdringing die plaatsvindt tijdens adsorptie. Voor deze experimenten hebben we een deel van de toplaag van het eerste DEXSORB® filter afgenomen. Hierdoor is het ook aannemelijk dat relatief meer lange ketens aanwezig zullen zijn dan korte. De korte ketens binden namelijk minder krachtig en worden verdrongen door de langere ketens.

Dit geeft ook een mogelijke verklaring voor het hogere rendement sulfonzuren ten opzichte van de carboxylzuren. Voor dit experiment is het DEXSORB® van de toplaag van de kolom afgehaald, waar de verbindingen met de sterkste adsorptie zullen zitten. Omdat sulfonzuren sterker adsorberen aan DEXSORB® dan carboxylzuren, ligt het rendement van de sulfonzuren hoger dan voor de carboxylzuren. Lager in de kolom zou dit beeld anders kunnen zijn.

1. REGENERATIEREDEMMENT PER CYCLUS

Afbeelding 4.2 toont per verbinding van de PFAS40-analyse welk deel van de totale massa per verbinding per regeneratiecyclus (Cyclus 1 - Cyclus 5) van de DEXSORB® wordt gedesorbeerd. De fracties zijn genormaliseerd ten opzichte van de totale massa van elke verbinding.

Afbeelding 4.2 Overzicht van de fractie van de totale massa die per stof per regeneratiecyclus wordt gedesorbeerd. Gemiddelde van de duplo (R1 en R8)



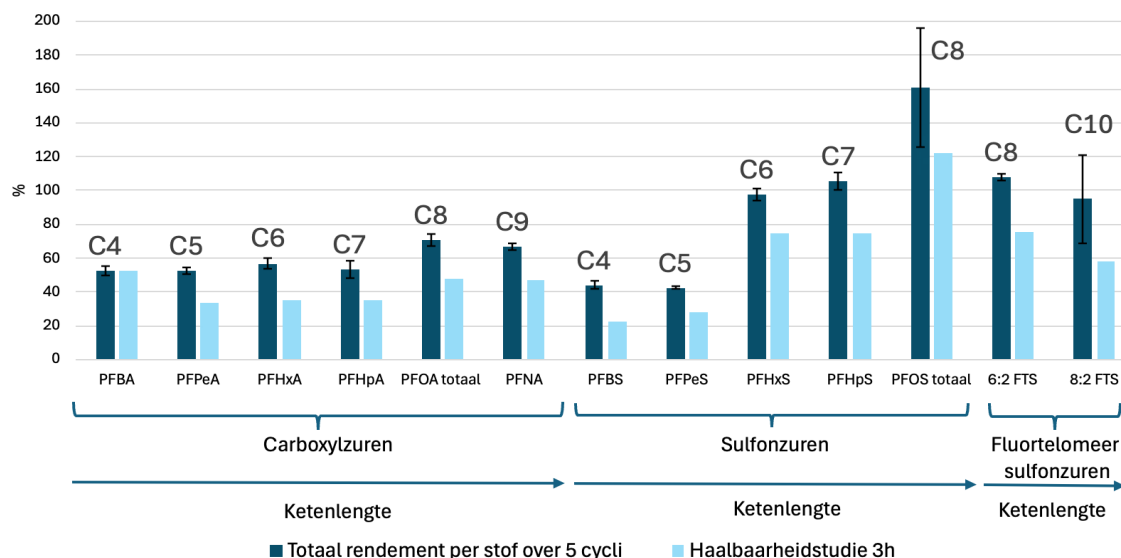
Opvallend is dat is dat PFBA, PFNA en 8:2 FTS afwijken door het ontbreken van deze stoffen in de 4^e en/of 5^e cyclus. De concentraties van deze stoffen zijn in alle cycli absoluut het laagst en bevinden zich dichtbij de rapportagegrenzen. Hierdoor zijn de latere cycli als kleiner dan de rapportagegrens gerapporteerd.

Aannemelijk is dat deze stoffen wel aanwezig zijn geweest in de 4^e en/of 5^e cyclus maar dan in te lage concentraties om te meten. Dit is aannemelijk omdat rest van de stoffen nog 5 - 15 % van de totale massa in de 5^e cyclus desorberen.

Verder zien we in afbeelding 4.2 ook dat de bulk van de totale massa per PFAS40 niet in de 1^e cyclus is gedesorbeerd maar in 2^e en 3^e, dit toont dat de hoeveelheid regeneraat vloeistof limiterend is geweest in de eerste cyclus. Het verhogen van de verhouding DEXSORB®: regeneraat heeft voor de volgende cycli een positief effect gehad op de te desorberen massa PFAS40 per cyclus. Vanuit deze observatie en het nog relatief grote aandeel PFAS40 in de 5^e cyclus, valt te concluderen dat de regeneratie effectiever uitgevoerd had kunnen worden. Hiervoor moeten hogere verhoudingen DEXSORB® : regeneraat gebruikt worden bij de regeneratie, conform het originele protocol.

VERGELIJKING MET DE HAALBAARHEIDSTUDIE

Om een beter beeld te krijgen of de regeneratie succesvol is uitgevoerd, is in afbeelding 4.3 een vergelijking gemaakt met de haalbaarheidsstudie waar 1 cyclus is uitgevoerd met een gelijke contacttijd (drie uur) bij een verhouding DEXSORB®: regeneraat van 1 : 12.

Afbeelding 4.3 Overzicht van het rendement per stof van de regeneratiecycli in vergelijking met de haalbaarheidsstudie

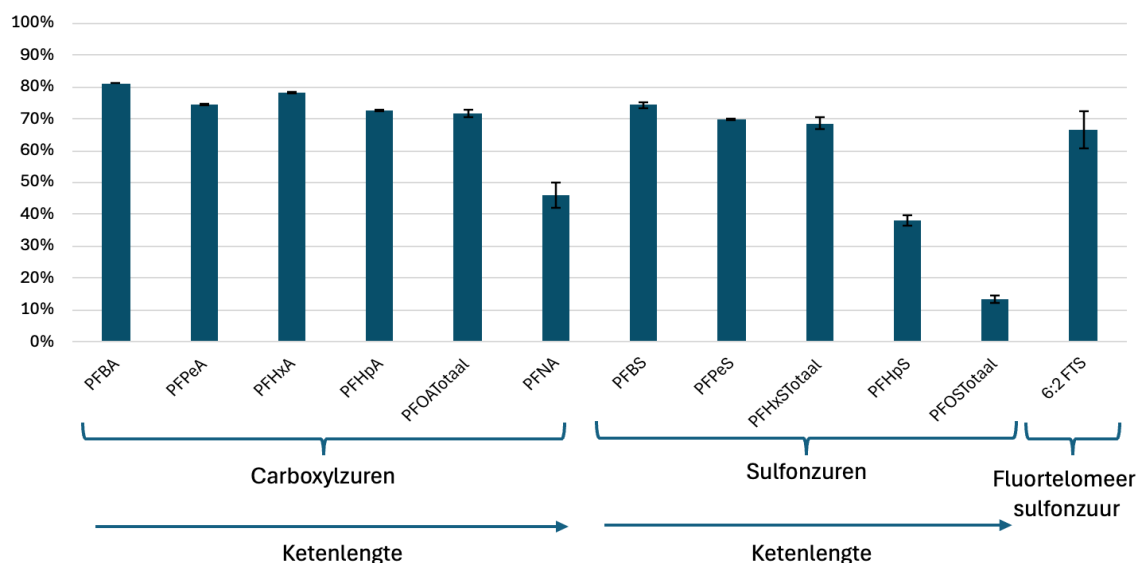
In afbeelding 4.3 is te zien dat het totaal rendement van de vijf cycli in deze studie voor vrijwel alle stoffen hoger ligt dan bij de proef uit de haalbaarheidsstudie. Aangezien de haalbaarheidsstudie maar één cyclus betreft, is dit ook in de lijn der verwachting. Wel wordt geconstateerd dat de regeneratie efficiënter uitgevoerd had kunnen worden op basis van afbeelding 4.2 en de verwachting om nog hogere rendementen te kunnen behalen over 5 cycli. Dit resultaat is grotendeels te verklaren doordat de verhouding DEXSORB® : regeneraat lager zijn dan in het proefplan voorzien door een over correctie tussen nat en droog DEXSORB®. Uiteindelijk is een verhouding gebruikt van 1 : 15,6 in plaats van 1 : 40. Deze lagere verhouding zorgt ervoor dat er per cyclus minder PFAS40 in het regeneraat opgenomen kan worden en er over de 5 cycli een lager rendement behaald wordt.

4.2 INDAMPING

Na de chemische regeneratie volgde de indamping van het regeneraat. Het doel van het indampen is het verkrijgen van een droge stof uit het regeneraat. De droge stof is vereist voor de destructie in de ball mill.

Het indampen van het regeneraat is in twee aparte batches gedaan. Voor het indampen zijn de startconcentraties van de batches bepaald met een PFAS40-analyse. Na het indampen bleven er twee batches droge stof over, waarvan wederom de concentraties van PFAS40 zijn bepaald. Hieruit kan het rendement over het indampen berekend worden. Afbeelding 4.4 geeft een overzicht van het rendement per verbinding over het indampen. Daaruit blijkt dat voor de meeste PFAS-verbindingen ongeveer 70 tot 80 % van de PFAS40 na het indampen in het eindproduct eindigt.

Afbeelding 4.4 Overzicht van de fractie die per verbinding in het eindproduct eindigt na het indampen ten opzichte van het regeneraat



INDAMPINGSVERLIEZEN

Er zijn meerdere mogelijke verklaringen waarom een deel van het product verloren is gegaan bij het indampen op het lab. Allereerst is er via het indampen PFAS verloren gegaan in het destillaat. Zoals eerder benoemd zorgde de hoge concentratie PFAS in de rotatieverdampers voor veel schuim. Door hevig schuimen is een deel van dit schuim van de verdampingskolf naar de destillaatkolf overgeslagen. Hierdoor is een deel van het PFAS in het destillaat terechtgekomen.

De tweede reden dat PFAS verloren is gegaan, is schraapverlies na het indampen in de oven. Doordat het regeneraat in maatbekers in een oven verder is ingedampt tot een droge stof, moest de droge stof uit de maatbekers geschraapt worden. Afbeelding 4.5A toont de droge stof in een maatbeker na het drogen. In Afbeelding 4.5B is zichtbaar dat een deel van de droge stof achterblijft in de maatbeker na het schrapen.

Na het indampen van het regeneraat bleef er 8,2 gram droge stof over. Uit een eerdere meting is berekend dat deze droge stof voor ruim 87 %, dus 7,1 gram, uit regeneratiezout bestaat. Tijdens de regeneratiecyclus is in totaal - over vijf cycli en zes batches - 11,4 gram zout gebruikt. Dat betekent dat circa 28 % regeneratiezout verloren is gegaan in het proces. Aangenomen dat PFAS40 en regeneratiezout in dezelfde verhouding zijn verloren door het schrapen, kan worden ingeschat dat ook 28 % van de PFAS40 is verloren door het schrapen van de droge stof uit de maatbekers in de oven. Om dit te verifiëren zijn alle maatbekers nagespoeld met een 70 % ethanoloplossing om het restant in oplossing te brengen. Ook is het destillaat van het indampen bemonsterd en geanalyseerd op PFAS40.

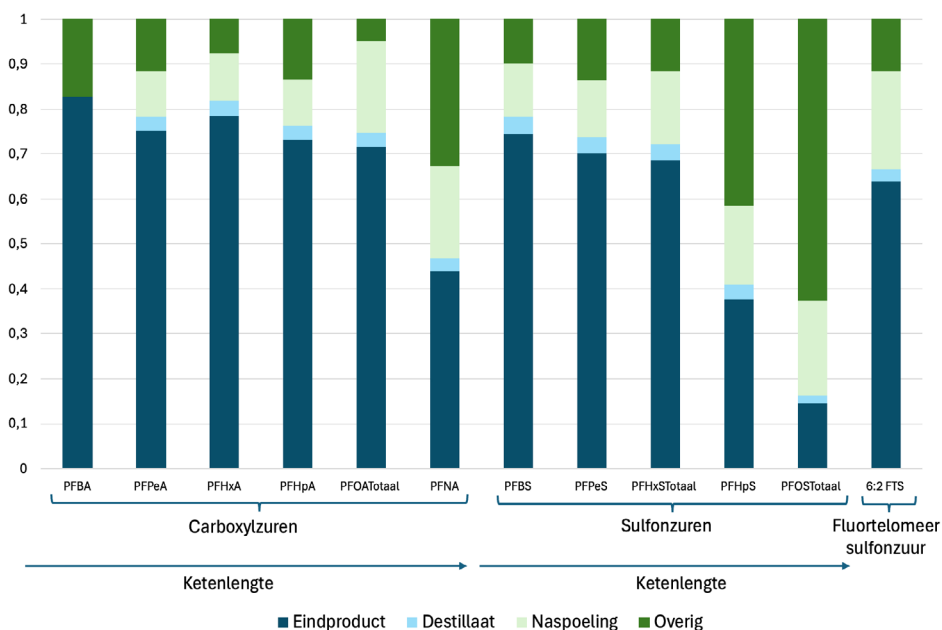
Afbeelding 4.5 Foto van de droge stof overgebleven in de maatbeker na het drogen in de oven



SLUITING MASSABALANS PFAS40 TIJDENS INDAMPING

Met de bemonstering van het destillaat en de naspoeling van de maatbekers kan een massabalans opgemaakt worden van de indamping. Afbeelding 4.6 geeft de massabalans over het indampen weer voor de fracties gemeten in het eindproduct, het destillaat, de naspoeling en de overige fractie. De fracties zijn genormaliseerd naar het regeneraat als '1' (100 %). Voor de afbeelding is de som genomen van de duplo-meting van het regeneraat, product en destillaat. De naspoeling is niet in duplo uitgevoerd, maar eenmalig uitgevoerd over alle gebruikte maatbekers. Daarom is voor deze afbeelding de som van de duplo's gehanteerd voor het product, destillaat en het regeneraat.

Afbeelding 4.6 Massabalans van PFAS40 van het indampen van het regeneraat naar droge stof



De afbeelding laat zien dat ongeveer 10 tot 20 % van de massabalans per stof in de naspoeling is geëindigd. Deze fractie is groter voor PFAS met langere koolstofketens dan voor de kortere ketens. Dit sluit aan bij eerder onderzoek dat laat zien dat langere ketens, zoals PFOS en PFOA, meer adsorberen aan polypropyleen (PP) dan kortere PFAS-ketens [20]. Dit komt voornamelijk door de sterkere hydrofobe interacties van langere PFAS, waardoor deze verbindingen een grotere affiniteit hebben voor hydrofobe oppervlakken zoals PP.

Daarnaast is bekend dat sulfonzuren beter adsorberen aan polypropyleen (PP) dan carbonzuren, wat te wijten is aan het hogere hydrofobe karakter van sulfonzuren [20]. In afbeelding 4.6 is te zien dat de fractie in de naspoeling voor zowel PFOS als PFOA ongeveer 20 % is. Echter is de ontbrekende fractie voor PFOS, en ook voor PFHpS, significant hoger dan voor PFOA. Het is dan ook aannemelijk dat een deel van de ontbrekende fractie PFOS toch nog is achtergebleven in de maatbekers ondanks de naspoeling.

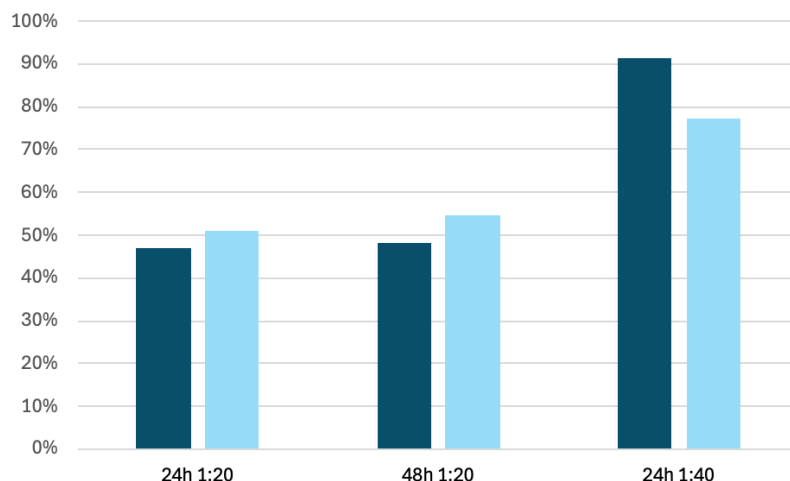
Naast de naspoeling is ook het destillaat bemonsterd om eventuele vervluchtiging van PFAS tijdens het indampen met de rotatieverdampers te monitoren. De verwachting was dat kortere PFAS-ketens mogelijk zouden vervluchtigen tijdens het indampen. De fractie van verschillende PFAS die uiteindelijk in het destillaat terecht is gekomen, is nagenoeg gelijk voor de gemeten PFAS-verbindingen. Dit komt doordat schuim tijdens het indampen van de verdampingskolf naar de destillaatkolf is getrokken. Deze meting geeft dan ook geen uitsluitsel over mogelijke vervluchtiging van PFAS tijdens het indampen.

4.3 PFAS AFBRAAK BALL MILL

Na het indampen bleef er een droge stof over, voornamelijk bestaande uit het regeneratiezout en PFAS. De volgende stap in de destructieroute was de mechanochemische afbraak van de PFAS met behulp van de ball mill. In totaal zijn er drie verschillende ball mill-experimenten in duplo uitgevoerd om de afbraak van PFAS in de ball mill te testen. De volgende drie experimenten zijn uitgevoerd:

- 24 uur behandeltijd bij een verhouding PFAS40 : KOH van 1 : 20 (24h 1:20);
- 48 uur behandeltijd bij een verhouding PFAS40 : KOH van 1 : 20 (48h 1:20);
- 24 uur behandeltijd bij een verhouding PFAS40 : KOH van 1 : 40 (24h 1:40).

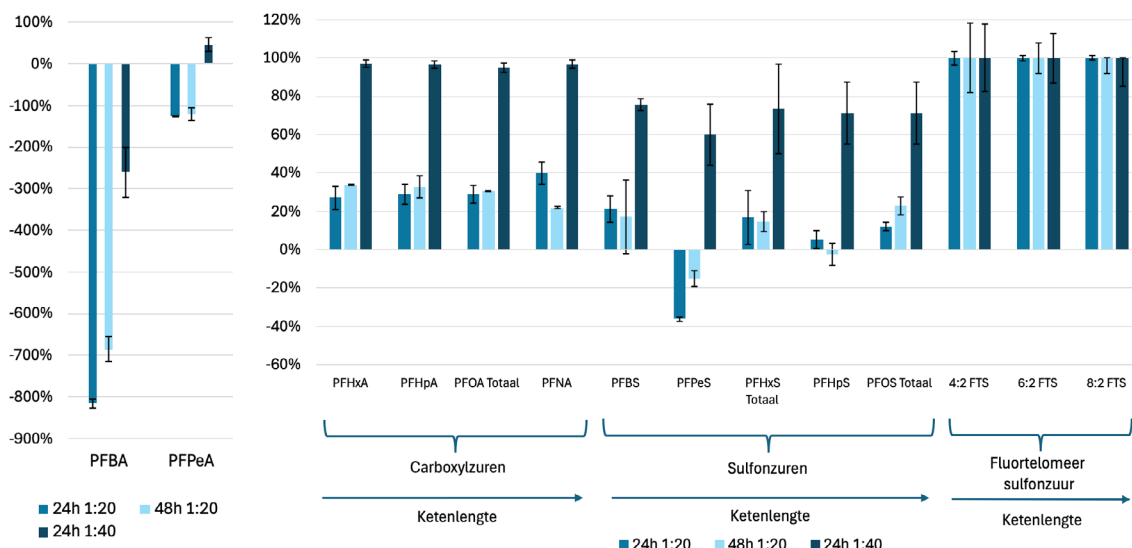
Zowel voor als na de ball mill-behandelingen zijn monsters genomen van de droge stof om de afbraak van PFAS na de ball mill-behandeling goed in kaart te kunnen brengen. Vanuit de concentraties van deze PFAS40 kan de massa PFAS40 worden berekend. Door de totale massa van deze verbindingen voor en na ball mill-behandeling met elkaar te vergelijken, krijg je een overzicht van de afbraak van deze PFAS40 tijdens de ball mill-behandeling. Afbeelding 4.7 laat de afname van de totale massa van de gemeten PFAS40-verbindingen zien na de drie verschillende ball mill-behandelingen. De percentages zijn berekend ten opzichte van de totale vracht voor de ball mill-behandeling.

Afbeelding 4.7 Percentage vermindering van PFAS40. De duplo's van de experimenten zijn weergegeven

In de afbeelding is te zien dat de totale afbraak van de gemeten PFAS-verbindingen voor de proef met een dubbele hoeveelheid KOH ten opzichte van de hoeveelheid PFAS40 significant hoger is dan voor de experimenten met een lagere hoeveelheid KOH. Ook is er weinig verschil te zien tussen de 24 uur en de 48 uur proef. Dit wijst erop dat KOH meer limiterend is geweest dan tijd.

4.3.1 AFBRAAK PER PFAS-VERBINDING

De afbraak van PFAS kan ook per verbinding berekend worden om te kijken in welke mate verschillende PFAS-verbindingen afbreken. Afbeelding 4.8 geeft een overzicht van de afbraak per PFAS-verbinding voor de verschillende ball mill-behandelingen.

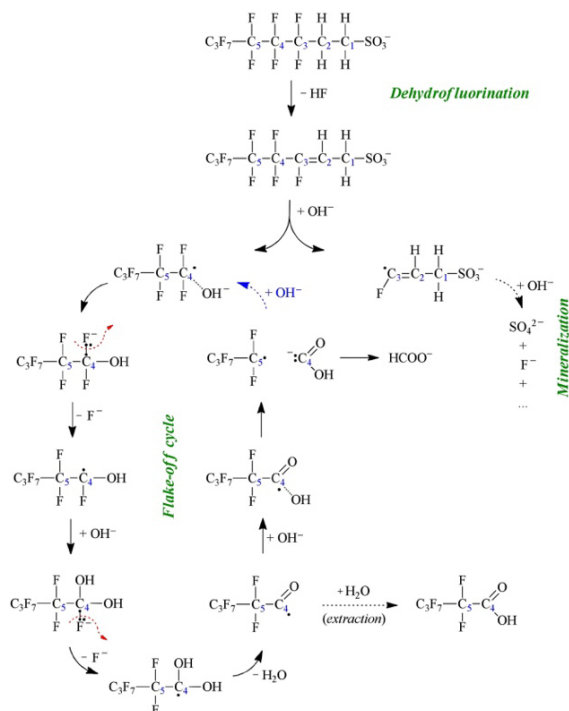
Afbeelding 4.8 Overzicht van de afbraak van de verschillende PFAS40

Allereerst valt op dat het rendement voor de afbraak van PFAS aanzienlijk lager is in de experimenten waar een verhouding PFAS40 : KOH van 1 : 20 is gehanteerd. Zoals eerder benoemd, wijst dit erop dat de hoeveelheid KOH een limiterende factor is geweest voor volledige afbraak.

Ten tweede blijkt dat sulfonzuren moeilijker afbreken dan carbozuren. De afbraak voor carbozuren benadert 100 % voor de proef met de hoogste verhouding PFAS40 : KOH, terwijl de afbraak van sulfonzuren blijft steken rond de 70 %. Dit komt voornamelijk door de hogere chemische stabiliteit van sulfonzuren ten opzichte van carbozuren, en komt overeen met eerder onderzoek naar de afbraak van PFOS en PFOA [21].

Ten derde blijkt dat de fluortelomeer-sulfonzuren in alle experimenten volledig zijn afgebroken. Deze verbindingen zijn chemisch minder stabiel dan volledig gefluoreerde PFAS zoals PFOS en PFOA. Fluortelomeer sulfonzuren zijn namelijk niet volledig gefluoreerd, maar bevatten 2 niet-gefluoreerde koolstofatomen. Deze CH_2 -groepen vormen een zwak punt in de keten van 6:2 FTS, waardoor 6:2 FTS makkelijker afbreekt dan geperfluoreerde PFAS. Afbeelding 4.9 geeft een voorgesteld reactiemechanisme voor de afbraak van 6:2 FTS.

Afbeelding 4.9 Reactiemechanisme van de afbraak van 6:2 FTS, inclusief het 'flake-off' mechanisme [22]



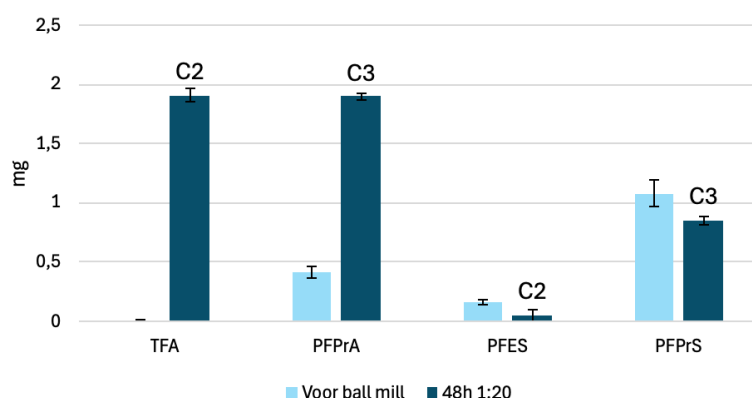
De afbraak van PFAS start veelal met de verwijdering van de functionele kopgroep. Dit is niet het geval voor fluortelomeer sulfonzuren. Onderzoek naar de afbraak van 6:2 FTS wijst uit dat de afbraak start met een dehydrofluorering. Na de dehydrofluorering volgt een fragmentatie van de gevormde alkeen via een homolytische splitsing tussen het C3 en C4 koolstofatoom [22]. Met behulp van LC-MS zijn de afbraakproducten van 6:2 FTS in kaart gebracht. Omdat PFPeA het afbraakproduct is met de langste waargenomen keten, wordt geconcludeerd dat de C3-C4 verbinding wordt verbroken. Na de homolytische splitsing komt het resterende molecuul in een zogenaamd 'flake-off' mechanisme terecht, waarin het stapsgewijs wordt afgebroken.

Dit mechanisme verklaart ook waarom PFBA en PFPeA ontstaan tijdens de ball mill-experimenten: PFPeA wordt gevormd als eerste stabiele tussenproduct en breekt vervolgens verder af via het flake-off-mechanisme tot kortere ketens zoals PFBA. Sulfonzuren worden in deze cyclus niet gevormd, de waargenomen toename in PFPeS zou vanuit de conversie van precursoren verklaard kunnen worden.

4.3.2 ULTRAKORTE KETENS

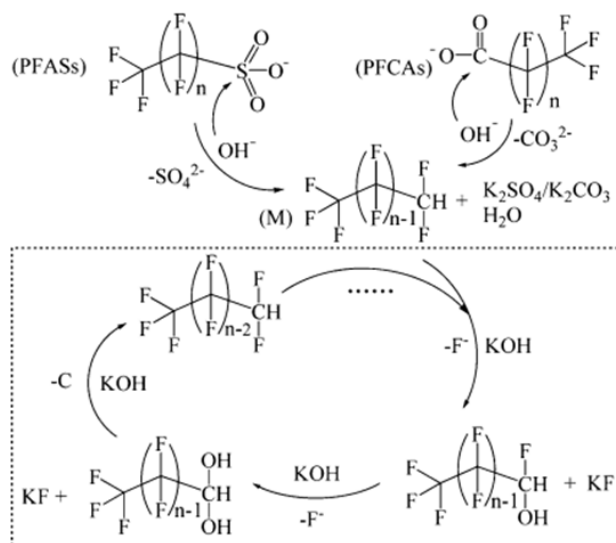
Uit de PFAS40-analyse blijkt dat er een verschuiving is naar kortere ketens bij de afbraak van PFAS. Het voorgestelde mechanisme voor de afbraak van 6:2 FTS suggereert dat er niet alleen een verschuiving is naar korte ketens, maar dat uiteindelijk ook ultrakorte ketens gevormd worden via dit mechanisme. De formatie van ultrakorte ketens is niet wenselijk omdat ook ultrakorte ketens kunnen accumuleren in het milieu en toxische effecten vertonen [23]. Daarbij zijn deze ultrakorte ketens zeer mobiel in de waterfase door de hogere oplosbaarheid in water. Om deze verschuiving naar de korte en ultrakorte ketens verder in kaart te brengen, is er ook een ultrakorte keten analyse uitgevoerd op het sample van de 48-uursproef. Deze analyse meet de PFAS bestaande uit ketens met één tot drie koolstofatomen. Afbeelding 4.10 geeft een overzicht van de massa ultrakorte ketens voor de ball mill-behandeling en na de 48-uursproef.

Afbeelding 4.10 Overzicht van de ultra korte keten PFAS voor en na de ball mill-behandeling



In de afbeelding is te zien dat de vracht ultrakorte carbonzuren significant toeneemt na de ball mill-behandeling. Voor de sulfonzuren is dit echter niet het geval. De hoeveelheid ultrakorte sulfonzuren neemt zelfs een klein beetje af na ball mill-behandeling. Er is dus een verschil in de vorming van carbonzuren ten opzichte van sulfonzuren zichtbaar. Dit verschil in de vorming van ultrakorte carbon- en sulfonzuren komt door het reactiemechanisme om de ultrakorte ketens te vormen. Bij de afbraak van PFAS wordt de 'kop' van de PFAS verwijderd waarna de perfluorketen geleidelijk afbreekt door 'flake-off' van CF_2 -eenheden. De kop wordt in het geval van carboxylzuren omgezet in kaliumcarbonaat en in het geval van sulfonzuren in kaliumsulfaat. De 'flake-off' van CF_2 -eenheden van de perfluorketen worden ultra korte ketens gevormd. Deze ultra korte ketens kunnen vervolgens reageren met hydroxide-ionen om ultrakorte carbonzuren te vormen [21]. Afbeelding 4.11 toont een reactiemechanisme voor de afbraak van carbon- en sulfonzuren. In de afbeelding is te zien dat de 'kop' van de PFAS eerst wordt verwijderd en reageert tot respectievelijk kaliumsulfaat en kaliumcarbonaat.

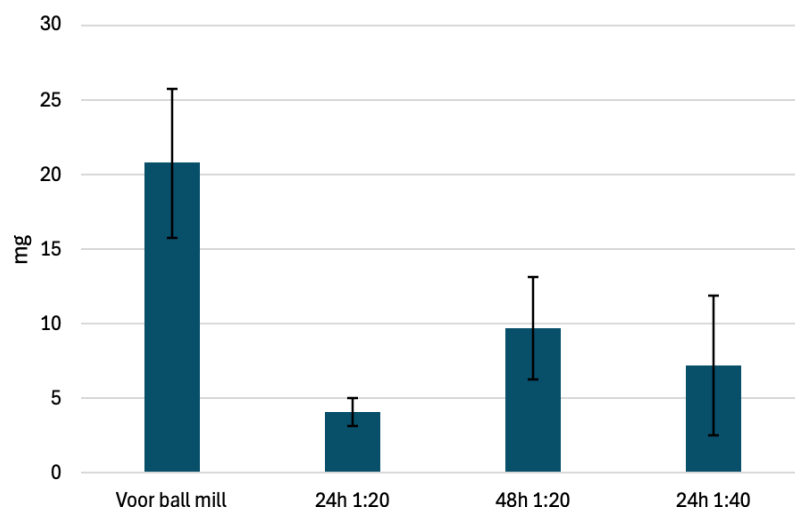
Afbeelding 4.11 Reactiemechanisme van de afbraak van PFSA's en PFCA's [21]. Het bovenste kader geeft een overzicht van de afsplitsing van de sulfon- en carbonzuurgroep. Het onderste kader geeft een vereenvoudigd 'flake-off' mechanisme weer



4.3.3 TOP-ASSAY

Naast de PFAS die specifiek per verbinding worden gemeten, bevatten de samples ook PFAS-precursoren; verborgen PFAS-voorlopers die niet gemeten worden met een reguliere PFAS-analyse. Deze precursoren verschillen in structuur van de meetbare PFAS40 stoffen, maar kunnen in het milieu langzaam worden omgezet in PFAS40. Het is dan ook van belang inzicht te krijgen in de hoeveelheid precursoren, om een accuraat totaalbeeld van de hoeveelheid PFAS te kunnen schetsen. Om dit inzicht te verkrijgen, is een zogeheten Total Oxidizable Precursor assay (TOP-assay) uitgevoerd. Bij een TOP-assay worden PFAS precursoren geoxideerd tot meetbare eindproducten, om zo een indicatie te geven van de 'verborgen' PFAS in de monsters. Zowel voor als na de ball mill-behandelingen is een TOP-assay uitgevoerd. Door deze metingen te vergelijken, kan worden vastgesteld in hoeverre de ball mill-behandeling effect heeft gehad op de afbraak van PFAS-precursoren. Afbeelding 4.12 geeft een overzicht van de vracht van PFAS-precursoren voor en na ball mill-behandeling.

Afbeelding 4.12 Overzicht van de PFAS-precursoren uitgedrukt als het verschil in vracht PFAS40 voor en na oxidatie. De vracht PFAS precursoren voor en na de verschillende ball mill-behandelingen zijn weergegeven



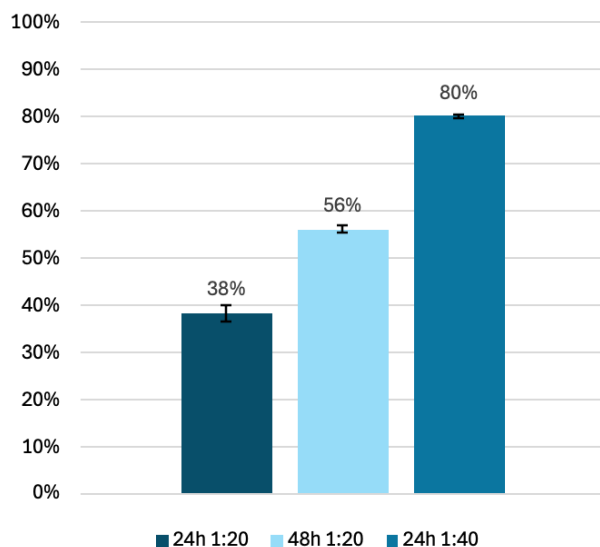
De afbeelding toont dat de vracht PFAS-precursoren voor de ball mill-behandeling hoger is dan de vracht PFAS-precursoren na de ball mill behandeling. Dit wijst erop dat de ball mill-behandeling ook de organische precursoren van PFAS kan afbreken. Het is daarbij belangrijk om te benadrukken dat een TOP-assay slechts een indicatieve meting oplevert van de hoeveelheid PFAS-precursoren. Dat komt doordat de assay niet de oorspronkelijke precursoren zelf meet, maar de meetbare PFAS die ontstaan na oxidatie. Daarbij zit er ook een onzekerheid in de omzetting van precursoren in meetbare eindproducten, waardoor de uitkomst niet volledig representatief is voor de werkelijke hoeveelheid precursoren. De TOP-assay geeft dus geen exacte kwantificering van de precursoren als resultaat, maar is wel geschikt om een grove schatting te geven van de hoeveelheid PFAS-precursoren. En dat een duidelijke daling in PFAS-precursoren wordt waargenomen door de ball mill-behandeling.

4.3.4 FLUORIDE (ANORGANISCH FLUOR) PRODUCTIE

Om een volledig beeld te krijgen van de afbraak van PFAS te krijgen in de samples, is zowel voor als na de ball mill-behandeling ook een analyse uitgevoerd naar de totale hoeveelheid anorganisch fluor. Deze meting geeft inzicht in de concentratie fluoride-ionen die is vrijgekomen tijdens de behandeling, en daarmee in hoeverre organisch gebonden fluor is omgezet naar zijn anorganische, minerale vorm. De mate van afbraak wordt bepaald aan de hand van de hoeveelheid gevormd anorganisch fluor ten opzichte van de hoeveelheid organisch gebonden fluor.

Om de hoeveelheid organisch fluor te bepalen is van tevoren een Adsorbable Organic Fluorine (AOF) meting gedaan, die dient als referentie voor de berekening van de hoeveelheid anorganisch fluor. Hoewel er ook een meting is gedaan naar de totale hoeveelheid fluor, bleek deze meting gevoelig voor het aanwezige anorganisch fluor en daardoor gaf deze een onbetrouwbare uitkomst. Voor een AOF meting wordt een adsorbens gebruikt om organisch gebonden fluor te adsorberen voordat de hoeveelheid organisch fluor wordt gemeten. Omdat de PFAS gebruikt in dit onderzoek afkomstig is van DEXSORB®, een PFAS adsorbens, is het aannemelijk dat de PFAS ook adsorbeert aan het adsorbens dat gebruikt wordt voor AOF. Hierdoor geeft AOF een representatieve en betrouwbare meting voor de hoeveelheid organisch fluor. Afbeelding 4.13 toont de hoeveelheid anorganisch fluor in de samples na ball mill-behandeling. De percentages anorganisch fluor zijn berekend ten opzichte van het Adsorbable Organic Fluoride voor de ball mill-behandeling.

Afbeelding 4.13 Percentage teruggewonnen anorganisch fluor berekend ten opzichte van de AOF meting voor de ball mill



De resultaten van alle metingen laten zien dat er significante afbraak van PFAS heeft plaatsgevonden. Bij de proef met de hoogste verhouding PFAS40 : KOH is 80 % van de organische fluor omgezet in anorganische fluor. Meerdere studies tonen aan dat onder de juiste omstandigheden, tot wel 100 % mogelijk is met een ball mill [21], [22]. De analyse van de afbraak van de verschillende PFAS-verbindingen (afbeelding 4.8) in combinatie met de meting van anorganisch fluor, wijst erop dat de hoeveelheid KOH de limiterende factor is voor de afbraak van PFAS. Dit komt overeen met eerder onderzoek naar de afbraak van PFOS met KOH, waarin werd aangetoond dat de fluoride-herwinning toeneemt naarmate de hoeveelheid KOH wordt verhoogd [21].

4.4 ADDITIONELE EXPERIMENTEN BALL MILL

Er zijn twee additionele ball mill-experimenten in duplo uitgevoerd om vergaande afbraak van PFAS in de ball mill te testen bij een overmaat KOH. Deze twee experimenten zijn:

24 uur behandeltime bij een molverhouding F : KOH van 1 : 15 (24h 1:15);

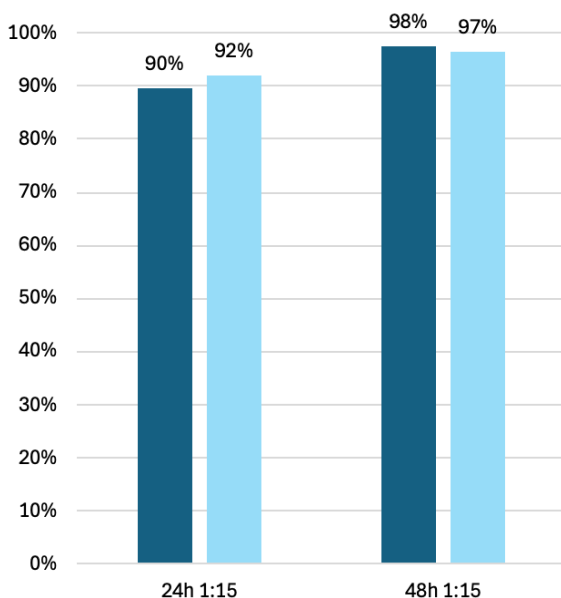
48 uur behandeltime bij een molverhouding F : KOH van 1 : 15 (48h 1:15).

Zoals beschreven in hoofdstuk 3.3.4. wordt geadviseerd om de molverhouding F : KOH te gebruiken boven de gewichtsverhouding PFAS40 : KOH. De molverhouding in hier dus ook geïmplementeerd.

PFAS40 AFBRAAK

In afbeelding 4.14 zijn de resultaten van de additionele experimenten weergegeven voor PFAS40. Beide behalen aanzienlijk hogere rendementen door hogere PFAS40 : KOH verhouding. Hierbij valt op dat de langere maal tijd van 48 uur nu wel een beter rendement oplevert dan het 24 uur experiment.

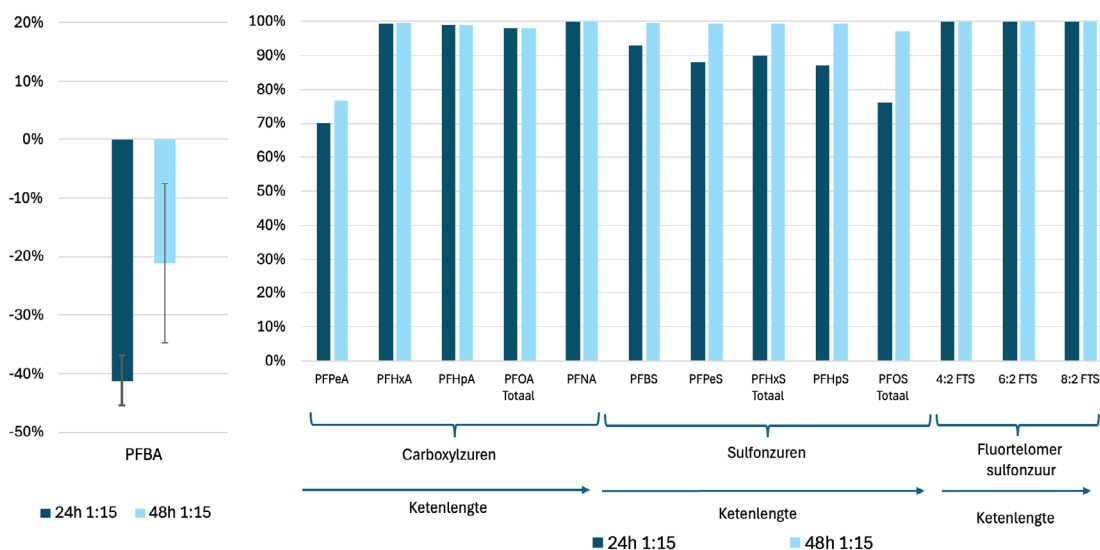
Afbeelding 4.14 Percentage vermindering van PFAS40. De duplo's van de experimenten zijn weergegeven



In afbeelding 4.15 zijn de resultaten per stof weergegeven. In deze weergave wordt het effect van de vermalingstijd op de PFAS destructie nog duidelijker. Met name de stabielere en daarmee lastiger afbreekbare sulfonzuren worden verder afgebroken in het 48 uur experiment. Verder valt op dat alleen PFBA nog geproduceerd wordt, PFPeA is al wel verder

afgebroken met het flake-off mechanisme. De PFBA productie is ook aanzienlijk gedaald ten opzichte van de eerder experimenten waar het afbraak rendement tussen de -250 % en -800 % ligt. De afbraak van een aantal PFAS-verbindingen ligt tegen of op de 100 %.

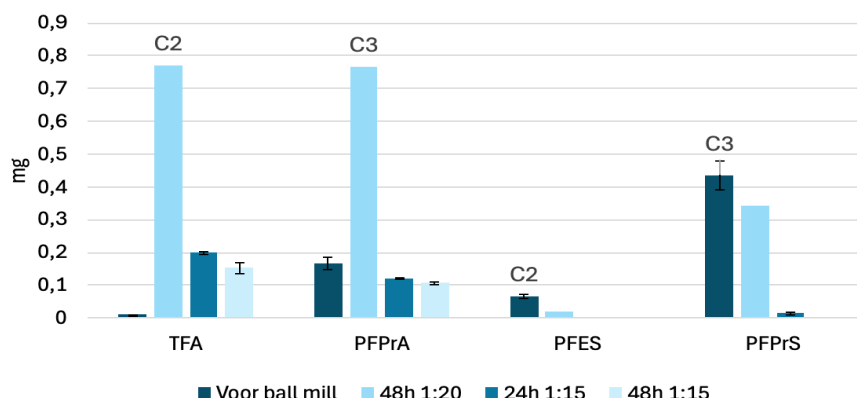
Afbeelding 4.15 Overzicht van de afbraak van de verschillende gemeten PFAS



ULTRA KORTE KETEN PFAS

In afbeelding 4.16 is het resultaat van het experiment met een lage F : KOH verhouding weergegeven naast de resultaten van de additionele experimenten. Hieruit valt op te maken dat ook de ultra korte ketens verder afgebroken worden onder de nieuwe proces condities. De sulfonzuren worden binnen het flake-off mechanisme niet geproduceerd wat betekent dat ze bijna volledig zijn afgebroken. Bij de carbonzuren wordt net als bij PFBA nog een netto productie van TFA waargenomen. Voor PFPrA is al wel een netto afbraak bereikt voor de 1 : 15 experimenten.

Afbeelding 4.16 Overzicht van de ultra korte keten PFAS voor en na de verschillende ball mill-behandelingen¹



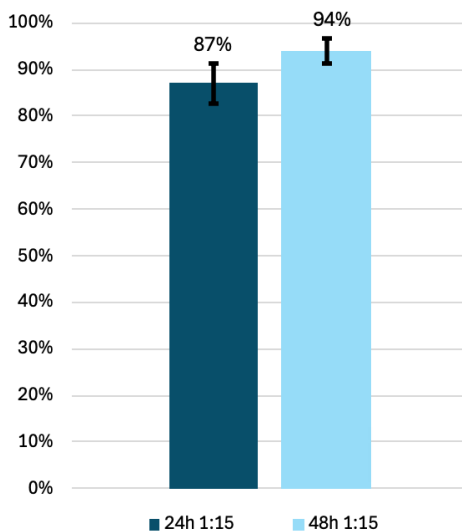
FLUORIDE (ANORGANISCH FLUOR) PRODUCTIE

Zoals in afbeelding 4.17 weergegeven stijgt de fluoride productie mee met de PFAS40 afbraak. Zoals bij de eerdere experimenten ligt deze ~4 % onder het PFAS40 afbraak rendement. In de AOF analyse, waaruit dit rendement berekend wordt, wordt organisch fluor gemeten, dus niet

¹ De massa's PFAS van het 48 uur 1:20 experiment zijn gelijkgetrokken voor de schaal van de 1:88 experiment. Daarom verschillen de uitkomsten ten opzichte van afbeelding 4.10.

alleen de meetbare PFAS40 verbindingen. Vanuit dit hoge fluoride productie rendement valt dan ook te concluderen dat niet alleen de meetbare PFAS verbindingen worden afgebroken, maar ook de precursoren. Waarvan bekend is dat deze ook aanwezig waren voor de ball mill-behandeling.

Afbeelding 4.17 Percentage teruggewonnen anorganisch fluor berekend ten opzichte van de AOF meting voor de ball mill



DEEL CONCLUSIE BALL MILL

De resultaten van de additionele experimenten zijn positief en laten ook zien dat het proces goed stuurbaar is door twee variabelen te wijzigen; de vermalingstijd en de verhouding F : KOH. Er valt alleen nog niet te concluderen of KOH werkelijk in overmaat aanwezig was bij deze ronde experimenten. Het verhogen van de vermalingstijd heeft een duidelijk effect, maar ook hierbij valt nog niet uit te sluiten dat KOH limitatie heeft opgetreden in de periode tussen 24h en 48h. Om hier antwoord op te krijgen is verdere optimalisatie in een later ontwikkelingsstadium nodig.

4.5 LEVERANCIERSONDERZOEK

De leveranciersonderzoeken focussen zich op het sproeidrogen en membraanfiltratie. Deze onderzoeken zijn uitgevoerd door respectievelijk EMI Twente en Büchi.

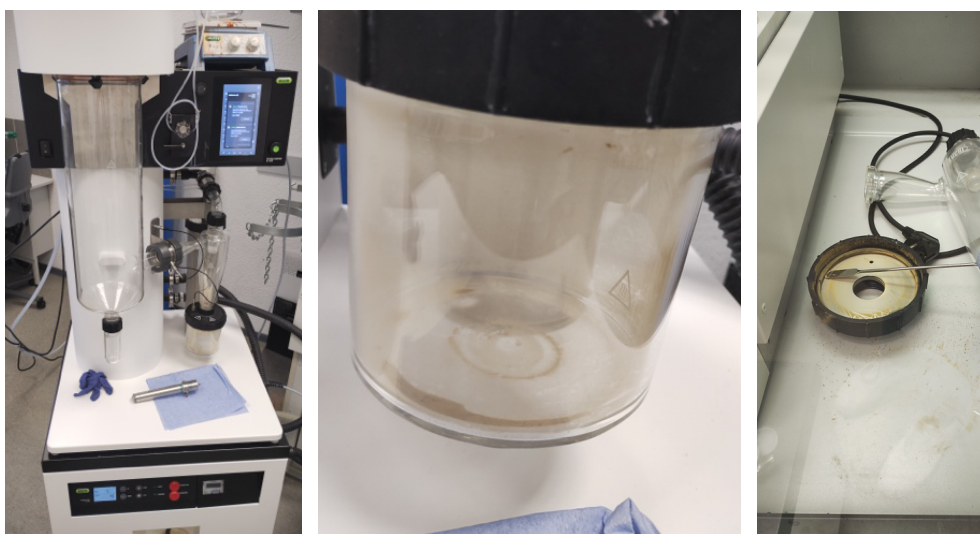
4.5.1 DROGEN MET SPROEIDROGER

Het leveranciersonderzoek voor het sproeidrogen richt zich op de inzet van sproeidrogen als 3^e droog/concentreer stap in de destructieroute, met als doel het verkrijgen van een droge stof geschikt voor verdere behandeling met de ball mill. Dit onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met Büchi, waarbij gebruik is gemaakt van bemonsterde regeneraato oplossingen afkomstig uit de chemische regeneratie.

Voorafgaand aan het hoofdexperiment is een korte test uitgevoerd door Büchi met 300 mL regeneraato oplossing om geschikte procesparameters voor het sproeidrogen vast te stellen. Na een succesvolle test is een groter volume van één liter onder gelijke omstandigheden gedroogd. Het experiment verliep succesvol. Het poeder verzamelde namelijk in de opvangbak en er bleef een zeer minimale hoeveelheid achter op het glaswerk.

Afbeelding 4.18 laat de gehele experimentele opstelling zien, en het uiteindelijke droge poeder na het sproeidrogen. Belangrijk voor dit onderzoek is enerzijds dat er niet te veel poeder aan het glaswerk blijft plakken, en anderzijds dat er geen significante hoeveelheid PFAS vervluchtigt en ontsnapt uit de sproeidroger. Uit het experiment is gebleken dat het poeder succesvol kan worden opgevangen met beperkt verlies door plakken aan het glaswerk. Uiteindelijk is 270 milligram poeder opgevangen bij het sproeidrogen van één liter regeneraatvloeistof. Aangezien er tijdens de chemische regeneratie 500 milligram per liter regeneratiezout is gebruikt, verwacht je ook ongeveer 500 milligram droog poeder over te houden na het sproeidrogen. Hier is dus wel verlies geleden. Dit komt o.a. doordat een aanzienlijk deel van het poeder verzamelde in de deksel van de opvangbak, en deze deksel was niet meegeleverd na het experiment. Dit verklaart gedeeltelijk lagere de opbrengst van <500 milligram.

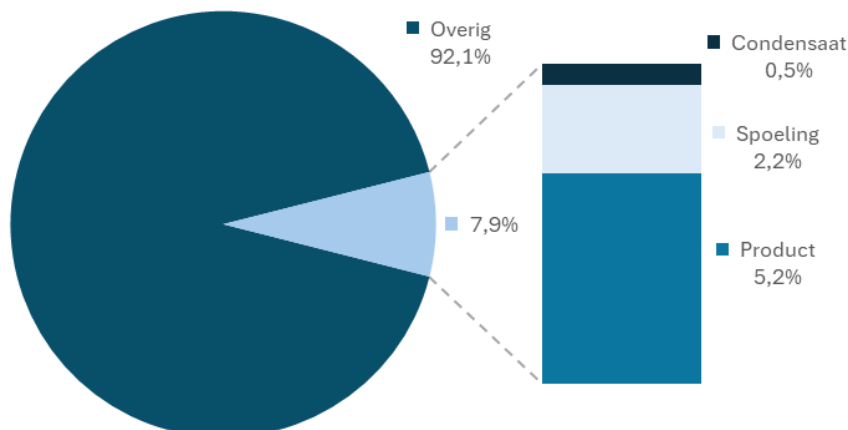
Afbeelding 4.18 Foto van de sproeidroger type S-300 van Büchi (links), het uiteindelijke poeder in de opvangbak (midden) en de deksel waar het poeder in achterbleef (rechts)



Voor de analyses over het sproei droog proces is de voeding (duplo), het product (duplo), het condensaat, en een naspoeling van de opvangbeker bemonsterd om een massabalans op te stellen. Deze resultaten zijn weergegeven in Afbeelding 4.19. De voeding bevat in totaal 58,5 mg/l PFAS40, hiervan is teruggevonden:

- 3 mg in het product (5,2 %);
- 1,3 mg in de naspoeling (2,2 %);
- 0,3 mg in het condensaat (0,5 %).

Afbeelding 4.19 Cirkeldiagram weergaven van de spreedroogresultaten en de verschillende geanalyseerde fracties



Er valt te concluderen dat 92,1 % van de PFAS als 'overig' verloren is geraakt in het proces. In het sproei droog proces worden aerosolen gevormd door het vernevelen van de voeding. De vloeistof in de aerosolen verdampt en laat de opgeloste componenten (zout & organische stoffen zoals PFAS) achter, deze componenten moeten in de cycloon van de luchtstroom gescheiden worden en afgevangen. Wanneer dit scheiden niet goed verloopt zou je deze componenten in het condensaat terug kunnen vinden, voor PFAS wordt maar een klein deel hier teruggevonden. PFAS in aerosolen of gedroogd in de luchtstroom is daarmee niet de oorzaak voor de verloren PFAS.

Vervluchtiging van PFAS zoals de vluchtige fluorotelomeren draagt mogelijk ook bij aan het lagere rendement, wanneer PFAS zich in de gasfase bevindt zal het ook beperkt neerslaan bij condensaat. Een andere mogelijkheid is dat PFAS aan het glas adsorbeert in de droogkolom dan wel de cycloon. Met de huidige resultaten is niet mogelijk om via uitsluiting helemaal te bevestigen waar de PFAS in beland. Bij een vervolg experiment wordt aangeraden om de procesparameters te herzien vanuit de expertise van Büchi en de huidige resultaten en om alle oppervlaktes voor de condensator te spoelen en analyseren.

4.5.2 MEMBRAANFILTRATIE

Het leveranciersonderzoek voor membraanfiltratie richt zich op het verkrijgen van een geconcentreerde PFAS-stroom door middel van nanofiltratie. Het doel is om een zo hoog mogelijke PFAS-rejectie te bereiken, zodat zoveel mogelijk PFAS in het concentraat belandt, terwijl tegelijkertijd de concentratiefactor wordt gemaximaliseerd. Dit maakt hergebruik van het permeaat mogelijk en beperkt het volume dat naar indamping gaat.

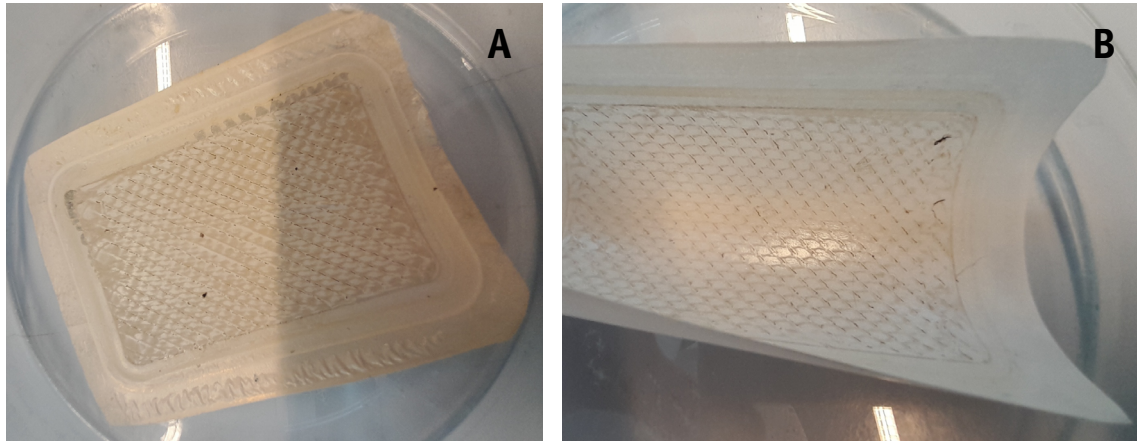
OBSERVATIES UITVOERING EXPERIMENT

Over de duur van het experiment zijn een aantal observaties gemaakt door EMI Twente. Dit zijn:

- initieel is de permeaat flow van het NF90 membraan dubbel zo hoog als van het SolSep membraan;
- beide ervaren bij de start van het experiment en relatief snelle daling in permeaat flux bij gelijke druk en crossflow;
- gedurende het experiment nemen we een geleidelijke afname van permeaat flux waar;
- de relatieve afname in permeaat flux is groter voor het NF90 (~40 %) membraan dan het SolSep membraan (~33 %) aan het eind van het experiment.

Het experiment heeft vier werkdagen gelopen tot een uiteindelijke concentratiefactor (CF) van ~10. De waargenomen afname in permeaat flux zou potentieel verklaard kunnen door fouling van de membranen. Delaminatie van het NF90 membraan lijkt beperkt aangezien het nog vergelijkbaar presteert als het SolSep membraan qua permeatie. In afbeelding 4.20 zijn het NF90 en SolSep membraan weergegeven na afloop van het experiment. Beide membranen hebben zichtbare vervuilingen op het filteroppervlak, het NF90 membraan vertoont delaminatie op de randen die buiten het cel oppervlak vallen. Het plaatsen van het membraan in de drukcel voor het blootstellen aan ethanol lijkt delaminatie van het membraan te beperken of voorkomen.

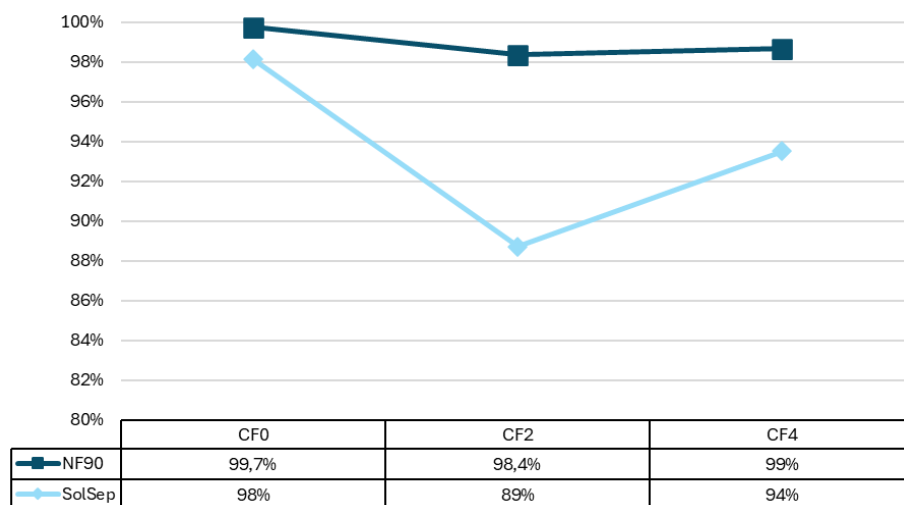
Afbeelding 4.20 Foto's van het NF90 (A) en het SolSep (B) membraan na afloop van het experiment



PFAS40 REJECTIE

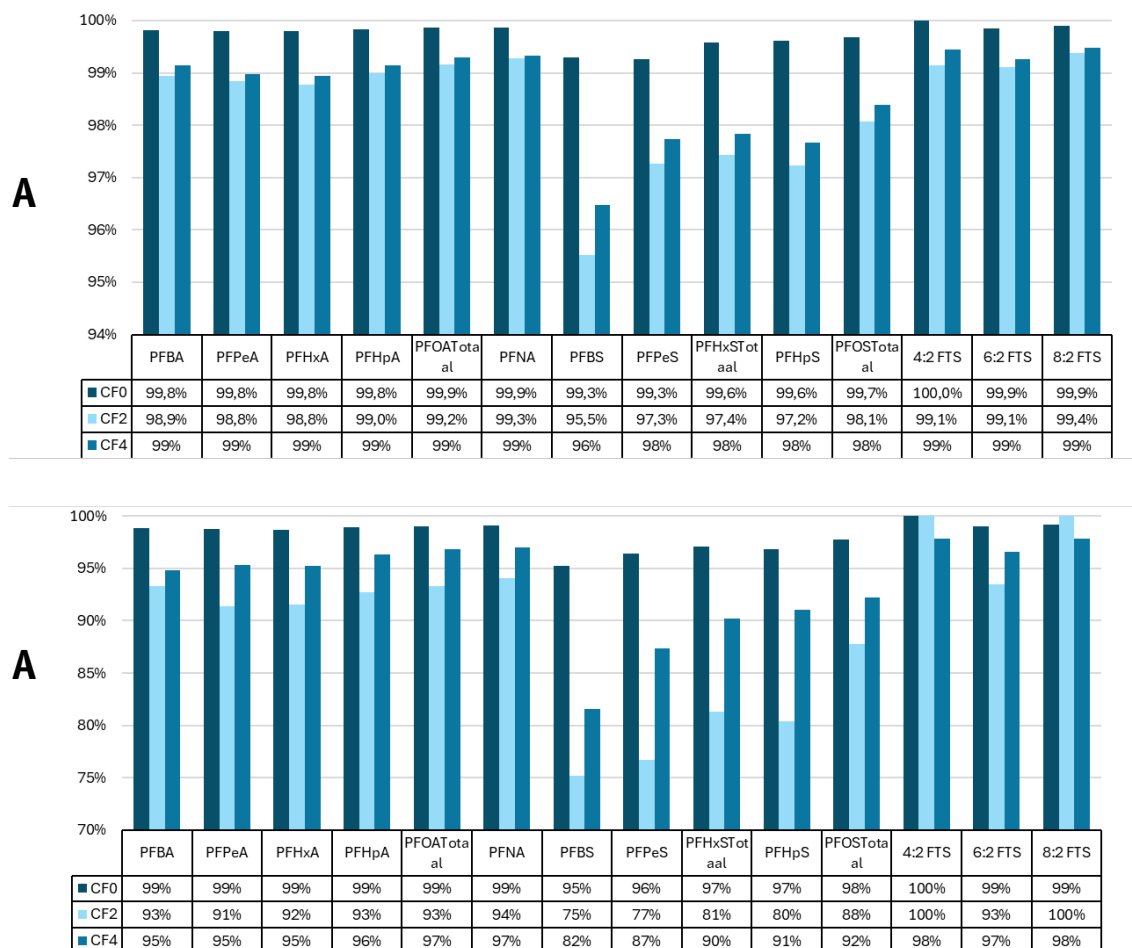
Tijdens het experiment zijn steekmonsters bij drie verschillende concentratiefactoren genomen van het permeaat van de beide membranen. Deze steekmonsters zijn geanalyseerd om de PFAS40 rejectie van de membranen te bepalen. De resultaten zijn weergegeven in afbeelding 4.21. De prestatie van beide membranen is bij de start van het experiment goed met hoge PFAS40 rejecties. De rejectie van het NF90 membraan blijft uitstekend, terwijl de rejectie van het SolSep membraan snel afneemt. Deze daling in rejectie zou verklaard kunnen worden door de hogere MWCO van het SolSep membraan.

Afbeelding 4.21 Rejectie van PFAS40 van de membranen bij CF0, CF2 en CF4 (CF = concentratiefactor)



In afbeelding 4.22 zijn de rejecties per stof weergegeven. Wat direct opvalt is dat we een duidelijk relatie zien tussen ketenlengte en rejectie van de sulfonzuren. Opvallend is ook dat we deze relatie niet zien bij de carbonzuren en de fluorotelomeer sulfonzuren, aangezien voor beide membranen de rejectie hoog is bij iedere ketenlengte. Normaliter wordt verwacht dat deze relatie wel waarneembaar is bij nanofiltratie processen.

Afbeelding 4.22 Rejectie van verschillende PFAS stoffen bij CF0, CF2 en CF4 (CF = concentratiefactor). De rejectie van het NF90 membraan is weergegeven in A, en het SolSep membraan in B



MASSABALANS

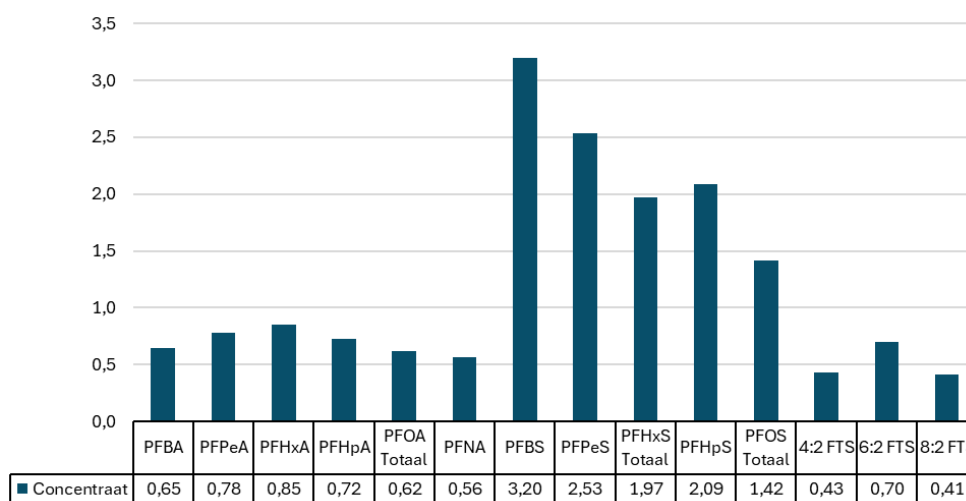
Na afloop van het experiment zijn het concentraat en het totale permeaat bemonsterd, hiermee kunnen we de massabalans over het proces opstellen. Belangrijke kanttekening is dat de membranen ieder gevoed worden vanuit dezelfde voeding (gerecirculeerd concentraat) en de permeaat stromen ook gecombineerd worden. Er valt dus geen onderscheid te maken tussen de twee membranen voor de massabalans.

Van de 234 mg PFAS die in de vier liter voeding zat vinden we maar 26,6 mg (11,4 %) terug in het concentraat en 4 mg (1,7 %) in het totale permeaat. Dit betekent dat 203 mg, 86,9 % van de PFAS in de voeding, ontbreekt in de massabalans. Na het constateren van dit gat in de massabalans zijn we met EMI Twente, de membraanleveranciers en het analyse laboratorium opzoek gegaan naar een mogelijke verklaring. Al snel was uit te sluiten dat het gat in de massabalans te verklaren is door fouten in de analyse. Daarmee is de enige verklaring dat de PFAS in het systeem is achtergebleven. Door de relatief grote hoeveelheid 'ontbrekende' PFAS en de kleine proefopstelling met kleine flat sheet membranen werd al snel naar poreuze

materialen gewezen door de membraanleveranciers vanwege het grote interne oppervlak. Dit kunnen zowel de polypropylene (PP) spacer als de membraanstructuur (voorbij de polyamide toplaag) zijn geweest. We kunnen niet uitsluiten of een van de membranen of de spacer de oorzaak is, of een combinatie.

Om meer inzicht te creëren in het probleem is in afbeelding 4.23 de concentratie als een factor van de voedingsconcentratie weergegeven. Wat direct opvalt is dat de factoren veel lager liggen dan de volumetrische concentratiefactor van 10. Zowel de carbonzuren als de fluortelomeer sulfonzuren hebben een factor <1 , ofwel de concentratie is afgenomen in het concentraat ten opzichte van de voeding. Dit lijkt goed overeen te komen met de resultaten voor de PFAS rejectie van de membranen. Aangezien we daar geen relatie tussen ketenlengte en rejectie hadden waargenomen voor dezelfde stoffen. Dit alles wijst erop dat PFAS in de membranen en/of spacer worden vastgehouden, en dat dit effect sterker is voor carbon- en fluortelomeer sulfonzuren dan de Sulfonzuren.

Afbeelding 4.23 Rejectie van verschillende PFAS stoffen bij CF0, CF2 en CF4. De rejectie van het NF90 membraan is weergegeven in A, en het SolSep membraan in B



Om een beter beeld te krijgen van dit fenomeen en van de werkelijke prestaties van de membranen is een langer durend onderzoek nodig waarin saturatie van het membraan wordt bereikt en een evenwichtstoestand ontstaat. De testperiode met de flatsheetmembranen in dit onderzoek was hiervoor ontoereikend.

5

CONCLUSIE & ADVIES

Deze rapportage beschrijft de resultaten van het onderzoek naar de chemische regeneratie van DEXSORB®, het indampen van de regeneratievloeistof tot een droge PFAS-fractie en de mechanochemische afbraak van deze PFAS met behulp van een ball mill.

De chemische regeneratie over vijf cycli liet, afhankelijk van de verbinding, rendementen zien variërend van circa 40% tot boven de 100%, ten opzichte van de belading van het DEXSORB. Omdat de exacte belading van het DEXSORB® niet bekend was, vormt deze vergelijking de best beschikbare benadering voor het regeneratierendement. Het lagere rendement dan vooraf beoogd is verklaarbaar door de lagere verhouding tussen DEXSORB® en regeneratieoplossing.

De ball mill-experimenten, en met name de additionele experimenten, leverden veelbelovende afbraakresultaten op. In het experiment met de 1 : 15 molverhouding F : KOH en 48 uur vermaling werd een PFAS-afbraak van 98% bereikt, met een fluoride-mineralisatie van 94%. Hoewel in dit experiment nog (ultra)kortketenverbindingen gevormd werden, laat dit zien dat het ball mill-proces goed stuurbaar is en dat verdere optimalisatie nodig is om volledige afbraak te realiseren.

Het indampen van het regeneraat met een rotatieverdamer bleek een uitdaging door schuimvorming, veroorzaakt door de oppervlakte-actieve eigenschappen van PFAS. Via indamping in een oven kon alsnog een droge stof worden geproduceerd voor de ball mill-experimenten. Door de schuimvorming kon geen betrouwbare uitspraak worden gedaan over mogelijke vervluchtiging van PFAS tijdens het indampen.

Naast de laboratoriumexperimenten zijn twee verkennende leveranciersonderzoeken uitgevoerd. Beide processen lieten initieel gunstige waarden zien voor PFAS-rejectie en productopbrengst, maar de massabalansen toonden verliezen van 85 – 95 % aan, waardoor aanzienlijk minder PFAS in het concentraat en de droge stof terecht kwam. Hiermee wordt duidelijk dat het concentreren en drogen van het regeneraat momenteel de grootste uitdaging vormt binnen de totale destructieroute.

Samenvattend zijn de experimenten succesvol uitgevoerd. Ondanks praktische uitdagingen bij de chemische regeneratie en het indampen, bleken deze stappen effectief genoeg om een droge PFAS-fractie te produceren voor ball mill-destructie. De resultaten laten zien dat de ball mill-techniek perspectief biedt voor PFAS-afbraak, terwijl verdere ontwikkeling noodzakelijk blijft, met name voor de processtappen om een betrouwbare droge stof voor invoer in de ball mill te verkrijgen. Deze bevindingen vormen daarmee de basis voor vervolgonderzoek gericht op toepassing in complexere matrices en verdere optimalisatie van de route.

Wij adviseren daarom om door te gaan met Fase 2. In deze vervolgfase worden ball mill-testen uitgevoerd op een complexere matrix (afvalwater), waarin ook organische verontreinigingen en andere matrixeffecten worden meegenomen. Daarnaast wordt meer aandacht besteed aan de processtappen voorafgaand aan de ball mill-behandeling.

Het doel van Fase 2 is het aantonen van het Proof of Principle onder realistischere omstandigheden en het verkennen van een haalbaar ontwikkelpad richting opschaling naar een pilot- of praktijkinstallatie.

6

BIBLIOGRAFIE

- [1] “PFAS | RIVM.” Accessed: May 13, 2025. [Online]. Available: <https://www.rivm.nl/en/pfas>.
- [2] “STOWA 2021-46 PFAS.pdf.” Accessed: Jun. 06, 2025. [Online]. Available: <https://www.stowa.nl/sites/default/files/assets/PUBLICATIES/Publicaties%202021/STOWA%202021-46%20PFAS.pdf>.
- [3] M. van I. en Waterstaat, “Kamerbrief over invulling van enkele moties en toezeggingen op het gebied van PFAS - Kamerstuk - Rijksoverheid.nl.” Accessed: May 21, 2025. [Online]. Available: <https://www.rijksoverheid.nl/documenten/kamerstukken/2023/10/25/kamerbrief-invulling-enkele-moties-en-toezeggingen-op-het-gebied-van-pfas>.
- [4] T. Goelen, “BBT voor de zuivering van met PFAS belast bedrijfsafvalwater en bemalingswater”.
- [5] L. J. Winchell, J. J. Ross, M. J. M. Wells, X. Fonoll, J. W. Norton, and K. Y. Bell, “Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review,” *Water Environ. Res. Res. Publ. Water Environ. Fed.*, vol. 93, no. 6, pp. 826–843, Jun. 2021, doi: 10.1002/wer.1483.
- [6] “Emissie en verspreiding van PFAS van afvalverbrandingsinstallatie Indaver.” Accessed: May 21, 2025. [Online]. Available: https://eerstekamer.nl/9370000/1/j4nvjlhjvvt9eu4_j9vvkfvj6b325az/vm0mn93g7juy.
- [7] J. Wang *et al.*, “Critical Review of Thermal Decomposition of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Mechanisms and Implications for Thermal Treatment Processes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 9, pp. 5355–5370, May 2022, doi: 10.1021/acs.est.2c02251.
- [10] J. N. Meegoda, J. A. Kewalramani, B. Li, and R. W. Marsh, “A Review of the Applications, Environmental Release, and Remediation Technologies of Per- and Polyfluoroalkyl Substances,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 21, Art. no. 21, Jan. 2020, doi: 10.3390/ijerph17218117.
- [11] T. Spit, J. Wevers, M. van Houten, and A. Hensums, “Drie veelbelovende adsorbentia voor vergaande PFAS-verwijdering uit grondwater,” 2024.
- [12] M. Ateia, A. Maroli, N. Tharayil, and T. Karanfil, “The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review,” *Chemosphere*, vol. 220, pp. 866–882, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.186.
- [13] S. Rayne and K. and Forest, “Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods,” *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 44, no. 12, pp. 1145–1199, Sep. 2009, doi: 10.1080/10934520903139811.

- [14] A. Dreyer, C. Temme, R. Sturm, and R. Ebinghaus, "Optimized method avoiding solvent-induced response enhancement in the analysis of volatile and semi-volatile polyfluorinated alkylated compounds using gas chromatography – mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1178, no. 1, pp. 199 – 205, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2007.11.050.
- [15] T. P. Bastow, G. B. Douglas, and G. B. Davis, "Volatilization Potential of Per- and Poly-fluoroalkyl Substances from Airfield Pavements and during Recycling of Asphalt," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 41, no. 9, pp. 2202 – 2208, Sep. 2022, doi: 10.1002/etc.5425.
- [16] M. W. Sima and P. R. Jaffé, "A critical review of modeling Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the soil-water environment," *Sci. Total Environ.*, vol. 757, p. 143793, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143793.
- [17] J. Hammer and S. Endo, "Volatility and Nonspecific van der Waals Interaction Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Evaluation Using Hexadecane/Air Partition Coefficients," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 22, pp. 15737 – 15745, Nov. 2022, doi: 10.1021/acs.est.2c05804.
- [18] D. P. Siriwardena *et al.*, "Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology," *J. Environ. Manage.*, vol. 289, p. 112439, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112439.
- [19] S. Kancharla, P. Alexandridis, and M. Tsianou, "Sequestration of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by adsorption: Surfactant and surface aspects," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 58, p. 101571, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cocis.2022.101571.
- [20] J. E. Zenobio, O. A. Salawu, Z. Han, and A. S. Adeleye, "Adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to containers," *J. Hazard. Mater. Adv.*, vol. 7, p. 100130, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100130.
- [21] K. Zhang, J. Huang, G. Yu, Q. Zhang, S. Deng, and B. Wang, "Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 12, pp. 6471 – 6477, Jun. 2013, doi: 10.1021/es400346n.
- [22] M. Lu, G. Cagnetta, K. Zhang, J. Huang, and G. Yu, "Mechanochemical mineralization of 'very persistent' fluorocarbon surfactants – 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2FTS) as an example," *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 17180, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-17515-7.
- [23] M. de los A. Garavagno, R. Holland, M. A. H. Khan, A. J. Orr-Ewing, and D. E. Shallcross, "Trifluoroacetic Acid: Toxicity, Sources, Sinks and Future Prospects," *Sustainability*, vol. 16, no. 6, Art. no. 6, Jan. 2024, doi: 10.3390/su16062382.

BIJLAGE 1

SCHEMATISCHE WEERGAVE

MEMBRAANFILTRATIE OPSTELLING

Afbeelding II.1 Schematische weergave van de proefopstelling voor de membraanfiltratie. De belangrijkste componenten zijn de opslagtank voor feed, T-001, het nanofiltratiemembraan, PV-101, circulatiepompen, P-101/P-102, en de instrumenten voor metingen PIA, FI en TI

