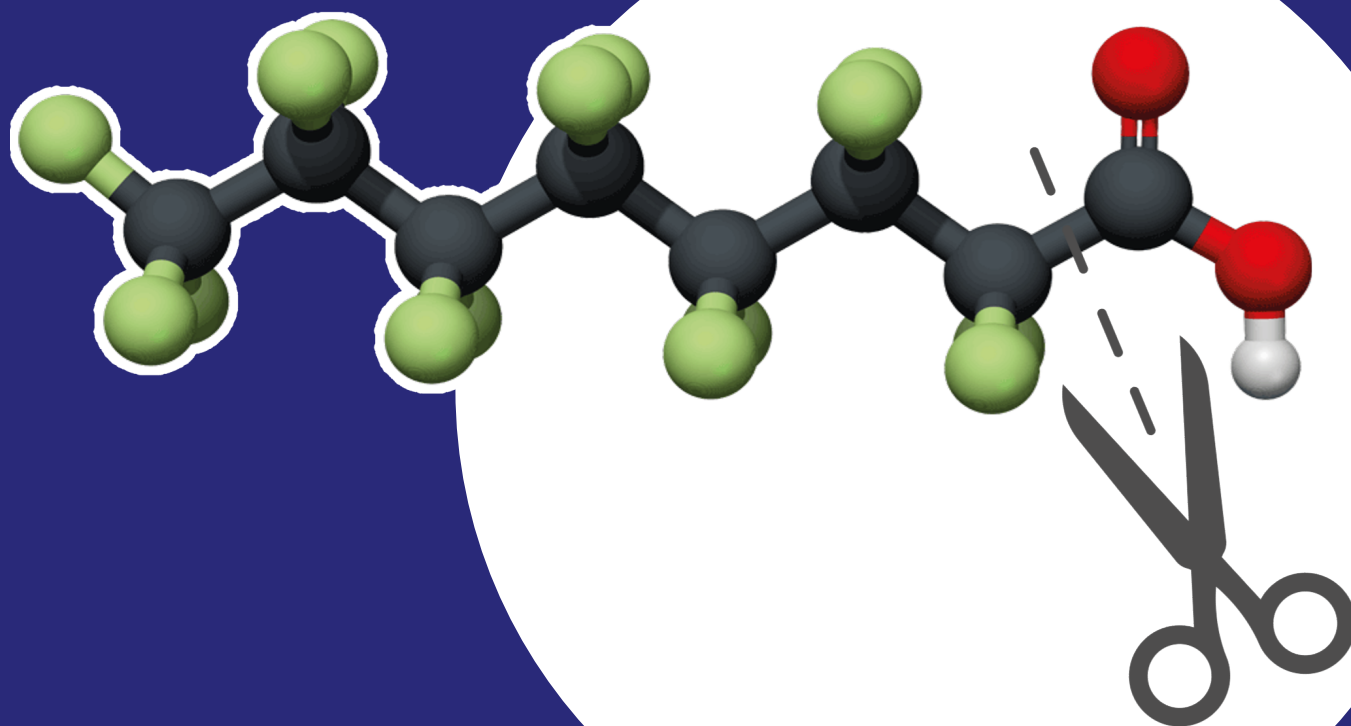


# HAALBAARHEIDSSSTUDIE PFAS-VERNIETIGING MET EEN BALL MILL



RAPPORT

2024  
36

HAALBAARHEIDSSSTUDIE PFAS-VERNIETIGING MET EEN BALL MILL

RAPPORT

2024

36

ISBN 978.94.6479.072.6



# COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Jordi Wevers (Witteveen+Bos)  
Noëlle Schippers (Witteveen+Bos)  
Johanna Boyce (Witteveen+Bos)  
Jaïr Dan (Witteveen+Bos)

## BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Henny Bron (Waterschap Brabantse Delta)  
Johanna Weststrate (Waterschap Hollandse Delta)  
Roberta Hofman-Caris (KWR)  
David de Ridder (Evides)  
Jan Peter van der Hoek (Waternet)  
Onno Kramer (Waternet)  
Christa Morgenschweis (Waternet)  
Bernadette Lohmann (Waterschap Zuiderzeeland)  
Anja Derksen (Adeco advies)  
Cora Uijterlinde (STOWA)

VORMGEVING Buro Vormvast  
STOWA STOWA 2024-36  
ISBN 978.94.6479.072.6

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

## HAALBAARHEIDSSTUDE BEVESTIGT POTENTIE VAN DE 'BALL MILL' VOOR PFAS-VERNIETIGING

Dit rapport presenteert de resultaten van de haalbaarheidsstudie naar de ball mill (kogelmolen) destructieroute voor PFAS-vernietiging. De nieuwe destructieroute combineert afbraak van PFAS in een ball mill met chemisch regenererbare adsorbentia zoals DEXSORB. De studie toont aan dat de ball mill een hoog destructierendement behaalt voor pure PFAS. De destructieroute biedt een duurzamer alternatief voor verbranding van PFAS in actiefkool, met een lagere CO<sub>2</sub>-voetafdruk.

In deze haalbaarheidsstudie is op basis van verkennende onderzoeken door de leverancier, literatuur-, laboratorium- en duurzaamheidsonderzoek een afweging gemaakt en een advies samengesteld voor het vormgeven van de destructieroute. Aansluitend wordt in de haalbaarheidsstudie gekeken naar de verdere ontwikkeling van de ball mill technologie, de filter- en droogprocessen in de destructieroute en de mogelijkheden voor implementatie in de Nederlandse praktijk.

Voor het vervolg wordt voorgesteld om de ball mill verder te ontwikkelen waarin een 'Proof of Principle' praktijkonderzoek wordt uitgevoerd. Het advies is gebaseerd op de resultaten van deze haalbaarheidsstudie, waarin aangetoond is dat de destructieroute een effectief en duurzaam alternatief biedt voor de huidige best beschikbare techniek van PFAS-destructie door verbranden bij minimaal 1200 graden Celsius. Het voorgestelde vervolgonderzoek bestaat uit twee fasen. De eerste fase richt zich op PFAS-destructie uit een relatief eenvoudige grondwatermatrix. Zo kan de technologie geverifieerd worden zonder mogelijke verstoring door de complicaties vanwege meer complexe matrices zoals in afvalwater aanwezig zijn. De tweede fase richt zich wel op PFAS uit een complexere communale rioolwatermatrix, waar mogelijk interferentie van andere microverontreinigingen of organische stoffen een rol spelen bij de destructie. Bij dit vervolgonderzoek wordt gebruik gemaakt van beladen DEXSORB van een pilot op PFAS-vervuild grondwater in Doetinchem en een pilot met DEXSORB op effluent van de communale rioolwaterzuiveringsinstallatie Dordrecht.

De resultaten van deze onderzoeken zijn essentieel voor de doorontwikkeling van de destructieroute, en om de praktische toepasbaarheid en effectiviteit van de ball mill-technologie onder diverse omstandigheden te valideren. Wanneer beide deelonderzoeken succesvol zijn afgerond, wordt een volgende stap het valideren van de destructieroute op pilotschaal overwogen. Met toepassing van deze techniek kan in de toekomst PFAS niet alleen uit de waterfase verwijderd worden, maar wordt ook de PFAS-circulatie en verdere accumulatie in het milieu doorbroken.

Mark van der Werf  
Directeur STOWA



# SAMENVATTING

De emissiereductie van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS), waaronder PFAS, naar het milieu vormt een grote uitdaging voor de waterketen. PFAS - een verzamelnaam voor een grote groep geproduceerde niet natuurlijk voorkomende chemische stoffen - komen voor in grondwater, oppervlaktewater, industrieel rioolwater en drinkwater en kunnen een negatief effect hebben op milieu en gezondheid. Het 'forever chemical' PFAS wordt nog veel gebruikt in productieprocessen. Dit betekent dat zonder de verwijdering en destructie van PFAS, de stoffen zich verder zullen accumuleren in het milieu en watersysteem. De vervuiling bij de bron aanpakken is wenselijk, en het meest effectief. Deze studie heeft zich op het destructie aspect van dit probleem gericht. Hiervoor is de haalbaarheid beoordeeld van een nieuwe destructieroute, met de ball mill als destructietechnologie.

Momenteel is de meest gangbare methode om PFAS (grotendeels) te vernietigen het verbranden van zwaar PFAS-beladen granulair actief kool (GAK), maar dit heeft beperkingen zoals:

1. gelimiteerde capaciteit en beschikbaarheid van geschikte verbrandingsovens, en
2. de onvolledige afbraak van PFAS wat resulteert in depositie van PFAS in de omgeving.

Een veelbelovende alternatieve methode is de mechanochemische afbraak van PFAS met behulp van een ball mill. Deze techniek kan gekoppeld worden aan chemisch regenererbare adsorbentia, zoals: zeolieten, GAK en cyclodextrines o.a. DEXSORB®. De ball mill vernietigt PFAS waarbij de wrijving en botsingen tussen kogels de energie leveren. Deze energie in combinatie met hydroxide ionen creëert de reactieve condities die nodig zijn voor het opbreken van de PFAS-ketens. Aangezien de ball mill een droge stof nodig heeft, zijn binnen deze studie processtappen afgewogen om tot een volledige regeneratie en destructieroute te komen. De gekozen destructieroute bestaat uit concentratie- en indampingsstappen die het concept van Zero Liquid Discharge (ZLD) volgen: membraanfiltratie gevolgd door vacuüm verdamping, en een vergaande droogstap door middel van sproeidrogen.

In deze haalbaarheidsstudie is bevestigd dat de ball mill een hoog destructierendement (95-99%) haalt bij de vernietiging van pure PFAS in het laboratorium. Het regenerierendement van DEXSORB blijkt ook voldoende hoog bij een enkele regeneratiecyclus. Door meerdere regeneratie cycli uit te voeren verwachten we het adsorbens vrijwel volledig te kunnen regenereren (>95%).

De studie toont ook aan dat de nieuwe destructieroute technisch haalbaar is met een vier keer lagere CO<sub>2</sub>-voetafdruk ten opzichte van de verbranding van GAK; en daarmee dus veel duurzamer is dan de huidige verbrandingsroute. Bij een enkele regeneratie komt dit op 8,3 ton CO<sub>2</sub>/kg PFAS. Uit een gevoeligheidsanalyse blijkt dat dit resultaat ongevoelig is voor de onzekerheid die nog bestaat voor het energieverbruik tijdens de destructieroute. Het verschil komt voornamelijk voort uit het verschil in specifieke adsorptiecapaciteit tussen DEXSORB en GAK (g PFAS/kg adsorbens).

De begeleidingscommissie ondersteunt met een positief advies het starten van een praktijkonderzoek om het "Proof of Principle" van de ball mill voor PFAS-destructie aan te tonen. Dit vervolgonderzoek zal bestaan uit labonderzoeken dat is opgedeeld in twee fases. De eerste fase richt zich op PFAS uit een grondwatermatrix vanwege de relatief lage complexiteit en de beschikbaarheid van beladen DEXSORB. Hierin wordt de technologie onderzocht zonder interferentie van complexere matrices zoals deze in afvalwater (kunnen) voorkomen. De tweede fase richt zich op PFAS uit een communale afvalwatermatrix, een complexere matrix door mogelijke interferentie van andere microverontreinigingen of organische stof. Dit onderzoek wordt mogelijk gemaakt doordat beladen DEXSORB beschikbaar komt uit een pilot met DEXSORB op effluent van de communale RWZI Dordrecht.

# STOWA IN HET KORT

## HOE WE WERKEN

STOWA is het kennis- en innovatiecentrum voor regionale waterbeheerders in Nederland; de waterschappen en provincies. We helpen ze met het verkrijgen van nieuwe kennis en inzichten die nodig zijn om de opgaven van de regionale waterbeheerders beter te kunnen uitvoeren. Dat doen we door kennisvragen te formuleren en te selecteren in programmacommissies. We zetten ons onderzoek uit bij een keur aan experts, adviesbureaus, instituten en universiteiten, die we begeleiden tijdens hun werk. We zorgen voor de beschikbaarstelling en verspreiding van de kennis, inzichten en antwoorden aan de gezamenlijke waterbeheerders. We stimuleren de uitwisseling van kennis en ervaringen, via bijeenkomsten, werkgroepen, excursies, conferenties en communities of practice. We werken samen met onder andere ministeries, Rijkswaterstaat, gemeenten, drinkwaterbedrijven.

## WAT WE ONDERZOEKEN

Inhoudelijk richt STOWA zich op alle onderdelen van waterbeheer, van waterkering en stedelijk waterbeheer tot waterzuivering en watersystemen. Belangrijke thema's daarbij zijn klimaatadaptatie, waterveiligheid, waterkwaliteit en ecologie, energietransitie en circulaire economie.

De kennisvragen die STOWA beantwoordt liggen meestal op technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied. Onze kennis is altijd gericht op de praktijk van regionale waterbeheerders. Dat is waar we voor staan, als Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer.

## WIE WE ZIJN

STOWA is als kennisorganisatie onafhankelijk, onpartijdig en transparant. De afnemers 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 regionale waterbeheerders zelf te bepalen hoe ze de kennis van STOWA in de praktijk gebruiken. STOWA kan daarbij een rol spelen als adviseur, maar is geen uitvoerder of regisseur.

STOWA is een stichting die de richtlijnen volgt voor organisaties zonder winstoogmerk (RJ-640). In ons jaarverslag is daarom naast de cijfermatige jaarrekening onder meer ook een directieverslag over de stichting, haar activiteiten en kentallen opgenomen.

# HAALBAARHEIDSSSTUDIE PFAS-VERNIETIGING MET EEN BALL MILL

## INHOUD

TEN GELEIDE

SAMENVATTING

STOWA IN HET KORT

<b>1</b>	<b>INLEIDING</b>	<b>1</b>
	1.1 PFAS-vernietiging	1
	1.2 De destructieroute	2
	1.3 Doelstelling van dit onderzoek	3
	1.4 Leeswijzer	4
<b>2</b>	<b>METHODE</b>	<b>5</b>
	2.1 Kennisvragen	5
	2.2 Literatuurinventarisatie	6
	2.3 Labexperiment chemische regeneratie	6
<b>3</b>	<b>STOFEIGENSCHAPPEN PFAS</b>	<b>7</b>
	3.1 PFAS in het algemeen	7
	3.2 Stofeigenschappen van PFAS	7
	3.2.1 Functionele groep	7
	3.2.2 Ketenlengtes	8
	3.2.3 Oplosbaarheid en vluchtigheid	8

<b>4</b>	<b>CHEMISCHE REGENERATIE</b>	<b>10</b>
<b>4.1</b>	Adsorptiemechanisme DEXSORB	10
<b>4.2</b>	Regeneratie-efficiëntie van DEXSORB	11
4.2.1	Zuurgraad	11
4.2.2	Temperatuur	11
4.2.3	Zouten	11
4.2.4	Regeneratieregime	12
4.2.5	Drogen van het adsorbens	12
4.2.6	Samenvatting theoretisch kader chemische regeneratie	12
<b>4.3</b>	Resultaten labonderzoek	13
4.3.1	Resultaat nat DEXSORB	13
4.3.2	Resultaat gedroogd DEXSORB	14
<b>4.4</b>	Adviesvoorstel ontwerp regeneratieregime	14
<b>4.5</b>	Onzekerheden	15
<b>5</b>	<b>MEMBRAANFILTRATIE</b>	<b>16</b>
<b>5.1</b>	Onziltingsmembranen	16
<b>5.2</b>	Organic Solvent Nanofiltratie	18
<b>5.3</b>	Organic Solvent Osmosis Filtratie	18
<b>5.4</b>	Adviesvoorstel ontwerp membraan	18
<b>5.5</b>	Onzekerheden	19
<b>6</b>	<b>INDAMPING</b>	<b>20</b>
<b>6.1</b>	Thermische evaporatie	20
<b>6.2</b>	Vloeistof/vaste stof scheiding	21
6.2.1	Sproeidrogen	21
6.2.2	Trommeldrogen	21
<b>6.3</b>	Adviesvoorstel ontwerp indamping	22
<b>6.4</b>	Onzekerheden	23
<b>7</b>	<b>BALL MILL</b>	<b>24</b>
<b>7.1</b>	Werkingsprincipe	24
7.1.1	Transformatieproducten	25
7.1.2	Co-milling reagens	26
7.1.3	Tijdsduur	26
7.1.4	Verschillende microverontreinigingen	27
7.1.5	Het eindproduct	27
<b>7.2</b>	Onzekerheden	28
<b>8</b>	<b>TECHNOLOGISCH ONTWERP</b>	<b>29</b>
<b>8.1</b>	Uitgangspunten	29
<b>8.2</b>	Ontwerpgrondslagen en blok flow diagram	29
<b>8.3</b>	Verbruik van hulpstoffen en energie	31
<b>9</b>	<b>DUURZAAMHEIDSANALYSE</b>	<b>32</b>
<b>9.1</b>	Methodologie	32
<b>9.2</b>	Global Warming Potential	32
<b>9.3</b>	Vergelijking met GAK-verbranding	33
9.3.1	Methodologie	33
9.3.2	Vergelijking van de destructieprocessen	34
9.3.3	Gevoeligheidsanalyse	34

<b>10</b>	<b>INPASSING IN DE NEDERLANDSE PRAKTIJK</b>	<b>36</b>
<b>10.1</b>	Veiligheidsrisico's ethanol	36
<b>10.2</b>	Centrale regeneratie en destructie	36
<b>11</b>	<b>DOORKIJK OP VERVOLGONDERZOEK</b>	<b>38</b>
<b>11.1</b>	Meest kritische onderzoeksvragen	38
<b>11.2</b>	Varianten vervolgonderzoek	39
11.2.1	Variant 1: Pilotschaal onderzoek	39
11.2.2	Variant 2: Benchscale onderzoek (grondwater beladen DEXSORB)	39
11.2.3	Variant 3: Benchscale onderzoek (meerdere watermatrices)	40
<b>11.3</b>	Afweging van de varianten	40
11.3.1	Vaststellen voorkeursvariant	41
<b>12</b>	<b>CONCLUSIE</b>	<b>43</b>
<b>13</b>	<b>BIBLIOGRAFIE</b>	<b>44</b>
BIJLAGE I	PLAN VAN AANPAK LABORATORIUM EXPERIMENT REGENERATIE	48
BIJLAGE II	CYCLOPURE ANALYSE VAN VLUCHTIGE STOFFEN IN DE BALL MILL	57

# 1

## INLEIDING

De emissiereductie van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS), waaronder PFAS, naar het milieu is een belangrijke uitdaging voor de waterketen. Per- en polyfluoralkylstoffen (PFAS) zijn chemische stoffen die door de mens zijn gemaakt. Zij komen van nature niet in het milieu voor. Voorbeelden van PFAS zijn GenX, PFOA(perfluorooctaanzuur) (perfluorooctaanzuur) en PFOS(perfluorooctaan-sulfonaten(perfluorooctaansulfonaten) (perfluorooctaansulfonaten). PFAS kunnen een negatief effect hebben op milieu en gezondheid.

PFAS-problematiek speelt in grondwater, oppervlaktewater, (industriële) rioolwater en drinkwater. PFAS verspreiden o.a. zich door luchtuitstoot, afvalstromen en afvalwater. 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 en 2) industrieën die PFAS inzetten in de productieprocessen (STOWA 2021-46). Deze PFAS eindigt in het oppervlaktewater omdat PFAS niet of zeer moeilijk afbreekbaar en persistent is.

Volgens de huidige landelijke aanpak heeft preventie van PFAS-emissie door industriële gebruikers de prioriteit: "bronaanpak" [1]. Momenteel gebeurt dit nog onvoldoende en dit maakt PFAS ook een grotere uitdaging voor waterschappen die veel industrieel afvalwater ontvangen. Naast PFAS in rwzi's komen waterschappen uitdaging omtrent PFAS tegen in bijvoorbeeld bemalingswater bij bodem- en grond(water)sanering.

Drinkwaterbedrijven staan voor een soortgelijke uitdaging: omdat PFAS in hun bronnen voorkomt, kan het ook terechtkomen in drinkwater. Om te voorkomen dat PFAS in het drinkwater eindigt, focussen drinkwaterbedrijven op bronbescherming. Wanneer dat niet of onvoldoende lukt, zullen drinkwaterbedrijven de PFAS in hun zuiveringsprocessen moeten verwijderen. PFAS dat tijdens drinkwaterzuivering wordt verwijderd, levert PFAS-houdende reststromen op. Een voorbeeld hiervan is het concentraat na behandeling met membraanfiltratie. In dit kader is de industrie samen met overheid, waterschappen en drinkwaterbedrijven op zoek naar oplossingen voor de vernietiging van PFAS om verdere circulatie en verspreiding in het milieu van PFAS te voorkomen.

### 1.1 PFAS-VERNIETIGING

De huidige, meest gangbare route om PFAS te verwijderen uit water is met granulair actief kool (GAK). Verzadigd GAK met PFAS kan alleen bij lage concentraties gereactiveerd worden. Wanneer het GAK sterk is beladen met PFAS – en reactivatie niet meer mogelijk is – moet GAK verbrand worden op hoge temperaturen om PFAS te vernietigen. Vernietiging door verbranding vindt plaats bij temperaturen consistent hoger dan 1.100°C, bij voorkeur hoger dan 1.440°C [2, 3]. Slechts enkele verbrandingsovens in Europa kunnen deze temperaturen garanderen. Die ovens zijn echter beperkt in capaciteit voor de verwerking van PFAS-houdende actief kool en afvalstromen. Het alternatief, verbranden op lagere tempera-

turen, resulteert in een onvolledige verbranding bij hoog beladen GAK [4]. Daardoor kunnen lange PFAS-ketens opbreken als kortere PFAS-ketens en in het milieu terecht komen via de rookgassen, bodemas of condens(afval)water van de verbrandingsinstallatie [2].

### REACTIVATIE VAN HOOG BELADEN GAK

Tot 2024 namen GAK-leveranciers geen hoog beladen GAK in voor reactivatie door de Europese POP-verordening (PFOA > 1 mg/kg, PFHxS > 1 mg/kg, PFOS > 50 mg/kg). Recent (2024) neemt Chemviron (een GAK-leverancier) nu wel hoog beladen GAK in voor een chemische reactivatieproces. Alhoewel het reactivatieproces van Chemviron niet openbaar is, heeft Chemviron aangegeven dat het proces afwijkt van het standaard reactivatieproces zoals toegepast wordt voor niet- en laag (POP-conform) PFAS-beladen GAK.

Voor verwijdering van PFAS is een pilotonderzoek naar de toepasbaarheid van een nieuw type adsorbens, genaamd DEXSORB<sup>®</sup>, uitgevoerd in Nederland op zeer vervuild grondwater [5]. 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 spoeling 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.

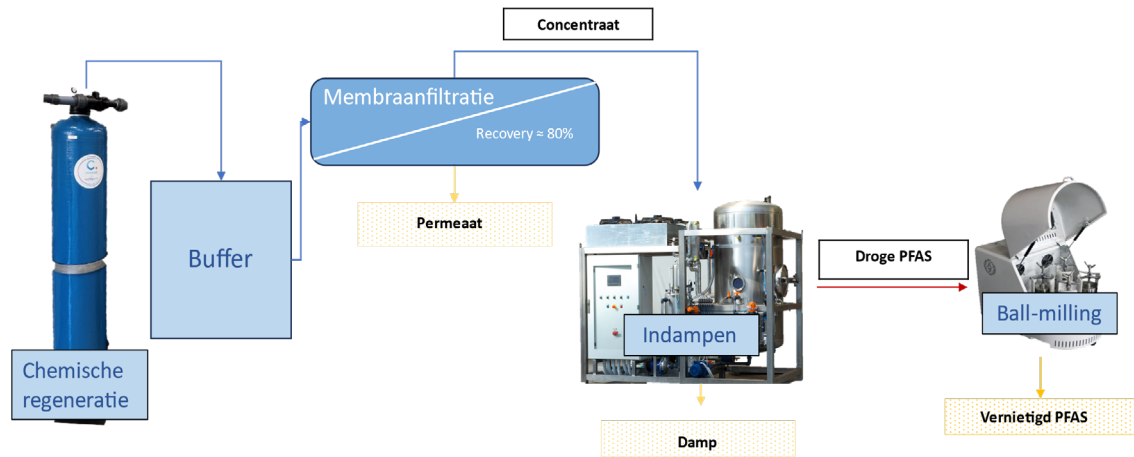
De vernietiging van PFAS kan worden bereikt door de toepassing van een kogelmolen ('ball mill' in het Engels). Deze destructietechniek kan gekoppeld worden aan de adsorptie en desorptie van DEXSORB of andere adsorbentia die chemisch geregenereerd kunnen worden. De vernietiging van PFAS in een ball mill 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 katalysator toegevoegd. Het vernietigingsmechanisme is mechanochemische afbraak. De ball mill mineraliseert de PFAS tot moleculen die via een reguliere afvalroute kunnen worden verwerkt, of potentieel ook kunnen worden hergebruikt. Mogelijk is de ball mill een veelbelovend alternatief op verbranding van PFAS in verbrandingsovens, omdat het vernietigingsproces gecontroleerd en meetbaar is (door een massabalans van fluoriden) en het een naar verwachting lage CO<sub>2</sub>-footprint heeft.

## 1.2 DE DESTRUCTIEROUTE

Voordat de PFAS vernietigd kan worden in een ball mill, zijn een aantal voorbehandelingsstappen nodig. Omdat de ball mill PFAS vernietigt als droge stof, moet het PFAS-houdend regeneraat eerst ingedikt en ingedampt worden. De individuele processtappen van de destructieroute worden hieronder kort beschreven (Afbeelding 1).



AFBEELDING 1 BLOKSCHEMA VAN DE PFAS-DESTRUCTIEROUTE



In deze studie is de destructieroute 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 microverontreinigingen. Deze oplossing wordt in deze studie ook wel het regeneraat genoemd. Het regeneraat wordt opgevangen, waarna de volgende processtappen toegepast kunnen worden.

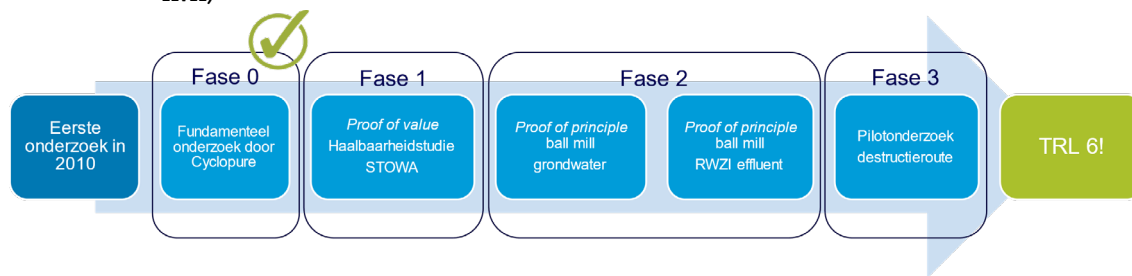
De volgende stap in het destructieproces is het concentreren van het regeneraat met membraan filtratie. Deze concentratie stap is nodig om de verdamping van het regeneraat energie-efficiënter te maken. Dit betekent dat zowel een hoge concentratiefactor en PFAS rejectie - percentage PFAS behoud over PFAS 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. 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 katalysator, in dit geval een zout.

### 1.3 DOELSTELLING VAN DIT ONDERZOEK

Deze haalbaarheidsstudie is een onderdeel van het ontwikkeltraject zoals weergegeven in Afbeelding 2. Momenteel staat de conceptontwikkelingen in fase 1. De voorgaande stappen in dit ontwikkelingstraject (Fase 0) zijn uitgevoerd door Cyclopure, Inc (leverancier DEXSORB). Het doel van deze haalbaarheidsstudie is om een onafhankelijk advies te geven het technologische concept van PFAS-destructie met de ball-mill techniek klaar is voor de volgende stap in dit traject, namelijk een onderzoek op pilotschaal in Nederland (Fase 2). Op basis van pilot-onderzoek kan uiteindelijk een business case ontwikkeld worden waarin ook een objectieve kostenvergelijking mogelijk is. Na de haalbaarheidsstudie volgt een GO/ NO GO moment waarin de begeleidingscommissie beslist over de doorgang van een vervolgonderzoek.

**AFBEELDING 2 ONTWIKKELTRAJECT VAN HET PFAS-DESTRUCTIE PROCES DOOR MIDDEL VAN EEN BALL MILL, (TRL = TECHNOLOGY READINESS LEVEL)**



Bij een succesvol resultaat van de pilot kan door de waterschappen en omgevingsdiensten een perspectief voor een finale oplossing voor PFAS-verwijdering worden geschetst voor industriële lozers en reststroomverwerkers van PFAS. Met toepassing van deze techniek kan in de toekomst PFAS niet alleen uit de waterfase verwijderd worden, maar wordt de PFAS-circulatie en verdere accumulatie in het milieu geheel doorbroken.

#### 1.4 LEESWIJZER

Het rapport is opgedeeld in 11 hoofdstukken. Hoofdstuk 2 gaat in op de opbouw van de haalbaarheidsstudie en de kennisvragen. Hoofdstuk 3 vat de belangrijkste eigenschappen van PFAS samen. In hoofdstuk 4 t/m 7 worden alle procesonderdelen van de destructieroute verder uitgewerkt, per onderdeel. Het technologisch ontwerp voor de destructieroute wordt in hoofdstuk 8 uiteengezet. Hoofdstuk 9 licht de duurzaamheidsanalyse van PFAS-vernietiging met een ball mill in vergelijking met GAK-verbranding toe, inclusief een gevoeligheidsanalyse. In hoofdstuk 10 wordt een doorkijk naar een vervolg onderzoek/pilot gemaakt. De conclusies en aanbevelingen zijn gepresenteerd in hoofdstuk 11.

# 2

## METHODE

Dit hoofdstuk licht de methodiek van de haalbaarheidsstudie en het labonderzoek toe (fase 1). Hoofdstuk 2.1 presenteert de onderzoeksvragen. Hoofdstuk 2.2 beschrijft de bronnen die zijn geraadpleegd voor het onderzoek. Hoofdstuk 2.3 licht het uitgevoerde labonderzoek toe voor de regeneratiestap.

### 2.1 KENNISVRAGEN

Een lijst met kennisvragen voor de haalbaarheidsstudie is vastgelegd in Tabel 1. De kennisvragen zijn toegekend aan de relevante procesonderdelen. De lijst kennisvragen is tot stand gekomen in afstemming met de begeleidingscommissie. De kennisvragen zijn gecategoriseerd per procesonderdeel van het destructieproces. In de laatste kolom is aangegeven met welke methode de kennisvraag is beantwoord.

**TABEL 1** KENNISVRAGEN

Categorie	Kennisvraag	Toelichting	Onderdeel
Algemeen	Wat zijn de kritische succesfactoren voor het destructieproces?	Haalbaarheid van het destructieproces wordt aan deze succesfactoren getoetst	Literatuur
	Wat zijn de risico's/onzekerheden voor in het destructieproces?	Risico inventarisatie en mogelijke beheersmaatregelen en aandachtspunten opstellen. Deze aandachtspunten vormen de basis voor vervolgonderzoek.	Literatuur
Chemische regeneratie	Wat is de PFAS regeneratie-efficiëntie van gebruikt DEXSORB in de Nederlandse praktijk?	Behalen proof-of-principle chemische reactivatie gebruikt DEXSORB in NL context d.m.v. labexperimenten	Laboratorium
Membraanfiltratie	Welke membraanfiltratie is geschikt voor de indikking van het regeneraat?	Inventarisatie membraantypes geschikt voor PFAS rejectie, concentratiefactor en operationele condities (flux en druk). Aandachtspunt: filtratie van ethanol	Literatuur
Indamping	Welke indampingstechniek is geschikt voor het drogen van ingedikt regeneraat?	Inventarisatie indampingstechnieken. Wat is het gepaarde energieverbruik en de haalbare droge stof gehalte van regeneraat?	Literatuur
	Hoe veel ethanol kan worden teruggewonnen na het indikkingsproces (membraanfiltratie en indamping)?	Het doel van de concentratiestappen in het destructieproces zijn enerzijds indikken van PFAS, en anderzijds terugwinning van ethanol als grondstof	Literatuur
Ball mill	Wat is het gedrag van vluchtige PFAS in de destructieroute?	Onderzoek naar de kans op luchtmissie van PFAS in de destructieroute	Literatuur
	Welke afbraakproducten levert het ball milling proces op, en hebben deze producten een potentiële toepassing?	Inventarisatie van afbraakproducten en de risico's of toepassingen/verwerking voor deze stoffen na ball milling	Literatuur
	Wat is het destructierendement van de ball mill, en bestaat de kans op transformatieproducten (korte keten PFAS)?	Het doel van de ball mill is volledige destructie van alle PFAS. Bestaat de kans op de productie van PFAS door transformatieproducten in de ball mill?	Literatuur
	Wat is de impact van de aanwezigheid van overige microverontreinigingen in het regeneraat op de destructie van PFAS in de ball mill?	Eerder uitgevoerde labstudies naar PFAS-destructie met de ball mill zijn uitgevoerd met pure PFAS. Heeft de aanwezigheid van overige verontreinigingen impact op het destructierendement?	Literatuur

Categorie	Kennisvraag	Toelichting	Onderdeel
Ontwerp	Wat is de invloed van het toevoegen van een natronloog aan het regeneraat op de navolgende processtappen?	In eerder onderzoek blijkt loog een positieve bijdrage te hebben voor de PFAS regeneratie-efficiëntie. Het huidige regeneratierecept bevat geen loog. Wat is het effect van basische condities op de processtappen in het destructieproces?	Literatuur
	Wat zijn de proces- en ontwerp-grondslagen voor het ontwerp van de destructieroute (regeneratie, membraanfiltratie, indikking en ball milling)?	Met de geïnventariseerde kennis uit de literatuur- en laboratoriumstudie een conceptontwerp opstellen. Denk aan dimensionering processtappen en verbruik hulpstoffen zoals energie en chemicaliën maar ook duur ball millingproces.	Ontwerp
Duurzaamheid	Wat is de CO <sub>2</sub> -impact van de destructieroute in vergelijking met verbranding van GAK?	Het toetsen van de CO <sub>2</sub> voetafdruk van het destructieproces met de huidige beste beschikbare techniek	CO <sub>2</sub> -berekening

## 2.2 LITERATUURINVENTARISATIE

De haalbaarheidsstudie bestaat uit een literatuurinventarisatie voor de onderwerpen waar *peer-reviewed papers* voor beschikbaar zijn. Voor gevestigde technieken wordt ook gebruik gemaakt van openbare, sector brede kennis. Deze kennis is opgedaan bij interne specialisten en leveranciers. Enkel voor de stap waar geen van bovengenoemde opties toereikend was - de chemische regeneratie van DEXSORB-, is besloten om een laboratoriumonderzoek uit te voeren als deel van de haalbaarheidsstudie. De laboratoriumstudie heeft als doel om de aangeleverde informatie van leverancier Cyclopure te bevestigen in Nederland.

## 2.3 LABEXPERIMENT CHEMISCHE REGENERATIE

Het labexperiment is uitgevoerd op het laboratorium van RWZI Nieuwveer van Waterschap Brabantse Delta.

Het uitgebreide labprotocol is toegevoegd aan Bijlage I. In het onderzoek is verzadigd DEXSORB samen met ethanol/water en het standaardzout in roermengers voor een bepaalde tijdsduur gemengd. Na verloop van tijd is de gedesorbeerde PFAS concentratie gemeten in het mengsel. De tijden die zijn aangehouden zijn: 0,5 uur, 1 uur, 2 uur, 3 uur en 24 uur. Deze tijden zijn gebaseerd op de haalbaarheidsstudie van DEXSORB (STOWA 2023-54) en het Cyclopure regeneratieprotocol (vertrouwelijk). De testen zijn uitgevoerd met zowel nat als gedroogd DEXSORB. Gedroogd DEXSORB is verkregen door nat DEXSORB eerst af te wegen gevolgd door drogen op 60 °C in een oven. Daarnaast zijn alle testen in duplo uitgevoerd.

# 3

## STOFEIGENSCHAPPEN PFAS

Voor de haalbaarheidsstudie is het van belang om een inschatting te kunnen maken hoe verschillende soorten PFAS zich gedragen binnen de destructieroute of specifieke processtappen. Hoofdstuk 3.1 geeft een korte beschrijving van PFAS. Hoofdstuk 3.2 gaat dieper in op de verschillende stoffeigenschappen van PFAS.

### 3.1 PFAS IN HET ALGEMEEN

PFAS een verzamelnaam voor een grote groep stoffen. PFAS staat voor Per- en poly Fluor Alkyl Stoffen.

Onder “per- en poly” wordt geperfluoreerde en gepolyfluoreerde alkyl verbindingen verstaan.

Bij geperfluoreerde alkyl verbinding is de koolstofketen volledig verzadigd met fluor atomen; enkel de functionele groep zal H-atomen bevatten. De geperfluoreerde alkyl stoffen worden vervolgens weer opgedeeld op basis van hun functionele groep. De meest voorkomende daarvan zijn perfluoralkylsulfonzuren (PFSA) en perfluoralkylcarbonsuren (PFCA), die zowel linear als vertakt voorkomen en sulfaat of carboxyl als functionele groep bevatten. De meest bekende perfluoralkyl verbindingen zijn de C8-stoffen PFOS en PFOA.

De gepolyfluoreerde alkyl verbinding zijn de PFAS groepen waarvan de koolstof keten gedeeltelijk is gefluoreerd en dus ook H-atomen bevatten. Onder gepolyfluoreerde alkyl verbindingen, vallen onder andere fluortelomeren zoals 6:2FTS. Dit zijn gepolyfluoreerde verbindingen die een ethylgroep ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) bevatten.

### 3.2 STOFEIGENSCHAPPEN VAN PFAS

PFAS stoffen hebben een oleofobische (vetafstotend), hydrofobe, geperfluoreerde staart of groep en een hydrofiele kopgroep, waardoor ze zich gedragen als een oppervlakte-actieve en amfifiele<sup>1</sup> 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 en de lengte van de keten.

#### 3.2.1 FUNCTIONELE GROEP

De functionele groepen zoals carbon- en sulfaathydroxyden, veroorzaken verschillen in eigenschappen bij de soorten PFAS. Zo zijn de PFCA's (perfluoralkylcarbonsuren) makkelijker afbreekbaar in vergelijking met PFSA (perfluoralkylsulfonzuren) met dezelfde hoeveelheid koolstof atomen [6]. 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  $\text{C}_N$  PFSA's significant hoger is dan  $\text{C}_{N+1}$  PFCA's [5].

<sup>1</sup> Een amfifiele of amfipatische verbinding bevat zowel hydrofobe als hydrofiele eigenschappen.

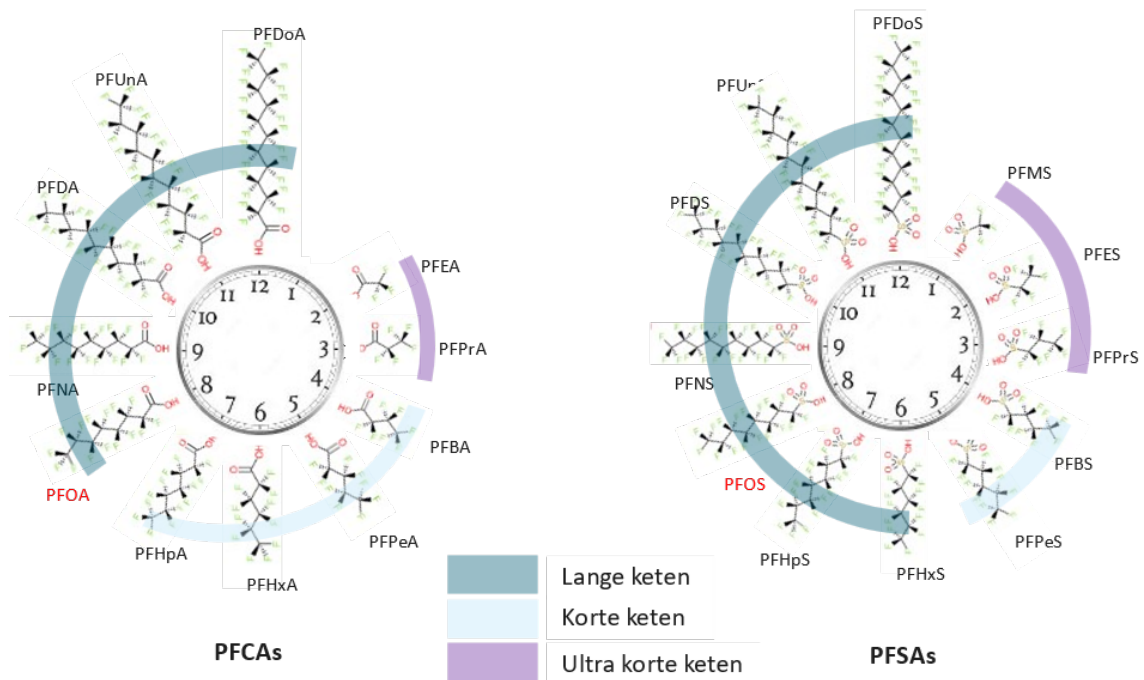
### 3.2.2 KETENLENGTES

De ketenlengtes van PFAS zijn een belangrijke parameter, PFAS wordt onderverdeeld in drie categorieën, zoals afgebeeld in Afbeelding 3:

- ultra korte keten (1-3 C atomen);
- korte keten (4-7 C atomen);
- lange keten PFAS (vanaf 6 of meer C atomen);

Afhankelijk van de functionele groep kan de klassering twee C atomen verschillen. De meest voorkomende korte-keten PFAS zijn wereldwijd op dit moment PFBS (C4) en PFHxS (C6). De verwijdering van ultra- en korte keten PFAS met een adsorbens, zoals GAK en DEXSORB, blijkt vaak een uitdaging ten opzichte van de 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 [7]. Daarnaast heeft de ketenlengte ook effect op de hydrofobe interacties die een belangrijke rol spelen voor adsorptie.

AFBEELDING 3 VERDELING VAN DE PFAS CATEGORIEËN OP BASIS VAN KETENLENGTE VOOR PFCAS EN PFSAS (BRON: EXPERTISECENTRUM PFAS)



### 3.2.3 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 geeft het verschil weer in oplosbaarheid tussen PFOA en PFOS. In dit geval zorgt de functionele carbon groep voor een hogere oplosbaarheid dan de functionele sulfaat groep.

TABEL 3 AANGEPAST OVERGENOMEN VAN RAYNE AND FOREST (2009)

Stof	Dampdruk	Oplosbaarheid
PFOA (linear)	5 Pa	3.400 mg L <sup>-1</sup>
PFOS (linear)	15 Pa	67 mg L <sup>-1</sup>

PFAS kan zich goed atmosferisch verplaatsen. Zo verspreiden (semi-) vluchtige PFAS, en specifiek de precursoren, zich wereldwijd via atmosferische transport. Precursoren zijn stoffen die niet als PFAS gezien worden, maar wel de potentie hebben om onder veranderende condities gemakkelijk een PFAS stof te worden. Enkele voorbeelden van bekende vluchtige precursors omvatten onder andere fluorotelomeer alcoholen, fluortelomeer acrylaten, perfluorooctaan sulfonamiden en sulfonamidoethanol en [8]. 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 het 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 PFSAs en PFCAs voornamelijk in een niet-vluchtige ionische vorm bevinden, maar wanneer opgelost in een sterk apolaire oplosmiddel zal de verhouding niet-ionische PFAS groeien [9]. PFAS zal hierdoor in een neutrale toestand vluchtig en slecht oplosbaar zijn of in ionische toestand goed oplosbaar en niet vluchtig [10].

Naast de ionische toestand en het oplosmiddel beïnvloeden de ketenlengte en -indeling en functionele groep ook de vluchtigheid. De dampdruk van PFAS neemt af met toenemende ketenlengtes, wat het evaporeren van de stof hindert [11]. Ook zal de ketenindeling van invloed zijn; niet-gefluoreerde delen van de keten en de functionele groepen, verhogen de vluchtigheid [12]. In labonderzoek is gebleken dat C4-C8 PFAS niet vervluchtigen bij distillatie van GAK-regeneraat [13].

## 4

## CHEMISCHE REGENERATIE

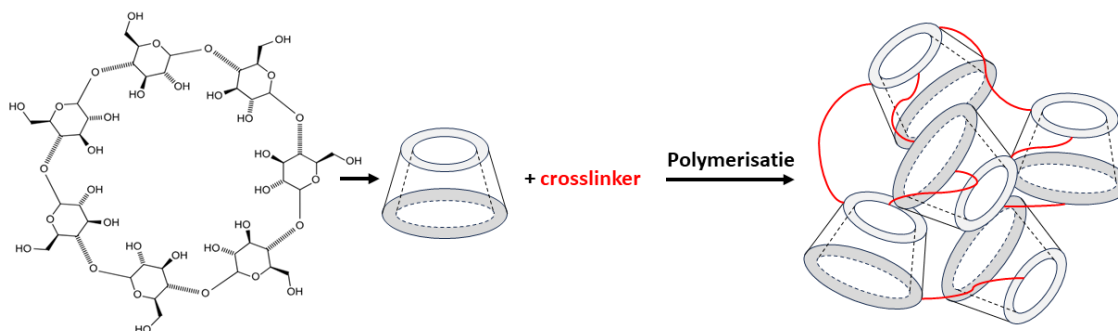
In de eerste stap van de destructieroute wordt het adsorbens geregenereerd. Het doel van de regeneratiestap is om PFAS (en overige microverontreinigingen) te desorberen van het adsorbens. De regeneratie wordt uitgevoerd door middel van een ethanol/watermengsel en een zout. In deze studie is DEXSORB als adsorbens gebruikt, omdat de chemische regeneratie van dit adsorbens al het meest ontwikkeld is in vergelijking met andere adsorbentia. De ontwikkeling van chemische GAK-regeneratie is nog op labschaal [13]. Ook een zeolietleverancier heeft (tijdens de studie) aangegeven testen te doen naar chemische regeneratie van PFAS-beladen zeoliet, maar die resultaten zijn niet gepubliceerd.

Hoofdstuk 4.1 en 4.2 beschrijven het onderzoek naar de parameters die invloed hebben op de regeneratie-efficiëntie van DEXSORB voor PFAS. Op basis van dit onderzoek is een aantal parameters geselecteerd om experimenteel te onderzoeken. De resultaten van dit experiment zijn toegelicht in hoofdstuk 4.3. De hieruit volgende ontwerpkeuze en de aandachtspunten zijn beschreven in hoofdstuk 4.4 en hoofdstuk 4.5.

#### 4.1 ADSORPTIEMECHANISME DEXSORB

DEXSORB bestaat uit een  $\beta$ -cyclodextrine polymeer en is ontwikkeld voor de verwijdering van PFAS uit water. Cyclodextrine is een makkelijk verkrijgbare cyclisch polysaccharide gebaseerd op maïszetmeel. Daarnaast is cyclodextrine makkelijk te synthetiseren als polymeer met een cross-link agent (Afbeelding 4) [14]. Deze stof heeft een stabiele hydrofobe holte met een extern hydrofiel oppervlak. De hydrofobe holte van de cyclodextrine is in staat om het apolaire gedeelte van microverontreinigingen te adsorberen terwijl het hydrofiel oppervlak de polaire moleculen adsorbeert.

AFBEELDING 4 SCHEMATISCHE WEERGAVEN VAN CYCLODEXTRINE POLYMERISATIE



Per- en polyfluoralkyl stoffen hebben een affiniteit met de hydrofobe holtes van de cyclodextrine, waardoor DEXSORB geschikt is voor verschillende watermatrices. Aangezien DEXSORB een adsorbens is met een specifieke adsorptiecapaciteit, zal het uiteindelijk verzadigd raken. Door regeneratie van het DEXfilter met ethanol/water in combinatie met een zout zullen de verontreinigingen desorberen van het adsorbens, waardoor DEXSORB opnieuw gebruikt kan worden. Voor de haalbaarheid van DEXSORB als adsorptietechniek is het belangrijk dat de



regeneratie effectief is. Het regeneratierendement heeft namelijk invloed op de levensduur van het adsorptiemateriaal en de maximaal behaalbare adsorptiecapaciteit.

## 4.2 REGENERATIE-EFFICIËNTIE VAN DEXSORB

Verschillende parameters hebben invloed op de regeneratie-efficiëntie. Deze parameters zijn hieronder per subparagraaf toegelicht. De toelichting is gebaseerd op literatuuronderzoek en op niet-openbare testen van de leverancier van DEXSORB, CycloPure. Om de effecten van verschillende parameters op desorptie te onderzoeken, is ook onderzoek gedaan naar het effect van deze parameters op *adsorptie*. Dat geeft mogelijk inzicht in de impact op het tegenovergestelde proces, *desorptie*.

Het oplosmiddel, 70% v/v ethanol, is als meest geschikt naar voren gekomen in de testen van Cyclopure. Ethanol is ook gebruikt in het labonderzoek naar chemische regeneratie van GAK [13]. Daarom houden we in deze studie ook ethanol aan als solvent.

### 4.2.1 ZUURGRAAD

Het adsorptiegedrag van de verontreinigingen kan worden beïnvloed door aanpassing in pH van de oplossing. Een aanpassing in pH heeft zowel invloed op de oppervlakte lading van het adsorbens als op de ionisatie van functionele groepen. Wanneer de pH-waarde van de oplossing lager is dan de pH-waarde bij het iso-elektrisch punt van de stoffen, zal de adsorptie ontoereikend zijn. Daarom zal een verhoging in de pH de adsorptiecapaciteit verhogen [14]. Een mitigerend effect is echter dat, bij een toename boven het iso-elektrisch punt de adsorptiecapaciteit ook vermindert door de deprotonatie van de hydroxyl- en carboxylgroepen [15]. Het verhogen of verlagen van het pH kan dus de desorptie tussen cyclodextrine en een verontreiniging beïnvloeden afhankelijk van de specifieke stoffeïenschappen.

### 4.2.2 TEMPERATUUR

Het effect van temperatuur op de adsorptie met cyclodextrine is niet eenduidig voor alle soorten PFAS. Enkele literatuurbronnen melden een verhoging van adsorptie met verhoging van temperatuur, terwijl ook bronnen een verlaging van de adsorptiecapaciteit vermelden met een verhoging in temperatuur [14]. Dit verschil in uitkomsten kan te maken hebben met het feit dat temperatuur effect heeft op meerdere factoren zoals verandering in enthalpie – de hoeveelheid warmte die nodig is, of vrijkomt, bij een proces – en diffusiesnelheid. Toch is temperatuur een parameter die van invloed kan zijn, omdat uit literatuur blijkt dat verschillende microverontreinigingen wel reageren op temperatuur verandering als het gaat om adsorptie.

Om de effecten van temperatuur op de desorptie van PFAS uit cyclodextrine beter te begrijpen, zal verder onderzoek gedaan moeten worden naar de thermodynamische parameters. Zo kan de enthalpie verandering inzicht geven of het desorptieproces endo- of exotherm is ( $\Delta H$ ). Aan de hand daarvan kan dan worden opgemaakt of een verhoging in temperatuur een verhoging in desorptie betekend [16].

### 4.2.3 ZOUTEN

In het regeneratierecept van Cyclopure wordt een zout toegevoegd aan de regeneratieoplossing ter bevordering van de desorptie. Welk zout en de doseringsverhouding is vertrouwelijk. Daarom is meer onderzoek gedaan naar de impact van zouten (in meer brede zin) op desorptie.

Als een vergelijkbaar proces: Ciprofloxacin ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ) is een medicijn dat is opgebouwd uit benzeenringen en zuurstof- en fluoratomen. Benzeen vertoont op sommige vlakken een vergelijkbaar gedrag met PFAS maar dit is wel afhankelijk van het soort PFAS. Zo is de  $\text{Log}_{oc}$  van meerder soorten PFAS vergelijkbaar met benzeen, maar is de water-oplosbaarheid bij PFOA hoger dan benzeen en de bij PFOS lager dan benzeen [17]. In literatuur is gevonden dat de aanwezigheid van zouten de desorptie van ciprofloxacin van cyclodextrine bevordert [18]; bij een concentratie van 0,005 M NaCl werd geen desorptie waargenomen. Pas bij een concentratie van 0,1 tot 0,5 M NaCl werd er desorptie van ongeveer 80% waargenomen. Op basis van deze resultaten werden adsorptie/desorptie cyclussen uitgevoerd, waarbij een desorptierendement van ciprofloxacin van 80% is behaald. Dit onderzoek suggereert dat een hogere concentratie zout een betere desorptie oplevert. Onderzoek naar het verhogen van de huidige zoutconcentratie in de regeneratie van DEXSORB kan dus inzicht geven over het effect van de concentratie op de desorptie. Beperkend hierin is de oplosbaarheid van het zout in de regeneratie oplossing.

#### 4.2.4 REGENERATIEREGIME

Uit het regeneratieprotocol van Cyclopure op pilotschaal volgt een regeneratie van vijf rondes met spoeling van regeneratie oplossing, waarbij gedurende 3 uur per cyclus de regeneratie-oplossing door de DEXSORB filterkolom werd gerecirculeerd. Dit is hetzelfde regeneratie-protocol dat is gehanteerd in het pilotonderzoek DEXSORB op rwzi Lelystad ten behoeve van de regeneratie van medicijnresten (STOWA 2023-54). Dit protocol is opgesteld om de maximale benodigde contacttijd van het regeneraat met het DEXSORB te garanderen. Nog onbekend is wanneer het desorptie equilibrium wordt bereikt tussen de regeneratie oplossing en DEXSORB. Inzicht in de benodigde contact tijd om de maximaal haalbare desorptie te bereiken, kan de regeneratie-efficiëntie bevorderen of het regeneratieregime optimaliseren.

#### 4.2.5 DROGEN VAN HET ADSORBENS

In het AdOx-onderzoek naar regeneratie van synthetische zeolieten van TU Delft voor STOWA wordt het adsorbens eerst gedroogd met warme lucht voordat de regeneratie plaatst vindt [19]. Dit wordt gedaan omdat het drogen van het zeoliet bed voor de regeneratie resulteert in een beter contact tussen ozongas en het zeolietmateriaal: diffusie van ozongas door de waterfase / waterfilm om de zeolietkorrels is geen limiterende factor meer [19]. Voor cyclodextrine geldt dat water aan het hydrofiele gedeelte van het molecuul hecht. Het drogen van de cyclodextrine zou daarom een kortere benodigde regeneratie tijd kunnen opleveren en mogelijk effect hebben op de equilibriumconcentratie.

#### 4.2.6 SAMENVATTING THEORETISCH KADER CHEMISCHE REGENERATIE

Uit het theoretisch kader blijkt dat alle genoemde parameters mogelijk effect hebben op de regeneratie-efficiëntie. Toch is gekozen om alleen de regeneratietijd in combinatie met het drogen van het adsorbens verder te bestuderen. De parameters temperatuur, pH en zouten zijn uitgesloten omdat Cyclopure al eerder onderzoek heeft gedaan naar variërende temperaturen, pH en zouten. De variërende temperatuur leverde geen significante verbetering op. Er was hierbij een lichte verbetering in desorptie waargenomen voor KOH, een sterke base, maar niet significant genoeg om een installatie in te richten om een basische oplossing te behandelen. Bovendien was bij de keuze van het zout rekening gehouden met het gehele destructieproces met de ball mill. Het gebruikte zout<sup>2</sup> heeft vrijwel geen invloed op het nageschakelde ball mill proces, in tegenstelling tot bijvoorbeeld chloridezouten (volgens Cyclopure).

2 Ter verduidelijking: dit het zout dat wordt toegevoegd aan het ethanol/watermengsel voor regeneratie, en verschilt van het zout dat wordt toegevoegd aan de ball mill voor destructie. Het laatstgenoemde is een katalysator

Samenvattend is het belangrijkste kennishiaat in het regeneratieproces de te behalen regeneratie-efficiëntie met PFAS-beladen DEXSORB en de reactietijd van het desorptieproces. Daarnaast was het drogen van het adsorbens, zoals gedaan bij AdOx, nog niet onderzocht door Cyclopure. Daarom zijn deze parameters onderzocht in het labexperiment (Hoofdstuk 4.3).

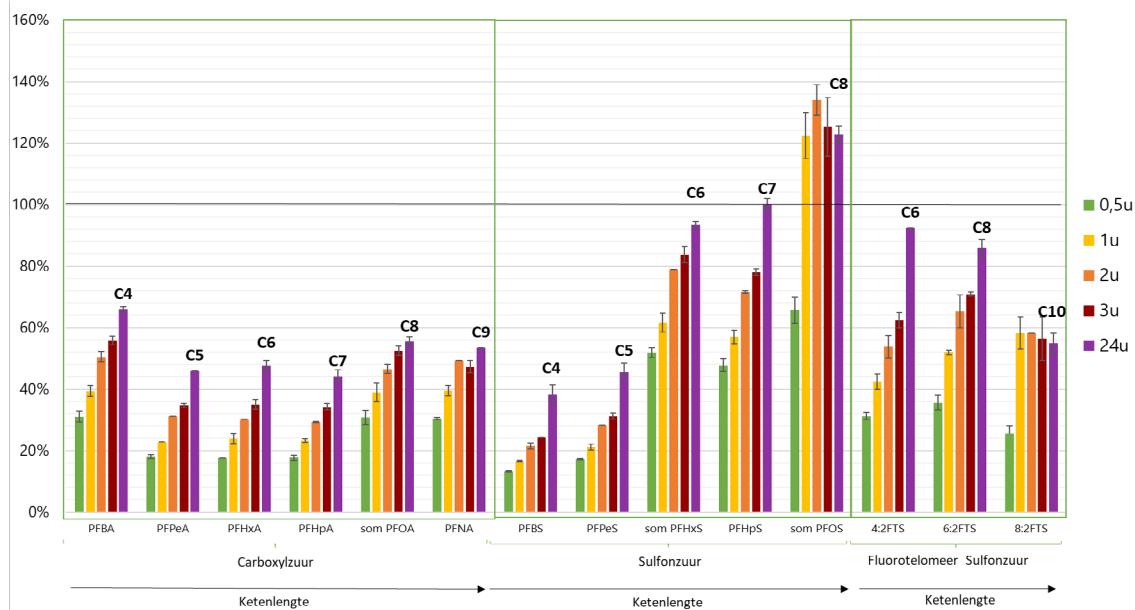
### 4.3 RESULTATEN LABONDERZOEK

De resultaten van het labonderzoek zijn in dit hoofdstuk gepresenteerd en geïnterpreteerd voor respectievelijk nat DEXSORB (hoofdstuk 4.3.1) en droog DEXSORB (4.3.2). Dit zijn de resultaten van één regeneratiecyclus. Het is belangrijk op te merken dat het regeneratieprotocol van Cyclopure uitgaat van meerdere regeneratierondes om alle PFAS te desorberen. Dit is ook het uitgangspunt in de ontwerpkeuze (hoofdstuk 4.4). Zoals genoemd is de onderzoeksmethodologie toegelicht in Bijlage I (en hoofdstuk 2.3).

#### 4.3.1 RESULTAAT NAT DEXSORB

In afbeelding 5 zijn de resultaten van het labonderzoek voor nat DEXSORB gepresenteerd. Hierbij is nat DEXSORB geregenereerd met ethanol. Het regeneratierendement is per PFAS weergegeven, voor de verschillende regeneratietijden. De PFAS zijn gegroepeerd per ketenlengte en zuurgroep op de x-as. Alle PFAS uit het meetpakket die boven de detectiegrens zijn waargenomen, zijn gerapporteerd.

AFBEELDING 5 REGENERATIERENDEMENT VAN DE GEANALYSEERDE PFAS SOORTEN VOOR NAT DEXSORB



Bij som-PFOS<sup>3</sup> is er een rendement gemeten van >100%. Dit kan verklaard worden doordat het rendement berekend is met een benadering van de hoeveelheid geadsorbeerd PFAS aan het DEXSORB afkomstig van een pilotinstallatie voor grondwatersanering (Voltastraat) [5]. Deze benadering is gemaakt op basis van het aanvoer debiet en twee analyses per week. Daarnaast kunnen de concentraties ook verschillen afhankelijk van waar in de kolom het DEXSORB-monster gebruikt voor de labproeven is genomen. Daarom kan de geadsorbeerde hoeveelheid PFAS niet exact worden bepaald.

3 "som" in som-PFOS en som-PFOA staat voor de som van de vertakte en lineaire varianten van PFOS en PFOA

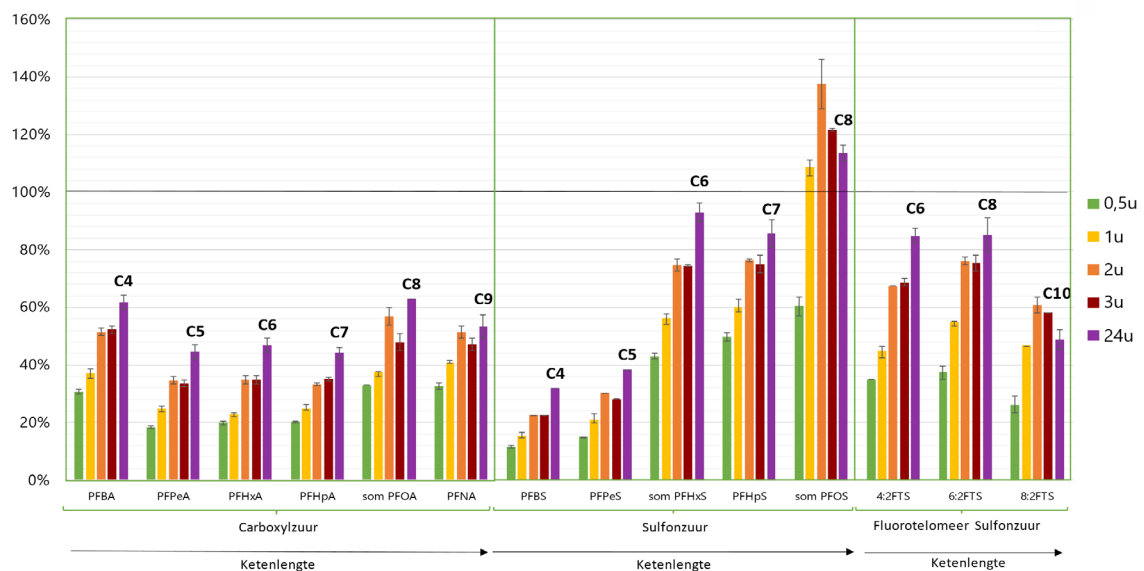
Verder is het opvallend dat het desorptierendement voor de (fluorotelomeer) sulfonzuren hoger is dan het desorptierendement voor de carbonzuren. Hieruit blijkt dat de functionele groep ook een belangrijke rol speelt bij het desorptieproces. Ook lijkt het positieve verband tussen ketenlengte en desorptie minder sterk bij carbonzuren ten opzichte van sulfonzuren.

De contacttijd is ook een belangrijke parameter in het onderzoek. Uit de resultaten blijkt dat de regeneratie snel verloopt; na een half uur is ongeveer de helft van het 24 uurs-rendement bereikt. Ook valt op dat de stap van 2 uur naar 3 uur klein is, evenals de stap naar 24 uur. Hieruit valt op te maken dat bij 2 uur de desorptiecurve al af vlt, waarna tussen de 3 uur en 24 uur het equilibrium benaderd is.

#### 4.3.2 RESULTAAT GEDROOGD DEXSORB

In afbeelding 6 zijn de resultaten van het labonderzoek voor gedroogd DEXSORB zichtbaar. Hierbij is het DEXSORB eerst gedroogd voordat het is geregenereerd met ethanol. Het regeneratierendement is per PFAS weergegeven, voor de verschillende regeneratietijden. De PFAS zijn gegroepeerd per ketenlengte en zuurgroep op de x-as.

AFBEELDING 6 REGENERATIERENDEMENT VAN DE GEANALYSEERDE PFAS SOORTEN VOOR GEDROOGD DEXSORB



De resultaten zijn erg vergelijkbaar met nat DEXSORB. Zo valt wederom een PFOA-rendement >100% op, evenals het hogere rendement voor de sulfonzuren ten opzichte van de carbonzuren. Zelfs het equilibrium rendement van de totale som PFAS verschilt maar 1,7% tussen de twee experimenten.

#### 4.4 ADVIESVOORSTEL ONTWERP REGENERATIEREGIME

Op basis van de literatuuronderzoek, de kennis van Cyclopure en de labresultaten wordt een succesvolle regeneratie van DEXSORB haalbaar geacht in de praktijk. Vooral nog gaat de studie uit van het door Cyclopure voorgestelde protocol: 5 regeneratie-cycli van ieder 3 uur. Op basis van de regeneratie-efficiëntie van een enkele regeneratie cyclus wordt verwacht dat na 5 cycli een hoog genoeg rendement (>95%) kan worden bereikt voor het destructieproces.

Echter heeft de verhouding van het regeneraat tot het adsorbens, in het experiment – 12 regenerant : 1 adsorbens v/v –, een grote impact op het verbruik van ethanol. Om het benodigde regeneraatvolume te optimaliseren in deze studie, wordt de verhouding per regeneratiecyclus lineair verhoogd van 4:1 bij de eerste cyclus tot 12:1 bij de laatste cyclus. Dit wil zeggen dat de verhouding met de cycli oploopt volgens; 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 en 12:1. Door een hoge PFAS-lading van het adsorbens bij de eerste cycli, en dus een hoog concentratiegradiënt, kan met een lagere verhouding alsnog veel PFAS desorberen.

Het effect van drogen is minimaal, dus deze processtap zal niet meegenomen worden voor de ontwerpkeuze. Waterspoeling van het adsorbens voor en na de regeneratie is wel vereist om zwevende stof te verwijderen, re-adsorptie uit de regeneratieoplossing en afgifte van ethanol aan het filtraat bij inbedrijfsname te voorkomen.

#### 4.5 ONZEKERHEDEN

In het labonderzoek is één regeneratie cyclus uitgevoerd. Aannemen dat het hier waargenomen rendement lineair doorzet naar achtereenvolgende cycli is onrealistisch. Het regeneratierendement zal afvlakken over opeenvolgende cyclus. Er zit dus nog een onzekerheid in het te behalen regeneratierendement over 5 cycli. Deze onzekerheid geldt eveneens voor het verlagen van de verhouding regeneraat tot adsorbens voor de regeneratie. Deze onzekerheden zullen meegenomen moeten worden naar een vervolg onderzoek.

# 5

## MEMBRAANFILTRATIE

Het doel van de membraanfiltratiestap -de tweede (concentratie)stap in het destructieproces - is het verder concentreren van PFAS in het regeneraat (van stap 1). Daarnaast is een secundair doel het terugwinnen van de ethanol uit de permeaatstroom. Het membraan houdt idealiter alle PFAS tegen dat in het regeneraat aanwezig is, maar laat het ethanol/water mengsel in gelijke verhouding door (dus houdt geen ethanol tegen). Een hoge concentratiefactor, de recovery, is van belang om de (3<sup>de</sup>) indampingsstap die erna volgt zo energie-efficiënt mogelijk te maken.

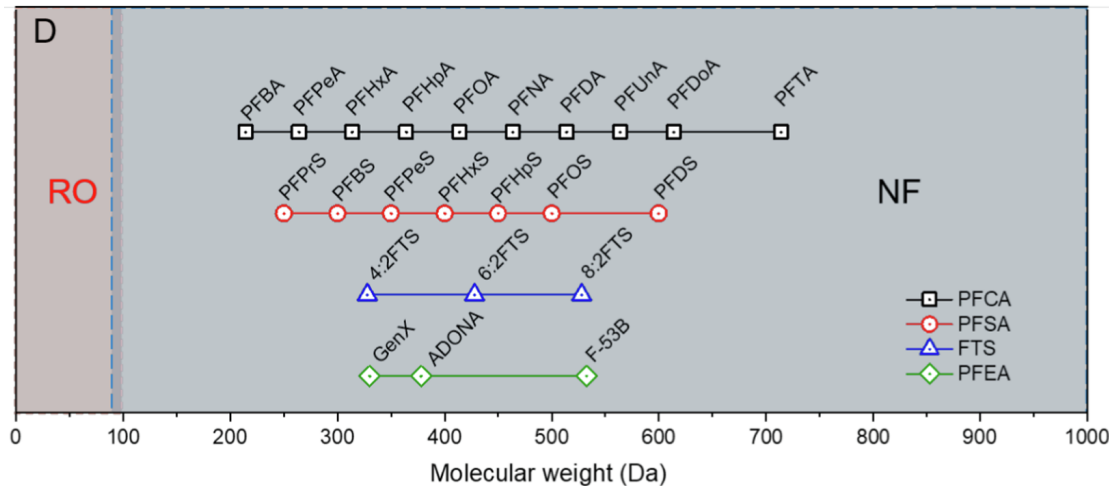
Voor het systeemkeuze-ontwerp is een drietal types membranen onderzocht: commercieel beschikbare ontziltingsmembranen (hoofdstuk 5.1), Organic Solvent Nanofiltratie (hoofdstuk 5.2), en Organic Solvent Osmosis filtratie (hoofdstuk 5.3). Membraantechnieken, zoals keramische nanofiltratiemembranen, die een te hoge Molecular Weight Cut Off (MWCO)<sup>4</sup> hebben voor PFAS-rejectie (>300 Da) zijn niet inzetbaar vanwege een hogere doorlaatbaarheid voor PFAS en worden niet verder toegelicht. Hoofdstuk 5.4 licht de ontwerpkeuze voor het type membraan toe.

### 5.1 ONZILTINGSMEMBRANEN

Het is goed gerapporteerd dat PFAS uit water verwijderd kan worden met behulp van conventionele ontziltingsmembranen: Nanofiltratie (NF; < 300 Da) en Reverse Osmosis (RO; < 100 Da). De mate van rejectie hangt af van de soort PFAS en het type membraan. In het bijzonder moet aandacht worden besteed aan de kleinere, kortere keten en minder hydrofobe PFAS, die gemakkelijker door het membraan kunnen dringen. Dit geldt met name voor de PFAS met ketenlengtes van <C<sub>5</sub>, fluortelomeer stoffen en fluoralkylethersubstanties. De MWCO van het membraan geeft inzicht in de rejectie van PFAS op basis van het molecuul gewicht. Afbeelding 5 geeft schematisch weer welke PFAS-groepen worden doorgelaten bij welk molecuul gewicht.

<sup>4</sup> Molecular Weight Cut Off is gedefinieerd als het laagste molecuulgewicht van de opgeloste stof waarvoor 90% van de opgeloste stof door het membraan wordt vastgehouden

AFBEELDING 5 WEERGAVE VAN HET BEREIK VAN DE MOLECUULGEWICHTEN VAN PFAS EN DE MWCO VAN NF EN RO, OVERGENOMEN [20]



Het NF270-membraan - van FilmTec met een MWCO van 270 Dalton - is onderzocht voor PFAS-verwijdering en heeft veelbelovende resultaten laten zien voor PFAS-verwijdering uit oppervlakte- en grondwater [20]. De retentie is hoog voor lange keten PFAS (95%-99%) maar niet voldoende voor korte keten PFAS met een moleculair gewicht lager dan 270 Dalton (< 90%). De NF90 - met een lager MWCO van 90 - toont een hogere retentie dan NF270 [20]. Ultra korte keten PFAS stoffen zoals TFA (trifluoroacetaat,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , moleculair gewicht 114 Da) worden weinig tot niet gerapporteerd doordat deze lastiger te analyseren zijn.

Voor de verwijdering van TFA met membraanfiltratie is wel bekend dat dit succesvol kan worden verwijderd met behulp van Reverse Osmosis (RO), tot 97% [21]. RO heeft een lagere MWCO dan het moleculairgewicht van TFA. Hieraan draagt bij dat het negatieve geladen TFA beter kan worden tegengehouden door een negatief geladen membraan. Onder de regeneraatscondities zal zowel een NF als RO membraan een negatief geladen oppervlak hebben op basis van de specifieke iso-elektrische punten [22]. Dit punt ligt voor beide membranen ergens tussen pH 2-6. Dit bevordert de rejectie van de kortste PFAS-ketens. Over directe verwijdering van ultra korte ketens met NF-membranen, zoals TFA, is geen geschikte literatuur gevonden.

Alhoewel de rejectie van PFAS uit water beschreven is voor deze membranen, is dat niet voor de behandeling van ethanol/watermengsels. Een aandachtspunt voor het toepassen van een conventioneel ontzilingsmembraan is het effect van de ethanol/watermengsel op de levensduur van het membraan. De membraanfiltratie van ethanol is niet evident doordat zwelling kan optreden van het membraan. Zwelling is een fenomeen dat uniek is voor polymeer membranen, waarbij een oplosmiddel door diffusie in de polymerenmatrix beweegt en een volume verandering van het polymeer veroorzaakt. Als gevolg wordt het vrij volume bij dichte niet-poreuze membranen (NF, RO) tussen de polymeerkettingen vergroot en daarmee ook de doorlaatbaarheid van het membraan [23]. Dit heeft een negatief effect op de PFAS-retentie en verkort de levensduur van het membraan doordat de mechanische sterkte afneemt. Dat betekent een hoger verbruik van membranen in een praktijkschaalinstallatie.

## 5.2 ORGANIC SOLVENT NANOFILTRATIE

De membraan techniek organic solvent nanofiltratie (OSN) is specifiek ontwikkeld om oplosmiddelen zoals ethanol te behandelen. OSN maakt gebruik van hydrofobe membranen die worden gefabriceerd met polymeren materialen met een robuuste skelet structuur zoals polyimide, polybenzimidazole en polyetheretherketone. Daarnaast worden er veel nabehandlingsmodificatie methodes toegepast om het membraan oplosmiddel-resistent te maken [23]. Deze robuuste materialen en modificaties maken dat OSN membranen goed bestand zijn tegen de effecten van organische oplosmiddelen, zoals zwellings.

De membranen worden voornamelijk toegepast voor solvent/solvent of solvent/water scheiding. Echter vereist onze toepassing doorlaatbaarheid voor zowel ethanol als water. Ethanol is wel een solvent maar verschilt relatief niet veel van water, sinds de apolaire staart maar uit één C-atoom bestaat. Onzeker is of de gewenste concentratiefactor bereikt kan worden, of dat toch ethanol reëctie plaats vindt. Daarnaast betekent de robuustere structuur dat de membranen in het algemeen een hogere MWCO hebben dan de conventionele NF membranen [24]. Er is geen geschikte literatuur gevonden waar PFAS reëctie getest wordt voor OSN membranen.

## 5.3 ORGANIC SOLVENT OSMOSIS FILTRATIE

Naast de organic solvent nanofiltratie is organic solvent reverse osmosis filtratie/membrane (OSRM) een opkomende techniek. OSRM is voornamelijk onderzocht voor de volgende mengsels: polair/apolair, aromatisch/alkaan, organisch vloeistof/water en isomeren. Bij OSRM wordt gebruikt gemaakt van anorganische membranen die resistent zijn voor agressieve organische media. Belangrijk om te noemen is dat OSRM nog een lage TRL heeft van 2 - 4 afhankelijk van het type. Daarnaast kunnen kleine imperfecties al grote gevolgen hebben op de prestatie van het filter [20]. Vanwege de lage TRL van OSRM is dit type membraan niet verder onderzocht.

## 5.4 ADVIESVOORSTEL ONTWERP MEMBRAAN

In de ontwerpkeuze moet voor de membraanselectie rekening gehouden worden met haalbaarheid voor praktijkschaal en dus de TRL, de te behalen concentratiefactor, PFAS reëctie en zwellings.

Membranen zoals OSN en OSRM kunnen een oplossing bieden voor het ethanolgebruik in de voeding. Voor deze membranen geldt echter dat de membranen op dit moment vooral ontwikkeld zijn voor solvent/solvent scheiding en een lagere TRL hebben (zeker OSRM) en geen literatuur beschikbaar is voor de reëctie van PFAS. Bovendien zijn geen commercieel beschikbare OSN-membranen gevonden met een MWCO van < 300 (Afbeelding 5). Op basis van de bovenstaande onzekerheden voor beide technieken is besloten om Organic Solvent Nanofiltration en Organic Solvent Osmosis Filtration niet in het ontwerp mee te nemen.

Uit de kennisinventarisatie blijkt verder dat Nanofiltratie en Reverse Osmosis in staat zijn om PFAS tegen te houden en het regeneraat op te concentreren. Voor beide membranen blijft het nog wel onbekend hoe de membranen presteren met het 70% ethanol mengsel, en of de zwellings de doorlaatbaarheid voor PFAS verhoogd. In contact met membraanleverancier DuPont zijn twee commercieel beschikbare membraan aanbevolen: NF90 en BW30HRLE. Het laatstgenoemde RO-membraan heeft een ethanol reëctie ~70%. Een hoge ethanol reëctie



betekent voor deze toepassing een lagere concentratie factor. Daarom is voor het ontwerp gekozen voor een NF membraan, specifiek een NF90 membraan. De MWCO van het NF90 membraan is laag genoeg om alle PFAS tegen te houden in het concentraat maar open genoeg om de ethanol door te laten.

## 5.5 ONZEKERHEDEN

NF90 membranen zijn getest op PFAS-verwijdering, maar de retentie van PFAS zoals GenX of andere ultrakorte ketens zijn niet goed gerapporteerd. Daarom is de retentie van het NF90 membranen op deze stoffen niet met zekerheid vast te stellen.

Een tweede aandachtspunt voor het toepassen van een NF90-membraan is het effect van het ethanol/watermengsel op de prestatie van het membraan. Zo kunnen er de standaard membraanproblemen ontstaan zoals *fouling* en *zwellen* over tijd, maar ook het oplossen van de lijm van de filterbehuizing. Belangrijk om als aandachtspunt mee te nemen is dat de ethanol deze problemen kan versnellen of versterken en daarmee de prestatie van het membraanfilter verslechteren. Dit kan zich vertalen naar een kortere levensduur van het membraan. De mate van *fouling* en *zwellen* is nog onbekend, inclusief het effect op de membraanlevensduur. Membraanleverancier DuPont acht de behandeling van het ethanol-watermengsel met PFAS echter wel haalbaar met het NF90 membraan.

Met het oog op de onzekerheid van het effect van ethanol op ontziltingsmembranen is het aanbevolen de ontwikkelingen van OSN-membranen te volgen, aangezien de solvent resistentie ideaal is voor deze specifieke toepassing. Zoals genoemd zijn er momenteel geen OSN membranen met een geschikte MWCO commercieel beschikbaar.

# 6

## INDAMPING

Het doel van het indamping — de derde stap in het destructieproces — is het volledig drogen van de PFAS ter vernietiging in de ball mill. Voor de vernietiging van PFAS in de ball mill is een volledig droge stof vereist voor een maximale afbraak. Verder biedt indamping van ethanol de mogelijkheid voor terugwinning van ethanol. Voor het indampingsproces is naar industriële toepassingen gekeken. In de industrie is het “best practice” om een meertrapsproces in te richten om een droge stof te verkrijgen. Onze toepassing komt sterk overeen met *zero liquid discharge* (ZLD), een meertraps-droogproces voor afvalwaterstromen. Deze trappen bestaan uit;

1. concentreren door middel van een membraan;
2. thermische evaporatie;
3. vloeistof/vaste stof scheiding;

De eerste trap van het proces is al opgenomen in de destructieroute in hoofdstuk 5. Daarmee zal in dit hoofdstuk aan de 2<sup>e</sup> en 3<sup>e</sup> trap invulling gegeven moeten worden.

Op basis van de literatuuronderzoek zijn de verschillende technieken afgewogen voor de thermische evaporatie (hoofdstuk 6.1) en de vloeistof/vaste stof scheiding (hoofdstuk 6.2). In hoofdstuk 6.3 is de ontwerpkeuze toegelicht. De aandachtspunten van indamping zijn beschreven in hoofdstuk 6.4.

### 6.1 THERMISCHE EVAPORATIE

Een veel gebruikte, energie-efficiënte verdampingstechniek voor grote volumestromen is vacuümverdamping. Vacuümverdamper maken gebruik van distillatie, waarbij een voeding onder vacuüm op relatief lage temperaturen verdampt wordt, waarna zowel een distillaat/condensaat als concentraat ontstaat. Het distillaat kan, afhankelijk van de mate van vervuiling, worden hergebruikt. Vacuüm evaporatie wordt veelal toegepast bij Zero Liquid Discharge systemen; een behandelingsproces waarbij een zuiveringsinstallatie geen effluent loost op oppervlakte water [25]. Bij vacuümevaporatie is het niet mogelijk om een volledig droog concentraat te verkrijgen; meestal blijft er een slibachtige substantie achter van 30-75% droge stof [26]. De derde trap is dus vereist om een droge stof te verkrijgen.

Voor de verdamping van een kilogram water of ethanol is theoretisch respectievelijk 2.256 kJ en 841 kJ aan energie vereist. In praktijk ligt deze energie-eis hoger, aangezien deze afhankelijk is van de thermische efficiëntie van een specifieke droger. Vacuümverdamping kent een efficiëntie van 208% tot 417% ten opzichte van verdamping onder atmosferische druk [27]. Dat wil zeggen dat vacuümverdamping 24% tot 48% van de theoretische verdampingsenergie van een mengsel verbruikt om het mengsel te verdampen.

## 6.2 VLOEISTOF/VASTE STOF SCHEIDING

Voor de derde trap is gekeken naar de levensmiddelen- en farmaceutische industrie. In deze industrie worden droge eindproducten, zoals melkpoeder en supplementen en medicijnen gemaakt. Vanuit deze inventarisatie zijn er twee geschikte technieken geïdentificeerd; sproeidrogen en trommeldrogen. Beide technieken zijn geschikt voor het verder drogen van sterk geconcentreerde stromen en het verkrijgen van een droge stof. De technieken worden hieronder verder toegelicht.

### 6.2.1 SPROEIDROGEN

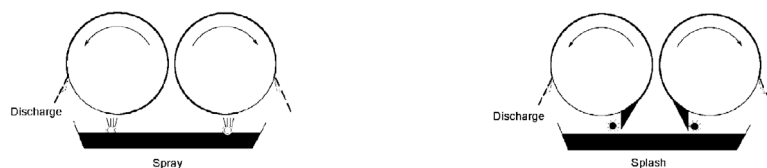
Sproeidrogen omvat het vernevelen van vloeistoffen in kleine druppels om vervolgens door een hete gasstroom te sproeien. Vanwege de hoge oppervlakte-tot-volume-verhouding vindt de verdamping bij hoge temperaturen op hoge snelheden plaats. Dit maakt het mogelijk om temperatuurgevoelige stoffen, zoals eiwitten, te drogen [28]. Sproeidrogers kunnen geproduceerd worden voor verschillende capaciteiten en zijn eenvoudig te opereren. Ondanks dat het systeem kan worden aangepast op de gewenste capaciteit, is de efficiëntie van het proces wel afhankelijk van de schaal. Zo zal op kleinere schaal de productie-efficiëntie minder optimaal zijn, en meer materiaal verloren gaan [28]. Bij het sproeidrogen van het concentraat zal door het gebruik van ethanol, een licht ontvlambare vloeistof, een inert gas gebruikt moeten worden om ontbranding te voorkomen.

Sproeidrogen is een energie intensieve droogtechniek in vergelijking met vacuümverdamping, met een thermische efficiëntie van 51% tot 20% [29] [30]. Voor sproeidrogen is dus 2 tot 5 keer zo veel energienodig dan wat theoretisch benodigd is voor verdamping. De energie efficiëntie is afhankelijk van het droge stof gehalte van de voeding evenals het type vloeistof dat verdampt wordt [31]. Een vloeistof met een lager kookpunt, zoals ethanol, zal makkelijker verdampen dan water, wat de efficiëntie bevordert [32].

### 6.2.2 TROMMELDRAGEN

Bij trommeldrogen worden roterende cilinders van binnenuit verhit met stoom, waardoor de buitenwand hoge temperaturen bereikt. Een viskeuze vloeistof wordt als dunne lagen op de buitenste wand aangebracht en het gedroogde product eraf geschraapt. Dit type drogen is dus bedoeld voor viskeuze vloeistoffen, die worden gedroogd in dunne lagen. De meest voorkomende soorten trommeldrogers zijn enkele-trommel, dubbele-trommel of een zogenaamde tweeling-trommel. Enkele- en dubbele worden voornamelijk toegepast voor het drogen van fruit en groente, en de tweeling-trommel voor het drogen van opgeloste zouten [33]. Er zijn meerder manieren om de voeding op de trommels te verkrijgen, maar doordat de concentraat stroom niet-viskeus is, zal een techniek zoals sproeien of spatten de beste methode zijn. Afbeelding 6 geeft schematisch trommeldrogen weer met een sproei of spat voeding. Een alternatief op trommeldrogen is vacuüm trommeldrogen. Het volgt hetzelfde principe als dubbel trommeldrogen, echter onder vacuüm, waardoor de temperatuur lager kan worden ingesteld om verdamping te realiseren. Dit maakt het proces geschikt voor temperatuur gevoelige stoffen [34].

AFBEELDING 6 SCHEMATISCHE WEERGAVE MOGELIJKE VOEDING TYPES TROMMELDRAGEN, AANGEPAST OVERGENOMEN VAN [35]



Net als sproeidrogen is trommeldrogen een energie-intensief proces. De thermische efficiëntie is 50% tot 25%, zodat 2 tot 5 keer zo veel energie nodig is dan theoretisch benodigd voor verdamping [29] [30].

### 6.3 ADVIESVOORSTEL ONTWERP INDAMPING

De verschillende technieken zijn afgewogen met voor- en nadelen. Een belangrijke eis is dat het een volledig droog product (PFAS) oplevert. Daarnaast is het ook belangrijk om de voeding voor de verdampers in ogenschouw te nemen, specifiek de viscositeit en het droge stofgehalte. Hergebruik van ethanol is een belangrijke bijvangst van de indampingsstap. In tabel 3 worden de technieken op basis van de bovenstaande parameters samengevat.

TABEL 3 SAMENVATTEND OVERZICHT VAN DE BEHANDELDE INDAMPINGSTECHNIKEN

Techniek	Toepassing	Processtappen	Voordelen	Nadelen
Vacuüm verdamping	vloeistof onder vacuüm destilleren, vaak toegepast bij ZLD systemen	- verdamping van vloeistof - condensatie van het distillaat	+ lagere temperaturen + makkelijk te opereren + hergebruik van distillaat	- kan corrosie optreden bij het gebruik van zouten
Sproeidrogen	drogen van een oplossing/ suspensie die thermo sensitieve stoffen bevat in de voeding- en farmaceutische industrie of als nageschakelde techniek voor vacuüm evaporatie	- verneveling - verdamping met inert gas - scheiding droge stof van gas	+ continu proces + volledig droog product + wordt toegepast met oplosmiddelen	- hoge aanschafkosten - relatief hoog energie gebruik - hoge onderhoudskosten
Trommeldrogen	drogen van een viskeuze vloeistoffen voor industrie	- aanbrengen concentraat op oppervlak - roteren/ verdamping - schrapen droog product	+ continu proces + lagere aanschafkosten	- viskeuze voeding vereist - relatief hoog energie gebruik

In de ontwerpkeuze is gekozen voor een tweetraps indamping, gebaseerd op het ZLD-principe. De eerste trap bestaat uit vacuümverdamping voor het verkrijgen van een sludge of slurry. Het distillaat of condensaat van vacuümverdamping kan worden hergebruikt in het regeneratieproces. De vacuümverdamping wordt gevolgd door de tweede trap: een vergaande scheidings/droogtechniek. De twee meest geschikte technieken voor de tweede trap zijn sproeidrogen en trommeldrogen.

Sproeidrogen garandeert een droge stof, maar is een complexere en duurdere techniek ten opzichte van trommeldrogen. Trommeldrogen is in staat om een vrijwel droge stof te produceren, en staat bekend als een goedkopere techniek voor kleinere volumes, met name door de lagere aanschafkosten en complexiteit van het systeem. Beide technieken kennen een hoog energieverbruik ca. 4.500-11.000 kJ/kg water. Op basis van de inventarisatie lijken beide technieken als geschikt voor de tweede trap van het indampproces. Op basis van de werkelijke viscositeit van het tweede trap concentraat zal in een vervolgonderzoek een keuze gemaakt kunnen worden tussen de twee technieken. Als uitgangspunt voor het ontwerp zal voor nu sproeidrogen als voorkeurstechiek aangehouden worden, aangezien het ingedikte PFAS-concentraat (na vacuümverdamping) naar verwachting een niet viskeuze vloeistof is.

#### 6.4 ONZEKERHEDEN

Het verkrijgen van een droog product is met vacuümverdamping en een nageschakelde droogstap haalbaar. De haalbaarheid van sproeidrogen van het geconcentreerde regeneraat is bevestigd door een leverancier van sproeidrooginstallaties. Aandachtspunten hierbij zijn het gedrag van PFAS tijdens de evaporatie en het specifieke energieverbruik van het drogen. Tijdens het verdampen wordt met relatief hogere temperaturen en onder lage druk gewerkt. PFAS staat bekend om thermisch resistent te zijn. Desondanks, is het vervluchtigen PFAS niet uitgesloten. Beter inzicht verkrijgen over het gedrag van PFAS in het verdampingsproces kan bijvoorbeeld door het opstellen van een massabalans bij een vervolgonderzoek.

## 7

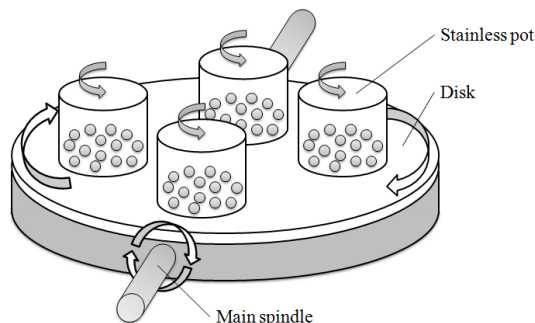
## BALL MILL

De ball mill is de techniek in het destructieproces die PFAS vernietigt en omzet tot niet schadelijke afbraakproducten. Het is daarmee de kerntechnologie van het destructieproces en wordt een industriële ball mill als basis voor de ontwerpspecificatie meegenomen.

Dit hoofdstuk gaat verder in op de techniek van de ball mill zelf (hoofdstuk 7.1) en aan de hand van literatuur worden de aandachtspunten van het proces geïdentificeerd (hoofdstuk 7.2).

## 7.1 WERKINGSPRINCIPE

De ball mill of kogelmolen is een techniek waarbij door metalen ballen van verschillende formaten condities worden gecreëerd met hoog energetische botsingen en veel frictie. De kogelmolen wordt veelal gebruikt om bulkmaterialen te malen en te vermengen tot fijn materiaal. Deze techniek wordt toegepast in de minerale verwerkingsprocessen, de productie van verf, pyrotechniek (vuurwerk productie) en keramiekproductie. Ball milling is dus al breed toegepast en ontwikkeld. De ball-milling-techniek wordt geleidelijk steeds vaker toegepast voor het detoxificatieproces van sediment. Persistente organische verontreinigende stoffen (POP's) en zware metalen worden gesaneerd uit verontreinigd sediment met behulp van de ball mill. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de planetaire ball mill, die in vergelijking met bijvoorbeeld horizontale ball milling een hogere reactiesnelheid en kortere reactietijd heeft [36]. Het type ball mill wordt niet in deze studie afgewogen, aangezien gebruik van de planetaire ball mill in literatuur bewezen is. Afbeelding 7 laat een schematische weergave zien van de planetaire ball mill.



AFBEELDING 8 PLANETAIRE BALL MILL OVERGENOMEN VAN [46]



AFBEELDING 7 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE PLANETAIRE BALL MILL, OVERGENOMEN VAN [45]

Planetaire ball mills berusten op het mechanisme van mechano-chemische afbraak; reacties waarbij mechanische kracht op een chemisch oppervlakte hoge temperaturen veroorzaken door de intense energie-impact. Deze energie-impact vindt plaatst tussen de kogeltjes en een co-milling reagens. De reactie resulteert in een chemische activering, wat leidt tot een reactie tussen de reagens en de verontreiniging [37].

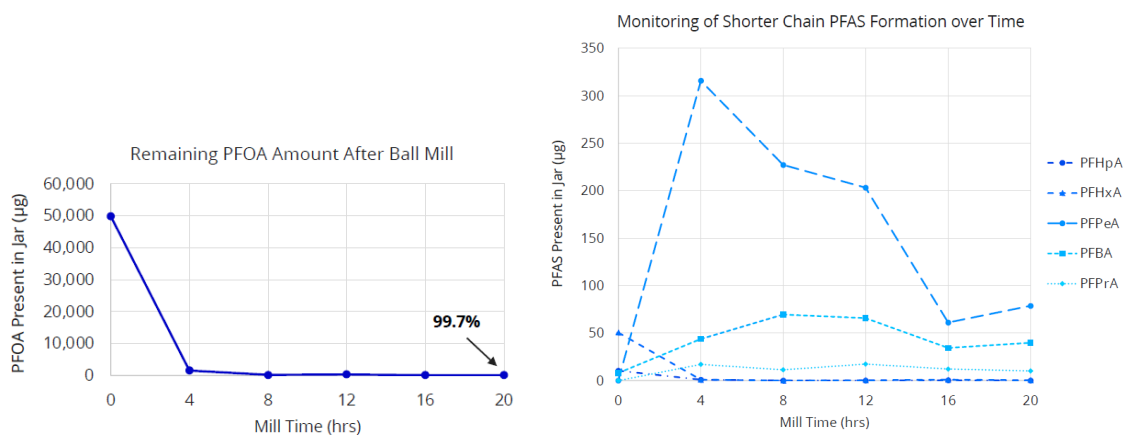
PFOS- en PFOA-destructie door middel van de ball mill is bewezen in literatuur [36] [37]. Daarnaast is ook 6:2FTS succesvol vernietigd [38] [39]. De destructie van mindere bekende of voorkomende PFAS is nog niet veel onderzocht in combinatie met de ball mill, maar de verwachting is dat deze soortgelijk destructiegedrag zullen vertonen. Dit komt doordat de te verbreken intra-moleculaire bindingen niet verschillen, maar alleen de structuur van het molecuul. Cyclopure heeft dit vermoeden bevestigd in eigen onderzoek (niet peer-reviewed), waar ze een afname van vluchtige  $C_2$  ultra korte keten PFAS heeft waargenomen in de headspace van de ball mill (bijlage II). Daarnaast wordt door bij verschillende onderzoeken een hoge fluoride herwinning aangetoond, wat suggereert dat bijna alle fluoride verbindingen vernietigd worden [37] [39]. Ball milling kan een aantal veelvoorkomende PFAS afbreken met een hoog destructierendement (>99%). Op basis van de literatuurinventarisatie lijkt de ball mill ook minimale ongewenste tussen en nevenproducten te produceren [38].

### 7.1.1 TRANSFORMATIEPRODUCTEN

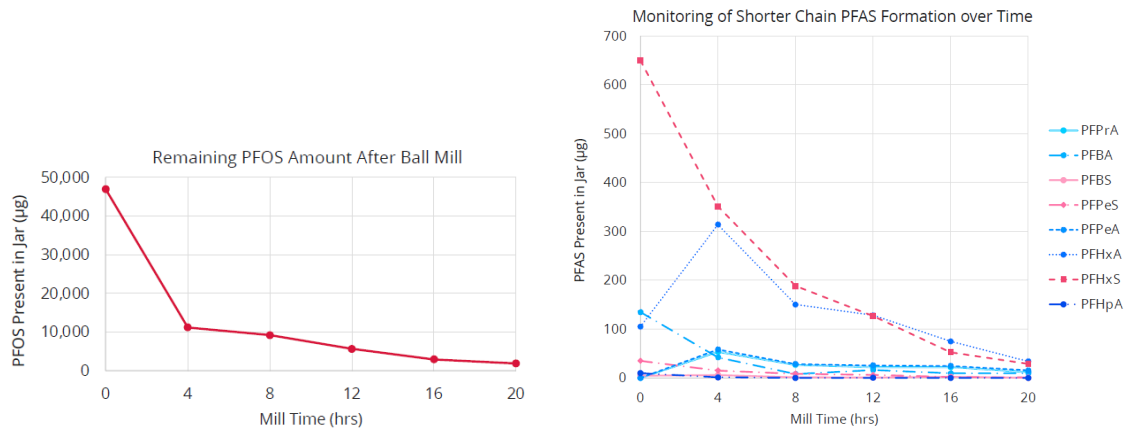
Bij de vernietiging van 6:2FTS wordt gesuggereerd dat het molecuul wordt gescheiden in de polaire functionele groep en de gefluorideerde koolstofketen [33-36]. Hierna wordt deze keten stapsgewijs ontmanteld in  $CF_2$  groepen om vervolgens verder te reageren tot fluoriden en formaat ( $CHO_2^-$ ) [38]. Een stapsgewijze ontmanteling voor  $CF_2$  doet vermoeden dat lange-keten PFAS een langzamere afbraaksnelheid heeft en een hogere hoeveelheid reagens vereist voor volledige afbraak.

Dit vermoeden is bevestigd in een laboratoriumonderzoek van Cyclopure en in literatuur, waar tijdens de afbraak van PFOS en PFOA een toename van korte keten PFAS kan worden waargenomen [38]. Afbeelding 9 en 10 geven de resultaten van het experiment van Cyclopure weer. Bij afbraak van PFSA's is ook productie van PFCA's waargenomen, dit is te verklaren door het gesuggereerde reactiemechanisme in afbeelding 11.

AFBEELDING 9 EXPERIMENT CYCLOPURE: AFBRAAK VAN PFOA IN DE BALL MILL (BRON: CYCLOPURE)



AFBEELDING 10 EXPERIMENT CYLCOPURE: AFBRAAK VAN PFOS IN DE BALL MILL



### 7.1.2 CO-MILLING REAGENS

Het co-milling reagens is de katalysator van de PFAS-afbraak en essentieel voor het afbraakproces. Meerdere reagentia, waaronder  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe-SiO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  en  $\text{KOH}$ , zijn getest, waaruit blijkt dat  $\text{KOH}$  veruit de grootste PFAS-destructie en fluoride- en sulfaat-herwinning behaald [39] [37]. Verder toont onderzoek een positief verband met het  $[\text{KOH}]:[\text{PFAS}]$  ratio, waarbij een hogere  $[\text{KOH}]:[\text{PFAS}]$  ratio een hogere PFAS-destructie oplevert en een grotere herwinning van fluoride en sulfaat [39] [37]. Op basis van de literatuur is een verhouding van 20:1 gebruikelijk voor labschaal toepassing met een zuiver PFAS monster.  $\text{KOH}$  heeft hygroscopische eigenschappen en kan dus vocht absorberen. De vochtige omstandigheden kunnen een reductie in PFAS afbraak veroorzaken [40].  $\text{KOH}$  kan daar tegenover water onttrekken uit vochtig materiaal wat dan weer de afbraak kan bevorderen van PFAS. De interactie, en impact van, tussen de hygroscopische eigenschappen en het drogestofgehalte van de PFAS in de ball mill is een aandachtspunt.

### 7.1.3 TIJDSDUUR

De afbraaksnelheid van PFAS in het destructieproces wordt bepaald door de soorten PFAS en de  $[\text{KOH}]:[\text{PFAS}]$  ratio. Verschillende soorten PFAS zorgen ook in verschillen van afbraaksnelheid. De grootste verschillen tussen de soorten PFAS, zijn per- of poly-gefluoreerd, de functionele groepen en de ketenlengte. Zo blijkt dat de  $\text{C}_8$  PFAS stof 6:2F7S, een gepolyfluoreerde fluortelomeer, een snellere afbraaksnelheid heeft dan de  $\text{C}_8$  PFAS stof PFOS, een geperfluoreerde verbinding met functionele sulfaat groep. Dit suggereert dat de waterstof atomen in de alkyl-keten van 6:2F7S de reactiviteit verhogen voor afbraak van het molecuul [38]. Daarnaast wordt PFOS langzamer afgebroken dan PFOA dat na 4 uur vrijwel volledig is afgebroken [37]. Dit verschil is te verklaren doordat de functionele sulfaat groepen in PFAS meer zuurstofatomen bindingen bevat, wat PFSA resistenter maakt dan bijvoorbeeld PFCA (Baghirzade et al., 2021).

Eerder werd een stapsgewijze afbraak van PFAS benoemd, waarbij de gefluoreerde koolstofketen stapsgewijs wordt ontmanteld van de  $\text{CF}_2$  bindingen. Dat betekent dat er bij de afbraak van lange keten PFAS, korte keten PFAS ontstaan. Hieruit volgt dat er simultaan een afname van lange keten PFAS met een toename van korte keten PFAS wordt waargenomen. Uiteindelijk zullen de korte keten PFAS ook afbreken, mits de ball mill lang genoeg draait om ook deze te vernietigen. Anders gezegd, het duurt ongeveer 6 uur om PFOS volledig af te breken, maar dat betekent niet dat alle PFAS daarmee is afgebroken. Voor de destructie



van PFAS is daarom naast de [KOH:PFAS] ratio ook belangrijk dat de ball mill lang genoeg draait om alle PFAS verbindingen te vernietigen. In deze studie is omwille van zekerheid een reactietijd van 30 uur aangehouden. Dat is 10 uur langer dan de reactietijd in afbeelding 9 en 10.

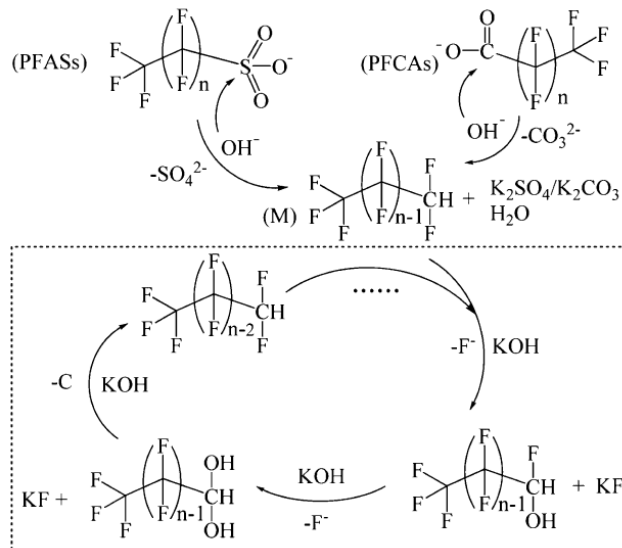
#### 7.1.4 VERSCHILLENDE MICROVERONTREINIGINGEN

Omdat DEXSORB in staat is om meerdere microverontreinigingen te verwijderen uit het water, kan de samenstelling van de vaste stof na het verdampen uit verschillende verontreinigen bestaan. Ondanks dat het niet bekend is welke invloed deze samenstelling op het destructie rendement zal hebben, is er wel informatie beschikbaar over vernietiging van andere soorten microverontreinigingen met een ball mill. Zo kunnen naast gefluoreerde stoffen, ook gechloroorede en gebromeerde stoffen worden vernietigd met verschillende co-milling reagentia zoals metaaloxides, kwarts en oxidanten zoals mangaan dioxide [41]. Verder wordt DDT, een organochloride pesticide, succesvol vernietigd met co-milling reagens Fe-Zn en Fe [42]. En daarnaast is het mogelijk om POP's (persistent organic pollutants) af te breken met de ball mill [43]. Kortom, de ball mill is een techniek die verscheidene microverontreinigingen kan vernietigen maar de combinatie van deze stoffen in één proces is nog onvoldoende onderzocht, evenals potentiële reacties met de co-milling agent KOH voor overige microverontreinigingen. Omdat de afbraak van PFAS het hoofddoel is van deze studie, is uitgegaan van KOH als co-milling reagens.

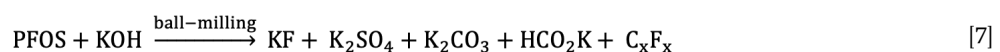
#### 7.1.5 HET EINDPRODUCT

Bij de afbraak van zuivere PFOS en PFOA in de ball mill zullen de afbraakproducten KF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ontstaan. Daarnaast wordt er water (H<sub>2</sub>O) geproduceerd tijdens de reactie [37]. Het reactiemechanisme staat beschreven in Afbeelding 11. Het mechanisme suggereert ook eerst een afsplitsing van de functionele groep en vervolgens de defluorinatie per C-atoom.

AFBEELDING 11 GESUGGEREERDE REACTIEMECHANISME VOOR PFAS AFBRAAK. OVERGENOMEN VAN [37]



Daarnaast wordt de volgende reactieformule benoemd, waar ook niet-vernietigd PFAS (C<sub>x</sub>F<sub>x</sub>) in wordt meegenomen:



Bij deze reactie wordt ook de productie van  $C_xF_x$  vermeld. Dit verwijst naar de eerder genoemde korte keten PFAS die ontstaan bij de afbraak van lange keten PFAS. Wanneer de ball mill lang genoeg draait, zullen ook deze transformatieproducten worden afgebroken, zoals weergegeven in afbeelding 9.

## 7.2 ONZEKERHEDEN

Voor het ball mill proces is nog onbekend wat de invloed van overige (micro)verontreinigingen is op het PFAS-destructierendement en de afbraakproducten. De exacte samenstelling van de stof na droging en de impact van de aanwezigheid van overige (micro)verontreinigingen moet nader worden onderzocht. Zodra er bekend is welke afbraakproducten het ball mill proces oplevert, kan er onderzoek gedaan worden naar de afzet of potentiële toepassing van de afbraakproducten.

## 8

## TECHNOLOGISCH ONTWERP

In dit hoofdstuk wordt een technologisch ontwerp (TO) uitgewerkt op basis van de gemaakte ontwerpkeuzes. Uit het TO volgt het hulpstoffen en energieverbruik, die de basis vormen voor de duurzaamheidsanalyse in hoofdstuk 9. De uitgangspunten voor het TO worden toegelicht in hoofdstuk 8.1. In hoofdstuk 8.2 wordt het TO toegelicht en in hoofdstuk 8.3 worden de verbruiken uiteengezet.

### 8.1 UITGANGSPUNTEN

De uitgangspunten voor het technologisch ontwerp voor behandeling van DEXSORB beladen met sterk vervuuld grondwater zijn vastgelegd in tabel 4.

TABEL 4 UITGANGSPUNTEN TECHNOLOGISCH ONTWERP PFAS-DESTRUCTIEROUTE

Uitgangspunten	Waarde
DEXSORB	1.000 kg
PFAS belading DEXSORB	901 g/ton [44]
Te behandelen water	Grondwater (TOC = 4 mg/l en geen overige OMV's)
Ethanol:water verhouding	70% v/v door gehele route

### 8.2 ONTWERPGRONDSLAGEN EN BLOK FLOW DIAGRAM

Voor het samenstellen van een technologisch ontwerp zijn aannames gemaakt op basis van het literatuuronderzoek en het labexperiment. Voor alle aannames is een conservatieve waarde gekozen om zo een conservatief ontwerp te maken. Hiermee voorkomen we dat we de techniek te positief beoordelen op basis van opportunistische aannames. Tabel 5 geeft een opsomming van de dimensies en belangrijkste ontwerpgrondslagen per stap. Afbeelding 16 toont het technologisch ontwerp schematisch.

TABEL 5 ONTWERPGRONDSLAGEN VAN HET TECHNOLOGISCH ONTWERP PER PROCESSTAP VAN DE DESTRUCTIEROUTE

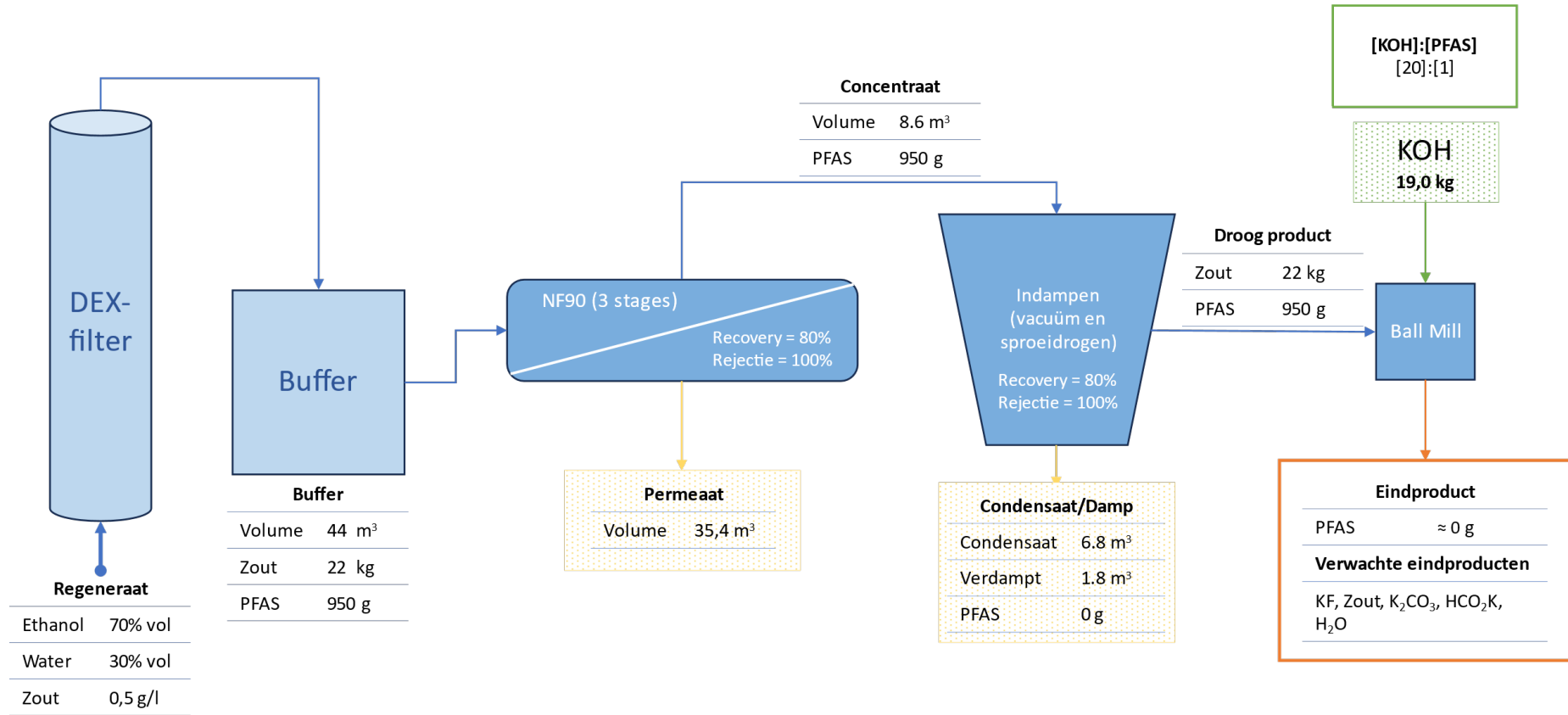
Parameter	Eenheid	Regeneratie	Membraan filtratie	Vacuüm verdamping	Sproei-drogen	Ball mill
Volume aanvoer	m <sup>3</sup>	40	40	7,8	1,56	0,01
Volume afvoer	m <sup>3</sup>	40	7,8	1,56	0,01	0,01
PFAS recovery/rejectie	%	95%	>99%	>99%	>99%	-
Specifiek energie verbruik	kWh/m <sup>3</sup>	0,02	1,05 <sup>1</sup>	155 <sup>2</sup>	1.550 <sup>2</sup>	1,65
Duur	h	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	30

<sup>1</sup> bij een operationele druk van 30 bar

<sup>2</sup> uitgaand van de in hoofdstuk 6 gerapporteerde verbruiken/efficiëntie, gecorrigeerd voor een ethanol water mengsel

AFBEELDING 12 BLOKSCHEMA VAN HET TECHNOLOGISCH ONTWERP VOOR DE DESTRUCTIEROUTE

30



### 8.3 VERBRUIK VAN HULPSTOFFEN EN ENERGIE

De verbruikte energie en alle hulpstoffen zijn opgesomd in respectievelijk tabel 6 en tabel 7.

**TABEL 6 ENERGIEVERBRUIK PER KG PFAS VAN HET TECHNOLOGISCH ONTWERP VOOR DE DESTRUCTIEROUTE**

Processtap		Eenheid
Regeneratie	1	kWh
Membraan filtratie	46	kWh
Vacuüm verdamping	1.336	kWh
Sproeidrogen	2.661	kWh
Ball mill	182	kWh
<b>TOTAAL</b>	<b>4.226</b>	<b>kWh</b>

**TABEL 7 HULPSTOF VERBRUIK PER KG PFAS VAN HET TECHNOLOGISCH ONTWERP VOOR DE DESTRUCTIEROUTE**

Hulpstof		Eenheid
Water <sup>1</sup>	0,52	m <sup>3</sup>
Ethanol <sup>1</sup>	1,19	m <sup>3</sup>
Zout	22	kg
KOH	19	kg
DEXSORB	1.100	kg

<sup>1</sup> uitgaand van hergebruik condensaat en permeaat

# 9

## DUURZAAMHEIDSANALYSE

In dit hoofdstuk is een duurzaamheidsanalyse gemaakt op basis van de CO<sub>2</sub>-impact, ofwel het 'Global Warming Potential' (GWP) uitgewerkt. De methodologie wordt toegelicht in hoofdstuk 9.1. In Hoofdstuk 9.2 is de duurzaamheidsanalyse van het destructieproces verder uitgewerkt. Hoofdstuk 9.3 maakt de vergelijking met GAK verbranding, inclusief een gevoeligheidsanalyse voor de meest onzekere of gevoelige parameters.

### 9.1 METHODOLOGIE

Om de impact van het vernietigingsproces van PFAS goed te begrijpen, is het verstandig om een breed beeld te hebben van alle achtergrondprocessen zoals de chemische- en energieproductie. Hiervoor is gekeken naar de uitstoot van deze processen uitgedrukt als GWP in kilogram CO<sub>2</sub>-equivalent. Het GWP van het gehele proces is berekend door een versimpelde versie van de levenscyclusanalyse (LCA) methode. Het is geen volledige LCA omdat 1) alleen het GWP van broeikasgassen werd bestudeerd en geen andere impactcategorieën en 2) de gebruiksfase (waterzuiveringsfase) buiten de scope van de berekening valt.

In het algemeen is voor de chemicaliën de CO<sub>2</sub>-uitstoot overgenomen van de wereldmarkt in Ecoinvent. Dat heeft een hogere impact dan de Europese markt. Daarnaast is ook elektrische energie toegepast in plaats van thermische energie (elektrische energie heeft een hogere impact). Tabel 8 geeft per hulpstof de overeenkomstige hulpstof uit Ecoinvent 3.6 weer die is gehanteerd in de studie.

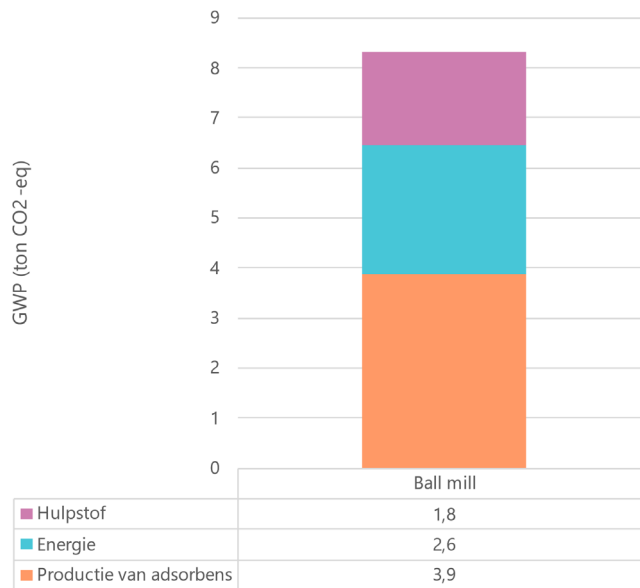
**TABEL 8 HULPSTOFFEN VAN HET DESTRUCTIEPROCES VERSUS DE GESELECTEERDE ECOINVENT 3.6 PROCESSEN**

Proces verbruiken	Ecoinvent 3.6
Productie DEXSORB	not applicable. Taken from STOWA 2023-54
Elektriciteit (regeneratie, membraanfiltratie)	market for electricity, low voltage {NL}
Elektriciteit (vacuüm verdamping, sproeidrogen, ball mill)	market for electricity, medium voltage {NL}
Warmte	market group for heat, district or industrial, natural gas {RER}
Water	market for water, deionised {Europe without Switzerland}
Ethanol	market for ethanol, without water, in 99.7% solution state, from ethylene {RER}
Zout (vertrouwelijk)	vertrouwelijk
KOH	market for potassium hydroxide {GLO}

### 9.2 GLOBAL WARMING POTENTIAL

Afbeelding 13 toont de CO<sub>2</sub>-impact ofwel GWP van de vernietiging van PFAS door het ball mill proces. Dit omvat de productie van DEXSORB en de PFAS-destructieroute beschreven in hoofdstuk 1.2. De gebruiksfase van DEXSORB (waterbehandelingsfase) is buiten beschouwing gelaten. De productie van DEXSORB meegenomen om een in hoofdstuk 9.3 een betere vergelijking met verbranding van actief kool te kunnen maken.

AFBEELDING 13 GLOBAL WARMING POTENTIAL VAN DE PFAS-DESTRUCTIE ROUTE PER KG PFAS



De ball mill PFAS-destructieroute produceert ongeveer 8,3 ton CO<sub>2</sub>-eq voor de vernietiging van 1 kg PFAS. Het grootste deel van de impact is afkomstig van de productie van DEXSORB.

### 9.3 VERGELIJKING MET GAK-VERBRANDING

Om een vergelijking te kunnen maken tussen de PFAS-destructie route en het meest veelvoorkomende alternatief namelijk GAK verbranding, is ook de CO<sub>2</sub>-uitstoot van GAK-verbranding bepaald. Deze studie vergelijkt de ball mill destructieroute met de verbranding met hoog PFAS-beladen GAK, omdat is uitgegaan van de behandeling van grondwater met hoge (> 10.000 ng/l) concentraties PFAS. Thermische reactivatie van GAK is niet toegestaan bij een te hoge POP lading van het GAK (leveranciersinfo). Bovendien is het nieuwe reactivatieproces van Chemviroon nog niet openbaar (hoofdstuk 1.1).

#### 9.3.1 METHODOLOGIE

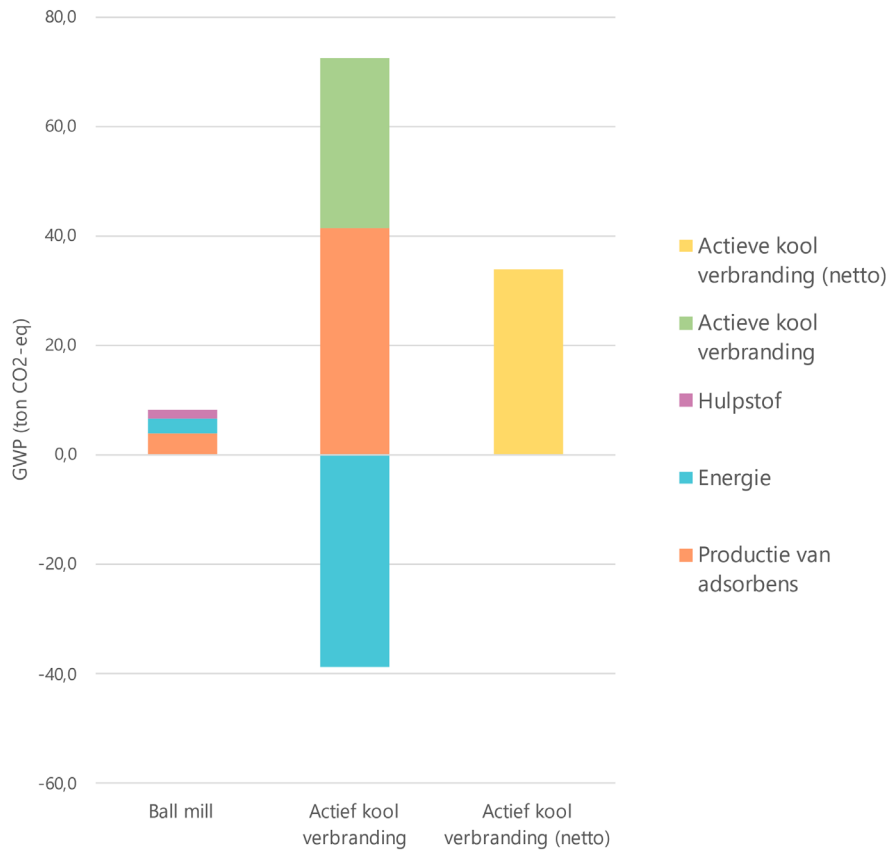
Voor de vergelijking wordt een equivalent volume aan GAK aangehouden voor de adsorptie van een specifieke hoeveelheid PFAS. Het aangenomen equivalent is berekend voor een GAK lading van 80 g PFAS/ ton GAK. Dit betekent dat er 11,2 x meer GAK dan DEXSORB nodig is om dezelfde hoeveelheid PFAS te adsorberen. Dit is een uitzonderlijk hoge PFAS lading voor GAK die behaald is met spiked batch experimenten door KRW water. Deze GAK-belading is daarmee een *worst case* uitgangspunt voor de vergelijking met de destructieroute. Het proces voor GAK verbranding ten behoeve van PFAS-destructie staat niet in ecoinvent 3.6. Het ecoinvent 3.6 proces “treatment of hazardous waste, hazardous waste incineration {Europe without Switzerland}” is het meest overeenkomstige proces. Verbranding van gevaarlijk afval gebeurt bij hogere temperaturen dan verbranding van huishoudelijk afval, wat nodig is om de PFAS te vernietigen. Dit proces gebruikt ook temperaturen van 1.100 °C. Dit type verbrandingsproces voor GAK heeft vaak een geïntegreerd proces om deel van de verbrandingsenergie terug te winnen (een zogenaamde “Afval- en energiecentrale”). Hiervoor zal een conservatieve negatieve GWP component voor energie meegenomen worden in het model.

Voor het GAK-productie proces, is de gemiddelde wereldmarkt voor actief kool gekozen (inclusief gereactiveerd actief kool) omdat deze een lagere impact heeft.

### 9.3.2 VERGELIJKING VAN DE DESTRUCTIEPROCESSEN

De vergelijking in GWP voor de twee destructieprocessen is weergegeven in Afbeelding 14 in ton CO<sub>2</sub>-eq uitstoot per kg PFAS vernietigd. De ball mill destructieroute heeft 25% van de GWP van GAK bij de meest conservatieve aannames. Een belangrijke kanttekening is dat dit resultaat nog geen rekening houdt met hergebruik van DEXSORB na regeneratie. Hierdoor zou de GWP van DEXSORB dalen ten opzichte van GAK.

AFBEELDING 14 GLOBAL WARMING POTENTIAL VAN DE TWEE DESTRUCTIEPROCESSEN PER KG PFAS



### 9.3.3 GEVOELIGHEIDSANALYSE

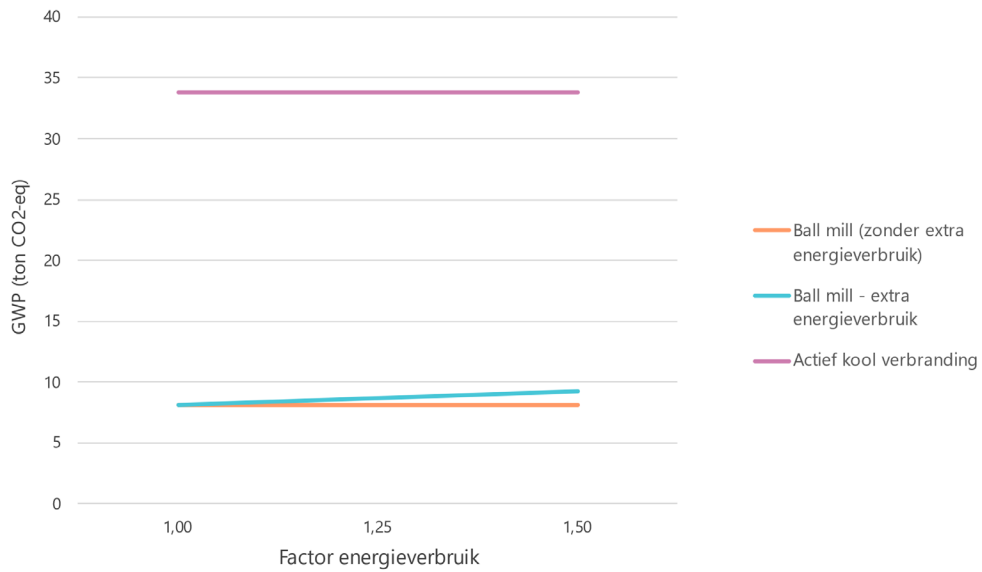
Gezien het feit dat een aantal parameters onzeker zijn, zijn een tweetal gevoeligheidsanalyses uitgevoerd., namelijk: 1) het energieverbruik van de ball mill destructieroute en 2) de adsorptiecapaciteit van GAK.

#### GEVOELIGHEIDSANALYSE VOOR HET ENERGIEVERBRUIK VAN HET BALL MILL DESTRUCTIEPROCES

Het effect van een hoger energieverbruik, tot 1,5 keer, is in afbeelding 15 weergegeven. Hoewel een aantal van de individuele procesonderdelen relatief energie intensief zijn, blijft de impact van de ball mill destructieroute klein ten opzichte van actief kool verbranding



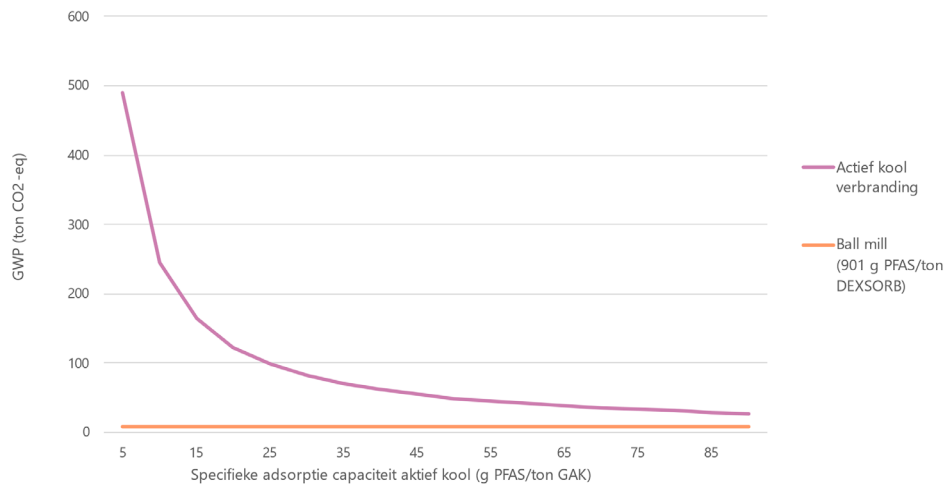
AFBEELDING 15 GLOBAL WARMING POTENTIAL VOOR EEN ENERGIEVERBRUIK FACTOR VOOR DE BALL MILL DESTRUCTIEROUTE TUSSEN 1 X EN 1,5 X



### GEVOELIGHEIDSANALYSE VOOR DE ADSORPTIECAPACITEIT VAN GAK

Het effect van de tweede parameter, de specifieke adsorptiecapaciteit, is weergegeven in afbeelding 16. Opvallend is dat de parameter een grote invloed heeft op de vergelijking tussen de processen, omdat de CO<sub>2</sub>-impact sterk afhankelijk is van de hoeveelheid adsorbens die nodig is om de PFAS af te vangen. Bij een lagere specifieke capaciteit van GAK wordt het ball mill destructieroute nog aantrekkelijker ten opzichte van GAK verbranding. Hierbij de kanttekeningen dat 1) specifieke adsorptiecapaciteit voor DEXSORB een aanname is voor zeer vervuild grondwater en 2) hergebruik van DEXSORB buiten beschouwing is gelaten.

AFBEELDING 16 GLOBAL WARMING POTENTIAL VOOR VARIATIE VAN DE GAK SPECIFIEKE ADSORPTIE CAPACITEIT TEN OPZICHTE VAN DEXSORB, VOOR DE ADSORPTIE VAN EEN GELIJKE HOEVEELHEID PFAS



# 10

## INPASSING IN DE NEDERLANDSE PRAKTIJK

De introductie van de destructieroute in de Nederlandse waterzuiveringspraktijk vereist een afweging van veiligheidsrisico's en operabiliteit van de destructieroute. Hoofdstuk 10.1 gaat in op de veiligheidsrisico's van ethanol. Hoofdstuk 10.2 beschrijft hoe PFAS-destructie centraal kan worden uitgevoerd.

### 10.1 VEILIGHEIDSRISICO'S ETHANOL

De regeneratie van het adsorbens is de eerste stap van het destructieproces en omhelst het gebruik van ethanol. Ethanol is een vluchtige en brandbare stof, die veiligheidsrisico's met zich meebrengt tijdens het regeneratieproces van de adsorbens. Het kan snel verdampen en explosieve mengsels met lucht vormen, wat het brand- en explosiegevaar vergroot. Daarnaast is ethanol geclassificeerd als een mogelijk carcinogene stof (IARC Groep 1), wat betekent dat langdurige blootstelling aan hoge concentraties kan bijdragen aan een verhoogd risico op kanker. Strikte naleving van veiligheidsprotocollen bij het transporteren en hanteren van ethanol is essentieel om de risico's te minimaliseren. De combinatie van brandbaarheid en gezondheidsrisico's maakt het complex en kostbaar om de regeneratie op individuele waterzuiveringslocaties uit te voeren.

### 10.2 CENTRALE REGENERATIE EN DESTRUCTIE

Om de veiligheidsrisico's te beperken wordt voorzien dat de gehele destructieroute op een centrale locatie uitgevoerd zal worden. De destructieroute kan dan het meest efficiënt en veilig uitgevoerd worden. Dit is gelijk aan het reactivatieprincipe van GAK, wat ook centraal is uitgevoerd. De verzadigde adsorbentia worden op de waterzuiveringen verzameld en per as vervoerd naar een centrale regeneratiefaciliteit. De centrale faciliteit is ingericht om de risico's van het werken met ethanol te beheersen. In de centrale faciliteit worden de destructieprocesstappen uitgevoerd door speciaal daartoe opgeleide procesbeheerders. Het geregeneerd adsorbens kan weer hergebruikt worden voor water behandeling elders.

Het centraliseren van het regeneratieproces biedt verschillende voordelen:

- **Veiligheid:** door de gevaarlijke processen te concentreren in één goed beveiligde faciliteit, wordt het algehele risico verminderd, en is het niet nodig om personeel van zuiveringen e.d. op te leiden voor de processen in de destructieroute;
- **Efficiëntie:** Een gespecialiseerde centrale faciliteit kan efficiënter opereren dan meerdere verspreide installaties, wat leidt tot kostenbesparingen (schaalvoordeel) en consistentere regeneratie van de adsorbentia en destructie van PFAS;
- **Beheer:** Het is niet nodig om personeel van zuiveringen e.d. op te leiden voor de processen in de destructieroute als deze centraal uitgevoerd worden.

De inpassing van de destructieroute op deze wijze vertoont sterke gelijkenissen met de bestaande praktijk van actiefkool reactivatie. Actiefkool wordt ook opgehaald en naar een centrale locatie gebracht voor reactivatie onder gecontroleerde omstandigheden. Dit model heeft zijn waarde bewezen en kan als blauwdruk dienen voor de centrale regeneratie van adsorbentia met ethanol.

# 11

## DOORKIJK OP VERVOLGONDERZOEK

Een doel van deze haalbaarheidsstudie is om op basis van de technologische haalbaarheid van de destructieroute een gepast onderzoeksvoorstel te maken voor de volgende fase (fase 2 in Afbeelding 2). Op basis van de resultaten uit het labonderzoek, de literatuurstudie en de duurzaamheidsanalyse is de voorgestelde destructieroute technologisch haalbaar geacht voor de vernietiging van PFAS. Bovendien is het waarschijnlijk - met inachtneming van een aantal aannames - dat de ball mill destructieroute een lagere CO<sub>2</sub>-impact heeft dan de best beschikbare techniek voor PFAS-vernietiging van zwaar-met-PFAS-beladen adsorbentia te behandelen, namelijk verbranding van GAK. Dit betekent dat een vervolgonderzoek opgezet kan worden om de destructieroute experimenteel te testen op lab- of pilotschaal.

In dit hoofdstuk wordt een doorkijk naar een vervolgonderzoek gemaakt en afgewogen hoe deze onderzoeken ingericht worden. Hoofdstuk 11.1 geeft een beschouwing van de meest kritische en prioritaire onderzoeksvragen voor in het vervolgonderzoek. Hoofdstuk 11.2 licht drie varianten van vervolgonderzoek toe. In Hoofdstuk 11.3 worden de varianten afgewogen om tot een voorkeursvariant te komen.

### 11.1 MEEST KRITISCHE ONDERZOEKSVRAGEN

In deze studie is per procesonderdeel een afweging gemaakt om tot een technologisch ontwerp te komen, hier zijn ook de onzekerheden van ieder procesonderdelen benoemd. De meest kritische van de onzekerheden moeten in een vervolgstudie verder onderzocht en beantwoord worden. Daarom identificeren we hier de meest kritische onzekerheden in de vorm van een onderzoeksvraag. De onderzoeksvragen zijn gerangschikt van hoogste prioriteit / meest kritisch tot lager en minder kritisch.

1. Is de ball mill technologie in staat om volledig PFAS af te breken, wanneer geladen met een complexer praktijkmonster?

Als hoeksteen van de destructieroute is het van groot belang dat de ball mill in staat is om PFAS volledig af te breken. Op basis van het literatuuronderzoek kan wel geconcludeerd worden dat dit voor pure PFAS het geval is. Echter, is een praktijkmonster dat een complexer mengsel van vervuilingen bevat nog niet eerder getest. Voor de haalbaarheid van de gehele destructieroute is deze stap het meest kritisch geacht.

2. Is het sproei droogproces in staat om een droog product op te leveren dan in de ball mill geladen kan worden voor destructie?

Het verkrijgen van een droog product is een belangrijke eis voor het ball mill proces. De destructieroute is opgezet om dit zo efficiënt mogelijk te bereiken. Alhoewel een sproei-droger leverancier (Buchi) heeft aangegeven dat ze hier vertrouwen in hebben, zien we deze stap nog wel als kritisch voor de destructieroute.

3. Zijn de concentratieprocessen, membraanfiltratie en vacuüm verdamping, in staat om de aanvoerstroom naar de sproeidroger te reduceren, en de productie van PFAS-houdende reststromen te minimaliseren?

Voor de haalbaarheid van de destructieroute is het van belang dat de processen die de productstroom op concentreren effectief verlopen. Kritisch is dat PFAS houdende reststromen geminimaliseerd worden (inclusief de vervluchtiging), en zo veel mogelijk PFAS in de ball mill eindigt. Daarnaast is de concentratiefactor van de processen ook van belang, dit beperkt het behandelingsvolume voor de hierop volgende processtappen.

4. Zijn de retourstromen na membraanfiltratie en verdamping opnieuw bruikbaar voor regeneratie?

Voor de haalbaarheid van de destructieroute is het vanuit duurzaamheid, circulariteit en beperkt chemicaliën verbruik van belang dat de regeneratievloeistof hergebruikt kan worden binnen het proces.

## 11.2 VARIANTEN VERVOLGONDERZOEK

De opzet van het vervolgonderzoek bepaalt welke technieken en onderzoeksvragen getest kunnen worden. De drie voorziene varianten voor het vervolgonderzoek zijn:

- Variant 1: een pilotschaal onderzoek van de gehele destructieroute
- Variant 2: een benchscale onderzoek met PFAS beladen DEXSORB van vervuild grondwater
- Variant 3: een benchscale onderzoek met PFAS beladen DEXSORB van meerdere watermatrices (afvalwater, drinkwater, stort percolaat e.d.)

### 11.2.1 VARIANT 1: PILOTSCHAAL ONDERZOEK

Een pilotonderzoek is vergeleken met de andere varianten de meest complexe variant en daarmee ook de grootste kosteninvestering. Het voordeel van deze variant is dat alle sub-processen van de destructieroute in een pilot onderzoek opgenomen kunnen worden door de grotere schaal (relatief aan variant 2 en 3). Door middel van een pilotschaal onderzoek krijg je het beste beeld van de toepasbaarheid van het gehele proces. Echter, met de hoeveelheid geconstateerde onzekerheden in deze haalbaarheidsstudie, kan de vraag gesteld worden of een pilot wel kosteneffectief is en of dit niet een stap te groot is. Ter referentie, de opstelling van een pilotschaalonderzoek zou tenminste EUR 150.000 - 200.000 exclusief BTW kosten, zonder advieskosten, op basis van de complexiteit van de destructieroute en eerdere pilotstudies uitgevoerd door Witteveen+Bos.

### 11.2.2 VARIANT 2: BENCHSCALE ONDERZOEK (GRONDWATER BELADEN DEXSORB)

Variant 2 is de simpelste variant van de drie, hierbij ligt de focus voornamelijk op de destructiestap aangezien deze nog niet eerder op een praktijkmonster is uitgevoerd. Voor het verkrijgen van dit monster is een versimpelde voorbehandelingsroute voorgesteld uitvoerbaar op benchscale. Hierin is een regeneratie stap en een enkele indampingsstap voorzien. Met name de indampingsstap is versimpeld door gebruik te maken van een rotatieverdamer of een distillatie opstelling in een zuurkast. Zo kan er via een korte route wel een monster verkregen worden voor lading in de ball mill.

Voor variant 2 wordt ook hetzelfde DEXSORB gebruikt als voor de regeneratie-experimenten van deze haalbaarheidsstudie. Dit heeft praktische voordelen aangezien er 50 mg PFAS

vereist<sup>5</sup> is voor een enkele destructie in de ball mill. De hoge PFAS lading op dit DEXSORB staat toe dat relatief minder materiaal en regeneratieoplossing nodig is, en daarmee de experimenten nog op benchscale uit te voeren zijn. Zie in tabel 9 de verbruiken en de gebruikte uitgangspunten.

**TABEL 9** UITGANGSPUNTEN EN VERBRUIKEN VOOR EEN ENKELE DESTRUCTIE

Omschrijving	Waarde	Eenheid	Opmerkingen
Uitgangspunten			
PFAS belading DEXSORB	901	mg/kg	
Benodigde hoeveelheid PFAS in ball mill	50	mg	PFAS
Aangenomen rendement PFAS van DEXSORB tot droge stof	70	%	Regeneratie en indamping
Verbruiken*			
DEXSORB	80	g	
Regeneraatoplossing	3,2	l	

\* Overige verbruiken niet bepalend voor schaal van het experiment, daarom niet weergegeven

Het indampen van een 3,2 liter regeneraatoplossing is haalbaar op benchscale (in het lab). Binnen variant 2 is ook de mogelijkheid om de processtappen die nu niet opgenomen zijn - zoals sproeidrogen en vacuümverdamping - wel op kleine schaal te testen bij de leveranciers. Hiervoor kan een samengesteld monster met de verwachte matrix opgestuurd worden voor initiële proeven. Zo kan tegen relatief lage kosten gebruik gemaakt worden van de test opstellingen en de proceskennis van de leveranciers.

### 11.2.3 VARIANT 3: BENCHSCALE ONDERZOEK (MEERDERE WATERMATRICES)

Variante 3 is ook een versimpelde variant, grotendeels gelijk aan variant 2. Bij variant 3 ligt de focus ook voornamelijk op de destructiestap. Variante 3 heeft dezelfde experimentele opzet als variant 2, inclusief onderzoek bij leveranciers. Het voornaamste verschil tussen de twee is het type water waar het adsorbens mee beladen is. In variante 3 worden meerdere watermatrices gebruikt naast dat van grondwater (dat reeds beschikbaar is). Voor het laden van het adsorbens zullen eerst adsorptie experimenten uitgevoerd moeten worden op bijvoorbeeld afval- of drinkwater tot een gesatureerd adsorbens is verkregen. Aangezien we bij drinkwater en afvalwater veel lagere concentraties tegenkomen dan in het behandelde vervuilde grondwater, verwachten we ook een veel lagere specifieke PFAS lading van het materiaal. Door de lagere specifieke lading van het adsorbens, in mg PFAS/kg adsorbens, is meer adsorbens materiaal en regeneratie oplossing vereist voor een enkele destructiestap.

## 11.3 AFWEGING VAN DE VARIANTEN

In dit hoofdstuk zullen de varianten afgewogen worden middels een versimpelde en ongewogen multi criteria analyse (MCA). De geselecteerde criteria zijn kosten, doorlooptijd, complexiteit, onderzoeksbereik en praktische uitvoerbaarheid. De definities van de criteria zijn verder uitgewerkt in tabel 10, aan de hand van deze criteria zijn de varianten beoordeeld in tabel 11. De beoordeling van de varianten is relatief aan de andere varianten uitgevoerd, onder de tabel wordt de beoordeling verder toegelicht.

5 Gebaseerd op ervaring Cyclopure. Bij lagere hoeveelheden zijn de resultaten van de analyses op het restant minder betrouwbaar.

TABEL 10 AFWEGINGSCRITEIA VOOR DE BEPALING VAN DE VOORKEURSVARIANT

Criterion	Definitie
Kosten	Investeringskosten voor de onderzoekopstelling, de verbruiken en de analyses
Doorlooptijd	Doorlooptijd van de vervolgonderzoek variant
Complexiteit	Technische complexiteit van de gehele proefopstelling
Onderzoekbereik	Kunnen alle kritische onderzoeksvragen beantwoord worden binnen de variant
Praktische uitvoerbaarheid	Kan het experiment op de gewenste schaal uitgevoerd worden

TABEL 11 BEOORDELING VAN VARIANTEN VOOR DE GESELECTEERDE CRITERIA. GOED = “++”, GEMIDDELD = “+/-”, SLECHT = “--”

	Variant 1	Variant 2	Variant 3
Kosten	--	++	+/-
Doorlooptijd	--	++	--
Complexiteit	--	++	++
Onderzoekbereik	++	+/-	+
Praktische uitvoerbaarheid	++	++	--

**Kosten:**

De kosten van variant 1 zijn het hoogst als volledige pilot, daarom scoort variant 1 hier het laagst. Variant 3 scoort gemiddeld gezien de additionele kosten voor meerder watermatrices en de adsorptie experimenten. Variant 2 heeft de laagste kosten, dus scoort goed.

**Doorlooptijd:**

Variant 1 en 3 scoren hier slecht, de complexiteit van een pilot en de additionele proeven vereist voor variant 3 maken dat deze doorlooptijden aanzienlijk hoger liggen dan variant 2.

**Complexiteit:**

Variant 2 en 3 scoren hier goed, beide varianten maken gebruik van een versimpelde route om een monster voor de ball mill te verkrijgen. Variant 1 scoort laag als de meest complexe variant, met de meeste processtappen.

**Onderzoekbereik:**

Variant 1 scoort hier goed, de pilot is het meest compleet en geeft de mogelijkheid alle processtappen binnen de destructieroute te testen. Variant 2 scoort gemiddeld, de versimpelde route zorgt ervoor dat niet alle processtappen volledig onderzocht kunnen worden, maar door onderzoek bij de leveranciers kan hier gedeeltelijk voor gecompenseerd worden. Variant 3 scoort hoger dan 2 door de toepassing op meerdere en relevantere watermatrixes.

**Praktische uitvoerbaarheid:**

Variant 1 en 2 scoren hier goed, aangezien beide varianten op de gewenste schaal uitvoerbaar zijn. Variant 3 scoort slecht, door de mogelijk lagere belading van het adsorbens bij andere watermatrices is de kans groot dat op benchscale werken, zoals voorzien bij variant 2, niet mogelijk is voor het verkrijgen van een 50mg PFAS-monster.

**11.3.1 VASTSTELLEN VOORKEURSVARIANT**

De geadviseerde voorkeursvariant op basis van de MCA is variant 2. De hoge PFAS-lading uit grondwater van dit DEXSORB maakt het geschikt voor een benchscale-experiment. Daarnaast wordt een volledig pilotschaal onderzoek als een stap te vroeg gezien, vanwege de hoeveelheid openstaande onzekerheden. Het is daarom aanbevolen om eerst op kleinere schaal een aantal van die onzekerheden te beproeven. Variant 3 is erg vergelijkbaar met 2, en

de toegevoegde waarde van het testen van andere watermatrices wordt wel erkend. Echter, adviseren we om met een praktische matrix te starten, en om alleen bij positief resultaat naar andere matrixen te kijken.

Een belangrijke koppelkans die variant 3 versimpeld, is de toekomstige DEXSORB-pilot op RWZI Dordrecht. Bij een positief resultaat van een PFAS-destructie vervolgonderzoek met DEXSORB beladen met grondwater, kan na een succesvol onderzoek op de grondwatermatrix DEXSORB uit de pilot op communaal RWZI-effluent worden gebruikt om een additioneel onderzoek te doen naar een proof of principle op een communaal afvalwatermatrix. Vanwege de pilot zijn dan geen extra beladingsproeven van de adsorbens (bijvoorbeeld met een kolomopstelling) nodig wat het onderzoek versimpelt. Dit is dan ook aanbevolen.



# 12

## CONCLUSIE

Het verwijderen van PFAS uit water gebeurt momenteel vooral met actief kool (GAK), gevolgd door vernietiging middels verbranding. Een veelbelovende alternatieve methodiek voor verbranding PFAS vernietiging middels destructie in een ball mill. Deze destructieroute is toepasbaar voor de vernietiging van PFAS in droge vorm afkomstig uit diverse waterstromen. De ball mill destructietechniek is te combineren met diverse chemisch regenererbare adsorbentia.

In deze haalbaarheidsstudie is bevestigd dat het ball mill-concept een hoog destructierendement haalt op pure PFAS in het lab (literatuurstudie). De destructieroute is technisch haalbaar (literatuurstudie en interviews) en heeft een veel lagere CO<sub>2</sub>-footprint in vergelijking met de verbranding van GAK (berekening). Het regeneratierendement van DEXSORB blijkt bij een enkele regeneratiecyclus (labonderzoek) voldoende hoog voor verder onderzoek.

Voordat wordt overgegaan tot opschaling van de ball mill destructieroute is meer inzicht nodig in de kans op PFAS-transformatieproducten door interferenties van andere stoffen die kritisch kunnen zijn voor de prestaties. Onderzoeksvragen zijn geïdentificeerd om in twee labonderzoeken het proof of principle van de ball mill voor PFAS-destructie aan te tonen. Een eerste labonderzoek richt zich op PFAS uit een grondwatermatrix met relatief lage complexiteit van de matrix. De werking van de technologie staat centraal, zonder interferentie van complexere matrices zoals die in afvalwater kunnen voorkomen. Dit labonderzoek is mogelijk zonder nieuwe adsorptieproeven, omdat beladen adsorbens al beschikbaar is uit een eerdere pilot.

In het tweede labonderzoek wordt de vernietiging van PFAS uit een communale afvalwatermatrix met een ball mill onderzocht. In dit onderzoek is de matrix complexer met mogelijke interferenties van andere microverontreinigingen of organische stof. Beladen DEXSORB komt beschikbaar uit een pilot met DEXSORB op effluent van de communale RWZI Dordrecht dat voor dit labonderzoek in te zetten is.

Een bewijs van Proof of Principle op grond- en afvalwater is zeer wenselijk en relevant voor zowel de waterschappen als de drinkwaterbedrijven. De BC heeft dan ook unaniem het positieve advies gegeven om een vervolgonderzoek te starten naar de prestatie van de ball mill voor destructie van PFAS afkomstig van praktijkmonsters om het "Proof of Principle" van de destructieroute aan te tonen.

# 13

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, *Invulling enkele moties en toezeggingen op het gebied van PFAS*, 25 oktober 2023.
- [2] RWS, „Emissie en verspreiding van PFAS van afvalverbrandingsinstallatie indaver,” 2022.
- [3] J. L. Winchel, J. Ross, J. Wells, X. N. J. Fonoll en K. Bell, „Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review,” *Water Environment Federation*, 2020.
- [4] J. Wang, Z. Lin, X. He, M. Song, K. Westerhoff, K. Doudrick en D. Hanigan, „Critical review of thermal decomposition of per- and polyfluoroalkyl substances: mechanisms and implications for thermal treatment processes,” *Environmental Science & Technology*, 2022.
- [5] Tiza Spit, Jordi Wevers, Martijn van Houten, Aiko Hensums, „Drie veelbelovende adsorbentia voor vergaande PFAS-verwijdering uit grondwater,” *H2O vakartikelen*, 2023.
- [6] J. N. Meegoda, J. A. Kewalramani, B. Li en R. R. Marsh, „A review of the applications, environmental release, and remediation technologies of per- and polyfluoroalkyl substances,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, 2020.
- [7] M. Ateia, A. Marol, N. Tharayil en T. Karanfil, „The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review,” *Chemosphere*, pp. 866-882, 2019.
- [8] A. Dreyer, C. Temme, R. Sturm en 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,” *Journal of Chromatography*, pp. 199-205, 2008.
- [9] T. P. Bastow, G. B. Douglas en G. B. Davis, „Volatilization Potential of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from Airfield Pavements and during Recycling of Asphalt,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 41, pp. 2202-2208, 2022.
- [10] M. W. Sima en P. R. Jaffé, „A critical review of modeling Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS),” *Science of the Total Environment*, 2021.
- [11] S. Rayne en K. Forest, „Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, pp. 1145-1199, 2009.
- [12] J. Hammer en S. Endo, „Volatility and Nonspecific van der Waals Interaction Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Evaluation Using Hexadecane/Air Partition Coefficients,” *Environmental Science & Technology*, vol. 56, pp. 15737-15745, 2022.

- [13] Dinusha P. Siriwardena, Ryan James, Kavitha Dasu, Jonathan Thorn, Ramona Darlington Iery, Franco Pala, Denise Schumitz, Stephanie Eastwood, Nathan Burkitt, „Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular,” *Journal of Environmental Management*, 2021.
- [14] B. Tian, S. Hua, Y. Tian en J. Liu, „Cyclodextrin-based adsorbents for the removal of pollutants from wastewater: a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1317–1340, 2020.
- [15] A. S. Ali, M. R. El-Aasar, F. S. Hashem en N. A. Moussa, „Surface Modified of Cellulose Acetate Electrospun Nanofibers by Polyaniline/ $\beta$ -cyclodextrin Composite for Removal of Cationic Dye from Aqueous Medium,” *Fibers and Polymers*, pp. 2057-2069, 2019.
- [16] X. Li, L. Xie, X. Yang en X. Nie, „Adsorption behavior and mechanism of  $\beta$ -cyclodextrin – styrene-based polymer for cationic dyes,” *RSC Advances*, p. 40321 – 40329, 2018.
- [17] S. Kurwadkar, J. Dane, S. R. Kanel, M. N. Nadagouda, R. W. Cawdrey, B. Ambade, G. C. Struckhoff en R. T. Wilkin, „Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution,” *Science of the Total Environment*, 2022.
- [18] V. Rizze, J. Gubitosa, R. Signorile, P. Fini, C. Cecone, A. Matencio, F. Trotta en P. Cosma, „Cyclodextrin nanosponges as adsorbent material to remove hazardous pollutants from water: The case of ciprofloxacin,” *Chemical Engineering Journal*, 2021.
- [19] L. C. Rietveld, J. P. Van Der Hoek, S. G. J. Heijman, N. Fausta, M. Fu, N. Jaing, Y. Doekhi-Bennani, N. Stockhof en TU Delft, „HAALBAARHEIDSSSTUDIE ADOX EEN NEXT GENERATION ADSORPTIE – OXIDATIEPROCES VOOR DE VERWIJDERING VAN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGINGEN UIT STEDELIJK AFVALWATER,” 2022. [Online]. Available: <https://www.stowa.nl/sites/default/files/assets/PUBLICATIES/Publicaties%202022/STOWA%202022-10%20ADOX.pdf>.
- [20] C. Liu, X. Zhao, A. F. De Faria, K. Y. D. Quiñones, C. Zhang, Q. He, J. Ma, Y. Shen en Y. Zhi, „Evaluating the efficiency of nanofiltration and reverse osmosis membrane processes for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances from water: A critical review,” *Separation and Purification Technology*, vol. 302, 2022.
- [21] Ebrahimzadeh, Salma; Wols, Bas; Azzellino, Arianna ; Martijn, Bram J. ; van der Hoek, Jan Peter, Quantification and modelling of organic micropollutant removal by reverse osmosis (RO) drinking water treatment, 2021.
- [22] Amina Ramdani, André Deratani, Safia Taleb, Nadjib Drouiche, Hakim Lounici, „Performance of NF90 and NF270 commercial nanofiltration membranes in the defluoridation of Algerian brackish water,” *Desalination and Water Treatment*, 2021.
- [23] Z. Wang, X. Luo, J. Zhang, F. Zhang, W. Fang en J. Jin, „Polymer membranes for organic solvent nanofiltration: Recent progress, challenges and perspectives,” *Advanced Membranes*, 2023.
- [24] L. Nie, K. Goh, Y. Wang, J. Lee, Y. Huang, H. E. Karahan, K. Zhou, M. D. Guiver en T. Bae, „Realizing small-flake graphene oxide membranes for ultrafast size-dependent organic solvent nanofiltration,” *Science Advances*, 2020.
- [25] S. Ahirrao, „Zero Liquid Discharge Solutions,” in *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 489-520.


- [26] D. Zarzo, „11 - Beneficial uses and valorization of reverse osmosis brines,” in *Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook*, Butterworth-Heinemann, 2018, pp. 365-397.
- [27] Veolia, „[https://www.veolia.jp/sites/g/files/dvc2651/files/document/2016/03/47573EVALED\\_PC.pdf](https://www.veolia.jp/sites/g/files/dvc2651/files/document/2016/03/47573EVALED_PC.pdf)”.
- [28] N. Binesh, H. Babaloo en N. Farhadian, „Chapter 14 - Microencapsulation: Spray drying,” in *Principles of Biomaterials Encapsulation : Volume One*, 2023, pp. 271-296.
- [29] B. P. D. Rijksdienst voor Ondernemend Nederland, „<https://www.rvo.nl/files/file/2019/04/Best%20practise%20Droogprocessen%20oktober%202015.pdf>,” 2019.
- [30] A. S. Mujumdar, *Handbook of Industrial Drying*, 2015.
- [31] IP&D Experts, „Ways to reduce energy for spray drying,” 2022. [Online]. Available: <https://www.rvo.nl/sites/default/files/2022-12/Kennisdossier-droogtechniek-industrie-Energie-besparen-in-de-wereld-van-sproeidrogers.pdf>.
- [32] T. Bee en M. Rahman, „Insolubility solved by spray drying,” 11 March 2010. [Online]. Available: <https://manufacturingchemist.com/insolubility-solved-by-spray-drying-46618#:~:text=In%20spray%20dried%20solid%20dispersions,and%20various%20combinations%20of%20these..>
- [33] J. M. Domínguez, „2.51 - Drying,” in *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, 2011, pp. 727-735.
- [34] B. Schönfeld, U. Westedt en K. G. Wagner, „Vacuum drum drying – A novel solvent-evaporation based technology to manufacture amorphous solid dispersions in comparison to spray drying and hot melt extrusion,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 596, March 2021.
- [35] J. Tang, H. Feng en G.-Q. Shen, „Drum Dryin,” in *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*, New York, Mercel Dekker Inc., 2003.
- [36] M. Wei, B. Wang, C. Miao, H. Lyu, X. Lee, S. Wang, Z. Yu en X. Zhang, „Recent advances in the treatment of contaminated soils by ball milling technology: Classification, mechanisms, and applications.,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 340, 2022.
- [37] K. Zhang, J. Huang, G. Yu, Q. Zhang, S. Deng en B. Wang, „Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling,” *Environmental Science & Technology*, vol. 47, p. 6471–6477, 2013.
- [38] M. Lu, G. Cagnetta, K. Zhang, J. Huang en G. Yu, „Mechanochemical mineralization of “very persistent” fluorocarbon surfactants 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2FTS) as an example,” *Scientific Reports*, 7(1), 2017.
- [39] M. Ateia, L. P. Skala, A. Yang en W. R. Dichtel, „Product analysis and insight into the mechanochemical destruction of anionic PFAS with potassium hydroxide,” *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 3, 2021.
- [40] L. P. Turner, B. H. Kueper, K. M. Jaansula, D. J. Patch, N. Battye, O. El-Sharnouby, K. G. Mumford en K. P. Weber, „Mechanochemical remediation of perfluorooctane-sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) amended sand and aqueous film-forming foam (AFFF) impacted soil by planetary ball milling,” *Science of the Total Environment*, vol. 765, 2021.

- [41] G. Cagnetta, J. Robertson, J. Huang, K. Zhang en G. Yu, „Mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants: A critical review,” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 85-102, 2016.
- [42] H. Sui, Y. Rong, J. Song, D. Zhang, H. Li, P. Wu, Y. Shen en Y. Huang, „Mechanochemical destruction of DDTs with Fe-Zn bimetal in a high-energy planetary ball mill,” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 201-209, 2018.
- [43] W. Yuan, J. Xie, X. Wang, Q. Huang en K. Huang, „Mechanochemical remediation of soil contaminated with heavy metals and persistent organic pollutants by ball milling with nZVI-CaO-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> additives,” *Chemical Engineering Journal*, 2023.
- [44] Tiza Spit, Jordi Wevers, Martijn van Houten, Aiko Hensums, „Drie veelbelovende adsorbentia voor vergaande PFAS-verwijdering uit,” 2024.
- [45] Q. Mao, S. Lu, Z. Chen, A. Buekens en J. Yan, „Mechanochemical treatment of hexachlorobenzene: effect of additives,” *International Journal of Environment and Pollution*, vol. 61, 2017.
- [46] MSE Supplies LLC, „MSE PRO 4L (4 x 1L) Vertical High Energy Planetary Ball Mill,” [Online]. Available: <https://www.msesupplies.com/products/4l-4-x-1l-vertical-high-energy-planetary-ball-mill-with-compact-design?variant=21709341655098>.
- [47] N. Yang, S. Yang, Q. Ma, C. Beltran, Y. Guan, M. Morsey, E. Brown, S. Fernando, T. Holsen, Z. Wen en Y. Yang, „Solvent-Free nonthermal destruction of PFAS chemicals and PFAS in sediment by piezoelectric ball milling,” *Environmental Science and Technology Letters*, p. 198 – 203, 2023.
- [48] D. Swathi, M. Padaki en R. G. Balakrishna, „Review on Liquid – Liquid separation by Membrane Filtration,” *ACS Omega*, p. 44495 – 44506, 2022.
- [49] M. Scheurer, K. Nödler, F. Freeling, J. Janda, O. Happel, M. Riegel, U. Müller, F. R. Storck, M. Fleig, F. T. Lange, A. Brunsch en H.-J. Brauch, „Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply,” *Water Research*, pp. 460 - 471, 2017.
- [50] A. S. Mujumdar, *Handbook of Industrial Drying*, 2015.

**BIJLAGE I**

# PLAN VAN AANPAK LABORATORIUM EXPERIMENT REGENERATIE

## NOTITIE

Onderwerp	Optimalisatie DEXSORB® regeneratie
Project	Haalbaarheidsstudie PFAS vernietiging met ball-mill
Opdrachtgever	STOWA
Projectcode	139808
Status	Concept 01
Datum	27 november 2023
Referentie	139808/23-018.941
Auteur(s)	Noëlle Schippers
Gecontroleerd door	Jair Dan
Goedgekeurd door	Jair Dan
Paraaf	
Bijlage(n)	I PFAS analyse
Aan	Begeleidingscommissie
Kopie	-

## 1 INLEIDING

### 1.1 Aanleiding

In 2023 heeft Witteveen+Bos een pilotonderzoek uitgevoerd naar de verwijdering van PFAS door een nieuw type adsorbens genaamd DEXSORB®. DEXSORB® is ontwikkeld door Cyclopure voor de behandeling van met PFAS vervuild water. Het doel van deze pilot was het aantonen van een 'proof of concept' en het verhogen van de Technology Readiness Level (TRL) van DEXSORB® in een adsorptiefilter voor verwijdering van PFAS uit vervuild grondwater. DEXSORB® is een  $\beta$ -cyclodextrine polymeer gemaakt uit maïzetmeel, wat het een biobased en duurzaam product maakt. De pilot is uitgevoerd op vervuild grondwater in Doetinchem. DEXSORB® kan geregenereerd worden, waarmee de verontreinigingen uit het filter worden gedesorbeerd en de adsorbens weer hergebruikt kan worden voor adsorptie. Na regeneratie blijft een mengsel van ethanol/zout en microverontreinigingen, waaronder PFAS, over. Omdat PFAS een persistente en toxische stof is, is het belangrijk om verdere verspreiding in het milieu te voorkomen.

Op dit moment is de meest gangbare route om PFAS te verwijderen uit water met granulair actief kool (GAC). Echter moet verzadigd GAC in verbrandingsovens op hoge temperaturen, rond 1400 °C, worden verbrand om onvolledige verbranding te voorkomen (Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport, 2022). De aanwezigheid van deze ovens in Europa is beperkt en daarnaast zijn de ovens die deze temperaturen kunnen bereiken vaak niet beschikbaar voor het verwerken van met PFAS verzadigd-GAC.

Doordat DEXSORB® zonder verbranding geregenereerd kan worden, is het proces naar verwachting duurzamer dan actief kool. Daarnaast kan DEXSORB®-regeneraat gekoppeld worden aan de ball-mill PFAS destructie route. Deze PFAS-destructieroute heeft als kerntechnologie de ball-mill. De ball-mill vernietigt PFAS op basis van mechanochemische afbraak; een afbraak mechanische die hoge temperaturen behaalt met een lage benodigde energie. Hierdoor kan de PFAS op een duurzame manier vernietigd worden en uit het milieu-circuit wordt verwijderd. Voor de vernietiging van PFAS wordt een haalbaarheidsstudie geschreven voor de PFAS-destructieroute na regeneratie, waarvan dit onderzoek onderdeel uitmaakt.

## 1.2 Doel van het onderzoek

Het doel van het onderzoek is het verhogen van het kennisniveau rondom de regeneratie van DEXSORB® en daarmee het verbeteren van de efficiëntie van de regeneratie, door middel van een laboratoriumexperiment.

Het laboratoriumexperiment bestaat uit schudproeven met verzadigd DEXSORB® en regeneraatsvloeistof om de desorptiecurve van PFAS in kaart te brengen. De kennis die wordt vergaard zal worden ingezet om de haalbaarheid voor de pilot *demonstratie onderzoek ball mill* te evalueren en om de kennis door te vertalen naar pilot schaal. Het doel van deze pilot is om verdere verspreiding van PFAS in het milieu tegen te gaan. Hiervoor is het van belang dat de regeneratie efficiënt uitgevoerd wordt. De regeneratie bepaald immers de capaciteit van DEXSORB® na regeneratie en de concentratie van de PFAS stroom richting de destructiemethode.

## 1.3 Leeswijzer

In dit onderzoek is eerst een inventarisatie naar parameters die eventuele invloed hebben op het desorptie proces gedaan door middel van een literatuur onderzoek. Hieruit blijkt dat er weinig kennis is over PFAS specifieke desorptie van cyclodextrine; daarom worden meerdere onderzoeken naar verschillende microverontreinigingen besproken. Op basis van deze uitkomsten zijn er een tweetal parameters gekozen om te testen door middel van een schudproef. Het experiment met de kennisvragen wordt verder toegelicht in hoofdstuk 3 *onderzoeksopzet*.

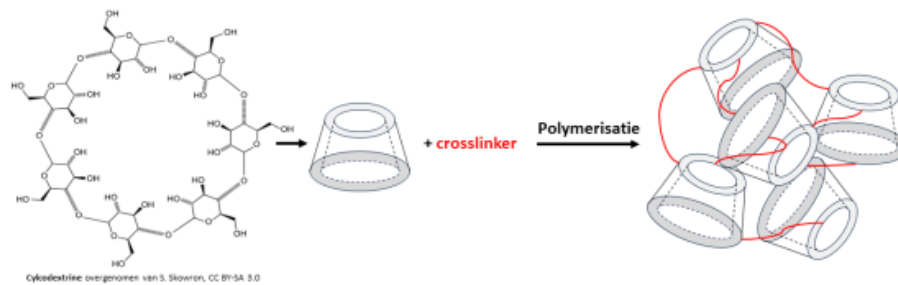
# 2 REGENERATIE VAN DEXSORB®

## 2.1 DEXSORB® als adsorbens

Cyclodextrine (CD) is een gemakkelijk verkrijgbare cyclisch polysacharide, deze stof heeft een stabiele hydrofobe holte met een extern hydrofiel oppervlak. De hydrofobe holte van de cyclodextrine is in staat om het apolaire gedeelte van microverontreinigingen te adsorberen terwijl het hydrofiel oppervlak de polaire moleculen adsorbeert. Daarnaast is cyclodextrine makkelijk te synthetiseren als polymeer. Door het polymeer met een specifieke cross-link agent te combineren zijn er veel mogelijkheden om een stof specifieke adsorptie te verkrijgen (Tian et al, 2020).



Afbeelding 2.1 Schematische weergaven van cyclodextrine polymerisatie



DEXSORB® bestaat uit een  $\beta$ -cyclodextrine polymeer en is ontwikkeld voor de verwijdering van PFAS uit water. Per- en polyfluoralkyl stoffen hebben een affiniteit met de hydrofobe holtes van de cyclodextrine, waardoor DEXSORB® geschikt is voor verschillende watermatrixen (volgens de leverancier). Aangezien DEXSORB® een adsorbens is, zal het uiteindelijk verzadigd raken. Door regeneratie van het DEXfilter met ethanol/water zullen de verontreiniging desorberen van de adsorbens, waardoor DEXSORB® opnieuw gebruikt kan worden. Hierin verschilt DEXSORB® van andere adsorbentia; regeneratie en hergebruik vergroot de levensduur van de adsorbens en daarmee de duurzaamheid. Voor de haalbaarheid van DEXSORB® als adsorptie techniek is het belangrijk dat deze regeneratie effectief is. Het regeneratierendement heeft namelijk invloed op de levensduur van het medium filter en de maximaal behaalbare adsorptie capaciteit.

## 2.2 Invloed van parameters op regeneratie-efficiëntie

De desorptie-efficiëntie tussen DEXSORB® en pure PFAS is door Cyclopure getest. Echter, zijn deze testen met pure PFAS waardoor het desorptie mechanisme met meerdere soorten PFAS in combinatie met ander verontreinigingen niet bekend is. De testen die Cyclopure heeft gedaan zijn meegenomen in de keuze voor de geselecteerde parameters die zullen worden onderzocht in het laboratoriumexperiment.

### pH

Het adsorptie gedrag van de verontreinigingen kan worden beïnvloed door aanpassing in pH van de oplossing. Een aanpassing in pH heeft zowel invloed op de oppervlakte lading van de adsorbens als op de ionisatie van functionele groepen. Wanneer de pH-waarde van de oplossing lager is dan de pH-waarde bij het iso-elektrisch punt van de stoffen, zal de adsorptie ontoereikend zijn. Daarom zal een verhoging in de pH de adsorptie capaciteit verhogen (Tian et al., 2020). Zo ligt het iso-elektrisch punt van de polyaniline/  $\beta$ -cyclodextrin nanocomposiet adsorbens bij een pH van 7.6. Bij een lage pH-waarde was de adsorptiecapaciteit lager door de elektrostatische afstoting tussen de geprotoneerde adsorptieplaatsen van CA-PANI/  $\beta$ -CD. Bij het verhogen van de pH werden deze afstotende krachten verminderd en de adsorptie verhoogd. Echter, bij een toename boven het iso-elektrisch punt neemt de adsorptie capaciteit ook af door de deprotonatie van de hydroxyl- en carboxylgroepen (Ali et al., 2019). Het verhogen of verlagen van het pH bevordert dus de afname van de adsorptie tussen cyclodextrine en verontreiniging.

Wanneer een  $\beta$ -CD adsorbens een geladen functionele groep bevat kan een zuur/base oplossing in combinatie met een oplosmiddel de desorptie verbeteren. Het blijkt dat een geladen functionele groep ook de desorptie van organische microverontreinigingen kan beïnvloeden. Het belangrijkste adsorptiemechanisme wordt echter nog wel toegeschreven aan de hydrofobe insluiting in de  $\beta$ -CD holte (Ozelcaglayan & Parker, 2023). pH-aanpassingen kunnen dus sorptie beïnvloeden bij zowel een lage pH als een hoge pH waarde, en in dit geval de desorptie van DEXSORB® bevorderen.

### Temperatuur

Het effect van temperatuur op de adsorptie met cyclodextrine hangt af van het soort experiment dat is uitgevoerd. Enkele literatuurbronnen melden een verhoging van adsorptie met verhoging van temperatuur, terwijl er ook bronnen een verlaging van adsorptie capaciteit vermelden met een verhoging in temperatuur (Tian et al., 2020). Dit verschil in uitkomsten kan te maken hebben met het feit dat elke interactie een verschil heeft in enthalpie. Toch is temperatuur een parameter die van invloed kan zijn, omdat uit literatuur blijkt dat verscheidende microverontreinigingen wel reageren op temperatuur verandering als het gaat om adsorptie.

Om de effecten van temperatuur op de desorptie van PFAS uit cyclodextrine beter te begrijpen, zal verder onderzoek gedaan moeten worden naar de thermodynamische parameters. Zo kan de enthalpie verandering inzicht geven of het desorptie proces endo- of exotherm is ( $\Delta H_0$ ), aan de hand daarvan kan dan worden opgemaakt of een verhoging in temperatuur een verhoging in desorptie betekend (Li et al., 2018). Cyclopure heeft echter tijdens het verhogen van temperatuur in de regeneratie van DEXSORB® geen verschillen waargenomen als het gaat om desorptie van PFAS.

### Zouten

De adsorptie van ciprofloxacine aan cyclodextrine blijkt gehinderd te worden door de aanwezigheid van zouten. Uit testen wordt waargenomen dat NaCl als effect heeft dat de elektrolyten concentratie stijgt, wat de desorptie van de ciprofloxacine bevordert. Bij een concentratie van 0,005 M NaCl was geen desorptie waargenomen, pas bij een concentratie van 0,1 tot 0,5 M NaCl werd er desorptie van ongeveer 80 % waargenomen. Op basis van deze resultaten werden adsorptie/desorptie cyclussen uitgevoerd, waarbij de desorptierendement van de ciprofloxacine op 80 % bleef (Rizzi et al., 2021). Ciprofloxacine ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ) is een medicijn die opgebouwd is uit benzeenringen en zuurstof- en fluoratomen. Benzeen vertoont op sommige vlakken een vergelijkbaar gedrag met PFAS maar dit is wel afhankelijk van het soort PFAS. Zo is de  $\text{Log}_{oc}$  van meerder soorten PFAS vergelijkbaar met benzeen, maar is de water-oplosbaarheid bij PFOA hoger dan benzeen en de bij PFOS lager dan benzeen (Kurwadkar et al., 2022). Dit onderzoek suggereert dat een hogere concentratie zout een beter desorptie oplevert. Onderzoek naar het verhogen van de huidige zoutconcentratie in de regeneratie van DEXSORB® kan dus inzicht geven over het effect van de concentratie op de desorptie.

### Regeneratie tijd

Uit het regeneratieprotocol van Cyclopure op pilotschaal volgt een regeneratie van vijf rondes waarin 3 uur lang DEXSORB® wordt gegenereerd met 200 liter in recirculatie bij een debiet van 200 liter/h. Dit protocol is opgesteld om de maximale benodigde contact tijd van het regeneraat met het DEXSORB® te garanderen. Nog onbekend is wanneer het desorptie equilibrium wordt bereikt tussen de regeneratie oplossing en DEXSORB®. Inzicht naar de benodigde contact tijd om de maximaal haalbare desorptie te bereiken, kan een mogelijkheid bieden om de contacttijd te verlagen. Een verlaging in benodigde contacttijd zal het regeneratie proces energie-efficiënter kunnen maken. Of de mogelijkheid bieden om meer desorptie cycli uit te voeren en zo een netto hoger rendement te halen.

### Drogen van de adsorbens

In het onderzoek van STOWA naar regeneratie van het AdOx adsorbens wordt deze eerst gedroogd met warme lucht voordat de regeneratie plaats vindt. Dit wordt gedaan omdat het drogen van het zeoliet bed voor de regeneratie een verlaging van de regeneratie tijd zou opleveren. De verlaging is een gevolg van het verwijderen van waterfilms, waardoor er een hogere contactoppervlakte voor de ozon beschikbaar is (STOWA et al., 2022). Voor cyclodextrine geldt dat water aan de hydrofiele gedeelte van het molecuul hechten. Het drogen van de cyclodextrine zou daarom een kortere benodigde regeneratie tijd kunnen opleveren en mogelijk effect hebben op de equilibrium concentratie.

## 2.3 Geselecteerde parameters

Uit het theoretisch kader kan geconcludeerd worden dat er meerdere mogelijkheden zijn om de optimalisatie van de regeneratie te onderzoeken. Een geschikte benadering zou kunnen zijn om de effecten van temperatuur en pH-aanpassingen te onderzoeken. Daarnaast kan er getest worden op benodigde

regeneratie tijd in combinatie met het drogen van de adsorbens. Voor dit onderzoek zijn echter de parameters temperatuur, pH en zouten uitgesloten om de volgende redenen; Cyclopure heeft geen significante verschillen waargenomen voor de desorptie van PFAS bij variërende temperaturen. Daarnaast hebben ze het pH gehalte veranderd door andere zouten te gebruiken dan het standaardzout. Er werd hierbij een lichte verbetering in desorptie waargenomen voor KOH, maar niet significant genoeg om een installatie in te richten om een basische oplossing te faciliteren. Bovendien werd bij de keuze van het zout rekening gehouden met het gehele proces met de ball mill, waaruit blijkt dat het huidige zout dat gebruikt wordt vrijwel geen invloed heeft op het ball mill proces, in tegenstelling tot chloride zouten.

Dit betekent dat voor ons de belangrijkste kennislücken nog liggen bij de reactietijd van de desorptie en de optimalisatie daarvan. Daarnaast is het drogen van het adsorbens, zoals gedaan bij AdOx, een gangbare parameter om tegelijk te testen met de reactietijd van DEXSORB®.

### 3 ONDERZOEKSOPZET

#### 3.1 Kennisvragen

Op basis van de geselecteerde parameters zijn de volgende kennisvragen opgesteld:

- 1 Hoe zien de desorptiecurves eruit voor PFAS bij regeneratie met het regeneratievloeistof?
  - a. Welke contact tijd is nodig voor het behalen van de evenwichtsdesorptieconcentratie van PFAS?
- 2 Wat is het effect van voorafgaand drogen van DEXSORB® op de desorptiecapaciteit bij regeneratie?

#### 3.2 Materiaal en methode

##### 3.2.1 Methode

Het experiment zal uitgevoerd worden in een zuurkast op een waterschapslaboratorium of commercieel laboratorium. Het recept voor de regeneratievloeistof is gebaseerd op het recept van Cyclopure waarbij ethanol en een zout gebruikt worden om DEXSORB® te regenereren.

De desorptiecurve wordt gemeten op een tijdsreeks van 30 minuten, 1 uur, 2 uur, 3 uur en 24 uur. Deze tijden waarop de monsters genomen worden zijn gebaseerd op de haalbaarheidsstudie van DEXSORB® en het Cyclopure regeneratieprotocol. In de haalbaarheidsstudie voor gidsstoffen bleek dat al vroeg, na 15 min, een adsorptie rendement van 89 % voor de 7 beste gidsstoffen werd geconstateerd (STOWA et al., 2021).

Dat de desorptie kinetiek hetzelfde gedrag vertoont is niet zeker, maar wel is er gekozen om te bemonsteren na 30 min en na 1 uur om in het geval van snellere desorptie ook een beeld te krijgen. Het bemonsteren na 3 uur is conform het protocol van Cyclopure, hiermee willen we verifiëren of op dit punt equilibrium al is benaderd of bereikt. Na 24 uur wordt ter controle een laatste monster genomen waar het equilibrium is benaderd. Alle testen worden in duplo uitgevoerd om de betrouwbaarheid van het experiment te vergroten.

Het drogen van het DEXSORB® is gebaseerd op Adox programma van STOWA, waarbij het AdOx 5 uur lang gedroogd wordt op 60 °C door middel van een ventilator (STOWA et al., 2022). Voor het experiment wordt er gebruik gemaakt van een oven in plaats van een ventilator. Daarbij wordt het uiteindelijk advies wel doorvertaald met drogen op pilotschaal en dus eventueel ventilatie drogen.

Voor het wegen van DEXSORB® is er gekozen eerst alle natte DEXSORB® af te wegen en vervolgens de helft in de oven te drogen. Dit zodat er een eventueel verschil met dezelfde hoeveelheid regeneratie vloeistof kan worden waargenomen.

Belangrijk is dat het monster-vloeistof voor het analyse lab geen DEXSORB® bevat daarom wordt er na de schudproef minimaal een uur gewacht tot het DEXSORB® is bezonken.

#### Bereiding regeneratievloeistof en schudproef kolommen:

**Hoeveelheden en materialen verder uit te werken, nadat de locatie is bevestigd.**

- 1 Meng in een maatbeker het water met de kalium sulfaat. Roer tot de kalium sulfaat volledige is opgelost in het water.
- 2 Voeg het ethanol toe aan het mengsel en roer tot het volledig gemengd is met het water.

#### 1A&B

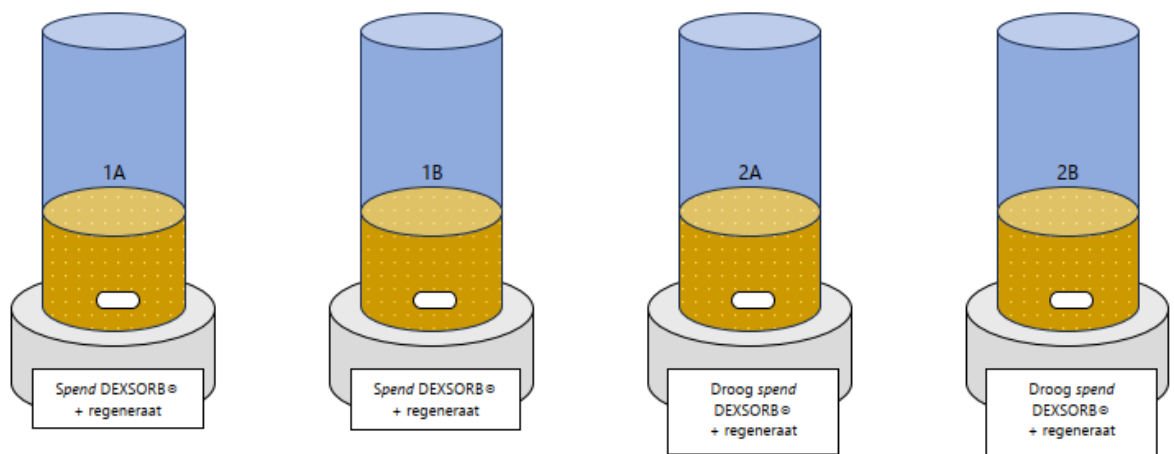
- 3 Voeg de spend DEXSORB® toe aan een schudproef kolom, weeg en noteer de waarden.
- 4 Gebruik een trechter, voeg .. ml regeneraat toe.
- 5 Herhaal 9 keer: totaal 10 kolommen.

#### 2A&2B

- 1 Weeg de lege maatbeker en noteer de waarden.
- 2 Weeg het spend DEXSORB® en noteer de waarden.
- 3 Droog het DEXSORB® voor 5 uur in de oven op 60 °C. (Op basis van AdOx)
- 4 Weeg het droge spend DEXSORB® en noteer
- 5 Voeg de gedroogde spend DEXSORB® toe aan de schudproef kolom.
- 6 Voeg ... ml regeneraat toe.
- 7 Herhaal 9 keer: totaal 10 kolommen.

Afbeelding 3.1 geeft schematische en overzichtelijk het verschil van de proeven weer.

Afbeelding 3.1 Schematische weergave van schudproeven



#### Monstername

In totaal zijn er 16 monster die genomen worden. Tabel 3.1 geeft een toelichting voor de afkorting van de monsters en geeft weer op welke tijden welke monster genomen worden.

Tabel 3.1 Monstername tijdschema

Tijd (h)	1A	1B	2A	2B
0,5	□1A0,5	□1B0,5	□2A0,5	□2B0,5
1	□1A1	□1B1	□2A1	□2B1
2	□1A2	□1B2	□2A2	□2B2
3	□1A3	□1B3	□2A3	□2B3
24	□1A24	□1B24	□2A24	□2B24

#### Toelichting monstercodes

Voorbeeld: 1A0,5

1 = nat, 2 = droog

A of B = duploversie

T = 0,5 uur

### 3.2.2 Materiaal

**Hoeveelheden en materialen verder uit te werken, nadat de locatie is bevestigd.**

Een verhouding van DEXSORB®-regeneraativloeistof wordt aangehouden op basis van de pilot opstelling waar 16,7 kg DEXSORB® wordt geregenereerd met 200 liter regeneraativloeistof. Daarnaast is er per monster een hoeveelheid van ongeveer 300 ml nodig om aan de vereiste hoeveelheid vloeistof voor de analyse te voldoen.

#### Drogen spent DEXSORB®

- droger: oven;
- 10 x ... gram spent DEXSORB®.

#### Regeneraativloeistof

Totaal hoeveelheid van 6 liter.

- jerrycan (minimaal 8 liter);
- ... liter ethanol (99 %);
- ... liter kraanwater;
- ... gram kalium sulfaat.

#### Schudproef

- 10 x ... gram spend DEXSORB®;
- 10 x ... gedroogd spend DEXSORB®;
- laboratorium schudtafel.

### 3.3 Resultaten en dataverwerkingen

De monster worden geanalyseerd door een derde partij op 30 soorten PFAS, zie bijlage I. De lab resultaten zullen bij ontvangst verwerkt worden, de observaties en conclusies die hieruit naar voren komen zullen in de haalbaarheidsstudie gerapporteerd worden.



## 4 REFERENTIES

- Ali, A. S., El-Aassar, M. R., Hashem, F. S., & Moussa, N. A. (2019). Surface Modified of Cellulose Acetate Electrospun Nanofibers by Polyaniline/ $\beta$ -cyclodextrin Composite for Removal of Cationic Dye from Aqueous Medium. *Fibers and Polymers*, 20(10), 2057–2069. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-9162-y>
- Kurwadkar, S., Dane, J., Kanel, S. R., Nadagouda, M. N., Cawdrey, R. W., Ambade, B., Struckhoff, G. C., & Wilkin, R. T. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. *Science of the Total Environment*, 809, 151003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>
- Li, X., Xie, L., Yang, X., & Nie, X. (2018). Adsorption behavior and mechanism of  $\beta$ -cyclodextrin–styrene-based polymer for cationic dyes. *RSC Advances*, 8(70), 40321–40329. <https://doi.org/10.1039/c8ra07709f>
- Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport. (2022). *Emissie en verspreiding van PFAS van afvalverbrandingsinstallatie Indaver, advies over PFAS afvalverwerking en PFAS emissies*. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.
- Ozelcaglayan, E. D., & Parker, W. (2023).  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized adsorbents for removal of organic micro-pollutants from water. *Chemosphere*, 320, 137964. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137964>
- Rizzi, V., Gubitosa, J., Signorile, R., Fini, P., Cecone, C., Matencio, A., Trotta, F., & Cosma, P. (2021). Cyclodextrin nanosponges as adsorbent material to remove hazardous pollutants from water: The case of ciprofloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128514. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128514>
- STOWA, Dan, J., Spit, T., De Jong, C., Li, P. T., & Veldhoen, A. (2021). Haalbaarheidsstudie Dexfilter: Innovatie in adsorbentia (IPMV). *STOWA*, 38. <https://www.stowa.nl/publicaties/haalbaarheidsstudie-dexfilter-innovatie-adsorbentia-ipmv>
- STOWA, Rietveld, L. C., Van Der Hoek, J. P., Heijman, S. G. J., Fausta, N., Fu, M., Jaing, N., Doekhi-Bennani, Y., Stockhof, N., & TU Delft. (2022). *HAALBAARHEIDSSSTUDIE ADOX EEN NEXT GENERATION ADSORPTIE – OXIDATIEPROCES VOOR DE VERWIJDERING VAN ORGANISCHE MICROVERONTREINIGING UIT STEDELIJK AFVALWATER*. STOWA. <https://www.stowa.nl/sites/default/files/assets/PUBLICATIES/Publicaties%202022/STOWA%202022-10%20ADOX.pdf>
- Tian, B., Hua, S., Tian, Y., & Liu, J. (2020). Cyclodextrin-based adsorbents for the removal of pollutants from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(2), 1317–1340. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11168-2>

## BIJLAGE II

# CYCLOPURE ANALYSE VAN VLUCHTIGE STOFFEN IN DE BALL MILL

## Tracing Volatile Organofluorine Products



Headspace analysis was performed by GC-MS to monitor the presence of volatiles

The  $\text{CF}_3$  fragment detected by GC-MS was used to estimate the total amount of volatiles as pentafluoroethane ( $\text{C}_2\text{HF}_5$ ) standard

PFOA	4 hours	24 hours
*As $\text{C}_2\text{HF}_5$	0.120%	0.016%

