

~
(Alternatieve)
Adsorbentia voor
PFAS in
waterzuivering

Bas van der Grift

Alex Hockin

Johan van Leeuwen

KWR

Bridging Science to Practice

~
Saneringslocaties PFAS...



~
Wat is anders aan PFAS tov 'conventionele'
verontreinigingen, zoals:

Teer, diesel, pesticiden, gechlooreerde koolwaterstoffen, PAK's etc.?
Hydrofoob of hydrofiel

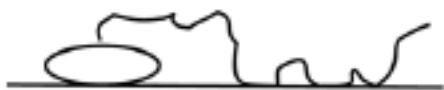
PFAS
Hydrofoob en hydrofiel
dus adsorbeert op 3 manieren en niet 1 !
zeer sterke C-F binding

~ Waarom is er wetenschappelijk onderzoek nodig?

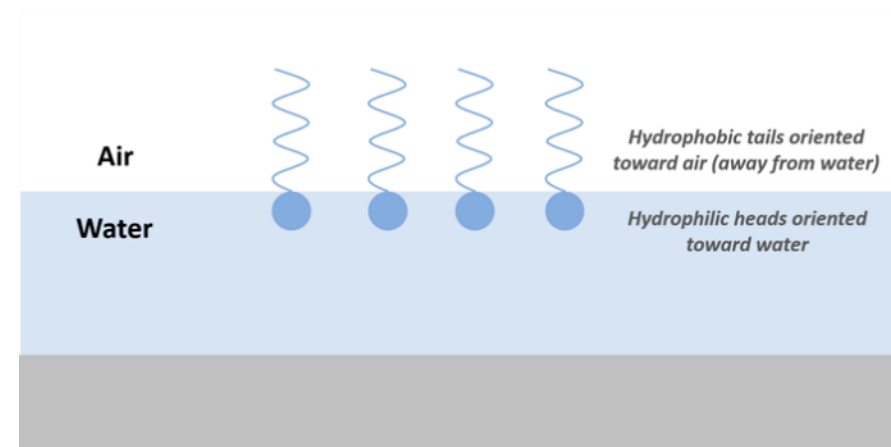
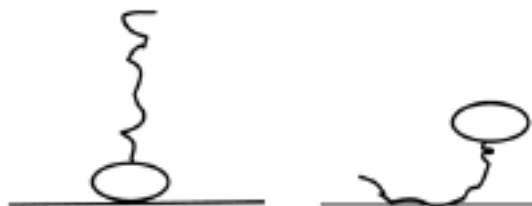
Gedrag van PFAS is door hydrofiel+hydrofoob anders
dit betekent dat processen in bodem en in waterzuiveringen (nog) niet goed worden begrepen

indien we de processen wel begrijpen kunnen we die potentieel bijsturen in ons voordeel voor toepassingen

Dual-Mode (DM)



Independent Mode (IM)



Nodig voor bodemsanering

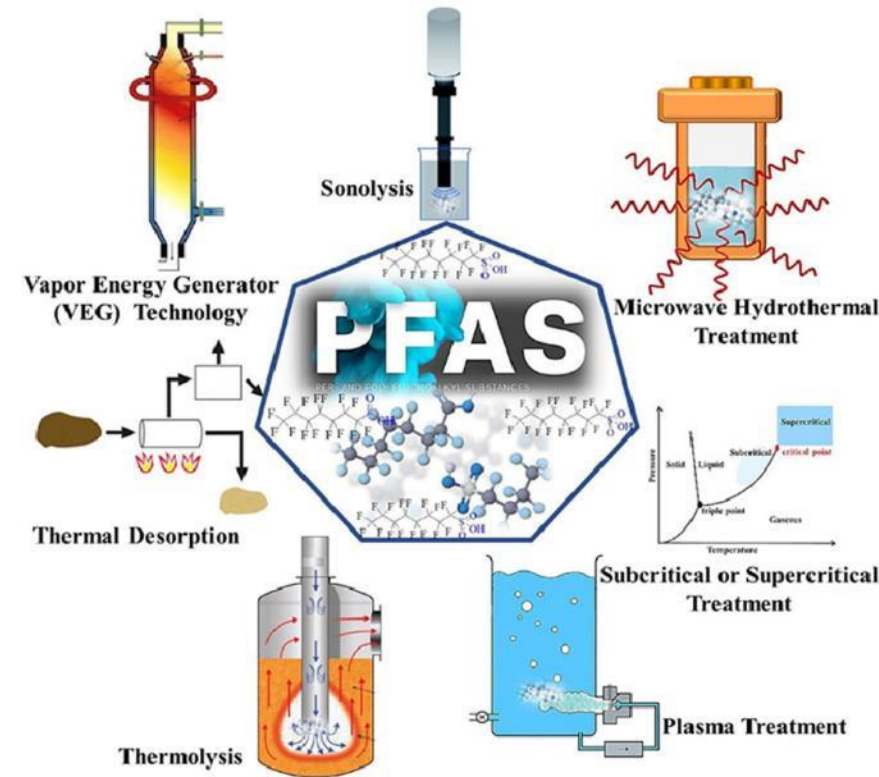
1) PFAS uit bodem halen



2) PFAS uit water halen



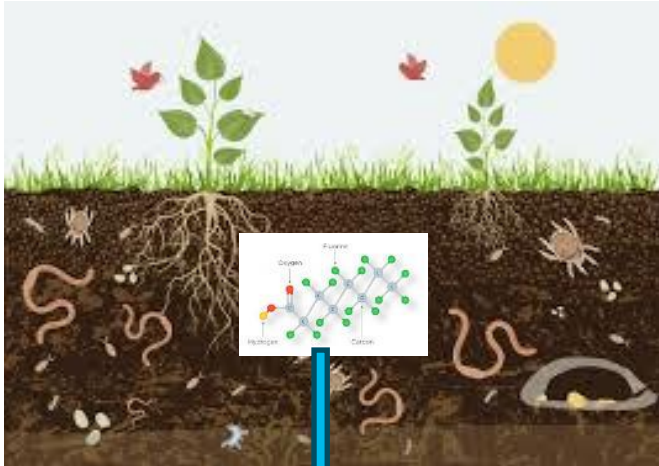
3) PFAS destructie



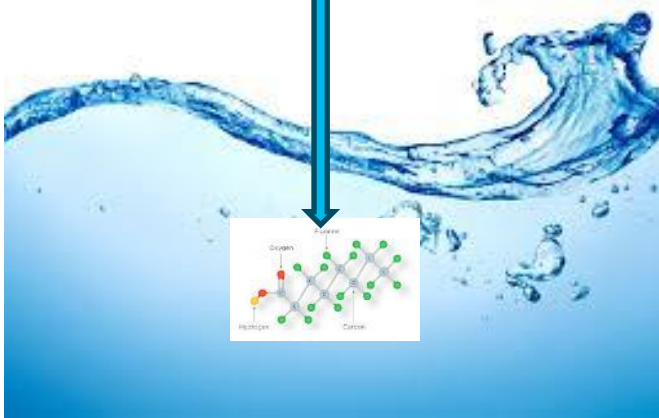
Thermal and Nonthermal Treatment Technologies



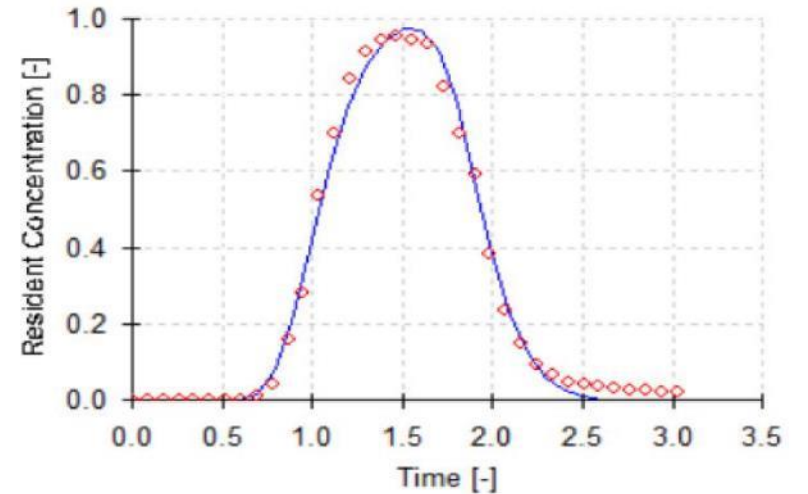
PFAS uit bodem spoelen



← conceptueel



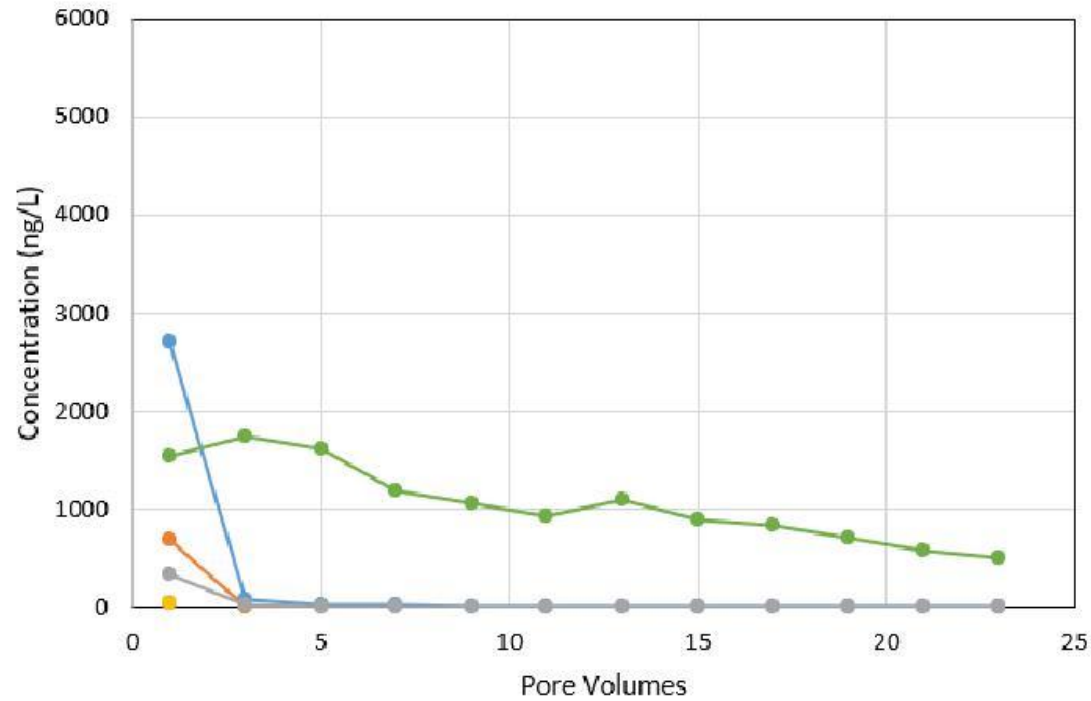
→ In het UU-lab



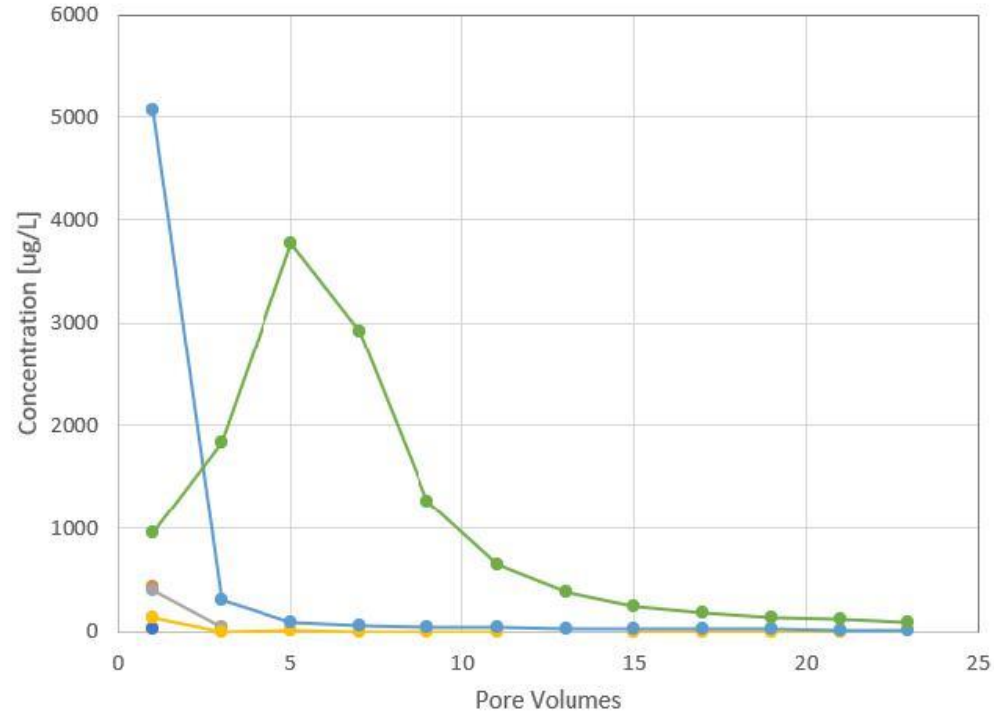


Water Versus water+zeep spoelen

PFAS in Effluent:
Water Flushing

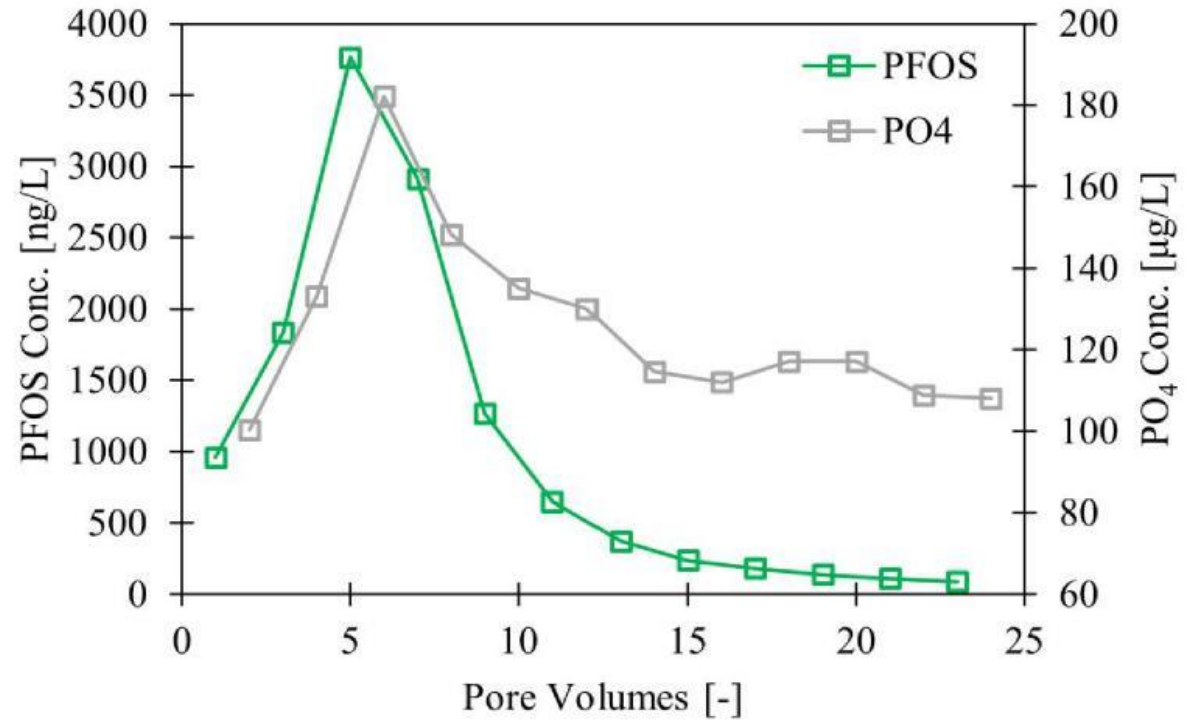
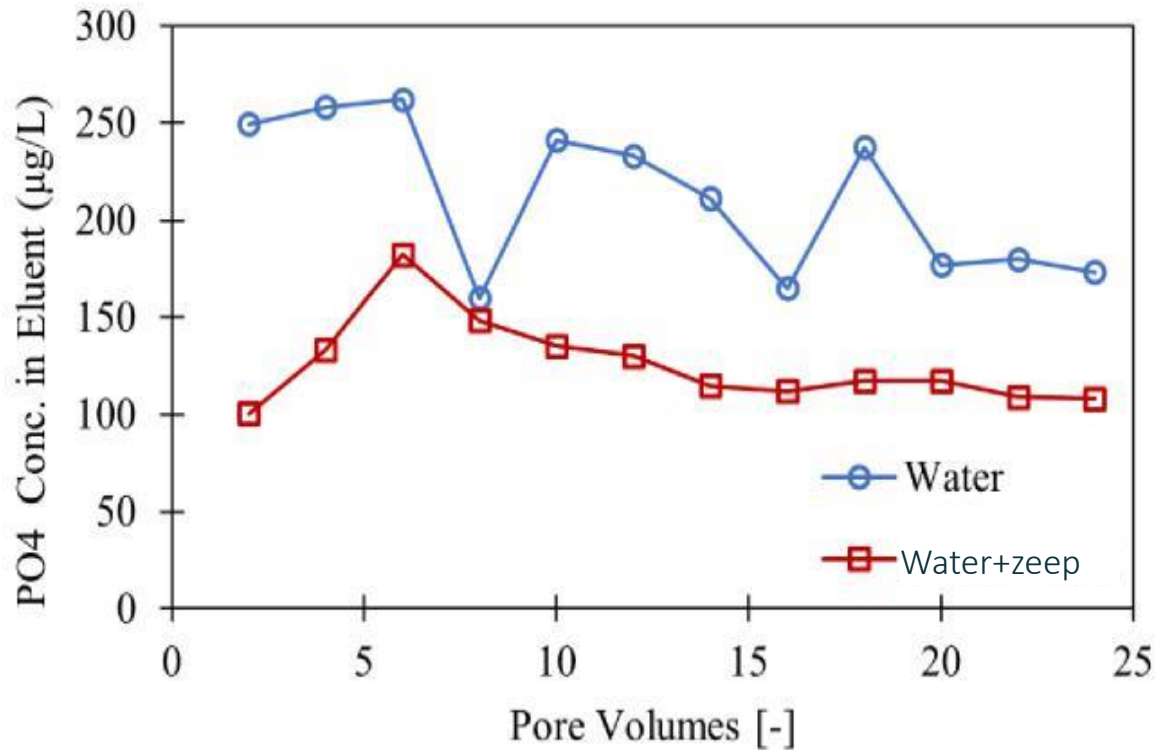


PFAS Effluent:
Water+zeep flushing



- PFBA (ng/L)
- PFHxA (ng/L)
- PFBS (ng/L)
- PFHxS (ng/L)
- PFOS (ng/L)
- PFOA (ng/L)

~ Fosfaat als interne tracer



De vorm van de fosfaat curve volgt de vorm van de water en de water+zeep curve



~ Chemische afbraak: zoeken naar de 'Holy Grail' KWR

Science Volume 377, Issue 6608

RESEARCH

DEFLUORINATION Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids

Brittany Trang¹, Yuli Li^{2,3}, Xiao-Song Xue⁴, Mohamed Ateia^{1,2}, K. N. Houk^{3*}, William R. Dichtel^{1*}

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are persistent, bioaccumulative pollutants found in water resources at concentrations harmful to human health. Whereas current PFAS destruction strategies use nonselective destruction mechanisms, we found that perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) could be mineralized through a sodium hydroxide-mediated defluorination pathway. PFCA decarboxylation in polar aprotic solvents produced reactive perfluoroalkyl ion intermediates that degraded to fluoride ions (78 to ~100%) within 24 hours. The carbon-containing intermediates and products were inconsistent with oft-proposed one-carbon-chain shortening mechanisms, and we instead computationally identified pathways consistent with many experiments. Degradation was also observed for branched perfluoroalkyl ether carboxylic acids and might be extended to degrade other PFAS classes as methods to activate their polar headgroups are identified.

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are anthropogenic substances containing multiple C-F bonds. PFAS are used as

separation processes create PFAS-contaminated solid or liquid waste streams but do not address how to degrade these persistent pollutants.

cesses proposed in prior PFAS degradation studies (11, 16, 18, 21–23). This reactivity mode is immediately promising for PFCA destruction and may prove generalizable to other PFAS classes as methods to activate their polar groups are identified.

Decarboxylation and defluorination of PFCAs in polar aprotic solvent

Perfluoroalkylcarbanions are easily accessed by decarboxylating PFCAs in dipolar aprotic solvents. In a solution of DMSO and H₂O (8:1 v/v) at 120°C, PFOA decarboxylates to form perfluoro-1H-heptane 2, which phase separates from solution as an oil. ¹H, ¹³C, and ¹⁹F nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy of the isolated oil confirmed the formation of the decarboxylated product in high purity (figs. S1 to S4). This decarboxylation reaction is consistent with those reported by Kong *et al.*, who found that most carboxylic acids decarboxylate reversibly in dimethylformamide (24). Zhou *et al.* (25) studied the origins of this reversible car-



Forever Chemicals No More? PFAS Are Destroyed With New Technique

The harmful molecules are everywhere, but chemists have made progress in developing a method to break them down.

Give this article



Firefighting foam leftover from a tanker truck accident in Pennsylvania. PFAS chemicals are everywhere, including in foams, nonstick Teflon pans, dental floss and fast food wrappers. Jana Shea/Alamy

By Carl Zimmer

Aug. 18, 2022

Sign up for Science Times Get stories that capture the wonders of nature, the cosmos and the human body. Get it sent to your inbox.



'Forever chemicals' stay in the air and water permanently. But scientists have found a new way to destroy them.

PFAS chemicals are associated with low birth weight, thyroid disease and an increased risk of certain cancers.



DMSO - methode

- 80 - 120 °C
- Meer dan 90% defluorering mogelijk
- wel perfluorcarboxylzuren
geen perfluorsulfonzuren
- alleen PFAS met vier tot negen koolstofatomen
- Schoon water met alleen PFAS
- Concentraties van 35 gr/L
- Experiment in 10 mL water
- Dimethylsulfoxide is geen ongevaarlijke stof

~ Waterzuivering door adsorptie

Voordelen

- Operationeel
- Relatief goedkoop
- Onderdeel van zuiveringsproces of 'stand alone'
- Breed scala aan adsorbentia en veel ontwikkelingen hierin

Nadelen

- Concentratie van PFAS
- Regeneratie van adsorbentia niet altijd mogelijk of nog onbekend hoe
- Grote invloed van water matrix (pH, kationen, anionen, (natuurlijke) organisch stoffen)

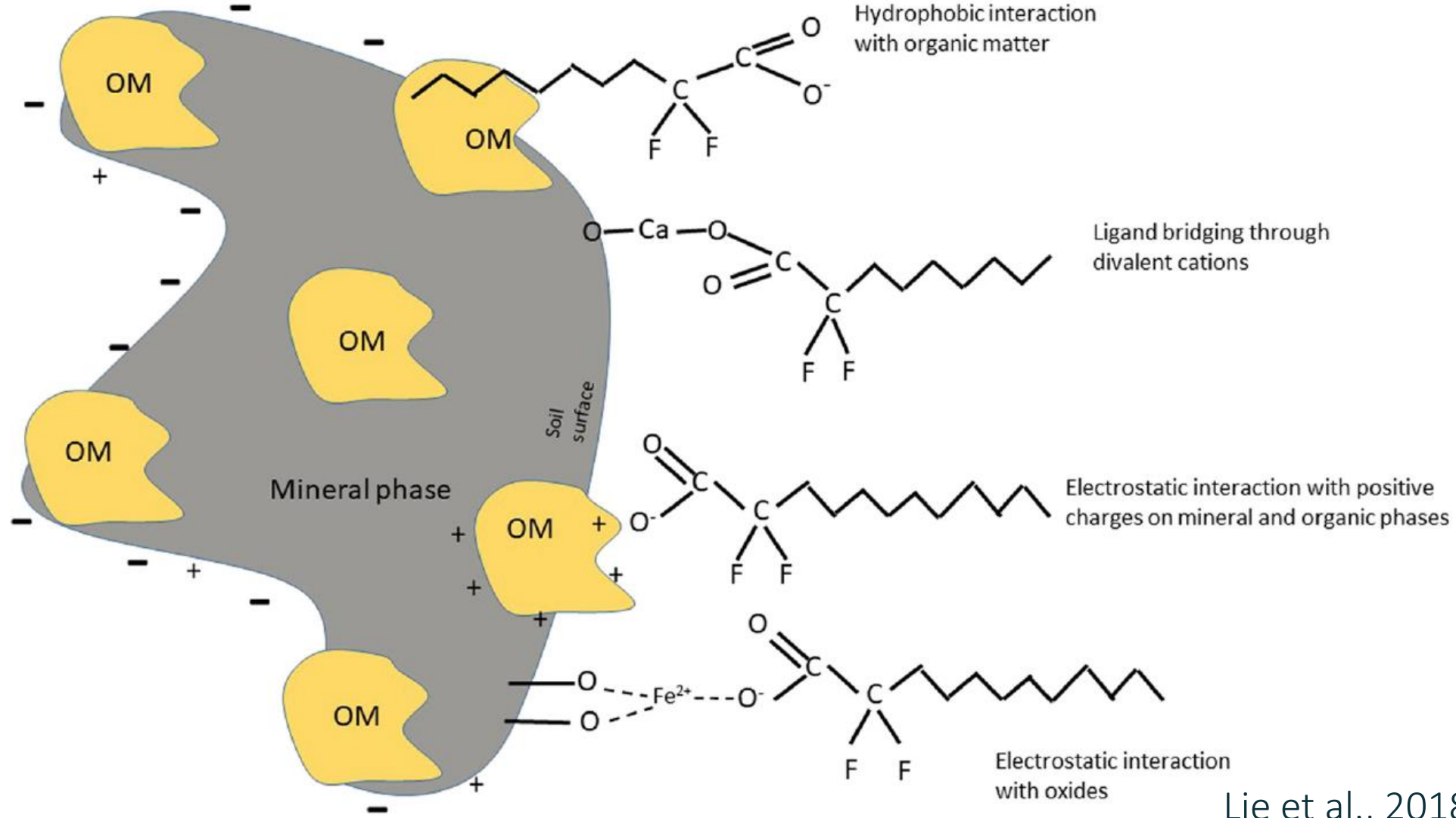
Factoren

- Moleculaire structuur
- Adsorptie mechanisme (afhankelijk van type adsorbent)
- Matrix compositie

Matrix factoren

- pH: bij hoge pH minder adsorptie
- Kationen: kunnen adsorptie vergroten
- Anionen: competitie om beschikbare adsorptieplekken
- Opgeloste organisch stoffen: competitie om beschikbare adsorptieplekken

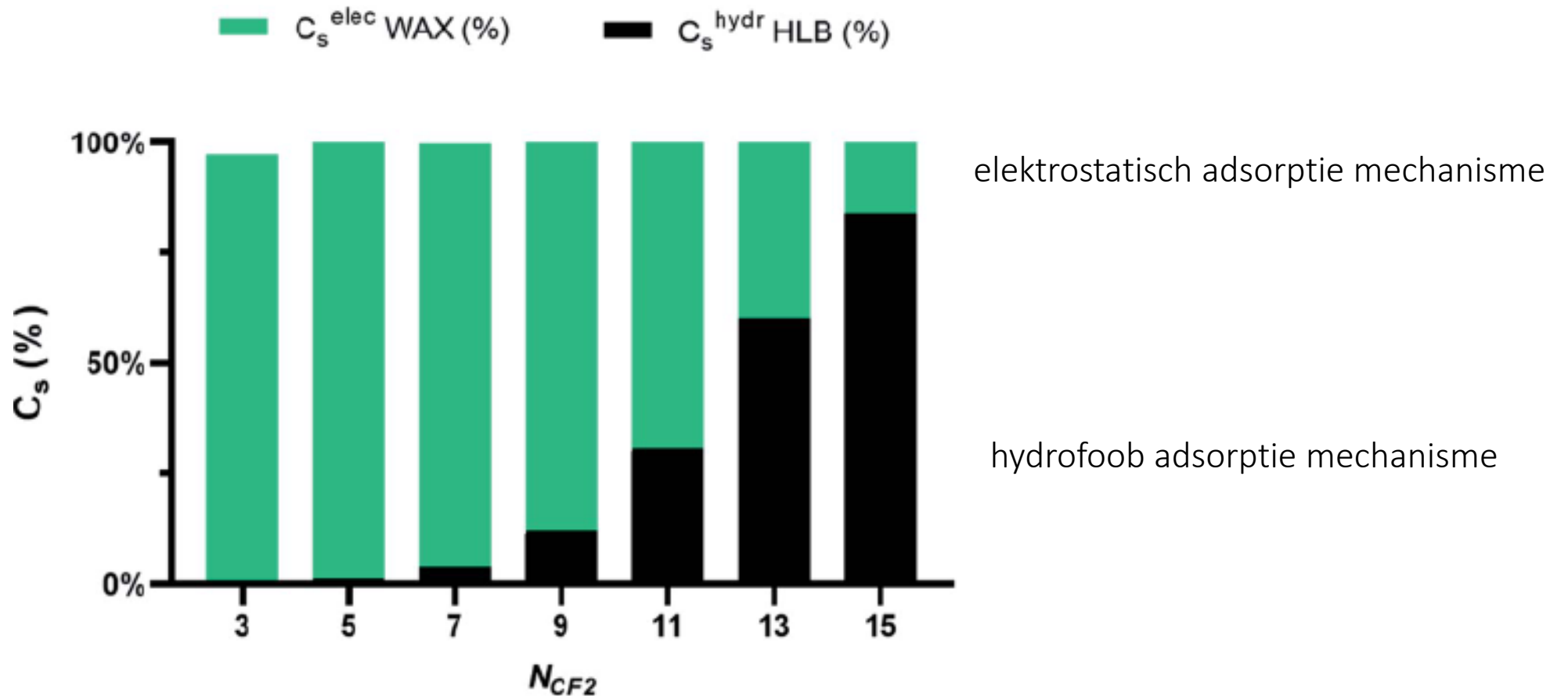
PFAS adsorption mechanisms



Lie et al., 2018

Elektrostatische versus hydrofobe adsorptie

Afhankelijk van CF_2 -ketenlengte





EMK-terrein



© DONKERVLIET

AVI-slakken

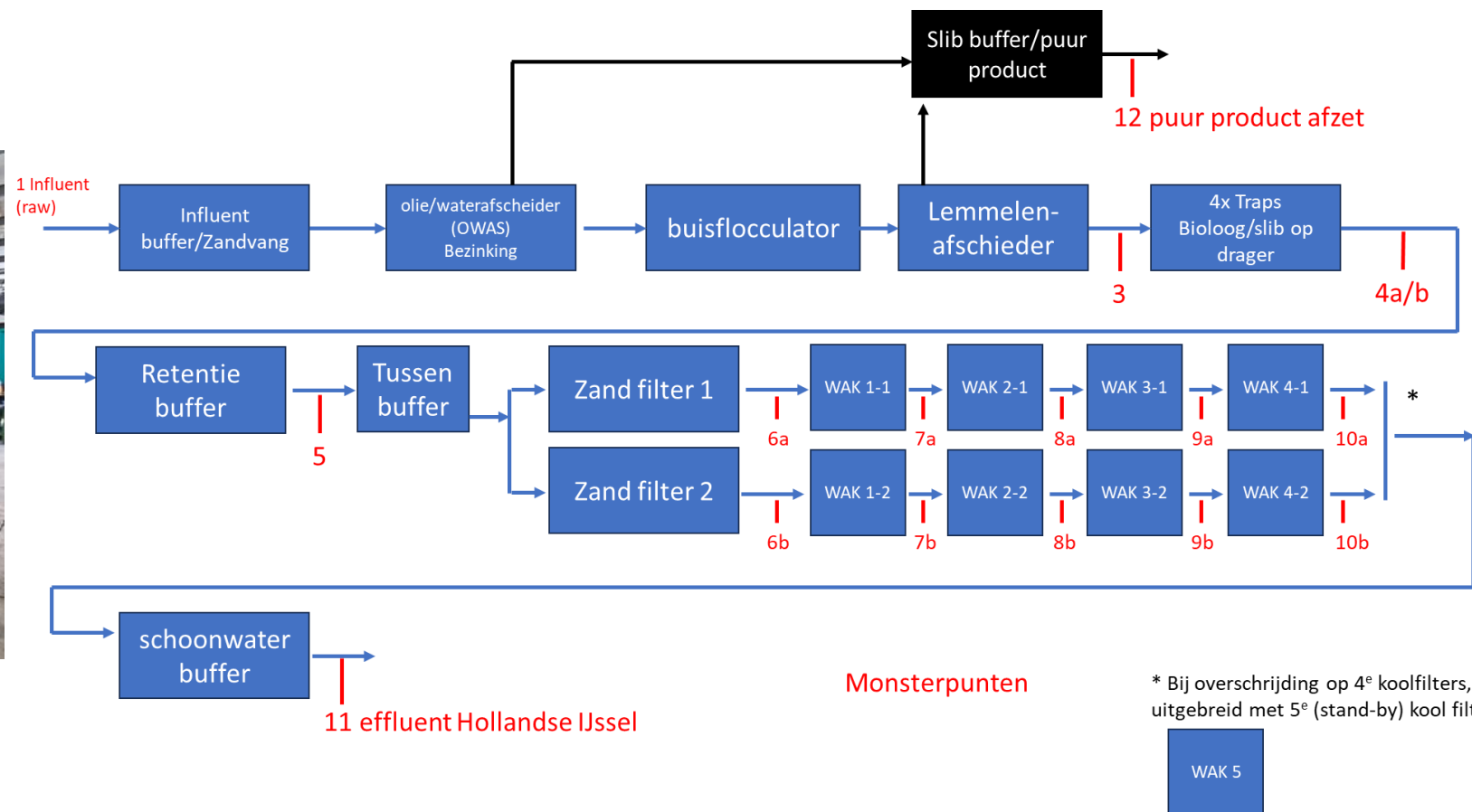
- Bron PFAS verontreiniging grondwater
- AVI-slakken is een restproduct van de afvalverbranding.
- Aangebracht tijdens de bodemsanering in 1988-1989 (75.000 tot 90.000 m³)
- Range PFOA concentratie grondwater: 13 - 8000 ng/L
- Range PFOS concentratie in grondwater: 17 - 1600 ng/L



AVI-slakken als PFAS bron

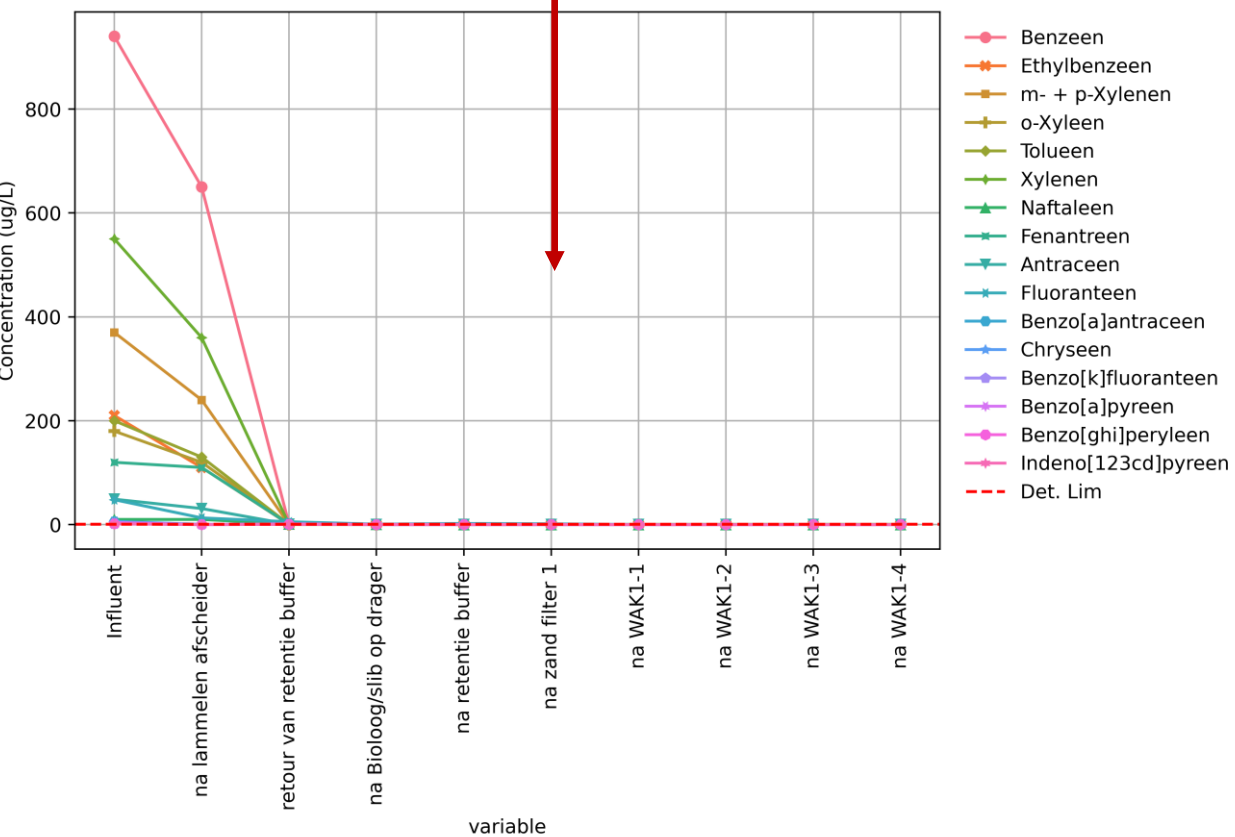
- Al meer dan 50 jaar PFAS in consumenten producten
- PFAS wordt niet volledig afgebroken in afvalverbrandingsovens (ondanks temperatuur van 800-1100 °C)
- Zweeds onderzoek rapporteert PFAS gehalten in verse AVI-slakken 0.2–13 µg/kg ds (Awad, 2021)
- Een recente Deense studie rapporteert PFAS uitspoeling uit verse AVI slakken 160-3300 ng/kg ds (Hyke, 2025)
- Zover bekend is in NL tenminste 31.000.000 ton AVI slakken toegepast op 418 locaties (Tauw, 2020)
- Potentieel kan dan 6200 miljoen m³ grondwater verontreinigd raken met concentraties > 100 ng/L (jaarlijkse drinkwaterproductie uit grondwater is 750 miljoen m³)

Grondwaterzuivering EMK terrein

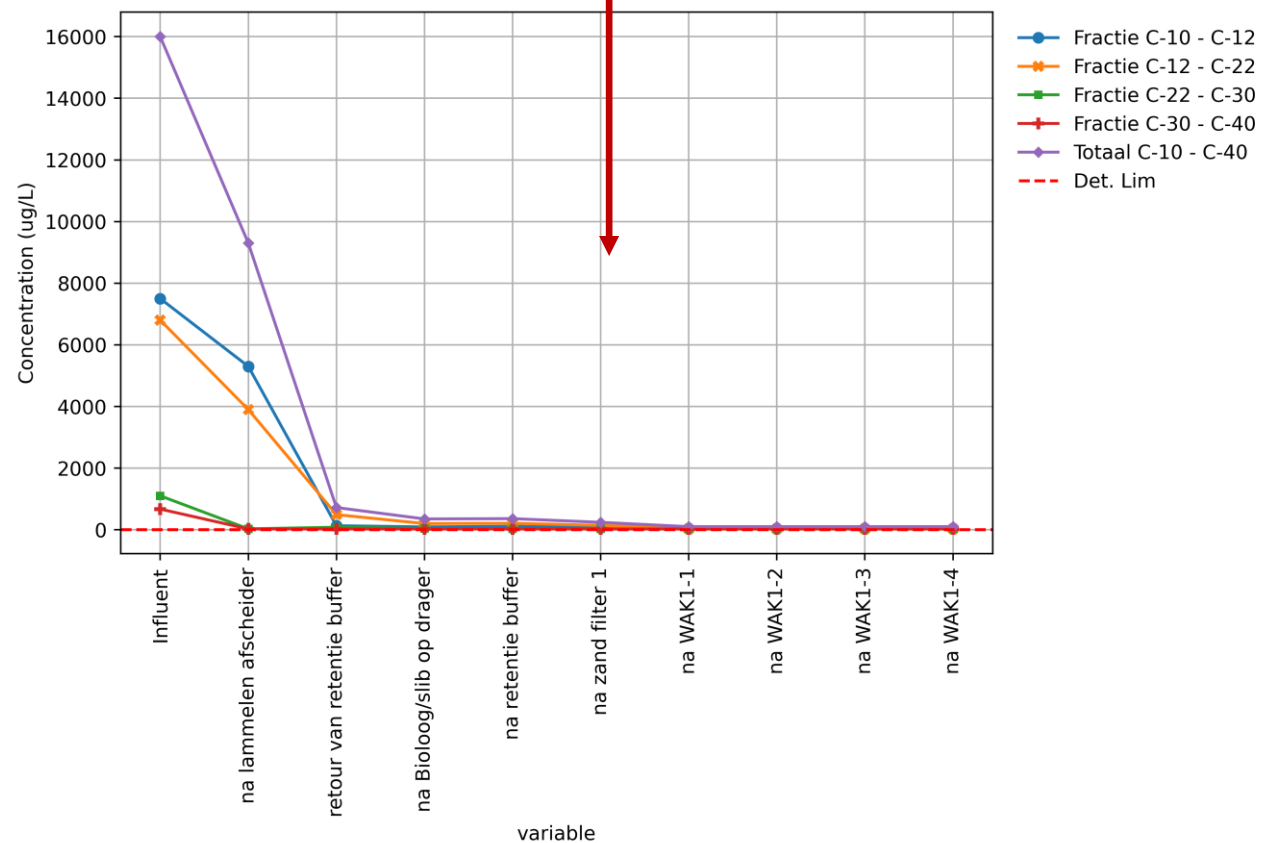


Grondwaterzuivering EMK-terrein

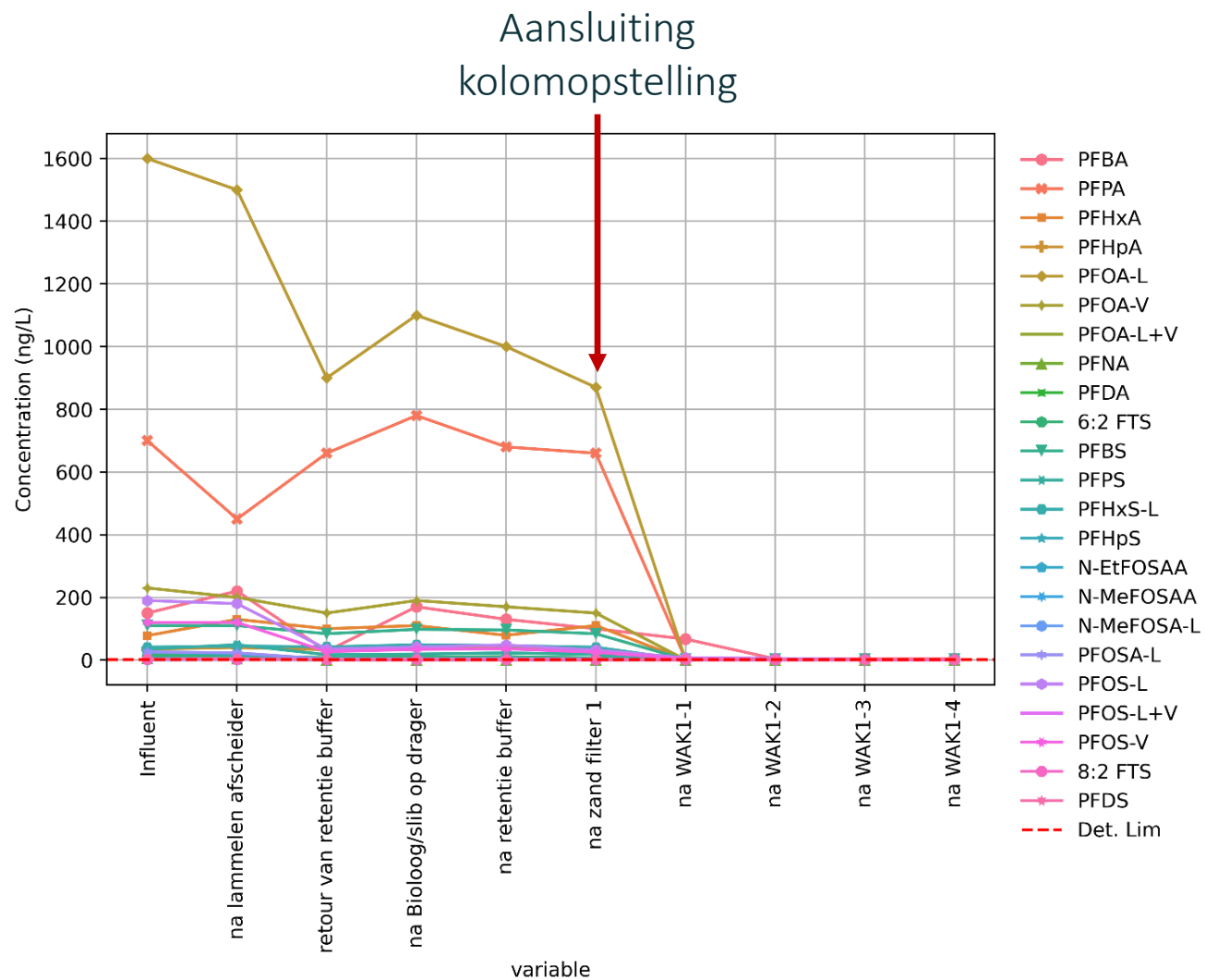
Aansluiting kolomopstelling



Aansluiting kolomopstelling



PFAS – Grondwaterzuivering EMK-terrein

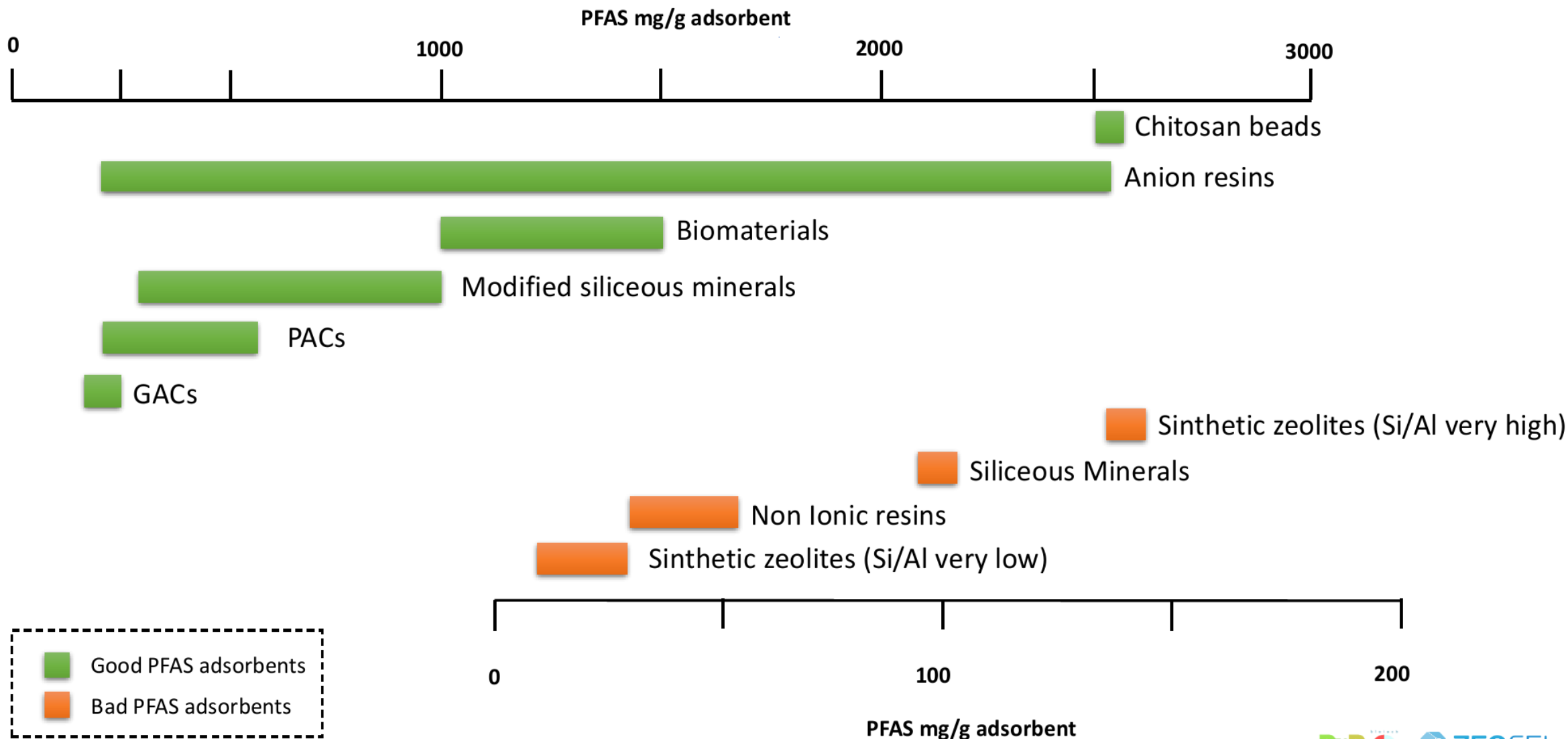


Longlist adsorbentia

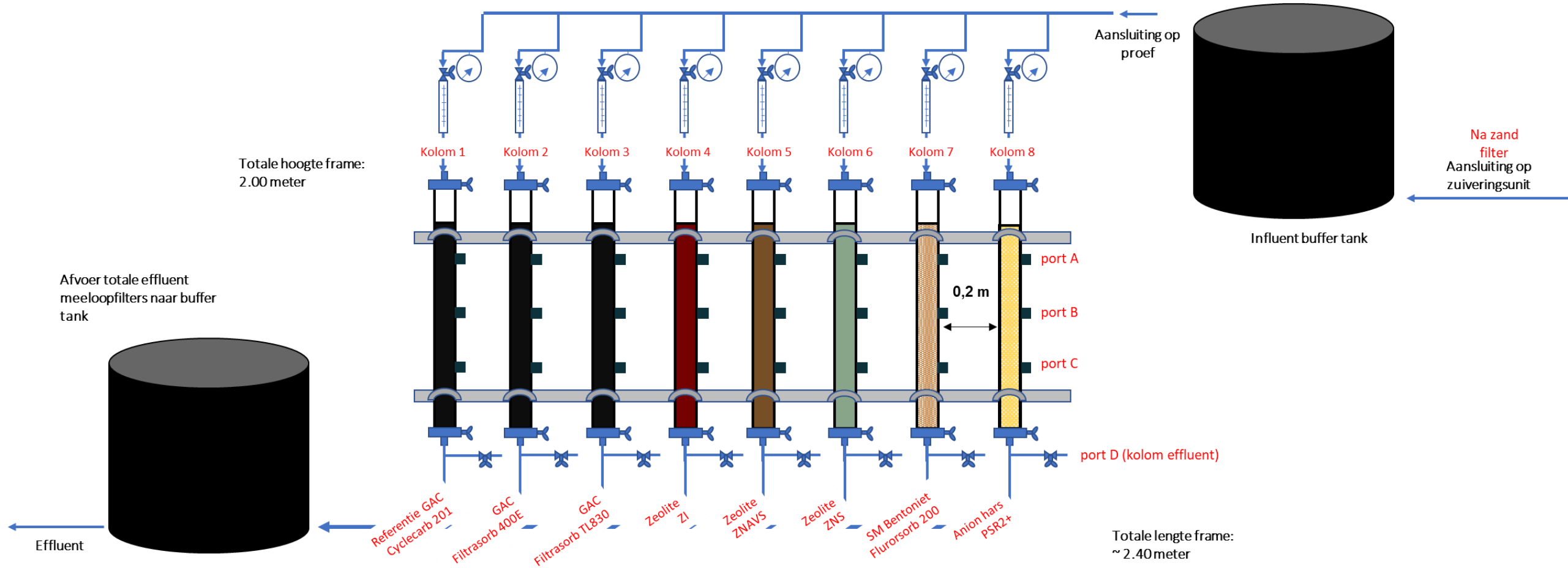
- 32 adsorbents
 - Actieve kool
 - Ionenuisselaars
 - Niet op actieve koolgebaseerde adsorbentia
- Alleen actieve kool wordt op grote schaal toegepast

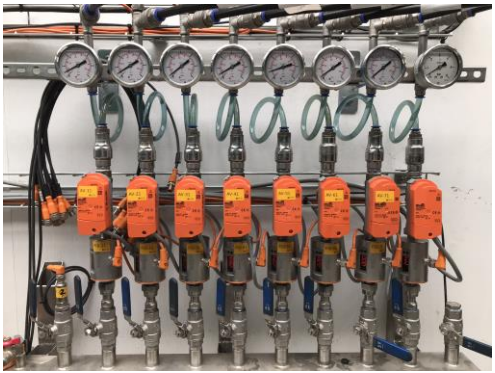
	Type Adsorbent	Product/Merknaam	Opmerkingen	
Actieve kool				
1	Actieve kool (bitumineus)	Chemviron FILTRASORB 400E	gebruik door drinkwaterbedrijven	orange county; nr 1
2	Actieve kool (bitumineus)	Chemviron FILTRASORB TL830	gebruik door drinkwaterbedrijven	
3	Actieve kool (bitumineus)	Norit ROW 0,8 Super	gebruik door drinkwaterbedrijven	
4	Actieve kool (bitumineus)	Norit NRS GA/GEO 0.5-2.5	gebruik op Stropolderdijk	
5	Actieve kool (bitumineus)	Norit GAC1240	gebruik door drinkwaterbedrijven	
6	Actieve kool (bitumineus)	Norit GAC400		orange county
7	Actieve kool (bitumineus)	Calgon Filtrasorb 600		orange county
8	Actieve kool (sub-bitumineus)	UltraCarb 1240LD	lage dichtheid	orange county
9	Actieve kool (kokosnoot)	AquaCarb 1230CX		orange county
10	Actieve kool (lignine)	Norit HydroDarco 4000		orange county
11	Actieve kool (blended-carbon)	AquaSorb F23		orange county
12	Actieve kool (bamboehout)	Derum carbon bambu		
Niet op kool gebaseerde adsorbentia				
1	Zeoliet	HSZ-980 HOA		
2	Surfactant gemodificeerde zeoliet (SMZ)	Zeocel/DND Biotech	Zeer innovatief	
3	Silaan gemodificeerde zeoliet	Zeocel/DND Biotech	Nog niet beschikbaar	
4	Metaal gemodificeerde zeoliet	Zeocel/DND Biotech	Bestaat maar nog niet getest op PFAS	
5	Acid activated zeoliet	Zeocel/DND Biotech		
6	Biochar	Suikerriet		
7	Cyclodextrine	Cyclopure Dextorb+		orange county
8	Chitosan korrels			
9	Gemodificeerde bentoniet klei	Cetco Fluoro-sorb 200		orange county; nr 1
10	ijzerpallets	AquaMinerals		
11	gecalcineerd hydrotalciet	Kisuma	vraagt bewerking voor gebruik	
12	Scoria	?		
Ionenuisselaars				
1	Anion hars	IRA67		
3	Anion hars	Lewatit TP108 DW		
5	Anion hars	Purolite PFA964		orange county
6	Anion hars	Calgon CalRes 2301		orange county
7	Anion hars	Evoqua PSR2+		orange county; nr 1
8	Anion hars	ECT2 Sorbix LC3		orange county

Vergelijking adsorbentia



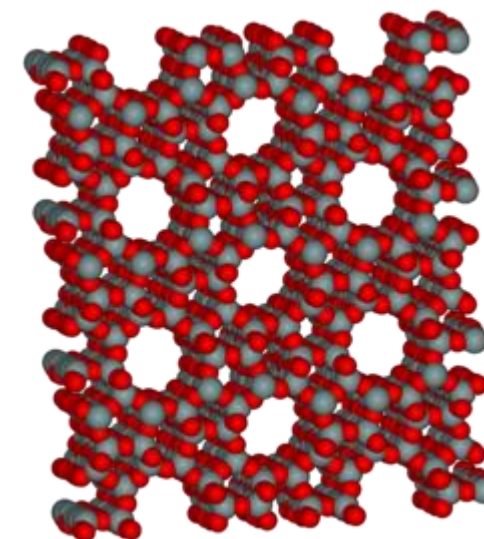
Kolomproef



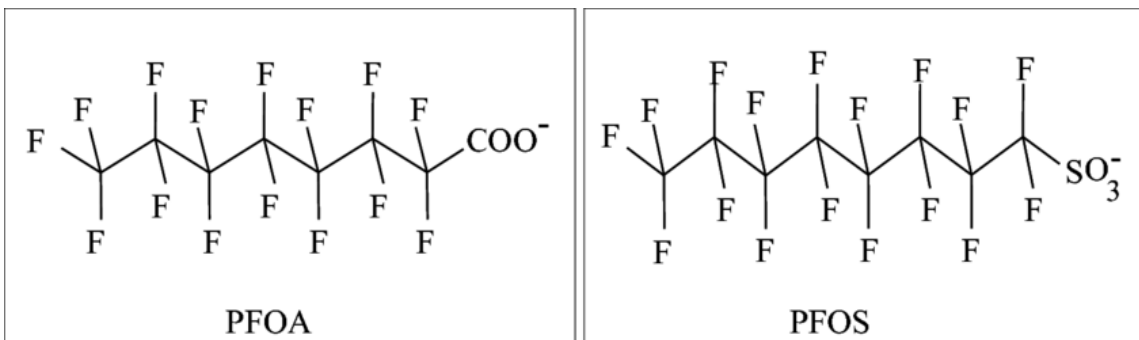


~ Zeolieten

- Natuurlijk poreus materiaal
- Wordt gebruik in wasmiddelen, katalyse en filtratieprocessen
- Zeer groot specifiek oppervlak
- Oppervlak negatief geladen (vergelijkbaar met CEC van kleimineralen)
- Hierdoor slechte PFAS adsorbent (PFAS negatief geladen)
- Maar het oppervlak kan worden aangepast

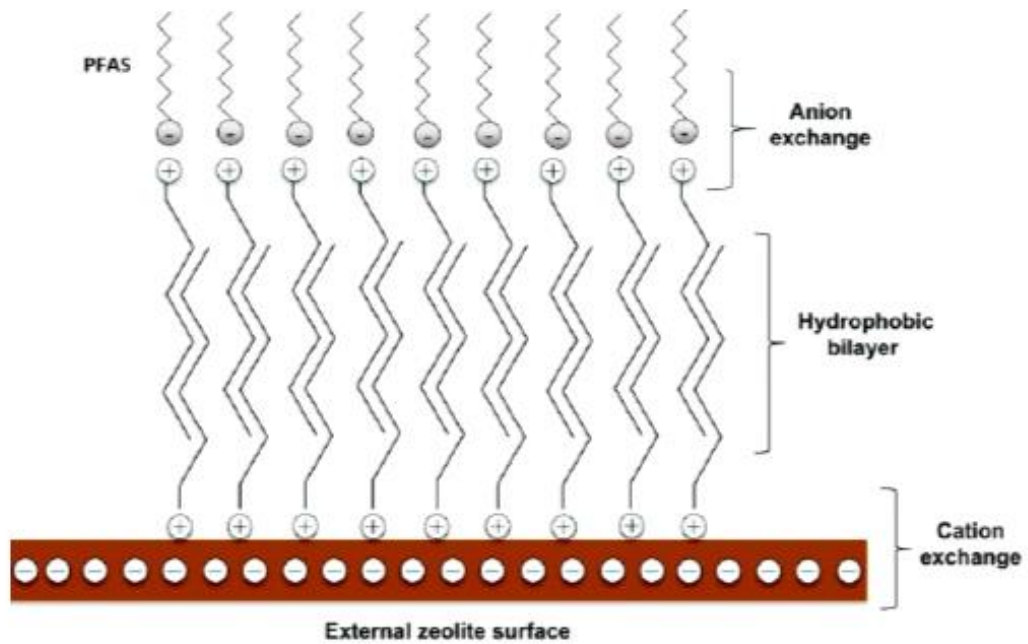


Bron: wikipedia

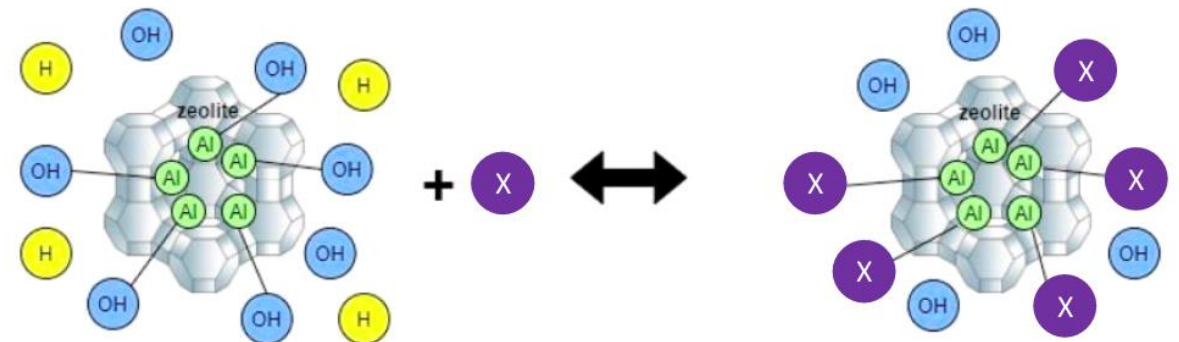


Zeolieten

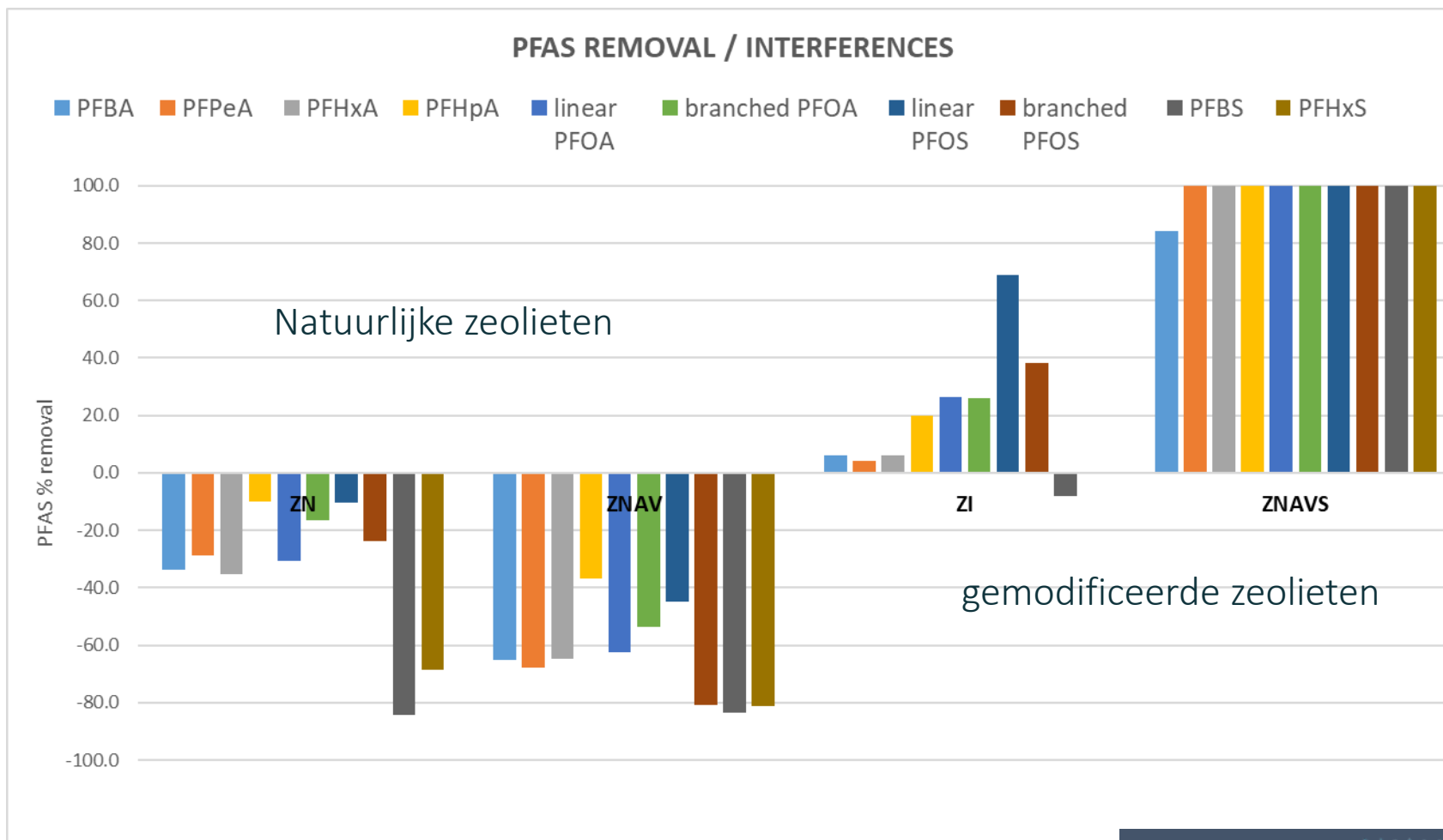
Oppervlak gemodificeerd met surfactants



IJzeroxide of aluminiumoxide coating



Batch proeven Zeolieten





Voorlopige conclusies

- Water EMK-terrein heeft een uitdagende samenstelling voor PFAS verwijdering
- Nog wachten op resultaten kolomproef
- Combinatie van technieken zal vaak nodig zijn voor PFAS zuivering
- Nader onderzoek naar regeneratie adsorbentia en destructie PFAS na concentratie nodig