

Actief kool om PFAS uit water te verwijderen

Bram Rutten, Anne Jans en Rob Berbee (Rijkwaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving)

Bij een calamiteit is PFAS-houdend blusschuim in afvalwater terecht gekomen. Voor lozing op oppervlaktewater is het afvalwater gezuiverd over een actief koolfilter. Deze methodiek bleek geschikt om alle geanalyseerde PFAS-verbindingen vrijwel volledig te verwijderen.

Fluorhoudend blusschuim wordt in Nederland in grote hoeveelheden opgeslagen en gebruikt. Vaak bevat blusschuim verschillende typen PFAS (per- en polyfluoralkylstoffen), die mogelijk schadelijk zijn voor in water levende organismen. In verschillende onderzoeken zijn verscheidene effecten op organismen aangetoond die gerelateerd kunnen zijn aan blootstelling met PFAS [1], [2], [3], [4], [5]. Vanwege de mogelijke milieu- en gezondheidsrisico's is het van belang om verontreiniging van het oppervlaktewater met deze producten zoveel mogelijk te voorkomen. Helaas blijkt dat veel blusschuim via verschillende routes in het oppervlaktewater terecht komt, bijvoorbeeld tijdens brandoefeningen, bij brand of bij een afvalverwerker.

Blusschuim in water

De giftige, niet-afbreekbare en bio-accumulatieve stoffen PFOS (perfluorooctaansulfonzuur) en PFOA (perfluorooctaanzuur) werden vroeger gebruikt in blusschuim. Tegenwoordig zijn deze stoffen veelal vervangen door de stof 6:2 fluortelomeer (6:2 FTS), maar het is nog steeds mogelijk dat er sporen van PFOA worden gevonden. Ook het gebruik van de vervangende typen PFAS in blusschuim is milieuhygiënisch ongewenst. De redenen hiervoor zijn dat ook deze stoffen slecht afbreekbaar en mogelijk giftig zijn en zich daarnaast makkelijk verspreiden in water. Blusschuim verdunt snel in water en bij incidenten moeten er vaak grote hoeveelheden verontreinigd water afgevoerd worden naar een verwerker.

Uit onderzoek van onder anderen de Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT) blijkt dat in Nederland in veel gevallen PFAS-houdend afvalwater via afvalverwerkers ongezuiverd terug komt in het milieu [6]. Vaak zijn de zuiveringsinstallaties namelijk niet ingericht op verwijdering van PFAS. Vanuit zowel milieuhygiënisch als financieel oogpunt is deze situatie ongewenst. De veroorzaker betaalt een aanzienlijk bedrag om de verontreiniging op te ruimen en af te voeren, terwijl dit voor het milieu niet tot verbetering leidt.

Literatuurstudie naar het verwijderen van PFAS uit water

Er zijn verschillende onderzoeken uitgevoerd naar het verwijderen van PFAS uit water. Veel PFAS-stoffen zijn niet vluchtig, goed oplosbaar in water en persistent in het milieu. Deze eigenschappen bemoeilijken het reinigen van met PFAS vervuild water [7], [8]. PFAS-stoffen zijn bovendien ongevoelig voor behandeling met hitte, zuren, basen, ozon of UV-licht en worden ook niet biologisch afgebroken [9], [10]. Doordat ze vaak in erg lage concentraties in het water voorkomen, zijn technieken als flocculatie en zandfiltratie niet effectief [8], [9].

Desondanks is er een aantal technieken bewezen effectief om PFAS grotendeels te verwijderen uit water. Het gebruik van actief kool bij verontreinigd (afval)water wordt momenteel gezien als de meest effectieve, werkbare en goedkope methode om PFAS te verwijderen uit afvalwater,

grondwater en drinkwater [7], [8], [11], [12], [13]. De effectiviteit van de behandeling met actief kool verschilt wel sterk per type PFAS [8], [12], [13], [14]. PFAS met lange ketens (bijvoorbeeld PFOS en PFOA) hechten beter aan actief kool dan PFAS met korte ketens (bijvoorbeeld PFBS en PFBA). Voor elke extra perfluorkoolstof in een PFAS-molecuul verbetert de adsorptie met 10-12% (bijvoorbeeld PFOS; 8 perfluorkoolstoffen in vergelijking met PFHpS, 7 perfluorkoolstoffen). In tabel 1 zijn de afkortingen van de stoffen toegelicht.

PFAS met een sulfonzuurgroep (PFSA's, *perfluoroalkyl sulfonic acids*), zoals PFOS, adsorberen beter aan actief kool dan PFAS met een carbonzuurgroep (PFAA's, *perfluoroalkyl acids*, bijvoorbeeld PFOA). De vertakte stoffen (bijvoorbeeld sverttPFOS/Br_PFOS) adsorberen slechter aan actief kool dan de lineaire stoffen (bijvoorbeeld L_PFOS).

Over het algemeen geldt dat de PFAS-stoffen die goed aan de bodem adsorberen, ook goed aan actief kool adsorberen, en stoffen die goed in water oplossen slechter aan actief kool hechten.

Bij een mengsel van verschillende PFAS-verbindingen kan er competitie optreden. De PFAS-verbindingen die het beste adsorberen, hechten dan eerst, waarna er minder adsorptiecapaciteit 'over' is voor andere PFAS-verbindingen [11], [12].

Er zijn verschillende vormen van actief kool beschikbaar, bijvoorbeeld granulair actief kool en poedervormig actief kool. Poedervormig kool is effectiever en sneller werkzaam dan granulair kool. De tragere adsorptie aan granulair kool betekent wel dat dit type kool kan worden ingezet als lange-termijnoplossing. Poedervormig actief kool is meestal een betere keuze voor incidenten die vragen om een directe oplossing [8].

Voor beide typen actief kool geldt dat het verwijderingsrendement en de benodigde contacttijd afhankelijk zijn van de kwaliteit en vervuiling van het te reinigen water. Van invloed zijn bijvoorbeeld de pH en de aanwezigheid van anorganische ionen en natuurlijk organisch materiaal [7], [8], [10], [11], [12], [13], [14].

Het rendement van actief kool voor verwijdering van PFAS neemt af naarmate het vaker gebruikt is. Daarom is het theoretisch gezien goed om het kool een paar keer per jaar te regenereren, maar hiervoor is nog geen goede methode bekend [8], [11], [13], [14]. Over het algemeen wordt actief kool na gebruik verbrand [7]; bij temperaturen boven 1000 °C worden PFAS afgebroken. Dit kan bijvoorbeeld in een draaitrommeloven bij Indaver in België. Er is in Nederland geen afvalverwerker die beschikt over zo'n verbrandingsoven.

Praktijkvoorbeeld

Eind 2018 vond er bij een olieterminal in Noord-Holland een incident plaats. Hierbij is ongeveer 200 m³ water verontreinigd geraakt met 60 liter PFAS-houdend blusschuim. Dit vervuilde water is in een tank opgeslagen. Vanuit milieuhygiënisch en financieel oogpunt was het afvoeren naar een verwerker ongewenst.

In overleg tussen Rijkswaterstaat (als toezichthouder) en het bedrijf is besloten te kijken naar alternatieven. Er is gekozen om de PFAS-verontreiniging te zuiveren op locatie met een hoog-adsorberend actiefkoolfilter. Het was op dat moment onduidelijk welk rendement behaald zou gaan worden.

Voor het zuiveren van het water is 1.500 kg van het door Desotec geleverde actieve kool ORGANOSORB 10-AA (0,60-2,36 mm) gebruikt. Het debiet was continu en ingesteld op 6 m³ per uur, waardoor de contacttijd ongeveer 20 minuten was. Op 11 en 12 maart 2019 heeft de zuivering van

het PFAS-houdende afvalwater plaatsgevonden. De maximum luchttemperatuur was ongeveer 9 °C. Het gebruikte actieve kool is afgevoerd naar Desotec.

Voor en na de behandeling met actief kool is het water door het laboratorium van Rijkswaterstaat geanalyseerd op 31 verschillende PFAS-verbindingen. Hieruit bleek dat de behandeling de totale gemeten PFAS-concentratie had verminderd van 31 µg/L tot 0,5 ng/L. Dit is een verwijderingsrendement van bijna 100%. De gemeten concentraties van de 31 afzonderlijke PFAS zijn weergegeven in tabel 1 en afbeelding 1. Deze waarden laten zien dat het actieve kool meer dan 99% van alle geanalyseerde PFAS-verbindingen heeft geadsorbeerd. Dit rendement is veel hoger dan verwacht.

Tabel 1. Gemeten concentraties PFAS voor en na zuivering met actief kool

PFAS	Toelichting (1)	Voor zuivering (2)	Na zuivering (2)	Rendement (2)
		ng/L	ng/L	%
PFBA	C3pf-carbonzuur (C4)	1.269,37	<0,01	100
L_PFBS	C4pf-sulfonzuur (C4)	4,35	<0,01	>99
PFPeA	C4pf-carbonzuur (C5)	3.091,73	0,03	>99
L_PFPeS	C5pf-sulfonzuur (C5)	3,51	<0,01	100
HFPO-DA	C3pf-O-C1F(C1pf)-carbonzuur	2,96	<0,01	100
4:2 FTS	C4pf-C2H-sulfonzuur (C4+2 / C6)	165,52	<0,01	100
PFHxA	C5pf-carbonzuur (C6)	7.992,06	0,04	>99
L_PFHxS	C6pf-sulfonzuur (C6) (lineair molecuul)	9,87	<0,01	100
Br_PFHxS	C6pf-sulfonzuur (C6) (vertakt molecuul)	0,45	<0,01	100
DONA	C1pf-O-C3pf-O-C1HF-C1pf-carbonzuur	<0,01	<0,01	-
PFHpA	C6pf-carbonzuur (C7)	2.147,45	<0,01	100
L_PFHpS	C7pf-sulfonzuur (C7) (lineair molecuul)	<0,01	<0,01	-
9Cl-PF3ONS	Cl-C6pf-O-C2pf-sulfonzuur	0,01	<0,01	100
6:2 FTS	C6pf-C2H-sulfonzuur (C6+2 / C8)	12.550,78	0,18	>99
PFOA	C7pf-carbonzuur (C8)	3.120,50	0,19	>99
L_PFOS	C8pf-sulfonzuur (C8) (lineair molecuul)	0,67	<0,01	>99
Br_PFOS	C8pf-sulfonzuur (C8) (vertakt molecuul)	2,87	<0,01	100
FOSA	C8pf-sulfonamide (C8)	0,03	<0,01	100
N-MeFOSAA	C8pf-sulfonamide (C8)	0,02	<0,01	100

N-EtFOSAA	C8pf-sulfonamide (C8)	0,01	<0,01	100
PFNA	C8pf-carbonzuur (C9)	853,41	0,02	>99
L_PFNS	C9pf-sulfonzuur (C9) (lineair molecuul)	<0,01	<0,01	-
8:2 FTUCA	C7pf-CF=CH-carbonzuur (C8+2 / C10)	76,15	<0,01	>99
8:2 FTS	C8pf-C2H-sulfonzuur (C8+2 / C10)	13,87	0,01	>99
11Cl-PF3OUdS	Cl-C8pf-O-C2pf- sulfonzuur	0,01	<0,01	100
PFDA	C9pf-carbonzuur (C10)	165,73	0,02	>99
L_PFDS	C10pf-sulfonzuur (C10) (lineair molecuul)	<0,01	<0,01	-
PFUdA	C10pf-carbonzuur (C11)	6,76	<0,01	100
PFDoA	C11pf-carbonzuur (C12)	0,64	<0,01	100
PFTTrDA	C12pf-carbonzuur (C13)	0,04	<0,01	100
PFTeDA	C13pf-carbonzuur (C14)	0,01	<0,01	100
Totaal		31.479	0,50	>99

Cn_{pf}: n perfluorkoolstofatomen ($n \geq 1$);

C_nH: n koolstofatomen met waterstofatomen ($n \geq 1$);

C_nHF: n koolstofatomen met 1 waterstof- en 1 fluoratoom ($n \geq 1$);

carbonzuur: COOH-groep;

sulfonzuur: SO₃H-groep;

sulfonamide: SO₂NR₂-groep, waarbij R kan variëren;

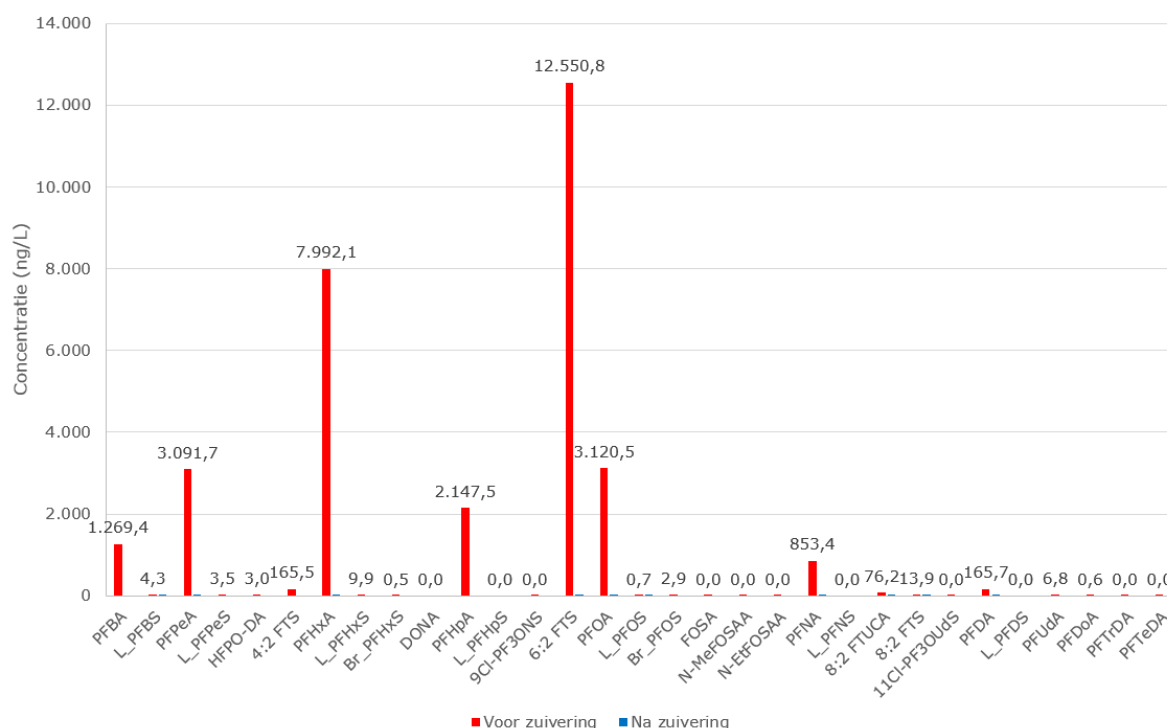
O: zuurstofatoom;

Cl: chlooratoom;

=: dubbele binding (onverzadigd molecuul);

Tussen haakjes staat het totaal aantal koolstofatomen in de (perfluor)koolstofketen vermeld.

¹ Niet afgeronde uitslagen uit de laboratoriumapparatuur zijn vermeld



Afbeelding 1. Concentratie PFAS in afvalwater voor en na zuivering over actief kool

Er is nog een aantal onzekerheden.

- Er is voor deze pilot bewust een overmaat hoog-adsorberend actief kool gebruikt. Hierdoor is het niet bekend hoeveel kool er nodig is voor een optimaal rendement.
- Er is slechts één monster vooraf en één monster achteraf genomen. Deze monsters zijn vrij snel na het opstarten van het systeem genomen. De afname van het rendement over een langere periode is nog onbekend.
- Het is niet bekend of deze techniek ook geschikt is voor waterstromen met een hoger debiet.

In de beschreven situatie waren de kosten van deze techniek circa € 40.000. Dit is een fractie van de geschatte kosten voor het afvoeren van het vervuilde water naar een erkende verwerker (circa € 250.000). Bij toekomstige incidenten met fluorhoudend blusschuim is het gebruik van actief kool dus zeker een optie.

Conclusie

Er is aangetoond dat PFAS met actief kool, onder ideale omstandigheden, bijna volledig uit water verwijderd kunnen worden. Vooraf werd niet verwacht dat ook de PFAS met korte ketens uit het blusschuim in zeer hoge mate zouden adsorberen, maar ook voor deze stoffen was de methode effectief.

Er zijn nog wel een aantal onduidelijkheden, zoals rendementsverlies over tijd, invloed van het debiet, de hoeveelheid gebruikt actief kool en verschillende concentraties en typen PFAS in het afvalwater, maar zeker ook de kosten. Dit zijn aandachtspunten voor de toekomst.

Referenties

1. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (2010). *Environmental risk limits for PFOS - A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive*
2. Concawe (2016). *Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS)*.
3. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (2017). *Water quality standards for PFOA - A proposal in accordance with the methodology of the Water Framework Directive*
4. Expertisecentrum PFAS (2018). *Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS) - Kennisdocument over stoffeigenschappen, gebruik, toxicologie, onderzoek en sanering van PFAS in grond en grondwater*.
5. GZA GeoEnvironmental (2019). *PFAS Toxicology - What is Driving the Variation in Drinking Water Standards?*, Boulder, VS
6. Inspectie Leefomgeving en Transport (2018). *Afvalstromen van Chemours - Onderzoek naar GenX-emissies bij de afvalverwerking*.
7. Kucharzyk, K. H., R. Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R. en E. Hawley, E. (2017). 'Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review', *Journal of Environmental Management*, vol. 204, pp. 757-764.
8. Rahman, M. F., Peldszus, S. en Anderson, W. B. (2014). 'Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review', *Water Research*, vol. 50, pp. 318-340.
9. Dauchy, X. (2019). 'Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water: Current state of the science'. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 7, pp. 8-12.
10. Banks, D. B. et al. (nog te verschijnen). 'Selected advanced water treatment technologies for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: A review'. *Separation and Purification Technology*, vol. 231, pp. 115929-115942.
11. Z. Du et al. (2014). 'Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents - A review'. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 274, pp. 443-454.
12. Zhang, D. Q., Zhang, W. L. en Liang, Y. N. (2019). 'Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution - A review'. *Science of the Total Environment*, vol. 694, pp. 133606-13622.
13. F. Li, J. et al. (2020). 'Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment'. *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, pp. 122506-12229.
14. Ateia, M., Maroli, A., Tharayil, N. en Karanfil, T. (2019) 'The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review'. *Chemosphere*, vol. 220, pp. 866-882.