Nr B 2467
April 2023

Rening av PFAS-förorenat lakvatten med jonbytesprocessen: pilotförsök med regenerering

IVL Svenska Miljöinstitutet: Andriy Malovanyy, Fredrik Hedman Ragn-Sells Treatment & Detox: Igor Travar, Emma Bivall

I samarbete med Ragn-Sells Treatment & Detox, Avfall Sverige

Författare: Andriy Malovanyy, Fredrik Hedman (IVL Svenska Miljöinstitutet), Igor Travar, Emma Bivall (Ragn-Sells Treatment & Detox)
Medel från: Stiftelsen Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (SIVL), Ragn-Sells Treatment & Detox, Avfall Sverige
Fotograf: Andriy Malovanyy
IVL Rapportnummer B 2467
Avfall Sverige Rapportnummer 2023:09
ISBN 978-91-7883-494-5
Upplaga Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2023
IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm
Tel 010-788 65 00 // www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Författarens förord

Rening av PFAS-förorenat lakvatten blev en högst aktuell fråga under senare år när nya gränsvärden avseende PFAS i yt- och grundvatten infördes och när kommunala reningsverk som en del av sitt uppströmsarbete införde krav på att lakvatten bortkopplas eller förbehandlas avseende PFAS. Även om rening av grundvatten från PFAS har studerats under en längre tid så fanns det inte mycket erfarenhet av rening av förorenat lakvatten. IVL har under 2019-2021 genomfört ett projekt som samfinansierats med Avfall Sverige där man tittade brett på olika tekniker för lakvattenrening och tog fram rekommendationer om val av reningsprocessen utifrån vattnets sammansättning och reningskrav (se Avfall Sverige rapport 2021:02). Föreliggande rapport är en spin-off på den studien med skillnad att i det här projektet studeras en utvald teknik, rening med jonbytarfilter, i detalj för att kunna optimera resursförbrukning och minska reningskostnaden.

Projektet finansierades av Stiftelsen Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning (SIVL), Ragn-Sells Treatment &Detox samt Avfall Sverige. Förutom de direkta kostnaderna har Ragn-Sells och representanter för andra avfallsanläggningar även bidragit med sin egen tid för möten, diskussion av resultat och granskning av rapporten. Projektet skulle inte vara möjligt att genomföra utan all personal på avfallsanläggningen som tog hand om försöken, felsökte problem med piloten, tog prover och i övrigt hjälpte till med genomförandet av projektet. Referensgruppen för projektet bestod, förutom författarna av denna rapport, av Barbara Culos (Ragn-Sells), Astrid Helmfrid (Sörab), prof. Lutz Ahrens (SLU, Sveriges Lantbruksuniversitet).

Innehållsförteckning

Sammanfattning 6

Summary 8

1 Introduktion 10

1.1 PFAS i lakvatten 10
1.2 Rening av PFAS-förorenat vatten med jonbytare samt regenerering 12

2 Mål och syfte 14

3 Metod 14

3.1 Genomförandebeskrivning 14
3.2 Skakförsök 16
3.3 Pilotanläggning 17
3.4 Regenerering av jonbytare 19
3.5 Försök med återvinning av regenereringslösning 21

3.5.1 Destillering 21
3.5.2 Nanofiltrering 22

4 Resultat 23

4.1 Labbförsök jämförelse sorptionskapacitet 23
4.2 Labbförsök regenerering jonbytare 25
4.3 Försök i pilotskala 27

4.3.1 Fällning och sedimentering 27
4.3.2 Ultrafiltrering 28
4.3.3 Jonbytarfilter vid seriedrift (innan regenerering) 29
4.3.4 Regenerering i bänk- och pilotskala 32
4.3.5 Jonbytarfilter vid parallell drift (efter regenerering) 35

4.4 Återvinning av regenereringslösning 37

4.4.1 Destillering 37
4.4.2 Nanofiltrering 39
4.4.3 Jämförelse av återvinningsalternativ 42

4.5 Sammanfattning av resultat från experimentella försök 43

5 Ekonomisk utvärdering 44

5.1 Kostnad för lakvattenrening utan regenerering 44

5.1.1 Reningskostnad med samma bytesintervall som i pilotförsöken 44
5.1.2 Reningskostnad vid olika bytesintervall 46

5.2 Kostnad för lakvattenrening med regenerering 47

6 Diskussion 49

6.1 Vilket reningskrav är ”good enough” 49
6.2 Enskild eller gemensam regenereringsanläggning 50
6.3 Val av reningsmetod för lakvattenrening 51

7 Slutsatser 51

8 Referenser 52

Bilaga 1. Praktiska erfarenheter med ultrafiltering 54

Bilaga 2. Kostnadsberäkning 56

Investeringskostnad 56
Kostnad för återvinning av regenereringslösning 56
Referenser 57

Sammanfattning

Syftet med projektet var att studera rening av PFAS-förorenat lakvatten med jonbytare med fokus på avskiljning av substanser med kort och medellång kolkedja. Dessa substanser avskiljs dåligt med de flesta tekniker. Tidigare studier har visat att jonbytarfilter avskiljer substanserna initialt när filtret tas i drift men reduktionsgraden minskar snabbt. För att behålla bra avskiljning av dessa substanser behöver jonbytarmassan därför bytas ofta, vilket medför en hög reningskostnad. Några studier har visat att jonbytarmassa kan regenereras från PFAS och användas flera upprepade gånger, vilket har potential att minska reningskostnaden och behålla bra reduktion av de kortare PFAS. Regenerering av jonbytare har dock inte testats tidigare vid rening av lakvatten, bara vid rening av andra vattenströmmar. Dessutom behövde hantering av den förbrukade regenereringslösningen som innehåller höga PFAS halter studeras.

I föreliggande studie gjordes litteraturgenomgång, försök i labb-, bänk-, och pilotskala samt processberäkningar och kostnadskalkyler för att studera hur regenerering av jonbytare och återvinning av regenereringslösningen kan tillämpas vid rening av PFAS-förorenat vatten. Försöken utfördes vid Ragn-Sells avfallsanläggning Högbytorp.

Kortvariga labbförsök visade att det finns flera typer av jonbytare från de flesta stora leverantörer som fungerar bra vid rening av lakvatten från PFAS. De mest lovande av dessa testades avseende regenerering med två olika regenereringslösningar. En indikation från labbförsöken var att det är möjligt att regenerera jonbytarna och behålla liknande kapacitet i fler cykler av sorption-regenerering.

Pilotförsöken genomfördes i en anläggning bestående av förbehandling av lakvatten genom fällning, sedimentering, och ultrafiltrering följt av två jonbytarfilter som kördes i serie eller parallellt. Förbehandlingen fungerade för det mesta bra och producerade ett partikelfritt vatten, dock med en hög dos av en fällningskemikalie. Jonbytarfiltren renade det förbehandlade vattnet tills genombrott av medellånga PFAS observerades. Sedan regenererades ett av jonbytarfiltren och filtret togs i drift igen för att undersöka hur regenereringen påverkade kapaciteten för PFAS-reduktion. Resultaten visade att det mesta av sorberade PFAS tvättades bort från massan och att den regenererade massan hade en kapacitet som liknande en ny.

Den regenereringslösning som visade sig fungera bra i labb-, bänk-, och pilotskaleförsöken var 1% NH_4Cl i 80%vol etanol. För regenerering av 1 m^3 jonbytarmassa krävdes minst 13 m^3 av lösningen. Att regenerera jonbytare och skicka lösningen på destruktion kostar mer än att köpa ny jonbytarmassa. För att regenereringen ska vara ekonomiskt motiverad behöver den förbrukade regenereringslösningen återanvändas och/eller kemikalier från den behöver återvinnas. I projektet studerades två alternativ för återvinning av lösningen – destillering och nanofiltrering. Båda metoderna fungerade bra och separerade >98% av PFAS från regenereringslösningen. Koncentratet, som innehåller PFAS i halter 1 000 – 1 700 gånger högre än i inkommande lakvatten, kan då skickas på destruktion medan den renade regenereringslösningen återanvändas.

En grov kostnadsanalys visade att för de flöden och halter som förekommer i lakvatten på Högbytorp skulle regenerering och återvinning av regenereringslösningen med nanofiltrering vara ekonomiskt motiverad om en bra reduktion av medellånga PFAS eller väldigt höga reduktionsgrader (>95%) av de längre PFAS skulle krävas. Däremot, om 90% reduktionsgrad eller lägre bedöms vara tillräckligt för ΣPFAS4 eller ΣPFOAekv så bedöms regenerering och återvinning av regenereringslösningen i en egen anläggning att inte vara ekonomiskt motiverat. Däremot finns

en stor potential för en gemensam anläggning för regenerering av jonbytare från flera avfallsanläggningar eller andra verksamheter, liknande som det görs idag med reaktivering av aktivt kol.

Summary

The purpose of the project was to study the treatment of PFAS-contaminated landfill leachate with ion exchanger resins with a focus on the separation of substances with short and medium carbon chains. These substances are poorly separated with most techniques. Ion exchange filters initially separate these well when the filter is put into operation, but the degree of reduction quickly decreases. In order to maintain good separation of these substances, the ion exchange resin needs to be changed often, which entails a high treatment cost. Some studies have shown that ion exchange resins can be regenerated from PFAS and used several times, which has the potential to reduce the treatment cost and maintain good reduction of the shorter PFAS. However, regeneration of ion exchangers has not been tested before for treatment of leachate, only for treatment of other water streams. In addition, handling of the spent regeneration solution containing high PFAS levels needs to be studied.

In the present study, a literature review, experiments in lab, bench, and pilot scale as well as process calculations and cost estimations were made to study how regeneration of ion exchangers and recycling of the regeneration solution can be applied in the treatment of PFAS-contaminated water. The tests were carried out at Ragn-Sell's waste facility Högbytorp.

Short-term lab tests showed that there are several types of ion exchange resins from most major suppliers that work well in treating leachate from PFAS. The most promising of these were tested for regeneration with two different regeneration solutions. An indication from the lab tests was that it is possible to regenerate the ion exchangers and maintain similar capacity in several cycles of sorption-regeneration.

Pilot tests were carried out in a plant consisting of pretreatment of leachate by precipitation, sedimentation, and ultrafiltration followed by two ion exchange filters that were run in series or in parallel. For the most part, the pretreatment worked well and produced a particle-free water, although with a high dose of a flocculant. The ion exchange filters processed the pre-treated water until the breakthrough of medium-chain PFAS was observed. Thereafter, one of the ion exchange filters was regenerated and the filter was put back into service to investigate how the regeneration affected the PFAS reduction capacity. The results showed that most of the sorbed PFAS were washed out from the ion exchange resin and that the regenerated resin had a capacity similar to a new one.

The regeneration solution that proved to work well in the lab, bench, and pilot scale experiments was 1% NH_4Cl in 80%vol ethanol. For the regeneration of 1 m^3 of ion exchange resin, at least 13 m^3 of the solution was required. Regenerating ion exchangers and sending the solution for destruction costs more than buying new ion exchange resin. For the regeneration to be financially justified, the spent regeneration solution needs to be reused and/or chemicals from it need to be recycled. In the project, two options for recycling the solution were studied – distillation and nanofiltration. Both methods worked well and separated >98 % of PFAS from the regeneration solution. The concentrate, which contains PFAS in levels 1 000 – 1 700 times higher than in incoming leachate, can then be sent for destruction while the treated regeneration solution is reused.

A rough cost analysis showed that for the leachate volume and the water quality in leachate at Högbytorp, regeneration and recycling of the regeneration solution with nanofiltration would be economically justified if a good reduction of medium-length PFAS or very high reduction rates (>95%) of the longer PFAS were needed. On the other hand, if a reduction rate of 90% or less is to

be achieved for ΣPFAS4 or ΣPFOAeq, regeneration and recycling of the regeneration solution in a separate facility is not economically justified. On the other hand, there is good potential for a joint facility for the regeneration of ion exchangers from several waste facilities or other operations, similar to what is done today with the reactivation of activated carbon.

1 Introduktion

1.1 PFAS i lakvatten

Avfallsanläggningar hanterar stora mängder av avfall som ofta innehåller per- och polyflourerade alkylsubstanser (PFAS). Eftersom användning av PFAS är så utbrett och att ämnena började användas i en stor skala redan på 1950-talet förekommer dessa ämnen både i äldre avfall och i avfall som har en mycket kortare tidshorisont. PFAS finns därför både i det avfall som tas emot på avfallsanläggningar idag och även i det avfall som deponerades på 1900-talet. PFAS är en väldigt stor grupp av ämnen och det är endast fåtal av dessa som kan analyseras med tillräcklig noggrannhet. De viktigaste PFAS samt dess summaparametrar visas i Tabell 1.

I ett tidigare finansierat Avfall Sverige projekt påvisades att PFAS förekommer både i lakvatten från deponering av olika avfallstyper och även från verksamhetsytor där olika typer av avfall behandlas (Modin et al 2018). Halter av ΣPFAS i lakvatten varierar kraftigt och ligger inom området 1 000-25 000 ng/l (Naturvårdsverket 2016; Modin et al 2018; Malovanyy et al 2021). Gränsvärden med avseende på PFAS i ytvatten föreligger för närvarande endast för PFOS och prekursorer till PFOS, och är väldigt lågt i jämförelsen med halter i lakvatten (0,65 ng/l i inlandsytvatten och 0,13 ng/l i andra ytvatten som årsmedel, se HVMFS 2019:25). De kommunala reningsverk som tar emot förbehandlat lakvatten och är REVAQ-certifierade ska se till att haltbidraget av PFOS från lakvatten inte ska överstiga 1%. Det innebär ofta att PFOS i lakvatten måste reduceras till halter liknande som i kommunalt avloppsvatten.

Tabell 1. PFAS som ingår i någon av summaparametrar som har eller föreslås att ha ett gränsvärde i ytvatten eller dricksvatten.

Förkortning	Namn	Kategori	Antal fullfluorerade kolatomer	Ingår i ΣPFAS4 (LIVSFS 2022:12)	Ingår i ΣPFAS11 (HVMFS 2019:25)	Ingår i ΣPFAS21 (LIVSFS 2022:12)	Omräkningskoefficient till PFOAekv (EU Kommissionen 2022)
PFBA	Perfluorbutansyra	Perfluorerade karboxylsyror (PFCA)	3		X	X	0,05
PFPeA	Perfluorpentansyra		4		X	X	0,03
PFHxA	Perfluorhexansyra		5		X	X	0,01
PFHpA	Perfluorheptansyra		6		X	X	0,505
PFOA	perfluoroktansyra		7	X	X	X	1
PFNA	Perfluornonansyra		8	X	X	X	10
PFDA	Perfluordekansyra		9		X	X	7
PFUnDA	Perfluorundekansyra		10			X	4
PFDoDA	Perfluordodekansyra		11			X	3
PFTrDA	Perfluortridekansyra		12			X	1,65
PFTeDA	Perfluortetradekansyra		13				0,3
PFHxDA	Perfluorhexadekansyra		15				0,02
PFODA	Perfluoroktadekansyra		17				0,02
PFBS	Perfluorbutansulfonat	Perfluorerade sulfonsyror (PFSA)	4		X	X	0,001
PFPeS	Perfluorpentansulfonsyra					X	0,3005
PFHxS	Perfluorhexansulfonsyra		6	X	X	X	0,6
PFHpS	Perfluorheptansulfonsyra					X	1,3
PFOS	Perfluoroktansulfonsyra		8	X	X	X	2
PFNS	Perfluornonansyra					X	-
PFDS	Perfluordekansulfonsyra					X	2
PFUnDS	Perfluorundekansulfonsyra					X	-
PFDoDS	Perfluordodekansulfonsyra					X	-
PFTrDS	Perfluortridekansulfonsyra					X	-
6:2 FTSA	6:2 fluortelomersulfonat	Fluoro-telomerer	6		X	X	-
6:2 FTOH	6:2 fluortelomeralkohol						0,02
8:2 FTOH	8:2 fluortelomeralkohol						0,04
HFPO-DA (Gen X)	hexafluoropropyleneoxid dimersyra (eller ammonium perfluoro (2-methyl-3-oxahexanoat))	Annat					0,06
ADONA	Propansyra / ammonium 2,2,3-trifluoro-3-(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy)propanoat						0,03
C6O4	ättiksyra / 2,2-difluoro-2-((2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluoromethoxy)-1,3-dioxolan-4-yl)oxy)-ammonium						0,06

Det var länge omdiskuterat att det behöver fastställas begränsningsvärden avseende fler PFAS eller PFAS-grupper för att begränsa spridning av PFAS och negativ påverkan på miljön. Utifrån de diskussioner som IVL hade med flera avfallsanläggningar bedöms att avsaknaden av en tydlig kravbild hindrar även implementering av PFAS-rening. I slutet av 2022 presenterades förslag på ett nytt EU-direktiv som kommer fastställa ett gränsvärde i ytvatten på 4,4 ng/l PFAS utryckt som $\Sigma PFOA_{ekv}$ (EU Kommissionen 2022). $\Sigma PFOA_{ekv}$ beräknas från halter av 24 olika PFAS multiplicerade med relativa toxiciteten av ämnet i jämförelse med toxiciteten av PFOA. Till viss mån kan även nya gränsvärden avseende PFAS i dricksvatten på 4 ng/l för ΣPFAS4 och 100 ng/l för ΣPFAS21 (LIVSFS 2022:12) vara styrande vid val av lämpligt krav avseende reduktion av PFAS i lakvatten, i de fall där lakvatten påverkar råvattenkvaliteten vid dricksvattenproduktion.

I ett tidigare projekt som delvis finansierats av Avfall Sverige, utvärderades flera reningstekniker för rening av lakvatten från PFAS och togs fram rekommendationer för val av relevant reningsmetod beroende på vattnets karaktär och reningsmål. Resultat av projektet visade att de mest gångbara metoderna för rening av PFAS-förorenat vatten är användning av granulerat aktivt kol (GAK), jonbytare samt skumfraktionering. Skumfraktionering ger de lägsta reningskostnaderna om långtgående avskiljning av endast långkedjiga PFAS (som PFOS och PFOA) krävs. Avskiljningsgraden avseende kortkedjiga PFAS (som PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA) är mycket låg. Dessa kortkedjiga PFAS avskiljs bra med jonbytare och kolfilter under första tiden men genombrott för dessa kommer mycket tidigare än för de större PFAS-molekylerna, vilket gör att om målet är att avskilja alla PFAS (inte bara långkedjiga) krävs en mycket hög förbrukning av kol eller jonbytare, minst dubbelt så hög som för rening av endast PFOS. Om kol eller jonbytare används endast en gång och sedan skickas för destruktion (högtemperaturförbränning) leder det till en hög kostnad, ökad resursanvändning och hög klimatpåverkan.

1.2 Rening av PFAS-förorenat vatten med jonbytare samt regenerering

För de flesta applikationer, som avmineralisering, reduktion av hårdhet eller reduktion av metaller (inklusive vid rening av lakvatten), används samma jonbytarmassa många gånger innan den byts mot en ny. Efter att reningsgraden sjunker till under målvärdet tvättas jonbytaren med en regenereringslösning, sköljs av med rent vatten, och tas i drift på nytt. Som regenereringslösning används vanligtvis en lösning av natriumklorid (NaCl) eller natriumhydroxid (NaOH) vid regenerering av anjonbytare, även om andra regenereringslösningar förekommer också. De förbrukade regenereringslösningarna innehåller allt som jonbytaren avskilt från vatten under drifttiden. I de flesta applikationerna är syftet med reningen är att få ett rent vatten och koncentratet innehåller inte farliga komponenter och kan släppas ut i avloppsvattennätet. Vid behov kan koncentratet renas innan utsläpp.

De typer av jonbytarmassa som rekommenderas av leverantörer för rening av PFAS-förorenat vatten marknadsförs av leverantörerna som massor för engångsanvändning. Efter att tillräcklig reningsgrad inte längre kan uppnås ska jonbytarfilter tömmas, en ny jonbytarmassa fyllas och den förbrukade massan skickas på destruktion. I Malovanyy et al (2021) beskrevs flera metoder för kvittblivning av förbrukad jonbytarmassa. Studien rekommenderar att skicka massan på högtemperaturförbränning, även om förbränning med annat icke farligt avfall är för närvarande tillåten.

Rening av PFAS-förorenat vatten med jonbytarfilter studerats i flertal studier och i vissa av dem har det även testats att regenerera jonbytaren med olika lösningar för att återställa kapaciteten. Rening av förorenat grundvatten samt koncentrat från nanofiltrering av grundvattnet testades i Uppsala i labbskala med användning av jonbytare Purolite A600 (McCleaf et al 2017, Franke et al 2018). Jonbytaren visade upp till två gånger högre kapacitet för reduktion av PFCA per liter av materialet jämfört med aktivt kol. Inga försök att regenerera jonbytaren rapporterats i studierna.

Senevirathna et al (2010a) studerade en hel rad av kommersiella polymera material som har jonbytefunktionalitet (Dowex Marathon A och Amberlite IRA-400) eller som inte har det och fungerar endast som syntetiska sorbenter (Dowex Optipore V493, Dowex Optipore L493 och Amberlite XAD4). I studien analyserades sorption av endast PFOS från avjonat vatten och sorptionskapaciteterna jämfördes med GAK (Filtrasorb 400). Alla syntetiska material visade en högre sorption jämfört med GAK. Vid jämviktshalten i vatten på µg/l nivå rekommenderades Amberlite IRA-400 medan för jämviktshalten på ng/l nivå rekommenderades Amberlite XAD4 och Dowex Marathon A.

Senevirathna (2010b) studerade regenerering av flera syntetiska polymera material och GAK med metanol efter att materialen användes i kolonnförsök med rening av PFOS-spikat avjonat vatten. Alla polymera material (Dowex Optipore V493, Amberlite XAD4, Dowex Optipore L493) regenererades med nära 100% återvinning av sorberad PFOS medan för GAK (Filtrasorb 400) var återvinningsgraden bara ca 40%.

Carter et al (2010) undersökte möjligheten att regenerera jonbytare Amberlite IRA-458 med 0,32 M lösning av NaOH eller NaCl efter att jonbytaren var mättad med PFOS och PFBS. Bara upp till 4% av den sorberade mängden kunde regenereras vilket visat att regenerering med NaOH eller NaCl inte är effektiv. Anledning till detta kan vara att PFAS har låga lösligheter i en koncentrerad lösning av en salt eller en bas.

Chularueangaksorn et al (2013) testade regenerering av anjonbytare Dowex Marathon A och Purofine PFA300, en syntetisk organisk sorbent utan jonbytefunktion Amberlite XAD4 samt GAK Filtrasorb 400. Marathon A och PFA300 regenererades med 5% NaCl i 70%vol metanol medan XAD4 och GAK regenererades med 100% metanol. Nära 90 % av sorberade PFOA regenererats från XAD4 med endast ca 5 BV av metanol. Materialet hade dock den lägsta sorptionskapaciteten bland de undersökta materialen. PFA300 hade den högsta kapaciteten och kunde regenereras med ca 80% PFOA återvinning vid 18 BV och ca 90% återvinning vid 40 BV av regenereringslösningen. Återvinningsgraden för Marathon A och GAK var 60-65 %.

Den mest omfattande studien om regenerering av jonbytare vid PFAS-rening bland de som gicks igenom i projektet genomfördes av Zaggia et al (2016). Tre olika anjonbytare, Purolite A520E, Purolite A600E och Purolite A532E testades i kolonnförsök med rening av PFAS-förorenat dricksvatten och sedan regenererades med 11 olika regenereringslösningar. A532 visade längst drifttid innan genombrott medan A600E hade snabbast genombrott av PFAS. Som regenereringslösningar testades 5% saltlösningar i vatten (NaCl, KCl, NH_4Cl), 2% lösningar av bas i vatten (NaOH, KOH, NH_4OH), lösningar bestående av 0,5% av salt och 0,5% av bas (NaCl+NaOH, KCl+KOH, NH_4Cl+NH_4OH), 1% NH_4Cl i 80%vol etanol eller metanol. Återvinning av sorberat PFAS var väldigt låg vid regenerering med salt- eller baslösningarna. A532E regenererades inte heller med lösningarna bestående av 0,5% salt och 0,5% bas. De andra två jonbytarna regenererades delvis med dessa lösningar och det var tydligt att den ammoniumbaserade lösningen regenererade bäst (PFAS återvinning på ca 80% för A520E och ca 50% för A600E) medan den natriumbaserade lösningen visade sämst resultat (<20% återvinning). Alla tre jonbytarna regenererades bäst med de etanol- eller metanolbaserade lösningarna med

PFAS-återvinning på ca 90%. Det kunde inte ses någon tydlig skillnad i regenereringsnivån mellan den etanol- och den metanolbaserade lösningen. I studien gjordes ytterligare försök med A600E samt A520E för att studera hur regenerering med en lösning av 0,5 % NH_4Cl och 0,5 % NH_4OH påverkar sorptionskapaciteten efter tre cyklar av sorption/regenerering. A600E regenererades sämre med den lösningen och man såg en stadig minskning av sorptionskapaciteten. A520E regenererades bättre och minskning av kapaciteten i tre cyklar var endast ca 15 %.

Regenerering av jonbytare Purofine PFA694E samt GAK Filtrasorb 400 testades även i det tidigare genomförda Avfall Sverige projektet där rening av lakvatten från PFAS studerats (Malovanyy et al 2021). Regenerering av PFA694E med 3 % NaOH i vatten visade sig inte vara effektiv. Jonbytaren kunde dock regenereras med 67-75 % återvinning av PFAS när 6 % NaCl lösning i 70 %vol metanol användes. Regenerering av GAK var inte heller effektiv då endast ca 10 % av den sorberade PFAS-mängden kunde återvinnas.

Regenerering av jonbytare med ett organiskt lösningsmedel är kostsam och inte ekonomiskt motiverat om den förbrukade lösningen destrueras. Företaget ECT2 äger patent på en teknik som bygger på användning av jonbytare för PFAS reduktion med vidare regenerering med en lösning av ett organiskt lösningsmedel, eventuellt med andra komponenter, och återvinning av lösningsmedlet genom destillation. Det finns flera tillämpningar att tekniken i full skala, dock har hela tekniken, inklusive regenerering, inte testats för rening av lakvatten tidigare (ECT2 2021).

2 Mål och syfte

Syftet med projektet var att vidareutveckla tekniken för rening av PFAS-förorenat lakvatten som bygger på användning av jonbytare, regenerering av jonbytare för flergångsanvändning och återvinning av regenereringslösningen för att möjliggöra mindre kostsam rening av lakvatten från en rad olika PFAS-ämnen (inte bara långkedjiga).

Målen för projektet var att:

1. Utvärdera potential av flera typer av jonbytare för reduktion av PFAS från lakvatten och regenerering av dem med olika regenereringslösningar.

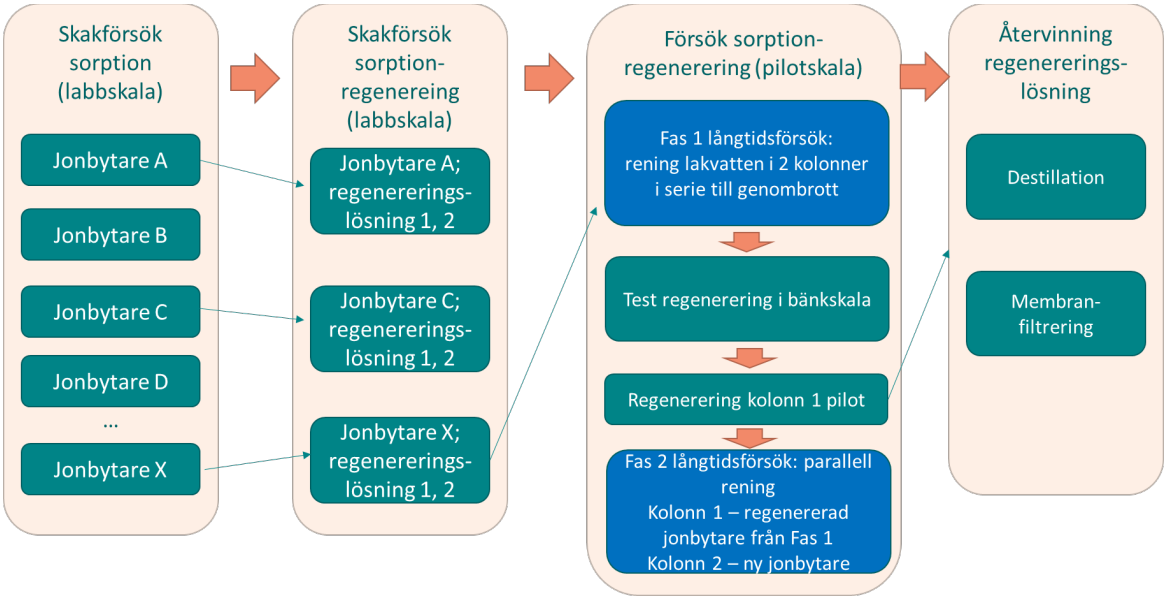
2. Testa rening av lakvatten från PFAS (med fokus på reduktion av även kortkedjiga PFAS) med vald jonbytare i pilotskala, regenerering av jonbytare och användning av den regenererade jonbytaren för rening av lakvatten.

3. Testa två metoder av separation av PFAS från förbrukad regenereringslösning.

3 Metod

3.1 Genomförandebeskrivning

För att uppnå det övergripande målet med projektet genomfördes projektet i flera steg som visas schematiskt i Figur 1 samt beskrivs kortfattat nedan med mer detaljerad metodbeskrivning i följande kapitel.



Figur 1. Schematisk bild av alla experimentella försök som genomfördes i projektet.

1. Val av jonbytarmassa för labbförsök. Det genomfördes en litteraturstudie för att sammanfatta resultat av tidigare försök med olika typer av jonbytare med fokus på, i första hand, sorption av PFAS från vatten, och, i andra hand, på regenerering av jonbytare med olika lösningar. I det steget togs även kontakt med största leverantörer av jonbytarmassa och diskuterades vilken massa passar bäst för ändamålet samt vilka regenereringslösningar är värt att prova. Prover av utvald jonbytarmassa beställdes och användes i labbförsök.
2. Labbförsök jämförelse sorptionskapacitet. I det här steget gjordes skakförsök med de olika valda jonbytarna och lakvatten från Högbytorp avfallsanläggning. Syftet var att utvärdera sorptionskapaciteten avseende sorption av, i första hand, PFAS med kort och medellång kolkedja och välja den typ av jonbytarmassa som ska användas för vidare försök med regenerering.
3. Labbförsök regenerering jonbytare. Fyra olika typer av jonbytarmassa testades genom skakförsök med upprepad sorption följt av regenerering. Två regenereringslösningar testades. Utifrån resultat av dessa försök valdes jonbytarmassa för genomförande av pilotförsök.
4. Kontinuerlig rening i pilotskala innan regenerering. Två seriekopplade kolonner med den valda jonbytarmassan renade förbehandlat lakvatten från Högbytorp under kontinuerlig drift tills att sorptionskapaciteten avseende PFAS med medellång kolkedja var uppnått i den första av de två filtren.
5. Bänkskaleförsök regenerering. En mindre mängd av jonbytarmassa togs från det första filtret, fylldes i två mindre kolonner, och regenererades med de två undersökta regenereringslösningarna. Även kompletterande skakförsök gjordes för att preliminärt se om massan behåller sin sorptionskapacitet efter regenerering. Baserat på resultat av dessa försök valdes regenereringslösning för pilotförsöken.
6. Regenerering i pilotskala. Den valda regenereringslösningen användes för att regenerera det första jonbytarfiltret i piloten.
7. Kontinuerlig rening i pilotskala efter regenerering. Den regenererade massan användes på nytt för rening av lakvatten av samma ursprung som tidigare. Det andra filtret kördes parallellt med en annan typ av jonbytarmassa för att utvärdera skillnader mellan de olika massorna vid kontinuerlig drift.

8. Återvinning av regenereringslösning. Det gjordes försök med att separera PFAS från den förbrukade regenereringslösningen med destillering och nanofiltrering för att utvärdera möjligheten att vidare uppkoncentrera PFAS och samtidigt rena regenereringslösningen för återanvändning i nästa regenereringscykel.

3.2 Skakförsök

Syftet med skakförsök i projektet var att snabbt bedöma jämviktsfördelning av föroreningar mellan vattenfas och sorptionsmaterial. I alla försök användes 2 liter lakvatten som blandades med en viss mängd jonbytarmassa under två dygn vartefter vattnet dekanterades och analyserades avseende PFAS. Samma sats lakvatten användes vid jämförelse av olika material. I den första utvärderingen av sorptionskapaciteten testades 4 olika doser av varje jonbytarmaterial för att kunna beräkna kapaciteter vid olika doser och ta fram isotermsdiagram. De doser som testades var 30, 70, 200 och 500 mg/l.

Totalt var det 9 olika typer av jonbytare som testades (Tabell 2). Jonbytarna valdes utifrån litteraturgenomgången (se kapitel 1.2) och diskussion med leverantörer. Purofine PFA694E användes i flertal kolonnförsök med rening av PFAS-förorenat lakvatten och även regenererats bra med metanolbaserade lösning (Malovanyy et al 2021). Purolite A520E och A532E testades Zaggia et al (2016) och regenererats bra med lösningar av etanol och metanol. A520E regenererades även bra med en ammoniumbaserad lösning i samma studie. Purofine PFA300 visade högst sorption av PFOA bland testade jonbytare i Chularueangaksorn et al (2013) och kunde även regenereras bra med en metanolbaserad lösning. Lewatit TP108 och Amberlite PSR3 valdes på rekommendation av Lanxess respektive DuPont, även om det saknades några vetenskapliga studier där dessa jonbytare användes för rening av PFAS-förorenat vatten. Eftersom företaget ECT2 jobbar just med en teknik som bygger på regenerering av jonbytare inkluderades båda två rekommenderade jonbytare från teknikleverantören. Amberlite XAD4 är det enda materialet som inte har jonbytarfunktion utan är en syntetiskt polymer sorbent. Materialet studerats i flera studier med bra resultat på regenerering med metanol (Chularueangaksorn et al 2013 Senevirathna 2010b).

Vidare i projektet, när regenerering av utvalda jonbytare testades, gjordes försök med endast den högsta dosen på 500 mg/l. Eftersom syftet med försöken var att analysera om jonbytaren kan regenereras och om den behåller sin kapacitet efter regenerering gjordes tre cykler av sorption-regenerering med samma prov av jonbytarmassa. PFAS-halter analyserades dock endast efter sorptionsfasen eftersom analys av PFAS i regenereringslösningen som innehåller organiskt lösningsmedel och salt är svår. Regenerering av materialet har därmed utvärderats genom att jämföra reduktionsgraden och sorptionskapaciteten i de tre sorptionscyklarna. Om reduktionsgraden var samma eller väldigt liknande betydde det att regenereringen förnyade kapaciteten av jonbytaren till samma nivå som en ny jonbytarmassa har. Kontakttiden vid både sorption och regenerering var 2 dygn. Efter regenereringsfasen sköljdes jonbytaren med en liten volym av rent vatten tre gånger innan nästa sorptionsfas, för att undvika att rester av regenereringslösningen påverkar sorptionen i nästa cykel.

Tabell 2 Sorption-/jonbytarmassa som testade i labbskaleförsök

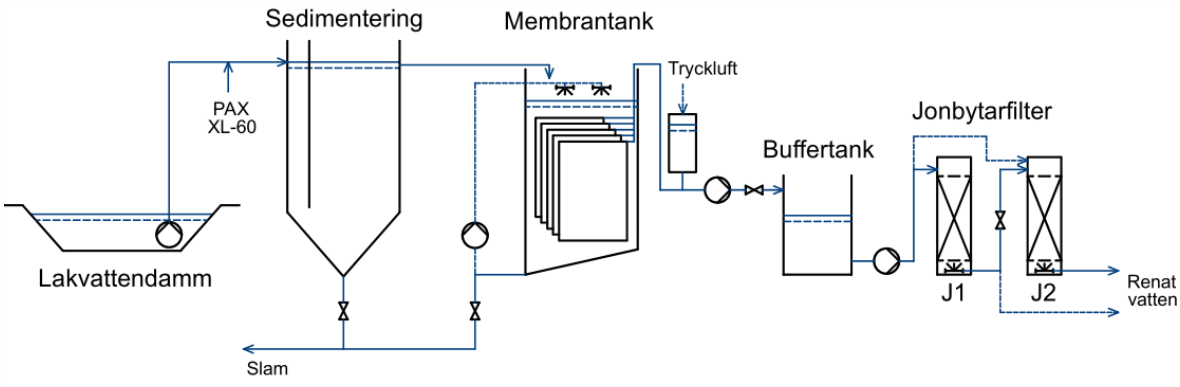
Produktnamn	Typ	Funktionell grupp	Applikation
Purofine PFA694E	gel	Complex amino	Rening av PFAS-förorenat vatten
Purolite A532E	gel	Complex amino	Avskiljning av hydrofoba anjoner, avskiljning av perklorater
Purofine PFA300	gel	Typ II Quaternary Ammonium	Avmineralisering industriellt vatten
Purolite A520E	makroporös	Typ I Quaternary Ammonium	Avskiljning av nitrat
Amberlite PSR3	makroporös	Tri-n-butyl amine	Avskiljning av perklorat och nitrat
Lewatit TP108	gel	Quarternary Ammonium	Rening av PFAS-förorenat vatten
ECT2 LC4	gel	uppgift saknas	Rening av PFAS-förorenat vatten, engångsanvändning
ECT2 A3F	makroporös	uppgift saknas	Rening av PFAS-förorenat vatten, regenerering
Amberlite XAD4	Polymerisk sorbent (ingen jonbytarfunktion)		Sorption av organiska föroreningar från vatten, analysupparbetning av prover

Två typer av regenereringslösning testades i detta projektsteg baserat på resultat från litteraturstudien. Den ena bestod av 0,5% NH_4Cl och 0,5% NH_4OH i kranvatten. Den andra bestod av 80% lösning av etanol (vol%) med inblandning av 1% NH_4Cl (vikt%). Dessa lösningar var mest effektiva för regenerering av jonbytare efter sorption av PFAS bland de som testats av Zaggia et al (2016).

3.3 Pilotanläggning

Pilotförsöket gjordes på en delström av obehandlat lakvatten från Högbytorps avfallsanläggning. Lakvattnet har sitt ursprung i en aktiv IFA-deponi där förorenade massor deponerats sedan 2003.

Olika leverantörer och utformningar av pilotanläggningar diskuterades i projektgruppen. Beslut togs om att hyra en anläggning bestående av fällning, sedimentering och ultrafiltrering samt två trycksatta seriekopplade jonbytarfilter, som benämns J1 och J2 vidare i rapporten (Figur 2). Motivering med den utformningen av piloten var att ultrafiltrering producerar partikelfritt vatten och igensättning av jonbytarfilter med slam skulle kunna undvikas. Anläggningen hyrdes från Aquarden och senare av Vandrensning, som tog över verksamheten med PFAS-rening av lakvatten från Aquarden. Senare i projektet, efter att J1 regenererades, har jonbytarfiltrena byggts om till parallell drift.



Figur 2. Schema av pilotanläggning.

Figur 3. Foton av pilotanläggning: till vänster – membrantank med sedimentering i bakgrunden; mitten – membrantank; till höger – jonbytarkolonner.

Huvuduppgifter om anläggningen sammanfattas i Tabell 3. I tabellen anges både driftflöden (de flöden som pumparna styrs mot) och medelflöden som inkluderar även perioder när pumparna inte är igång på grund av backspolning av membranfilter eller den tid som behövs för att fylla tankar efter slamuttag.

Tabell 3. Storlek på steg i pilotanläggningen. Uppehållstider, belastningar och flux (flöde genom 1 m² memban) beräknade för flöde vid drift

	Sedimentering	Membranfilter/ filtertank	Jonbytarfilter (vid seriedrift)	Jonbytarfilter (vid parallell drift)
Driftflöde, m^3/h	1,50	1,00	1,00	0,50 x 2
Medelflöde, m^3/h	1,00	0,70	0,70	0,35 x 2
Yta, m^2	0,80	1,00	0,07 x 2	0,07 x 2
Volym, m^3	0,95	0,95	0,075 x 2	0,075 x 2
Uppehållstid, min	38	57	4,5 i varje filter	9 i varje filter
Ytbelastning, m/h	1,9	-	14,2	7,1
Membranyta, m^2	-	28	-	-
Flux, l/m^2, h	-	36	-	-

I förfällningssteget doserades fällningskemikalie PAX – XL 60 (polyaluminiumklorid). Dosen varierade lite vid olika perioder men låg i senaste fasen, där membranfiltret fungerade mest stabilt, på 550 ml/m^3. Slamuttag skedde 2 gånger per timme genom öppning av bottenventilen på sedimenteringstanken.

Permeatpumpen styrdes mot ett fast börvärde på permeatflöde men förreglades av för lågt tryck i permeatledningen. Membranet klarar undertryck på -0,7 barg men trycket begränsades till -0,3 barg i projektet för att minska risken med irreversibel scaling och fouling. Var 25:e minut tömdes 5% av membrantankvolymen för att få bort slam som sedimenterar på botten vartefter gjordes en backpuls med permeatet genom membranet för att avlägsna filterkakan från membranytan. Backpulsen gjordes genom att leda tryckluft till en tank fylld med permeatet.

Membranrengöring (CIP, cleaning in place) gjordes regelbundet 1–2 ggr/vecka. Extra rengöringar gjordes vid behov när permeabiliteten sjönk till för låga värden så att det var svårt att behålla det önskade flödet. CIP kunde göras på två olika sätt, antingen så kallat spray-CIP, eller dränkt CIP. För regelbunden rengöring användes endast spray-CIP med hypoklorit medan vid en större minskning av permeabilitet användes en kombination av spray-CIP med hypoklorit följt av spray-CIP med saltsyra eller dränkt-CIP med hypoklorit eller syra. Vid spray-CIP tömdes membrantanken helt, tanken fylldes sedan till 10% med rent vatten, 5 liter av hypoklorit eller syra tillsättes, och kemikalielösningen spreds ovanifrån genom 4 st dysor under 1 h. Sedan tömdes kemikalielösningen, tanken och spray-systemet sköljdes med rent vatten två gånger och membranfiltret togs åter i drift. Vid dränkt CIP tömdes innehållet av membrantanken vartefter den fylldes med vatten med inblandning av 15–25 liter av hypoklorit eller saltsyra. Efter ca 24 h tömdes tanken, sköljdes två gånger med rent vatten och membranfiltret togs åter i drift.

Membranets permeabilitet kunde följas i tid genom mätning av tryck i permeatledningen under kontinuerlig drift samt genom renvattentester. Renvattentester gjordes direkt efter CIP, dock inte efter varje CIP utan bara efter de CIP som gjordes för att rengöra membranet efter större minskningar av kapaciteten samt efter några regelbundna CIP för att följa eventuella irreversibla igensättningar. Vid renvattentest fylldes membrantanken med rent kranvatten och permeatpumpen kördes stegvis med allt högre varvtal. Permeatflödet och trycket i permeatledningen antecknades och användes för beräkning av permeabiliteten.

Permeatet samlades i en buffertank och pumpades vidare genom jonbytarkolonnerna med ett fast flöde. Eftersom membranfiltret inte kunde förse jonbytarna med konstant flöde stoppades pumpen till jonbytarfiltren vid en låg nivå i buffertanken.

3.4 Regenerering av jonbytare

Regenerering av jonbytare gjordes först i bänkskala för att välja den lösning som ger bra återställning av jonbytarens kapacitet. Sedan användes de valda lösningarna för regenerering i pilotskala.

Regenerering i bänkskala gjordes i två mindre kolonner med en total volym av jonbytare av 1,3 liter i varje kolonn (Figur 4). Flera olika regenereringslösningar användes, som beskrivs mer detaljerad i kapitel 4.3.4. Förutom samma lösningar som användes i skakförsöken testades även regenerering med 10% NaCl. Flera prover av utgående regenereringslösning togs under regenereringsförsöken och mängden PFAS som släppts ut från jonbytaren jämfördes med den beräknade mängden som sorberats under kontinuerliga reningen innan regenerering. Svårigheten med den jämförelsen är dock att det är jonbytarmassa från övre delen av J1 som användes i

bänkskaleförsöken men det endast är sorption i hela filtret som går att beräkna från analysresultaten. Eftersom jonbytarfiltret inte backspolades behölls kolonnverkan vilket innebär att jonbytarmassan i övre delen av kolonnen sorberade mer av de långkedjiga PFAS per liter massa än hela kolonnen i genomsnitt. De kortkedjiga PFAS sorberas sämre och det är vanligt med en negativ reduktionsgrad efter genombrottet. Därför kan halten av korta PFAS i jonbytare från övre delen av kolonnen vara lägre än medel för hela filtret medan de långkedjiga PFAS kan vara överrepresenterade.

Figur 4. Regenerering i bänkskala (till vänster) och i pilotskala (till höger). Notera färgen av förbrukad regenereringslösning.

Det gjordes även skakförsök med prover av jonbytare som regenererades med de olika lösningarna för att bekräfta att kapaciteten för sorption har ökat efter regenereringen. Försöken genomfördes med samma metodik som är beskriven i kapitel 3.2.

Regenerering i pilotskala gjordes med de lösningar som gav bäst återställning av kapaciteten i bänkskaleförsöken. Jonbytaren regenererats först med 10% NaCl lösning (1 m^3, motsvarar 13 BV) och sedan med 80 vol% lösning av etanol med inblandning av 1 massprocent NH_4Cl (också 1 m^3). För att minska antändningsrisken användes en pneumatisk pump, alla behållare och utrustning var jordade och jordade slangar användes.

Regenereringsgrad beräknades som PFAS-mängden i den utgående lösningen delat med en beräknad PFAS-mängd som sorberats av samma mängd jonbytare från lakvatten. En svårighet i utvärdering av regenereringsgraden är osäkerheten av analysen av regenereringslösningar. Vattenprover som analyseras avseende PFAS upparbetas genom fastfasextraktion. Det innebär att vattenprovet filtreras genom en sorbent varvid PFAS stannar kvar på sorbenten. Sorbenten regenereras sedan med metanol och metanollösningen används sedan vidare för analysen i en masspektrometer. Det går således inte att upparbeta en koncentrerad lösning av PFAS i etanol på samma sätt som vanliga vattenprover eftersom bara en bråkdel av PFAS kommer sorberas i

fastfasextraktionssteget. I det här projektet användes två sätt för provupparbetning av regenereringslösningar innehållande etanol:

1. Provet späddes 500 gånger med avjonat vatten och analyserades som vanligt vattenprov.
2. 2 ml av provet torkades vid rumstemperatur i en provflaska. Brun avlagring bildades på botten av flaskan. Avlagringen löstes upp med 5 ml 1% NaOH. Sedan tillsattes ca 950 ml avjonat vatten, vattenprovet neutraliserades med 1% HCl till neutralt pH och späddes till en total volym av 1000 ml.

Flera prover analyserades med båda upparbetningsmetoderna. Storleksordningen på rapporterade halter var samma i dessa prover men upparbetning enligt metod (1) gav generellt högre halter av vissa PFAS. Prover på samma förbrukad lösning från regenerering i pilotskala som upparbetats på samma sätt skickades på analys flera gånger i samband med olika försök och analysresultaten skiljde sig med upp till 50% mellan analysomgångarna. Osäkerheten vid analys av etanolbaserade regenereringslösningar är således så hög att det kan endast göras en grov bedömning av regenereringsgraden.

3.5 Försök med återvinning av regenereringslösning

3.5.1 Destillering

Destillering av regenereringslösningen gjordes i en laboratorium destillator vid 80 °C (Figur 5). Eftersom den testade regenereringslösningen bestod av 80% vol etanol stoppades destilleringen efter att ca 80% av volymen destillerades. Det framgick även tydligt hur temperaturen ökade strax innan 80 % kondensat samlats upp till följd av minskad etanolhalt vid försöket. Temperaturen mättes i lösningen under försöket.

Figur 5. Labbskaleutrustning som användes för återvinning av regenereringslösning genom destillering.

3.5.2 Nanofiltrering

Det gjordes försök att filtrera den förbrukade regenereringslösningen genom olika nanofiltermembran. Eftersom regenereringslösningen innehåller 80% etanol och därför är brandfarlig var det svårt att använda en traditionell nanofiltreringspilot för försöken på grund av arbetsmiljörisker. All elektrisk utrustning som används för filtrering av brandfarliga vätskor ska vara EX-klassat, vilket är ovanligt för högtryckspumpar som används i piloter för vattenrening.

Det gjordes därför försök att använda ultrafiltreringsutrustning i labbskala för ändamålet. Amicon Stirred Cell 500 ml användes i försöken (Figur 6, vänster). Utrustningen består av en behållare i genomskinlig plast utrustad med en magnetomrörare för att skapa tvärflöde vid membranytan. Kärlet trycksätts med en gas (tryckluft användes) till max 5 bar.

Figur 6. Nanofiltreringsutrustning: till vänster - Amicon Stirred Cell (max 5 bar); till höger – membrantestutrustning (50 bar).

För nanofiltreringsförsök med högre tryck användes labbskaleutrustning som har en liknande utformning och princip som Amicon testcell men är byggt i rostfritt stål och trycksätts med kvävgas för att minska explosionsrisken. Utrustningen klarar max 100 bar och kördes vid 40 bar under alla försök. Även denna testcell är utrustad med magnetomrörare som kördes på 600 rpm. Testcellen behövdes fyllas på med lösningen 3 gånger under ett försök med en hög volymetrisk återvinning eftersom cellen har en begränsning på minsta volymen av lösning som måste finns i cellen under drift. Det gjordes endast preliminära tester med Amicon Stirred Cell och resultaten redovisas inte i denna rapport eftersom resultaten med högre tryck är mer representativa.

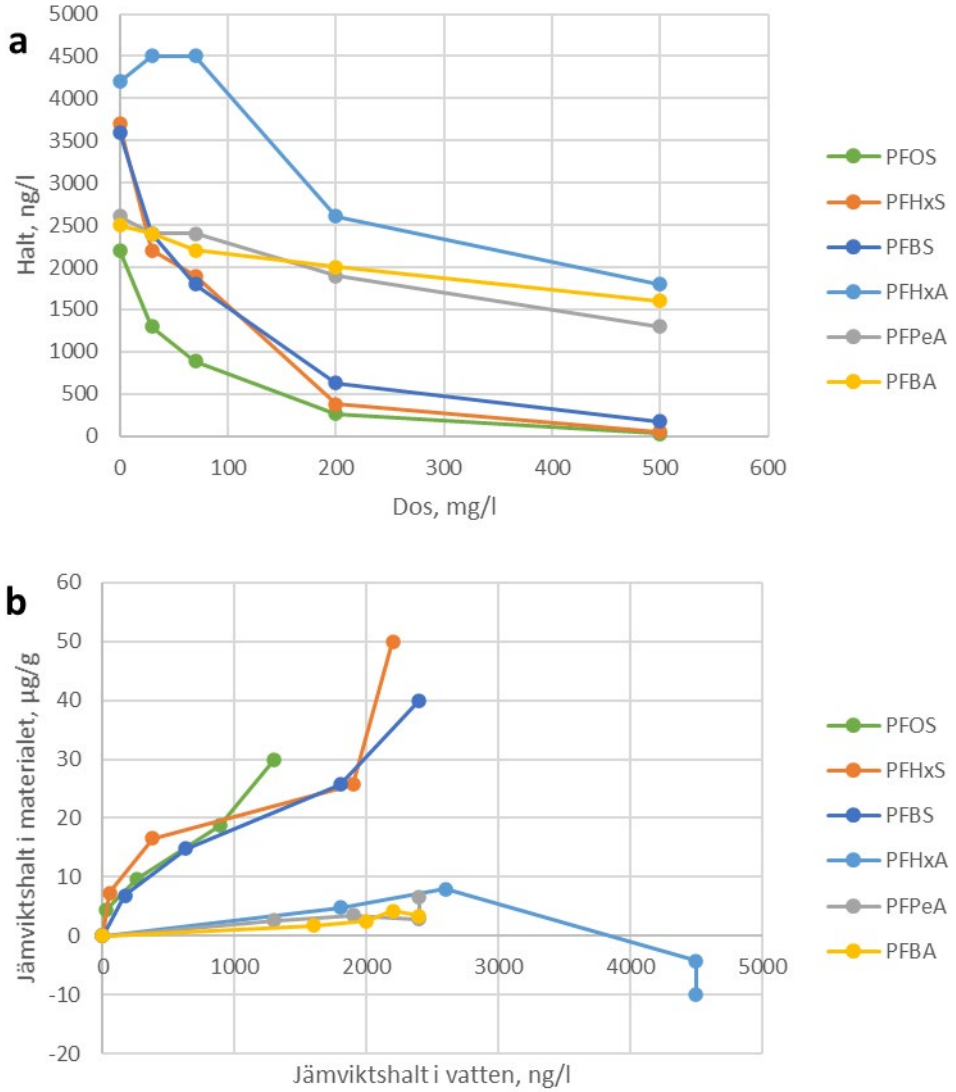
4 Resultat

4.1 Labbförsök jämförelse sorptionskapacitet

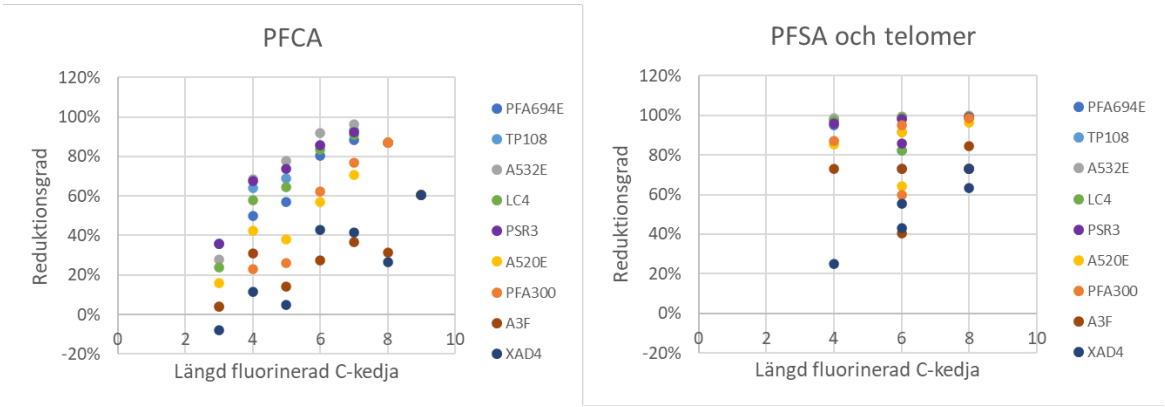
Huvudsyftet med försök i detta skede av projektet var att jämföra olika jonbytarmaterial med varandra och välja flera av dem för vidare försök men även att välja den mängd jonbytare som är lämpligt att använda. Eftersom målet med projektet var att undersöka hur reduktion av korta och medellånga PFAS kan förbättras är det intressant att välja just den mängd av ett material som ger en mätbar men inte fullständig reduktion av medellånga PFAS. Vid en hög mängd av jonbytarmaterialet i förhållande till behandlad volym skulle reduktionen vara bättre men materialet skulle ha mycket kapacitet kvar efter försöket och det skulle bli svårt att utvärdera resultat av regenereringsförsök.

Ett exempel på resultat för jonbytare Purofine PFA694E vid reduktion av korta och medellånga PFAS visas i Figur 7. Som förväntat, renas sylfonylsyror PFBS och PFHxS mycket bättre än motsvarande karboxylsyror (PFBA respektive PFHxA). Vid doser av jonbytare på 30–100 mg/l är reduktionen så liten att den ligger inom osäkerhetsmarginal för analysmetoden. En dos av 200 mg/l ger en mätbar reduktion av PFBA och PFHxA för Purofine PFA694E men väldigt låg reduktion för vissa andra material. Från Figur 7b ser man också att vid låga doser är reduktion av PFAS per gram av jonbytare är högre och det är dessa högre kapaciteter som kan förväntas vid kolonndrift av jonbytarfilter. Dock är osäkerheten av resultat hög vid användning av låga doser och låga reduktionsgrader. Därför har dosen 500 mg/l valts för vidare försök och i alla labbförsök har reduktionsgraden vid endast denna dos utvärderats.

Resultat för alla material och den högsta dosen på 500 mg/l visas i Figur 8 och Tabell 4. För alla material är reduktionsgraden starkt beroende av längden på fluorerade kolkedjan där långkedjiga PFAS avskiljs bättre än de med en kort kedja. Reduktion av PFSA är också mycket bättre än reduktion av PFCA av samma kolkedjelängd för alla jonbytarmaterial. Dessa resultat stämmer överens med andra försök med kontinuerlig rening av lakvatten med jonbytare (Malovanyy et al 2021). Lägst reduktion uppvisade XAD4, som är en sorbent utan jonbytarfunktionaliteten, samt jonbytare A3F. En annan grupp med liknande, något bättre, reduktionsgrader består av A520E och PFA300. Den gruppen av jonbytarmaterial som visade bäst reduktionsgrad var PFA694E, TP108, A532E, LC4 samt PSR3. Även vid den näst högsta dosen, 200 mg/l, var utfallet av jämförelsen samma som för 500 mg/l. De högsta reduktionsgraderna vid båda doser uppvisade A532E, även om skillnaden mellan andra bra presenterande jonbytare inte var stor.



Figur 7. Resultat av skakförsök med olika doser av Purofine PFA694E: a – halter av PFAS efter skakförsök; b – isotermdiagram beräknade utifrån halter efter skakförsök.



Figur 8. Jämförelse av olika material vid rening av lakvatten i skakförsök med en dos av 500 mg/l.

Tabell 4. Resultat av skakförsök med olika material med en dos av 500 mg/l.- Färgmarkering där grönt – 100% reduktion, röd – 0% reduktion.

	Halt inkommande lakvatten, ng/l	Längd fluorinerad C-kedja	PFA694E	TP108	A532E	LC4	PSR3	A520E	PFA300	A3F	XAD4
PFBS	3600	4	95%	98%	99%	97%	96%	85%	87%	73%	25%
PFHxS	3700	6	99%	99%	100%	99%	98%	92%	95%	73%	43%
PFOS	2200	8	99%	99%	100%	99%	99%	96%	99%	85%	63%
PFBA	2500	3	36%	36%	28%	24%	36%	16%	4%	4%	-8%
PFPeA	2600	4	50%	64%	68%	58%	68%	42%	23%	31%	12%
PFHxA	4200	5	57%	69%	78%	64%	74%	38%	26%	14%	5%
PFHpA	980	6	81%	86%	92%	84%	86%	57%	62%	28%	43%
PFOA	1200	7	88%	93%	96%	91%	92%	71%	77%	37%	42%
PFNA	19	8	>87%	>87%	>87%	>87%	>87%	>87%	>87%	32%	26%
PFDA	6,3	9	>60%	>60%	>60%	>60%	>60%	>60%	>60%	>60%	>60%
6:2 FTSA	670	6	73%	82%	91%	82%	86%	64%	60%	40%	55%

Dessa försök visade att flera typer av jonbytare från olika leverantörer ger liknande reduktioner av PFAS vid rening av lakvatten, både de som marknadsförs just som PFAS-specifika, och andra jonbytare som rekommenderas för rening av perklorat och nitrat. Det skulle dock behövas en jämförande studie med kontinuerlig rening av lakvatten för att bekräfta den slutsatsen.

Bland de jonbytarmaterial som visade bäst resultat var det endast PSR3 som är makroporös medan alla andra är jonbytare av geltyp. Teknikleverantören ECT2 som jobbar med regenerering av jonbytarmassa vid rening av PFAS-förorenat vatten rekommenderade att använda makroporösa jonbytare i studien (ECT2 2021). Av den anledning valdes följande jonbytare för vidare försök med regenerering:

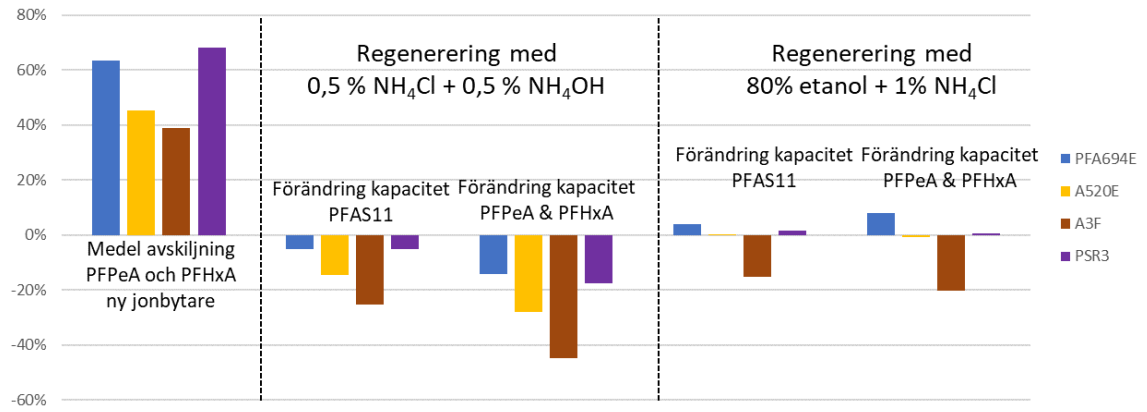
- Purofine PFA694E – jonbytare av en geltyp som är mest studerat för rening av PFAS-förorenat lakvatten bland alla jonbytartyper. I alla försök med jonbytare som är beskrivna i Malovanyy et al (2021) användes jonbytare av just den typen.
- Amberlite PSR3 – den bäst presterande jonbytare av en makroporös typ i de genomförda försöken, inga kända studier där den jonbytartypen användes för rening av PFAS-förorenat vatten.
- Purolite A520E – makroporös jonbytare som visade sämre resultat. Visade dock bra regenereringsförmåga vid rening av PFAS-förorenat vatten i Zaggia et al (2016) samt kunde regenereras både med lösningar som baseras på etanol/metanol och med vattenlösning av ammonium.
- ECT2 A3F – makroporös jonbytare som används i ECT2:s process som bygger på regenerering av jonbytare med organiskt lösningsmedel.

4.2 Labbförsök regenerering jonbytare

Reduktion av PFSA:er och längre PFCA:er var hög i alla de tre cyklerna av sorption för alla fyra jonbytarna (liknande som i Tabell 4). Det är svårt att utvärdera om regenerering var effektiv utifrån reduktion av dessa eftersom det var mycket sorptionskapacitet kvar efter första cykeln och även om regenereringen inte var effektiv så skulle reduktionsgraden kunnat vara nästan lika hög ändå.

Att utvärdera effektiviteten av regenerering utifrån avskiljningsgrader för de kortaste PFAS är inte heller tillförlitligt eftersom reduktionsgraderna var låga och analysosäkerheten påverkade resultaten mycket. Regenereringseffektiviteten har därför utvärderats i huvudsak genom att jämföra reduktionsgrader av PFPeA och PFHxA, som reducerades med 40–60 %, för en ny och en regenererad jonbytare. Även förändring av kapacitet för ΣPFAS11 har dock beräknats.

Reduktion av PFPeA och PFHxA för en ny jonbytarmassa var ca 65% för PFA694E och PSR3 medan A520 och A3F uppvisade en lägre reduktionsgrad på ca 40% (Figur 9). Vid regenerering med ammoniumbaserad lösning minskade kapaciteten mest för A520E och A3F medan PFAS694E och PSR3 visade på en lägre minskning av reduktionsgraden efter regenerering. Vid regenerering med den etanolbaserade lösningen var det ingen statistiskt betydande kapacitetsförändring för någon av jonbytartyperna.



Figur 9. Jämförelse av olika material vid rening av lakvatten i skakförsök med dos 500 mg/l.

Resultat av försök med regenerering visade således att PFA694E och PSR3 har högst ursprunglig kapacitet bland de studerade jonbytarna och behåller sin kapacitet på liknande sätt vid regenerering. A520 och A3F hade en lägre kapacitet jämfört med de andra två typerna och dessutom tappar mer sorptionsförmåga vid regenerering. För alla jonbytare var regenerering med den etanolbaserade lösningen mer effektiv, dock även regenerering med den ammoniumbaserade lösningen såg lovande ut. För vidare pilotförsök valdes PSR3 eftersom massan är makroporös, vilket ger bättre förutsättningar för regenerering.

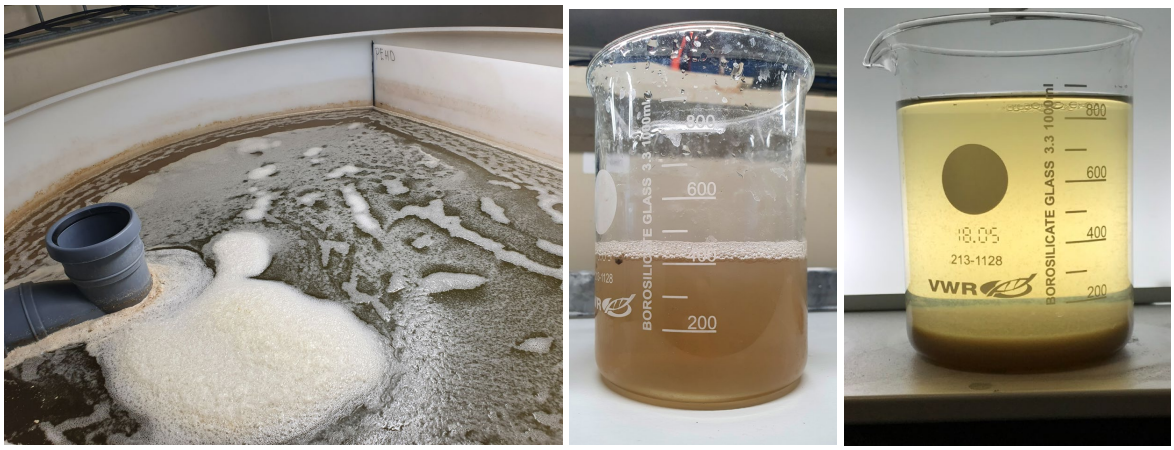
Det är dock viktigt att notera att resultaten av skakförsök kan endast användas för en grov bedömning av kapaciteten och för möjligheten till regenerering. Varje försök kördes endast en gång och det är en relativt stor osäkerhet i analys av PFAS i lakvatten. Dessutom användes mycket hög volym av regenereringslösningen och kontakttiden var också mycket längre än vad som är rimligt att använda i en större skala. Regenereringsförsöken visar därför på potentialen för regenerering men inte om det kommer vara praktiskt möjligt att genomföra i en verklig applikation.

4.3 Försök i pilotskala

4.3.1 Fällning och sedimentering

Steget för fällning och sedimentering var inte utformat optimalt i piloten vilket kan ha påverkat även driften av membranfiltret. Det gjordes satsvisa fällningsförsök i 1 liters bägare vid driftsättning av piloten för att bestämma vilken dos av fällningskemikalie som ger bra avskiljning av suspenderade kolloidala partiklar. Dessa försök visade att dosen 0,3 l/m^3 ger en tillräcklig bra reduktion av partiklar och bra sedimenteringshastighet. I dessa försök tillsattes kemikalien under kraftig omrörning följt av 5 min långsam omrörning och sedan sedimentering.

I piloten doserades kemikalien i en inkommande ledning och det fanns inget särskilt flockningssteg. Flockningen skedde då av den turbulensen som finns i den korta inloppsledningen samt i inloppsfacket av sedimenteringstanken. Dessutom fanns ingen större volym för gravitationsförtjockning i sedimenteringstanken. Inkommande flödet på 1,3 m^3/h motsvarar en ytbelastning av 1,7 m/h, vilket är alldeles för högt för en bra fungerande kemfällning. IVL:s erfarenhet är att ytbelastning bör vara 0,35-0,5 m/h vid behandling av lakvatten med fällning/sedimentering. Allt detta ledde till att utgående vatten var grumligt (Figur 10), halva volymen av sedimenteringstanken var fyllt med slam och slamuttaget behövde vara högre än nödvändigt. För att få en bra funktion på ultrafiltret behövde dosen av fällningskemikalien ökas till 0,55 l/m^3. Vid flera försök att sänka dosen sjönk permeabiliteten kraftigt vilket krävde frekvent rengöring. Den höga doseringen av kemikalien sänkte vattnets pH och frigjorde mycket kolsyra som ledde till skumbildning på ytan av sedimenteringstanken och påverkade negativt sedimentering av slam.



Figur 10. Behandling av lakvatten med fällning/sedimentering: till vänster – sedimenteringstank; i mitten – utgående vatten från sedimentering; till höger – sedimenterat vatten efter satsvist fällningsförsök.

Reduktion av PFAS i fällningssteget utvärderats endast vid ett tillfälle eftersom tidigare erfarenheten var att det inte sker någon större reduktion av PFAS vid fällning. Reduktionsgraden avseende olika PFAS varierade mellan -37% och +37%, det vill säga även om PFAS reduceras något så är det inom osäkerhetsmarginalen av analysmetoden.

Fosfatfosfor reducerades vanligtvis till <0,1 mg/l i utgående vatten från sedimenteringen. Dock var inkommande halter inte höga, 0,58 mg/l som högst. Turbiditeten i utgående vatten var vanligtvis

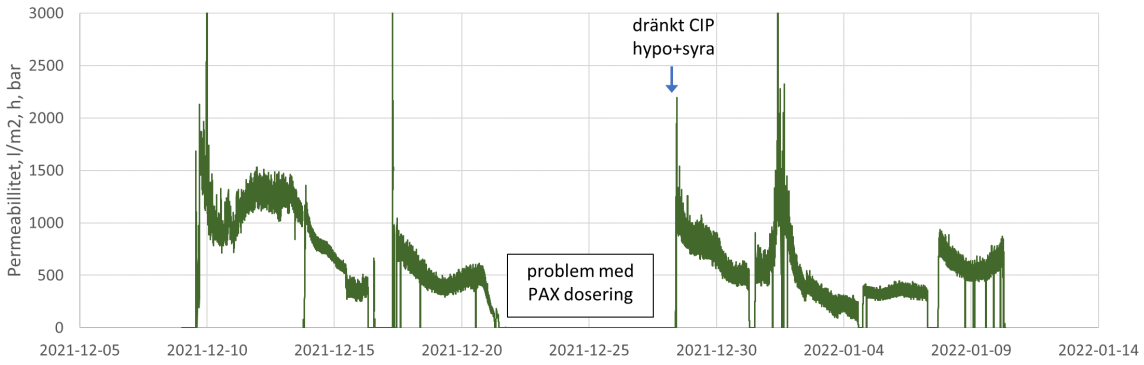
högre än i inkommande, vilket förklaras av att en del av utfällt kemslam följde med det utgående vattnet. Detta bidrog även till att reduktion av totalfosfor var relativt låg, ca 60%.

4.3.2 Ultrafiltrering

4.3.2.1 Permeabilitet

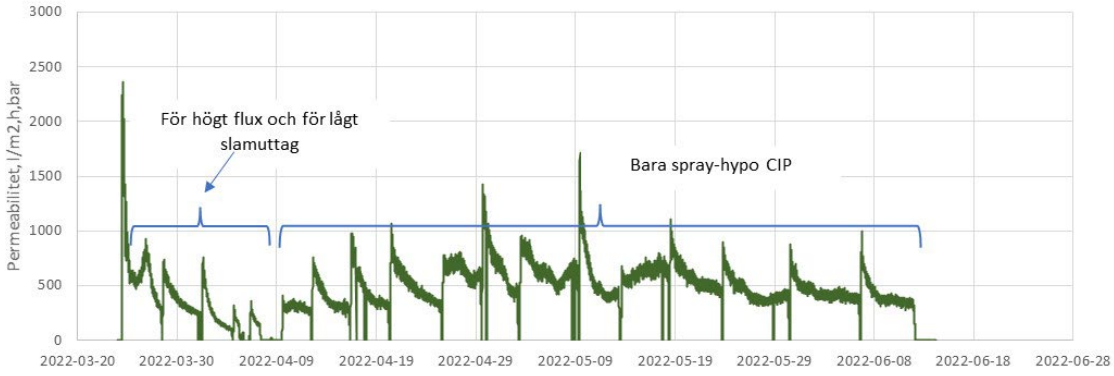
Permeabiliteten av ett helt nytt membran vid rening av kranvatten är >3 000 l/m², h, bar, vilket bekräftades vid uppstart av filtret efter att membranet hade bytts till ett nytt. Man ser tydligt att permeabiliteten sjunker efter uppstarten och ligger mellan ca 400 och 1 000 l/m², h, bar under den mesta av tiden (Figur 11). Permeabiliteten ökar efter varje tvättcykel (en kortare period när permeabiliteten ligger kring noll i Figur 11) men det noteras även att permeabiliteten ökade ibland av sig själv, utan att någon tvätt hade gjorts. En kraftig minskning av permeabiliteten den 21:a december kan kopplas till att dosering av PAX upphört pga utfällning av kristaller (se Bilaga 1 där praktiska erfarenheter med ultrafiltrering redovisas). Detta visat att även om flockning och sedimentering gav ingen minskning av susphalten var flockningssteget viktig för agglomerering (hopklumpning) av små kolloidala partiklar som annars sätter igen membranet. Efter att membranet tvättades först med hypoklorit och sedan med syra (båda som dränkt CIP) kunde permeabiliteten återställas. Det behövdes inget mer dränkt CIP resten av perioden utan det räckte med snabbare spray-CIP.

Viktigt att notera att permeabiliteten är temperaturberoende och man brukar räkna med ca 2,5% minskning av permeabilitet vid minskning av temperaturen med 1 °C. Det fanns ingen temperaturmätare installerat piloten. Vattentemperaturen mättes manuellt ett antal gånger och var 2,5–3,5 °C under hela perioden med drift av kolonner i serie.



Figur 11. Permeabilitet vid kontinuerlig drift av ultrafilter i innan regenerering av jonbytare.

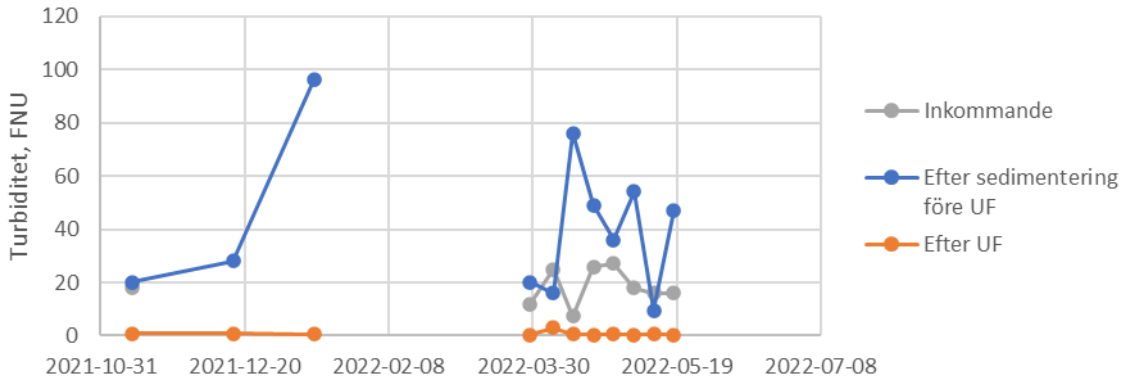
När piloten startades på nytt efter att jonbytarfiltret hade regenererats gjordes ett försök att optimera driften av fällning- och filtreringssteget för att förbehandla mer vatten för jonbytarfilter och kunna behålla liknande hydraulisk belastning på de parallella filtren som innan ombyggnationen. Samtidigt minskades slamuttag från sedimenteringstanken och membrantanken oavsiktligt efter att pilotens styrsystem hade uppdaterats. Permeabiliteten minskade då från ca 1000 l/m², h, bar till ca 200 l/m², h, bar (Figur 12). Det gjordes därför dränkt CIP med hypoklorit och syra, slamuttaget ökades och fluxet begränsats till samma som tidigare (36 l/m², h). Det ledde till återhämtning av permeabiliteten och stabil drift till slutet av perioden. Vattentemperaturen var 5,5 °C i början av perioden och steg till ca 13 °C till slutet av perioden.



Figur 12. Permeabilitet vid kontinuerlig drift av ultrafilter efter regenerering av jonbytare

4.3.2.2 Reduktion av partiklar

Den största effekten av rening i UF var att partiklar reducerats och det producerats i praktiken partikelfritt vatten. Turbiditeten låg vanligtvis under 1 FNU (Figur 13). Även fosfatfosfor reducerades till väldigt låga värden (vanligtvis till <0,01 mg/l). Reduktion av metaller undersöktes vid två provtagningsomgångar. Reduktionen var väldigt olika för olika metaller och låg mellan 10% och 96%. Anläggningen har dock aldrig optimerats för metallrening. Reduktion av vissa av metallerna kunde ha förbättrats avsevärt genom pH-justering.



Figur 13. Vattnets turbiditet i olika förbehandlingssteg.

Reduktion av PFAS undersöktes vid sex provtagningstillfällen och även i UF-steget kunde det inte ses någon stabil reduktion av något av PFAS.

4.3.3 Jonbytarfilter vid seriedrift (innan regenerering)

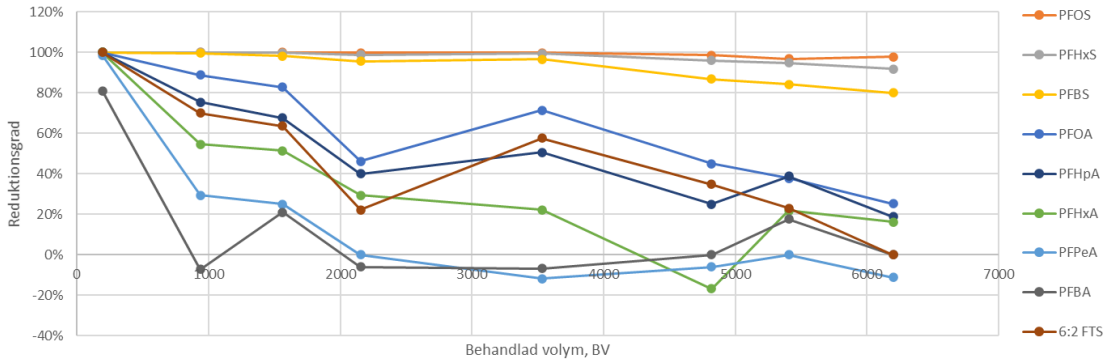
4.3.3.1 Driftutvärdering

Det fanns manometrar installerade på inloppsledningen till den första och den andra kolonnen i serien. Trycket avlästes manuellt vid provtagning för att kunna upptäcka eventuell igensättning av jonbytarmaterialet med partiklar. Man kunde dock inte se någon ökning av trycket till slutet av försöksperioden, vilket indikerar att det inte uppstod någon mer omfattande igensättning av jonbytarfiltren.

Efter att kontinuerlig rening var avslutad öppnades båda filtren för att ta ett prov av jonbytarmassa (J1) respektive byta jonbytarmassa i filtret (J2). I J1 kunde man tydligt se att det samlats slam i översta 15 cm av jonbytarmassa. Det översta lagret tömdes, tvättades manuellt med kranvatten och det slamrika tvättvattnet skickades på analys. Analysen visade att ca en tredjedel av slammets torrhalt bestod av organiska ämnen, ca hälften av utfällt aluminiumhydroxid och resten av okända komponenter. PFAS-halten i provet var inte högre än i det inkommande lakvattnet. Analysen visar att trots den goda förbehandlingen i membranfiltret kunde inte ansamling av slam undvikas helt. Mängden slam var förhållandevis liten eftersom ingen ökning av tryckfall över filtret observerats. Leverantören av piloten observerade samma fenomen med ansamling av slam även när piloten kördes på en annan anläggning direkt efter att försöken på Högbytorp avslutades. Tidigare observerades dock inte ett liknande problem. En närmare undersökning visade att en mindre del inkommande vatten läckte igenom en packning till permeatsidan, vilket skulle förklara ansamling av slam i kolonnen. Även om ansamling av slam kan undvikas vid normal drift av en membrananläggning är det inte omöjligt att ett liknande problem med läckage kan uppstå ibland. Även biologisk påväxt i jonbytarfiltret är svårt att undvika. Det rekommenderas därför att ha möjligheten för backspolning av jonbytarfilter i fullskaliga installationer även om membranrening används som förbehandling.

4.3.3.2 Reduktion av PFAS

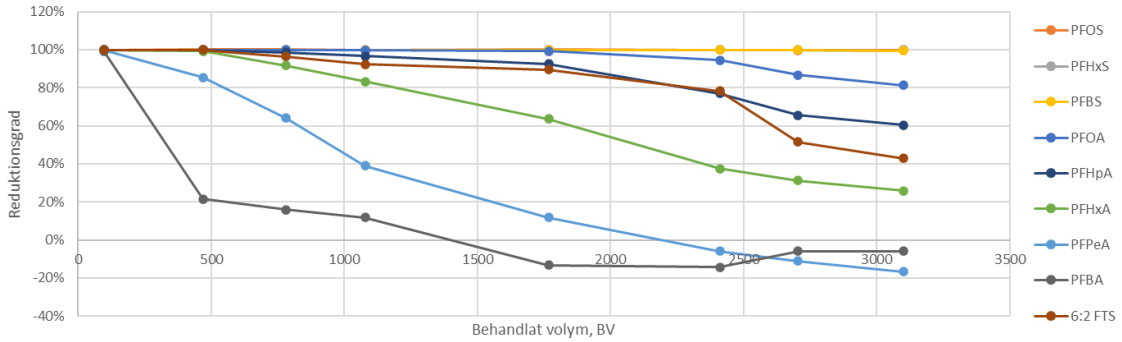
Reduktion av de olika PFAS samt dess genombrott under försöksperioden följde samma mönster som observerats i tidigare försök med jonbytare och som även observerats i labbförsöken (se kapitel 4.1): reduktion av PFSA var mycket bättre än reduktion av PFCA och de längre PFAS renades bättre än de korta (Figur 14). Försöksperioden avslutades efter rening av ca 6 200 BV vatten i J1 eftersom vid den tidpunkten var reduktion av alla PFCA som hade en betydande halt i inkommande vatten redan <30 %. Om målet med reningen var att behålla bra reduktion av även de kortaste PFAS, som PFBA och PFPeA, skulle reningen behövt avslutas även snabbare, vid 1 000–2 000 BV.



Figur 14. PFAS reduktion i J1 (Amberlite PSR3, första kolonn i serie).

Eftersom PFAS-reningen bestod av två seriekopplade filter var reduktionsgrader i hela systemet mycket bättre än bara i J1 (Figur 15). Genom att använda flera seriekopplade filter kan därför kapaciteten av sorptionsmaterialet användas bättre samtidigt som man inte äventyrar reningsgraden. Exempelvis, var reduktion av PFHpA <20% i J1 i sista provtagningsomgången, vilket visar att sorptionskapaciteten av första kolonnen var nästan helt förbrukad. Total reningsgrad avseende PFHpA i båda kolonnerna var dock ca 60% i sista provtagningsomgången, eller ca 90% som medel under hela perioden.

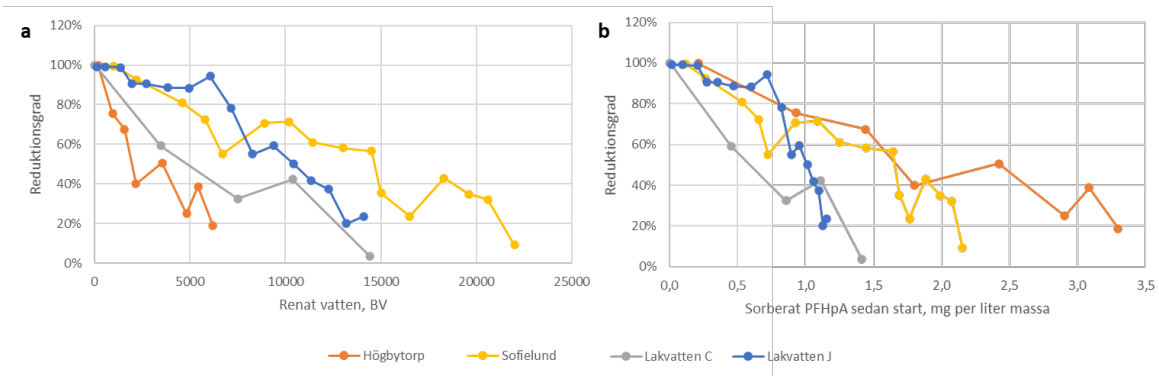
Man kan åstadkomma olika medel reduktionsgrader för olika PFAS genom att byta massan tidigare eller senare. Rening av PFBA var dock bra endast vid den första provtagningen och sjönk till ca 20% redan efter behandling av ca 500 BV. Det skulle därför vara svårt att dimensionera anläggningen för bra reduktion av PFBA eftersom jonbyterfilter skulle vara så stora och bytesintervallet så korta att det skulle vara svårt att hantera det rent praktiskt. Även hög reduktion av PFPeA är svårt att åstadkomma.



Figur 15. PFAS reduktion i båda kolonner i serie (Amberlite PSR3).

I kolonnförsök på andra avfallsanläggningar kunde jonbytare klara att rena betydligt mer vatten innan genombrott (Malovanyy et al 2021, Albrektsson 2021). Efter diskussion i projektgruppen misstänktes att de satsvisa skakförsök som beskrivs i kapitel 4.1 var missvisande och att Amberlite PSR3 hade i verkligheten en lägre kapacitet än Purofine PFA694E, som användes i de tidigare studierna. Därför beslutades att bygga om jonbytarsteget till parallell drift och jämföra Amberlite PSR3 (efter regenerering) med en färsk Purofine PFA694E.

Efter närmare analys kan dock den snabbare genombrottet förklaras av att både DOC-halten och PFAS-halterna var mycket högre i detta vatten på Högbytorp än på de andra anläggningarna (Tabell 5). Som ett exempel kan man se genombrottskurvor för PFHpA i fyra olika kolonnförsök (Figur 16a). Vid rening av lakvatten som har lägst halter av DOC, PFHpA och ΣPFAS11 (lakvatten från Sofielund) kan betydligt mer vatten behandlas innan genombrott än vid rening av lakvatten från Högbytorp. Om man normaliserar för halter av PFHpA och bygger genombrottskurvorna som funktion av sorberad mängd (Figur 16b) följer kurvorna för Sofielund och Högbytorp väldigt väl varandra.



Figur 16. Jämförelse reduktion av PFHpA vid rening av fyra olika lakvatten: a – reduktion som funktion av behandlat vattenvolym, b – reduktion som funktion av sorberad mängd PFHpA.

Tabell 5. Halter av DOC och PFAS i lakvatten från Högbytorp i föreliggande studie samt andra utvalda lakvatten (Malovanyy et al 2021, Albrektsson 2021).

	DOC, mg/l	PFHpA, ng/l	ΣPFAS11, ng/l
Högbytorp	110	1 000	22 000
Sofielund	48	180	2 600
Lakvatten C	93	460	3 900
Lakvatten J	57	120	2 800

4.3.4 Regenerering i bänk- och pilotskala

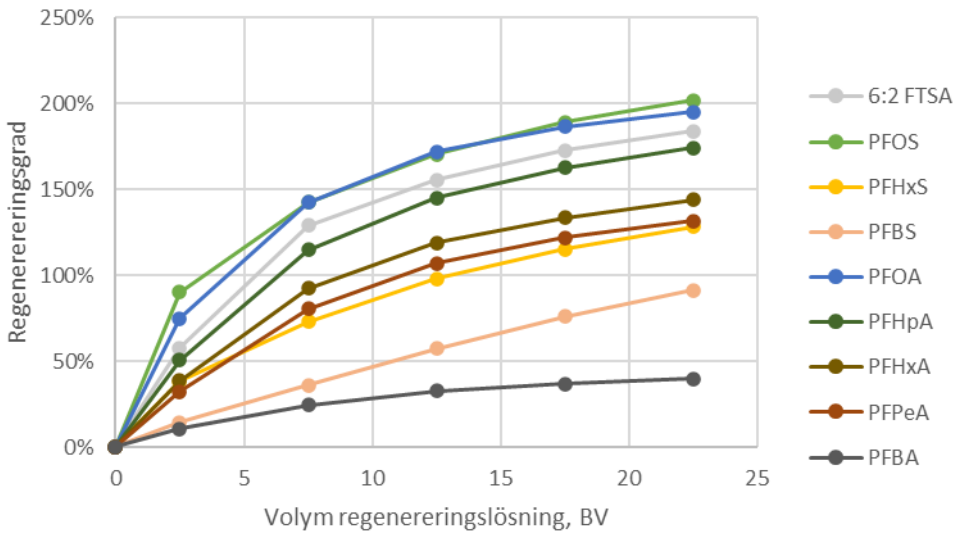
Försök i bänkskala gjordes initialt med de två regenereringslösningar som testades i labbskala (se kapitel 4.2) för att se vilken av de två fungerar bättre. Trots att labbförsöken visade att regenereringslösningen som baseras på NH_4Cl och NH_4OH regenererade jonbytare Amberlite PSR3 bra (se kapitel 4.2) observerades en motsatt effekt vid regenerering i bänkskala. Bara ca 0,1% av sorberat PFAS kunde regenereras med lösningen. I Zaggia et al (2016) var samma lösning effektiv för regenerering av PFAS från Purolite A520E, dock observerades viss minskning av sorptionskapaciteten. Författarna diskuterade att det kan behövas en extra regenerering med etanollösning efter några cykler av regenerering med den ammoniumbaserade lösningen för att återställa kapaciteten. Att regenerering med lösningen fungerade dåligt i bänkskaleförsöket kan förklaras av fouling av jonbytare med organiska ämnen eller andra komponenter. Amberlite PSR3 visade bättre resultat med regenerering i labbskala än Purolite A520E (se kapitel 4.2). Det går dock inte att utesluta att A520E skulle regenereras bättre efter långtidsförsöken.

Samma kolonn som inte kunde regenereras med ammoniumlösningen tvättades med 10% NaCl, som används vanligtvis för regenerering av anjonbytare i andra applikationer. Sedan gjordes ett till försök att regenerera med ammoniumlösningen. Varken regenereringen med NaCl eller den efterföljande regenereringen med ammoniumbaserade lösningen var dock effektiv avseende PFAS.

Regenerering med NaCl tvättar dock ut en del av DOC från jonbytare, vilket man kunde observera visuellt då utgående lösning var brunfärgad. Detta bekräftades även genom en kemisk analys av DOC i den förbrukade regenereringslösningen, som var 2 000 mg/l. Även om DOC-halten i regenereringslösningen var relativt hög, ca 20 gånger högre än i lakvattnet, är det svårt att beräkna hur stor andel DOC som regenererats från jonbytaren. Massbalansen är svårt att göra eftersom DOC-halten analyserades bara vid 3 provtagningsomgångar under hela driftperioden och reduktion av DOC från lakvattnet var alltid <10 %, det vill säga nära osäkerhetsgränsen av analysen.

Regenerering med den etanolbaserade lösningen blev mycket bättre med väldigt höga PFAS-halter i den utgående lösningen. Regenereringsgrad beräknades som PFAS-mängden i den utgående lösningen delat med en beräknad PFAS-mängd som sorberats av samma mängd jonbytare från lakvatten under hela försöksperioden. Regenereringsgraden var över 100% för de flesta PFAS och ca 40% som lägst för PFBA (Figur 17). Osäkerheten i beräkning av regenereringsgraden diskuterats i kapitel 3.4 och beror på att jonbytare från övre delen av J1 användes i försöket och att osäkerheten i PFAS-analysen i regenereringslösningen är hög. Det mesta av PFAS regenererats efter att 12,5 BV

av regenereringslösningen passerade genom kolonnen. För vissa PFAS, som PFBS, ökade dock regenereringsgraden stadigt fram till att 22,5 BV passerade genom kolonnen. PFBS avskildes bra under den kontinuerliga reningen och det fanns mycket kapacitet kvar för sorption av PFBS när försöket avslutats. Det är därför inte kritiskt att fullständigt regenerera jonbytarens kapacitet avseende PFBS. Det går dock inte att utesluta att ofullständig regenerering av vissa PFAS (som PFBS) påverkar reduktionen av andra ämnen, som reduceras mycket sämre. Av praktiska skäl har det valts att använda 1 m^3 lösning för regenerering av kolonnen i pilotskala, vilket motsvarar 13 BV. Vilken volym ger bäst balans mellan regenereringsgraden och kostnaden bör dock undersökas i framtida studier.

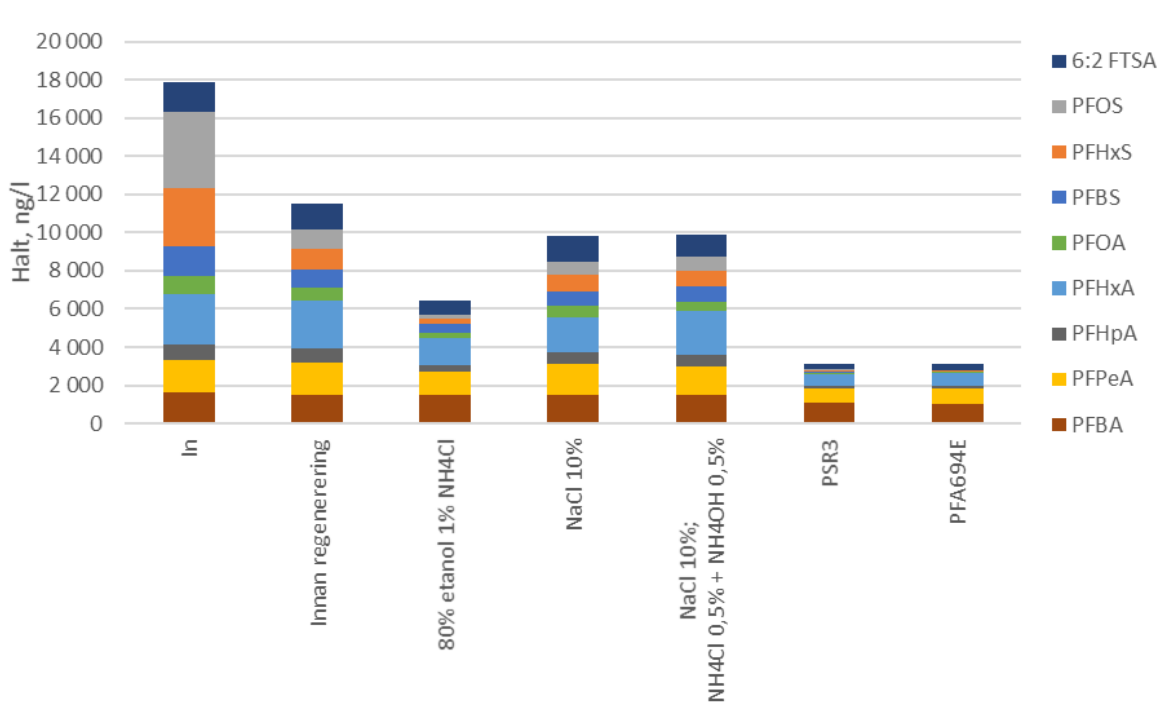


Figur 17. Regenerering i bänkskala med en lösning av 80% etanol och 1% NH_4Cl.

Även den etanolbaserade regenereringslösningen var brunfärgad efter den passerade jonbytarkolonnen. Färgintensiteten var högst för de första proverna och minskade till slutet av regenereringsförsöket. Ett samlingsprov av regenereringslösningen indunstades vid rumstemperatur, sedimentet löstes upp och analyserats avseende DOC. DOC halten i regenereringslösningen beräknades till 2 100 mg/l. Regenerering med etanollösningen är således lika effektiv avseende DOC som regenerering med 10% NaCl. Etanollösningen var även effektiv för att eluera PFAS från jonbytarmassan vilket NaCl-lösningen inte var.

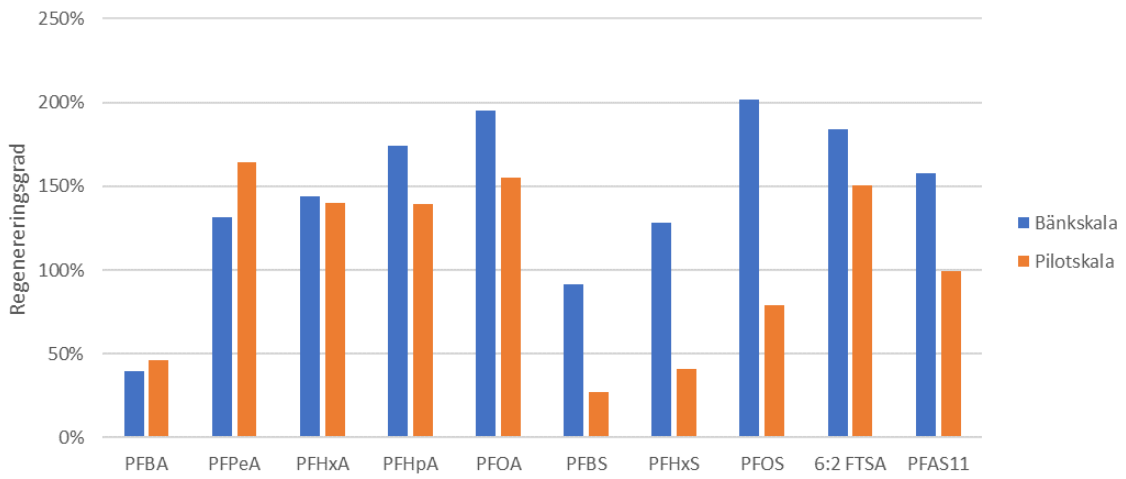
Skakförsök med olika prover av jonbytare innan och efter regenerering tyder på att regenereringen var effektiv för förnyelse av sorptionskapaciteten men att den regenererade jonbytaren hade en lägre kapacitet än helt ny jonbytare (Figur 18). Även den förbrukade jonbytaren (provet ”innan regenerering”) hade en del kapacitet kvar, särskilt avseende PFBS, PFHxS och PFOS. När jonbytaren regenererades med NaCl förbättrades reduktionen något, förmodligen eftersom en del av DOC tvättades bort vilket frigjorde sorptionsplatser för PFAS. Ytterligare regenerering med den ammoniumbaserade lösningen hade ingen effekt på sorptionskapaciteten. Den största effekten hade regenerering med den etanolbaserade lösningen, vilket är som förväntat eftersom det är den lösning som tvättade ut mest PFAS ur jonbytaren. Kapaciteten av den regenererade jonbytaren blev dock inte så hög som för helt ny jonbytare (prov PSR3). Försöket visar även att reningsgraden med Amberlite PSR3 är samma som med Purofine PFA694E, vilket stämmer överens med resultaten i kapitel 4.1.

På grund av försökstekniska omständigheter finns det en viss osäkerhet i den exakta mängden använd jonbytare per prov varför försöksresultaten bör tolkas med för stor försiktighet.



Figur 18. Skakförsök med prover av jonbytare innan och efter regenerering samt ny jonbytare.

Regenerering i pilotskala gjorts med först 10% NaCl lösning och sedan med en lösning av 80% etanol och 1% NH_4Cl. Även här var det försumbara mängder PFAS i utgående NaCl-lösningen. Regenerering av PFAS med etanolbaserade lösningen blev bra med liknande resultat som vid regenerering i bänkskala (Figur 19). Att regenereringsgraden beräknats till >100% för flera ämnen visar på de osäkerheter som finns för detta slags försök. Att regenereringsgraden för PFBS och PFHxS var lägre vid regenerering i pilotskala kan delvis förklaras av att en lägre volym av regenereringslösningen använts.

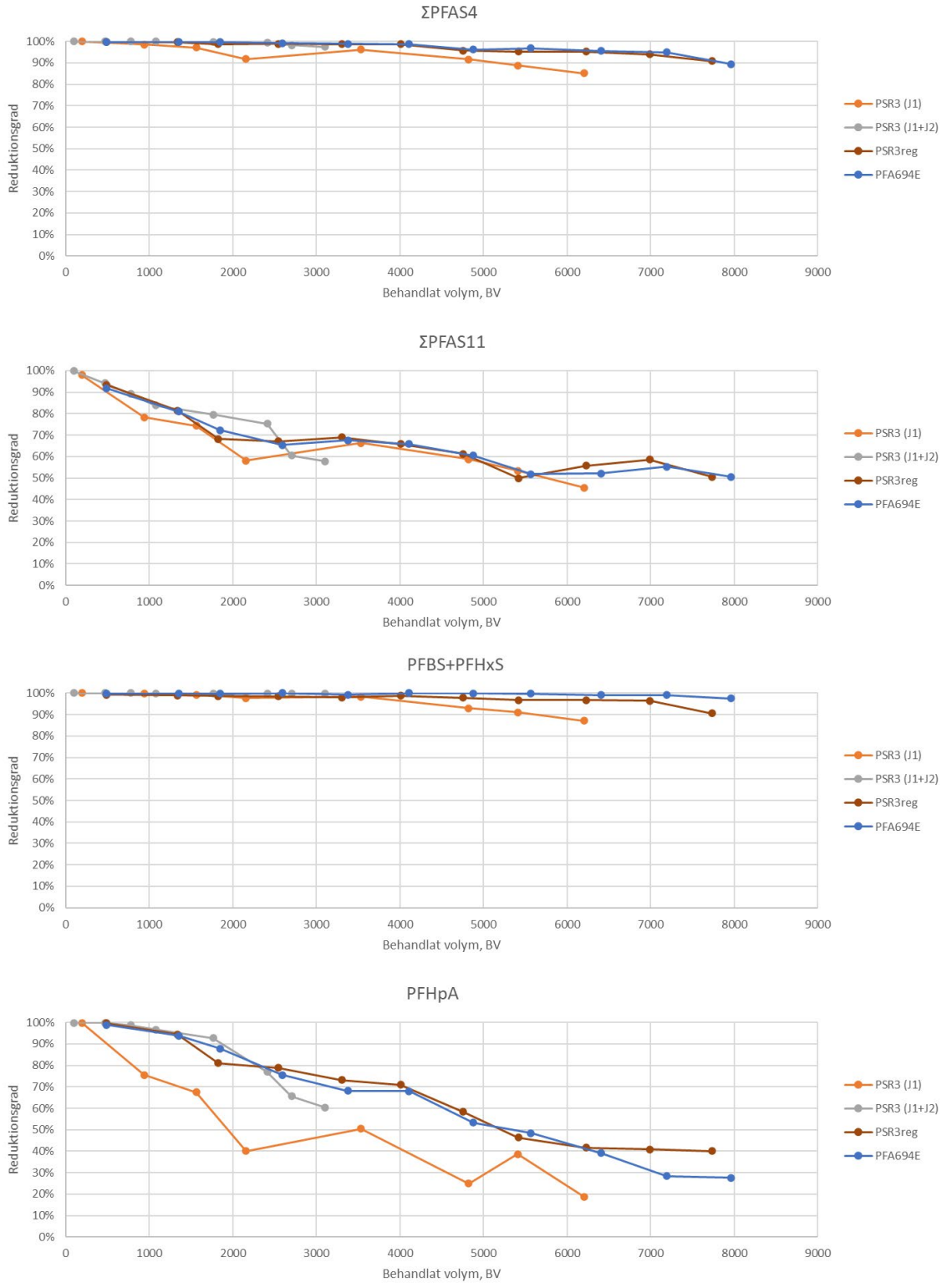


Figur 19. Regenereringsgrad av olika PFAS i försök i bänk- och pilotskala.

4.3.5 Jonbytarfilter vid parallell drift (efter regenerering)

Efter bytet till parallell drift av jonbytarfilter gjordes ett försök att behandla mer vatten i förbehandlingen så att man kunde behålla samma kontakttid i jonbytarfilter som innan regenereringen. Det ledde till igensättning av membranfilter och ostabil drift (se kapitel 4.3.2.1). Därför har samma flöde behållits i förbehandlingen som innan regenerering och kontakttiden i varje jonbytarfilter fördubblades eftersom flödet delades efter membranfiltret till de två parallella jonbytarfiltren. Dessutom bestämdes det att använda en annan typ av jonbytare (Purofine PFA694E) i den andra kolonnen. Detta försvårar jämförelsen av reningseffektiviteten av regenererad jonbytare något. I Figur 20 jämförs reduktionsgrader för den regenererade jonbytaren Amberlite PSR3 (PSR3reg) med reduktionsgrader för ny jonbytare Purofine PFA694E som testades parallellt med samma vatten och samma kontakttid. Dessutom visas även reduktionsgrader av en ny Amberlite PSR3 från den tidigare försöksperioden innan regenerering. För ny Amberlite PSR3 visas reduktionsgraden bara för första kolonnen samt för båda kolonnerna.

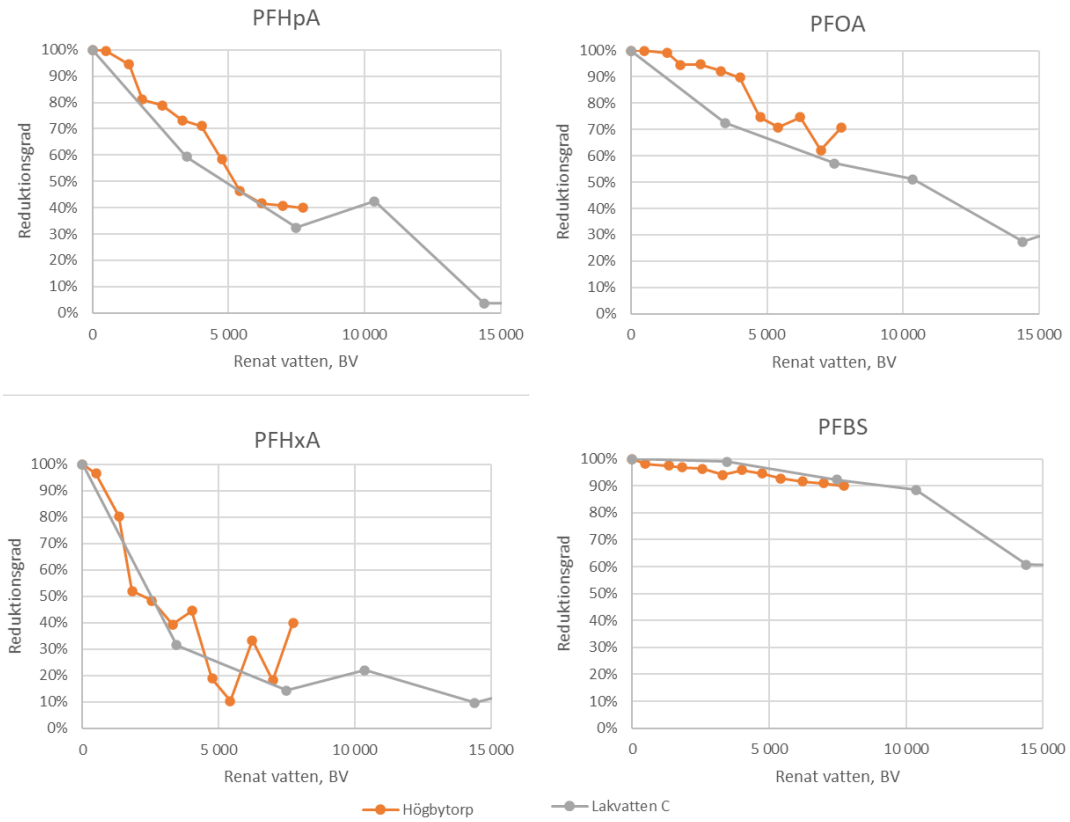
Figur 20 visar reduktion av flera PFAS grupper och indikatorsubstanser. En övergripande bedömning är att den regenererade jonbytaren visar väldigt liknande prestanda som en ny Purofine PFA694E och som en ny Amberlite PSR3 med liknande kontakttid (J1+J2). Avskiljningsgrader för en ny Amberlite PSR3 med en kortare kontakttid (J1) ligger något under de andra linjerna, vilket visar vikten av kontakttiden, speciellt för rening av så komplext vatten som lakvatten. PFBS och PFHxS avskildes lite sämre med regenererat PSR3 jämfört med en ny PFA694E under hela försöket, detta trots att avskiljning av dessa ämnen var samma för båda jonbytartyper i skakförsöken (se kapitel 4.1). Skillnaden i reduktionsgraden i kontinuerliga försöken kan vara en effekt av att regenereringsgraden var lägre för just dessa ämnen (se Figur 19). Att den regenererade jonbytaren presterade så bra jämfört med en ny jonbytare var oväntat eftersom skakförsöken med prover av regenererad jonbytare visade mycket sämre resultat i jämförelse med en ny (se Figur 18). Den extra regenereringssteget med 10% NaCl innan regenerering med etanolbaserade lösningen som gjordes i pilotskala men inte i bänkskala kunde ha varit viktig för förnyelse av kapaciteten och bidragit till att resultat i pilotskala är bättre än de i bänkskala.



Figur 20. Jämförelse av lakvattenrening med ny jonbytare (två typer) och med regenererad jonbytare.

Genombrottskurvorna för den regenererade jonbytaren jämfördes också med kurvor från tidigare försök. Kurvorna stämde överens bäst med de från försök med lakvatten C i Malovanyy et al (2021) (Figur 21). Lakvatten C hade en liknande DOC-halt som lakvattnet från Högbytorp, dock ca 5

gånger lägre ΣPFAS11-halt. Eftersom genombrottskurvorna stämde bra överens fram till ca 7 700 BV är det rimligt att anta att reduktion av PFAS efter 7 700 BV vid rening av lakvatten från Högbytorp skulle gå liknande som i försöken med lakvatten C. Det gör det möjligt att utvärdera grovt hur reningskostnaden beror på mål med reningen, vilket görs i kapitel 5.1.

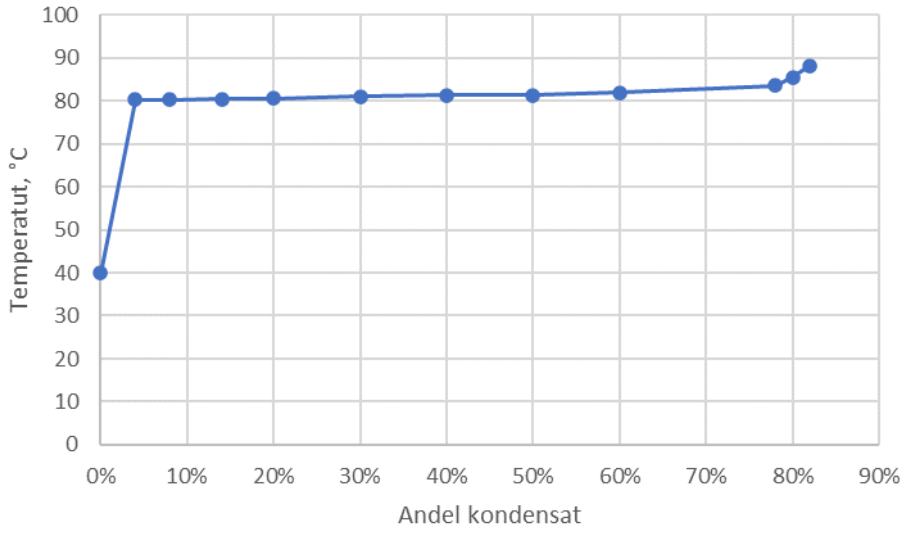


Figur 21. Jämförelse av genombrottskurvor för regenererad jonbytare med rening av annat lakvatten i tidigare försök (Malovanyy et al 2021).

4.4 Återvinning av regenereringslösning

4.4.1 Destillering

Temperaturen vid destillering ökade stadigt från 80 °C till 83,5 °C fram till återvinning av 78 % av volymen (Figur 22). Vidare destillering gav en brant ökning av temperaturen i kokkärlet vilket indikerar att andelen etanol i lösningen var låg. Destilleringen avbrutits vid 82 % volymetrisk återvinning av lösningen.

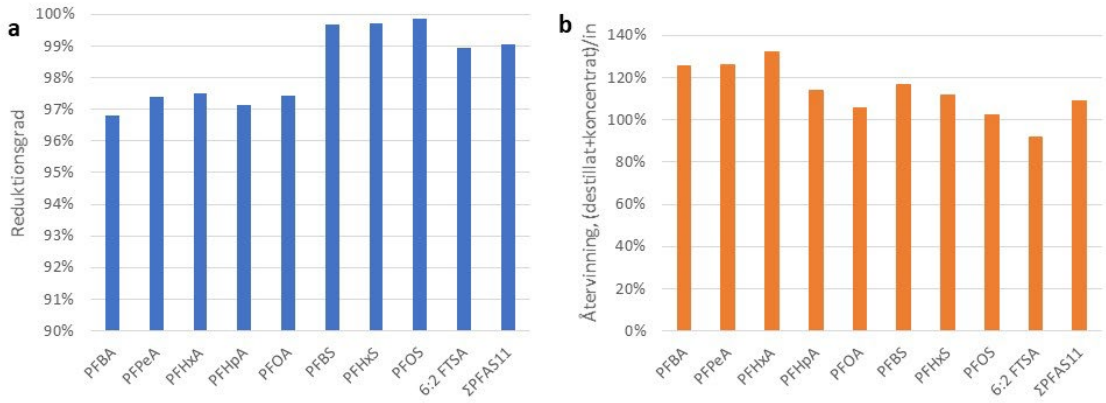


Figur 22. Destillering av regenereringslösning som uppmätt temperatur i förhållande till andel kondensat.

Figur 23. Destilleringsförsök: till vänster – koncentrat; till höger – destillat.

Visuellt kunde man se att destillatet var helt klart medan koncentratet blev ännu mörkare. Dessutom var det tydligt att det bildats avlagringar i kokkärlet och att koncentratet innehöll suspenderat material. Prover av destillaten, koncentraten och ett filtrerat prov av koncentraten skickades på analys för att se hur bra PFAS separerats och om det var någon förlust av PFAS under destillationsprocessen. Resultaten visade att PFAS-halten i destillatet reducerats med 97–>99% för olika PFAS (Figur 24a). Att det fanns spårmängder av vissa PFAS i det återvunna destillatet bedöms inte påverka möjligheten att återanvända den i en ny regenereringscykel. Massbalansen över destilleringen stämde inte helt på grund av svårigheter med analys av regenereringslösningen

samt analysosäkerheten men resultaten tyder på att det inte förekommer någon anmärkningsvärd förlust av PFAS under destilleringsprocessen (Figur 24b).



Figur 24. Återvinning av förbrukad regenereringslösning med destillering: a – reduktion av PFAS-halter i destillat jämfört med inkommande lösning; b – massbalans av PFAS-återvinning i destillat och koncentrat.

För att kontrollera om de avlagringar och suspenderat material som bildats i koncentratet innehåller PFAS analyserades både ett filtrerat och ett ofiltrerat prov av koncentratet. Jämfört med det ofiltrerade koncentratet var PFAS-halter i det filtrerade provet 15–25 % lägre för de flesta PFAS medan halten av PFOS var ca 55% lägre. Det kan betyda att vid uppvärmning av regenereringslösningen övergår en del av löst organiskt material till olösliga organiska komplex och att en del av PFAS ingår i de komplexen. Lösligheten av PFOS i vatten är bland de lägsta av alla analyserade PFAS vilket kunde tolkas som att PFOS når sin löslighetsgräns vid destillering och börjar falla ut. Lösligheten av PFOS i rent vatten är 570 mg/l, vilket dock minskar till 20 mg/l i 3,5 % NaCl och 12 mg/l i naturligt havsvatten (3M 2003). PFOS-halten i koncentratet var 5,9 mg/l och återvinning av 80% av regenereringslösningens volym betyder att etanolkoncentrationen i lösningen minskade kraftigt medan salthalten ökade till 5%. PFOS-halten i koncentratet är således nära till den förväntade lösligheten och det kunde ha uppstått utkristallisering av PFOS från lösningen. Det behövs dock fler försök för att bekräfta den hypotesen och studera praktiska konsekvenser av detta fenomen. Det är dock klart att om destillering används som återvinningsmetod måste destillatorn kunna hantera eventuella utfällningar och den avlagringen som bildas måste skickas på destruktion tillsammans med resten av koncentratet eller separat.

4.4.2 Nanofiltrering

Nanofiltrering av PFAS-förorenat vatten har testats tidigare vid rening av olika typer av vatten. Malovanyy et al (2021) testade rening av lakvatten med membranet Filmtec NF270. I försök med dricksvatten har membranet Filmtec NF90 använts (Franke et al 2019). I båda fallen var reduktion av PFAS >90%, dock något högre avskiljningsgrader observerats med det tätare NF90-membranet. I en nypublicerad översiktsartikel sammanställs de viktigaste försöken med membranseparation av PFAS i olika strömmar och med olika membran (Dass & Ronnen 2022). Dock nämns inga studier i artikeln där separation av PFAS från organiska lösningar studerats. Inga sådana studier kunde hittats även av författarna av föreliggande rapport.

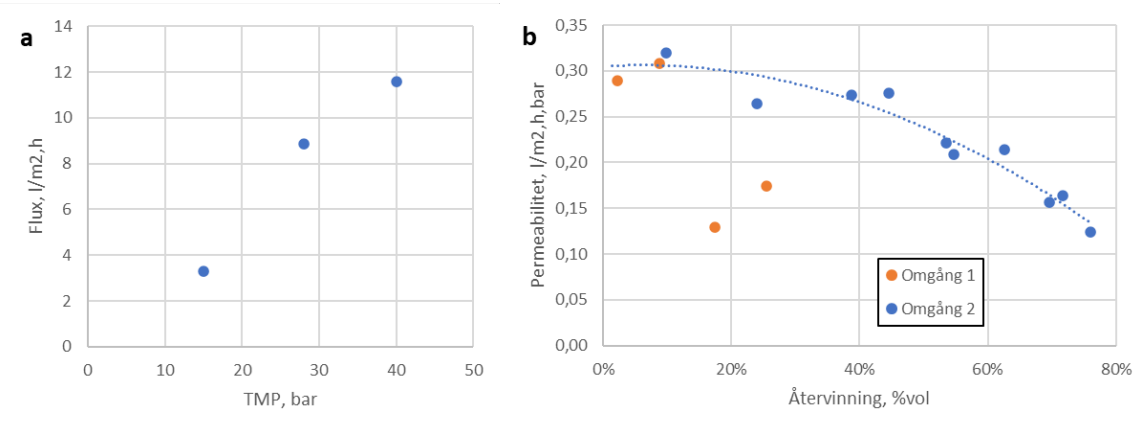
Att membranfiltrera en etanolösning som innehåller PFAS skiljer sig väsentligt från filtrering av förorenat vatten. Etanol har en lägre viskositet än vatten, vilket är fördelaktigt vid membranfiltrering. Etanol har dock en lägre polaritet och även högre molekylstorlek än vatten (2,5 högre molekylärvikt). Etanol är även ett bra lösningsmedel så det finns risk för att den kan med

tiden lösa upp de komponent av ett membran eller en membranmodul som är delvis lösliga i etanol. Det finns även en hel grupp av membran (så kallade organic solvent membranes, OSM), som är mer motståndskraftiga mot olika lösningsmedel och har egenskaper som passar bättre till filtrering av lösningsmedel, så som låg polaritet. Genomgång av tillgängliga OSM membran samt resultat av olika studier med dessa återfinns i Tandel et al (2021). Studien visar att vissa membran, som Starmem240, har 10 gånger högre permeabilitet vid filtrering av etanol jämfört med Filmtec NF270.

Inom projektet kontaktades flera leverantörer av OSM. Evonik meddelade att deras membran är opolära och förväntas ha väldigt låg flux vid filtrering av etanol (Evonik 2022). Linjen av Starmem membran som köptes upp av Evonik och hade bra prestanda vid filtrering av etanol är inte längre i produktion. Evonik var också orolig att höga PFAS-halter kunde ha en negativ effekt på membranets stabilitet. Rekommendation från Evonik var att utföra ett stabilitetstest genom att testa membranets funktion, sedan låta membranet ligga i den undersökta lösningen under några veckor, sedan inspektera membranet visuellt och testa funktionen igen. En annan leverantör, AMS (idag en del av Unisol-Global), föreslog att testa deras membran S-3012, som har en cut-off på 200 Da.

Det har valts i projektet att studera ett konventionellt membran som hade tidigare testats för rening av PFAS-förorenat vatten och ett OSM. För båda membran gjordes stabilitetstest enligt Evoniks rekommendation. Som konventionellt membran valdes Filmtec NF270 och som OSM valdes AMS S-3012. Leverantören av Filmtech NF270, DuPont, bekräftade att membranet tål 50% etanol, i alla fall vid kortvarig kontakt, och den lösningen rekommenderas för blötläggning av membranet vid andra applikationer (DuPont 2022). Dock har leverantören inga erfarenheter med mer koncentrerade etanollösningar och inte heller lösningar av PFAS i etanol. Filmtech NF270 har även testats för separering av ett läkemedel från etanol (Martinez et al 2013) med bra resultat.

Filtrering av regenereringslösningen med NF270 visade flux som var mycket lägre än vid filtrering av vatten. Exemplevis var flux ca 65 l/m², h vid transmembrantrycket (TMP) av endast 5 bar i försök med filtrering av PFAS från lakvatten (Malovanyy et al 2021). Fluxet ökade med TMP fram till 40 bar (Figur 25a), vilket också är den maximala rekommenderade trycket för membranet.



Figur 25. Nanofiltrering av förbrukat regenereringslösning med Filmtec NF270: a – flux vid olika TMP; b – permeabilitet som funktion av volymetrisk återvinning.

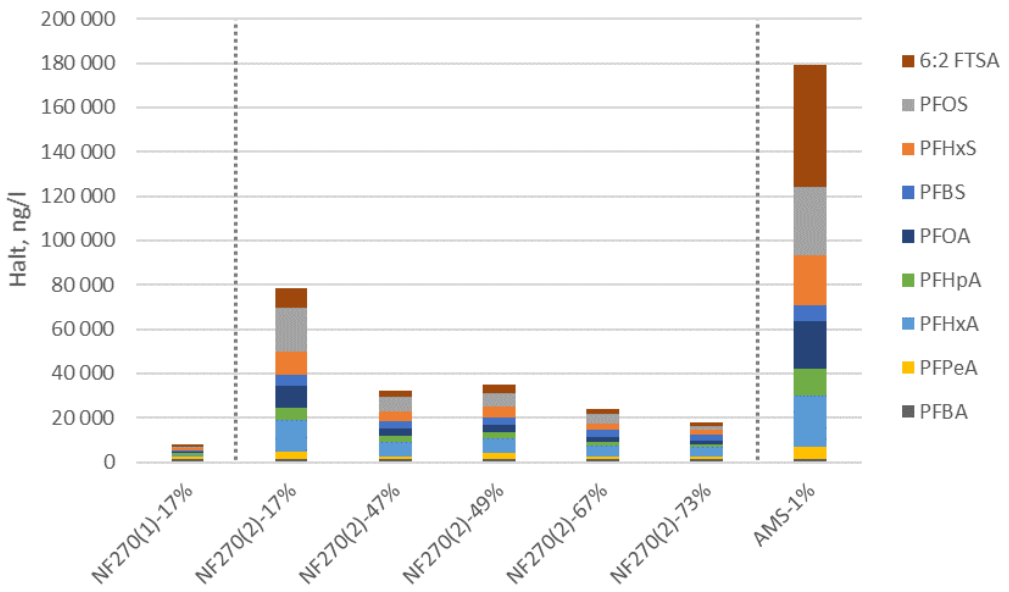
Permeabiliteten vid rening av regenereringslösningen var dock jämförbar med andra studier där samma membran användes för filtrering av en etanollösning. Exempelvis var permeabiliteten 0,56 l/m², h i Martinez et al (2013). I omgång 1 kördes försöket fram till återvinning av 31% av inkommande volymen medan i omgång 2 (efter kontakt av membran och lösningen under 3

veckor) kördes försöket fram till återvinning av 80% av inkommande volymen. Permeabiliteten sjönk under försökets gång i båda omgångarna, dock var minskningen mycket snabbare i omgång 1. En möjlig förklaring till detta är att för första försöket blandades dunken med regenereringslösningen innan det togs prov för försöket, vilket inte gjordes innan andra försöket. Efter försöksomgång 1 observerades en beläggning av partiklar på membranet. Därför togs ett prov utan omblandning för omgång 2 för att undvika beläggningen. Ingen beläggning observerades efter omgång 2 trots att den volymetriska återvinningen var högre.

Membranet AMS S-3012 testades bara under en kortare period och endast i en omgång. Anledning till detta var att fluxet bara var 0,94 l/m^2, h vid 40 bar, det vill säga 12 gånger lägre än vid försök med NF270. Det skulle kräva orimligt mycket tid för att genomföra försöken i samma omfattning som för NF270. Dessutom är det extremt låga fluxet inte realistisk att ha i ett storskaligt system.

De flesta permeatproverna hade fortfarande relativt höga PFAS-halter, om man jämför med halter i lakvatten (Figur 26). Dock var även inkommande halter i förbrukade regenereringslösningen extremt höga. Halterna i proverna från filtrering med NF270 motsvarar minst 98% reduktion jämfört med inkommande halter, oftast >99% reduktion. Det är oklart varför PFAS-halter i permeatprovet från omgång 1 är betydligt lägre än halterna från den andra omgången. Någon försämring av membranet som en effekt av den långa kontakttiden med regenereringslösningen mellan omgångarna kan inte uteslutas. Dock även något mindre läckage förbi membranet skulle kunna förklara den skillnaden. Stabilitetstestet gav därför inget definitivt svar om hur regenereringslösningen påverkar membranet. Visuellt kunde man inte se någon skillnad efter blötläggning av membranet i regenereringslösningen. Även det initiala fluxet och storleksordningen på PFAS-reduktion tyder på att membranet inte påverkades av lösningen. Att halter i permeatet är mycket högre i början av andra omgången är dock svårt att förklara och kan vara ett tecken på försämrad prestanda. Det behövs fler försök, helt vid kontinuerlig rening av regenereringslösningen under längre period för att utvärdera livslängden av membranet i den här applikationen.

Det är också tydligt att mot slutet av andra filtreringsomgången sjunker utgående PFAS-halter. Vanligtvis är det tvärtom vid membranfiltrering: när återvinningen stiger så ökar halter i det vatten som behandlas och vid en fast procentuell retention blir även utgående halter högre. En motsatt effekt, så som observerades i dessa försök, kan dock förekomma när det skapas polarisering vid membranytan av alla organiska föreningar (inte bara PFAS) som avskiljs av membranet (Das & Ronen 2022). Den slutliga retentionen vid 73% volymetrisk återvinning var >99,8% för alla PFAS som förekom i halter över detektionsgränsen. Ingen större skillnad i reduktion av PFAS av olika molekylstorlekar observerats, vilket är en skillnad jämfört med filtrering av lakvatten där kortare PFAS avskiljs något sämre (Malovanyy et al 2021).



Figur 26. PFAS-halter i permeat i försök med nanofiltrering. Provbeteckning är <membrantyp>(<omgång>)-<volymetrisk återvinning>.

Avskiljning av PFAS med AMS S-3012 var något sämre än med NF270. Dock var reduktionsgrader för alla ämnen >89% och för de flesta av ämnen >97%, vilket ändå är en bra reningsgrad. Dessutom togs endast ett prov vid 1% volymetrisk återvinning. Reningen kunde ha förbättrats vid högre återvinningar, på samma sätt som det gjorde vid försök med NF270.

Massbalansen över nanofiltreringen stämde inte exakt heller; den PFAS-mängd som hamnat i koncentratet och permeatet motsvarar 100–185 % av den inkommande mängden för olika PFAS. Det indikerar dock att det inte förekommer någon förlust av PFAS i försöket, exempelvis genom sorption till membranet eller avgång med kvävgas som användes för trycksättning av systemet.

På samma sätt som i destilleringsförsöken kunde man se visuellt att permeatproverna var helt klara medan retentatet var mörkare än den inkommande regenereringslösningen, vilket tyder på att även andra större organiska ämnen avskildes med membranet. Det observerades dock ingen utfällning i retentatet på samma sätt som vid destilleringsförsöket. Det kan förklaras av att vid destillering avgår mest etanol och lite vattenånga, medan vatten, ammoniumklorid, PFAS och andra organiska ämnen stannar kvar i koncentratet. Vid nanofiltrering är det etanol, vatten och ammoniumklorid som går igenom membranet medan PFAS och andra organiska ämnen uppkoncentreras i en lösning av etanol och vatten. Att ammoniumhalten är samma i permeat och retentat bekräftats genom analys av respektive prover. Salthalten ökar därför inte vid nanofiltrering och etanolhalten förväntas inte minska. Lösligheten i retentatet borde därför vara samma som i den inkommande lösningen och det skapas ingen drivkraft för utfällning av PFAS.

4.4.3 Jämförelse av återvinningsalternativ

I det här projektet studerats hur regenereringslösningen kan återvinnas med två metoder för att öka resursutnyttjande vid regenerering av jonbytare. Ett annat alternativ eller ett komplement till rening av regenereringslösningen är att använda samma lösning om och om igen i flera regenereringscyklar utan rening. Om den strategin är gångbar beror på vad som är den begränsande faktorn vid regenerering. Om det är kinetiken av processen som är begränsande så

kan återanvändning av samma lösning vara ett alternativ. Om kinetiken inte är begränsande och det nås jämvikten mellan PFAS-halten i jonbytaren och lösningen kommer återanvändning av samma lösning minska regenereringsgraden i varje ny cykel. Det kan även då vara möjligt att återanvända en del av regenereringslösningen, exempelvis att de första 50% av utgående regenereringslösningen kasseras/skickas på återvinning och de andra 50% används för regenerering av jonbytare i en nästkommande cykel.

Återvinning av regenereringslösningen med destillering och nanofiltrering har sina fördelar och nackdelar. Vid volymetrisk återvinning till 80% med båda teknikerna återvinns mer etanol med destillering, eftersom etanolen har en lägre kokpunkt än vatten, medan vid nanofiltrering återvinns mer ammoniumklorid. Etanolen står dock för ca 93% av kostnaden av en ny regenereringslösning medan ammoniumklorid står för endast 2%. Det finns således incitament att återvinna mer etanol.

Det uppskattas att vid 80% volymetrisk återvinning genom destillation kan man återvinna 92% av etanolmängden. Att öka återvinningsgraden ännu mer ger således inte mycket besparing i etanolkostnaden, det ger dock även någon besparing i destruktion av avfallet. Ökad återvinningsgrad kommer dock med störst sannolikhet ge mer utfällningar i kokkärlet. Vid återvinning av regenereringslösningen genom membranfiltrering minskar fluxet med ökad återvinningsgrad (Figur 25). Även en högre återvinningsgrad än 80% kunde ha testats. Den extra kostnaden för filtrering med en lägre flux skulle förmodligen vara motiverat jämfört med besparing i etanol och destruktionskostnad. Återvinning av regenereringslösningen kunde även optimeras på annat sätt, exempelvis genom att värma upp inkommande lösningen, använda en annan typ av membran, använda metanol i stället för etanol för regenereringen. Dessa strategier har dock inte testats i föreliggande studie.

En annan skillnad mellan teknikerna är att återvinning genom destillering är en etablerad teknik med företaget ECT2 som äger patenten till huvudprincipen av tekniken (Nickelsen & Woodard 2017). Det ger viss tillförlitlighet i att återvinningen görs rätt och att det fungerar i längden. En nackdel är dock att det bara är en leverantör som kan leverera återvinningsanläggningen. Återvinning av regenereringslösningen genom nanofiltrering har testats för första gången under detta projekt. Det är även för första gången regenererad jonbytare använts för rening av lakvatten. Försöken kan betraktas som Proof-of-Concept men det ändå finns en del osäkerheter, bland annat i vilket membran passar bäst för processen och vad livslängden av membranet kommer vara. Det finns dock en större frihet i vilken leverantör anlitas för leverans av anläggningen och det finns inget patent som skyddar metoden från fri implementering.

4.5 Sammanfattning av resultat från experimentella försök

De olika experimentella försök som genomfördes i projektet förbättrade kunskapsbilden om rening av PFAS-förorenat lakvatten med jonbytesprocessen. Skakförsöken i labbskala visade försöken att det finns ett flertal av olika jonbytarmassor som har liknande sorptionsförmåga avseende PFAS. Tidigare har endast Purofine PFA694E testats för rening av lakvatten. Leverantören hade periodvis stora leveransproblem med väldigt lång leveranstid. Att kunna handla upp jonbytarmassan från flera leverantörer ger redundans i materialförsörjning och kan på sikt även ge ett lägre inköpspris.

Resultat i pilotskaleförsöken visade en bra rening av de flesta PFAS i början av försöket. Dock minskade reduktionsgraden av de PFAS med en kort och medellång kolkedja ganska snabbt, snabbare än på de flesta andra avfallsanläggningar där liknande försök genomfördes. Detta kunde dock förklaras av de extremt höga PFAS-halter i lakvattnet samt av höga DOC-halter.

Regenereringsförsöken visade att jonbytaren Amberlite PSR3 kan regenereras med 1 % NH_4Cl lösning i 80 %vol etanol. Det är fortfarande oklart om det även behövs regenerering med 10% NaCl lösning i vatten för att bättre återställa kapaciteten. Den regenererade jonbytaren presterade lika bra som en ny vilket möjliggör flergångsanvändning av samma jonbytare efter regenerering.

Regenerering av jonbytaren med 80% vol etanollösning ger hög resursförbrukning och det är därför viktigt att återvinna kemikalier från lösningen och vidare uppkoncentrera PFAS. Två metoder testades i projektet – destillering och nanofiltrering. Båda metoderna ger bra separation av PFAS och kan med fördel användas för återvinning av regenereringslösningen. Destillering är en väl beprövad metod medan nanofiltrering har en lägre mognadsgrad och skulle behövt studeras mer innan den kan rekommenderas för fullskaleapplikation. Det som är mest kritiskt är att välja rätt membrantyp som är beständig mot etanol och PFAS.

5 Ekonomisk utvärdering

Den ekonomiska utvärderingen består av flera delar. I första delen av utvärderingen tas fram en kalkyl för en anläggning bestående av förbehandling och jonbytarfilter i den storlek som skulle passa för lakvattenflöden på Högbytorp. Även driftkostnader för rening av lakvattnet tas fram med fördelning på olika poster. Det görs en utvärdering av hur behandlingskostnaden påverkas av olika reningskrav/reningsmål avseende reduktion av PFAS. I den första delen antas att jonbytarmassan ersätts med en ny jonbytare och den förbrukade jonbytaren skickas på destruktion.

I den andra delen av utvärderingen jämförs kostnaden för byte av jonbytarmassa med vad regenerering av jonbytaren med och utan återvinning av regenereringslösningen förväntas kosta.

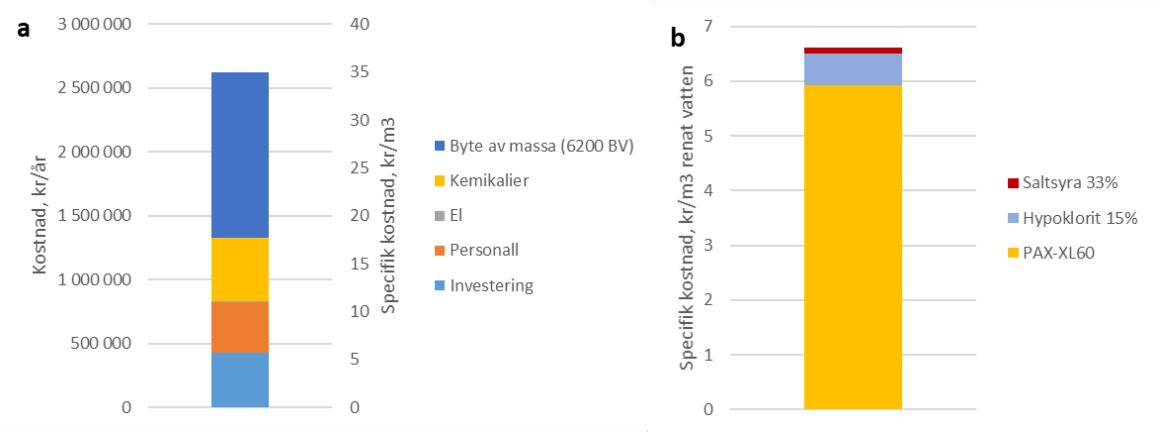
5.1 Kostnad för lakvattenrening utan regenerering

5.1.1 Reningskostnad med samma bytesintervall som i pilotförsöken

Investeringskostnad för en fullskalig anläggning beräknats för samma processutformning som i pilotanläggningen utifrån en offert från en teknikleverantör samt egna beräkningar. Investeringskostnaden bedöms till 5,3 Mkr (se Bilaga 2 för mer detaljerad beskrivning av kalkylen). Investeringskostnad för en jonbytarfilteranläggning som är dimensionerat till samma flöde har beräknats till 2,8 Mkr i ett tidigare projekt finansierat av Avfall Sverige (Malovanyy et al 2021). Den mycket högre kostnaden i det här projektet beror på att även förbehandling av vattnet genom fällning och filtrering ingår nu, vilket står för en stor del av kostnaden.

Investering för en ny reningsanläggning står för förhållandevis liten andel av totala reningskostnaden, ca 16% (Figur 27a). Personalkostnaden beräknats utifrån antagen tidsåtgång för drift av anläggningen av 10 h/vecka och står för ca 15% av totala kostnaden. Elförbrukning står för en försvinnande liten del av driftkostnaden eftersom den enda förbrukningen är för det lilla tryckfallet i membranfilter och jonbytarfilter.

Kemikalieförbrukning för fällning och membranrengöring beräknats utifrån faktiska förbrukningar under pilotförsöken samt prisuppgifter för kemikalierna i den mängd som behövs för drift av en fullskaleanläggning. Kemikaliepriser tillhandahållits av Brenntag (Brenntag 2023). Kemikalieförbrukning står för en kostnad motsvarande 6,6 kr/m^3 (Figur 27b). Huvuddelen av den kostnaden består av kostnaden för ett fällningskemikalie. Som diskuterats i kapitel 4.3.1, behövdes en relativt hög dos av fällningskemikalie för att få en stabil drift av membranfiltret. Detta beror troligtvis på dålig utformning av fällning- och sedimenteringssteget i piloten. Det är troligt att i en bra dimensionerad anläggning kommer förbrukningen vara lägre och kostnaden kan minskas med ca 2 kr/m^3.



Figur 27. Kostnad för rening av lakvatten på Högbytorp: a – total årskostnad; b – nedbrytning av kostnaden för kemikalier.

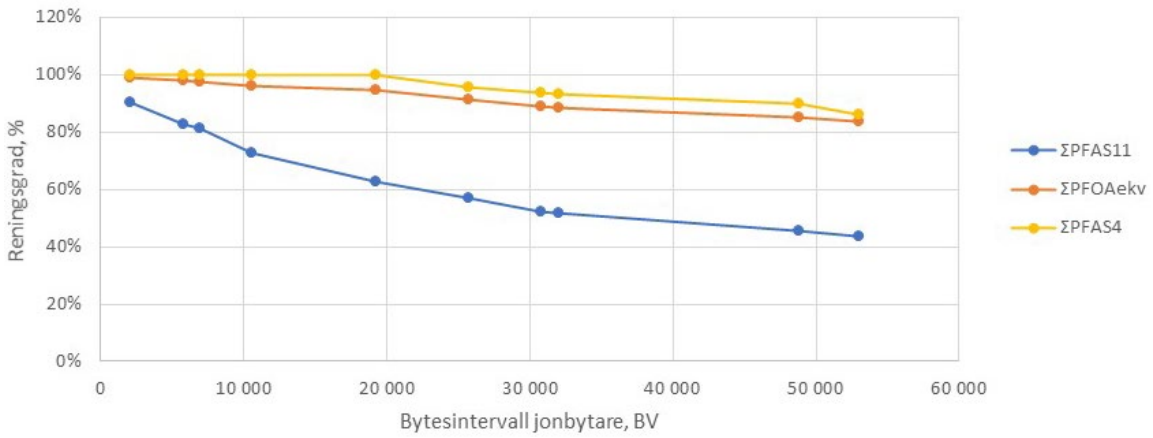
Den största posten i kostnadskalkylen är kostnaden för byte av jonbytarmassa. Den kostnaden består till 95% av kostnaden för inköp av en ny jonbytare och till 5% för kostnaden för destruktion genom högtemperatursförbränning. Den höga kostnaden för byte av massa beror på att en relativt kort livslängd av jonbytare motsvarande 6 200 BV har använts i beräkningen. Det är samma vattenvolym som renats i J1 innan regenerering. Resultat av försöken innan regenerering visar att vid det bytesintervallet och användning av två kolonner i serie avskiljs 99% av ΣPFAS4 och 81% av ΣPFAS11 från inkommande vatten.

Man kan även beräkna reduktion av $\Sigma PFOA_{ekv}$, som är den parameter som föreslås att ha ett gränsvärde i ytvatten enligt en ny EU-direktiv (EU Kommissionen 2022). $\Sigma PFOA_{ekv}$ beräknas från halter av de olika PFAS multiplicerade med relativa toxiciteten av ämnet i jämförelse med toxiciteten av PFOA. Notera dock att $\Sigma PFOA_{ekv}$ ska enligt EU Kommissionen (2022) beräknas från halter av 24 olika PFAS. I det här projektet har endast 11 av dessa analyserats och $\Sigma PFOA_{ekv}$ beräknas endast från dessa 11 PFAS. De flesta av de resterande 13 substanserna är PFAS med kolkedjelängd >10. Dessa ämnen förekommer i låg grad i lakvatten och avskiljs väldigt bra med jonbytare (Malovanyy et al 2021). Vid en livslängd av jonbytare motsvarande 6 200 BV beräknas reduktion av $\Sigma PFOA_{ekv}$ uppgå till 98%.

5.1.2 Reningskostnad vid olika bytesintervall

Ett bytesintervall av jonbytare motsvarande 6 200 BV ger således en väldigt bra rening av PFAS men även en hög kostnad. Om bytesintervallet förlängs kommer reningskostnaden minskas med samtidig avtagande av reningsgraden. För att utvärdera vilket reningsmål ger vilken drifttid av jonbytare och hur det påverkar kostnaden behövs genombrottskurvor som omfattar samma drifttid. Försöken med lakvatten från Högbytorp kördes bara upp till 7 700 BV (perioden efter regenerering). Att förlänga drifttiden i pilotförsöken skulle innebära höga kostnader och mer tid. För att göra i alla fall en grov bedömning kan genombrottskurvor från försök med annat lakvatten användas så länge vattenkaraktären är liknande och den första delen av kurvorna stämmer överens med varandra. Som visats i Figur 21 stämmer kurvorna från rening av lakvatten från Högbytorp med kurvorna för lakvatten C i andra försök (Malovanyy et al 2021) bra överens fram till 7 700 BV. Försöken med lakvatten C kördes fram till rening av ca 61 000 BV. Det antogs därför att reduktionsgrader vid rening av vatten från Högbytorp kommer vara samma som i försök med lakvatten C och det har beräknats vilken reningsgrad man skulle kunna få med olika bytesintervaller och till vilken kostnad. Samma metodik för omräkning av genombrottskurvor i enstegsfilter till en reningsgrad i en anläggning med flera jonbytarfilter i serie som i Malovanyy et al (2021) användes. Reduktionsgrader beräknades för varje av de analyserade PFAS och samlingsparametrar, så som ΣPFAS4, ΣPFAS11, $ΣPFOA_{ekv}$, och dess reduktionsgrader beräknades sedan utifrån beräknade utgående halter av de specifika PFAS.

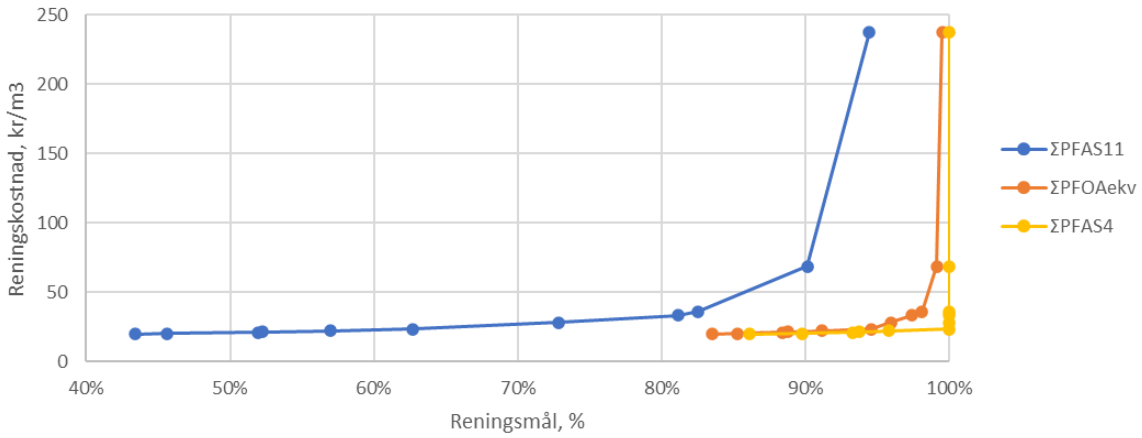
Beräkningen visar att om genombrottet av PFAS vid rening av vatten från Högbytorp kommer vara samma som vid rening av lakvatten C kommer reduktionsgraden avseende ΣPFAS4 och $ΣPFOA_{ekv}$ vara >80 % även om drifttiden innan bytet förlängs med 550 % av vad som testats i pilotförsöken (Figur 28). Reduktion av ΣPFAS11 minskar dock mycket snabbare och är bara ca 45 % som medel vid 50 000 BV.



Figur 28. Förväntad medel reduktionsgrad av olika samlingsparametrar som funktion av jonbytarens bytesintervall.

Byte av massan utgör en stor del av totala reningskostnaden. Bytesintervallet spelar därför en avgörande roll och bör väljas utifrån de krav eller reningsmål som anläggningen har. Som ett exempel visas i Figur 29 hur reningskostnaden påverkas av mål/krav avseende reduktion av ΣPFAS4, ΣPFAS11 och $ΣPFOA_{ekv}$. Att driva reningsanläggningen med väldigt långt bytesintervall kräver en baskostnad av ca 1,3 Mkr/år, vilket är en kostnad för investering, kemikalier för förbehandling samt personalkostnad. Vid byte av jonbytare efter rening av 53 000 BV vatten blir den extra kostnaden för jonbytarmassa bara 150 000 kr/år. Ändå förväntas >85 % reduktion av ΣPFAS4 samt $ΣPFOA_{ekv}$ vid den förbrukningen. Om reningsmålet skärps till >95 % reduktion av

ΣPFAS4 samt ΣPFOA$_{ekv}$ förväntas kostnaden att öka till ca 2 Mkr/år. Vid det bytesintervallet förväntas ΣPFAS11 reduceras med >70%. Ytterligare skärpning av reningsmålet avseende ΣPFAS11 ger bara marginell ökning av reduktion av ΣPFAS4, ΣPFOA$_{ekv}$, dock en exponentiellt ökande reningskostnad. Liknande resultat observerades även i Malovanyy et al (2021) för andra reningsanläggningar. Man bör dock komma ihåg att beräkningen i detta kapitel är väldigt grov och bygger på resultat från försök både med lakvatten från Högbytorp men även från försök med liknande lakvatten.



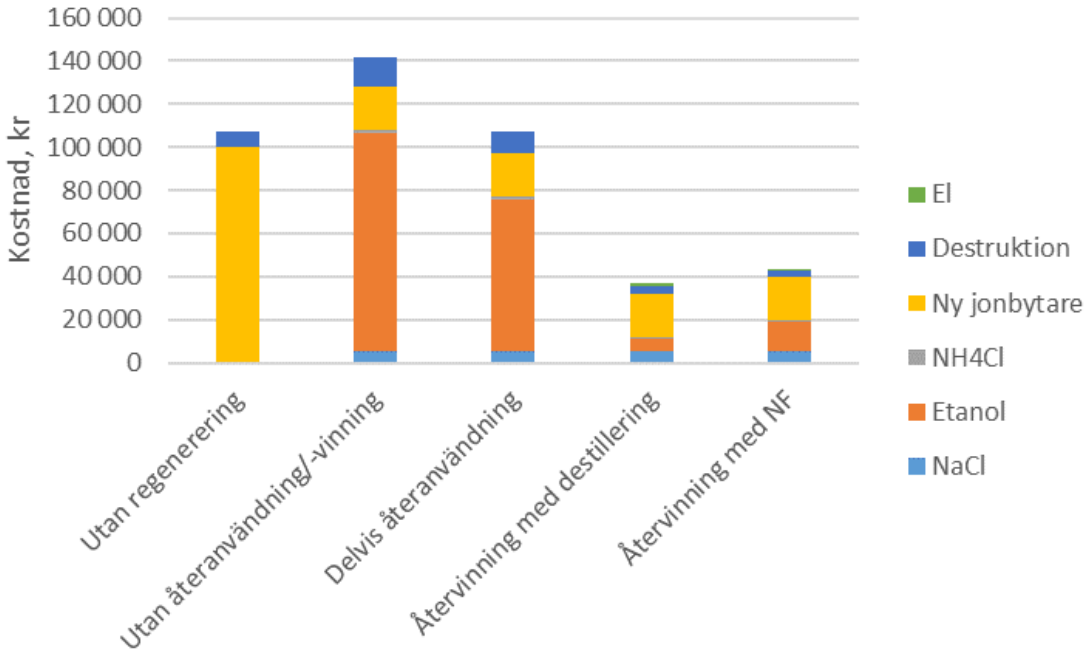
Figur 29. Reningskostnad som en funktion av reningsmål.

5.2 Kostnad för lakvattenrening med regenerering

I detta kapitel jämförs kostnaden för byte av jonbytare med kostnaden för regenerering av jonbytare och återvinning av regenereringslösningen med olika alternativ. Följande alternativ jämförs med varandra:

- Byte till ny jonbytarmassa
- Regenerering och destruktion av regenereringslösningen
- Regenerering och delvis återanvändning av regenereringslösningen
- Regenerering och återvinning av regenereringslösningen genom destillering
- Regenerering och återvinning av regenereringslösningen genom nanofiltrering

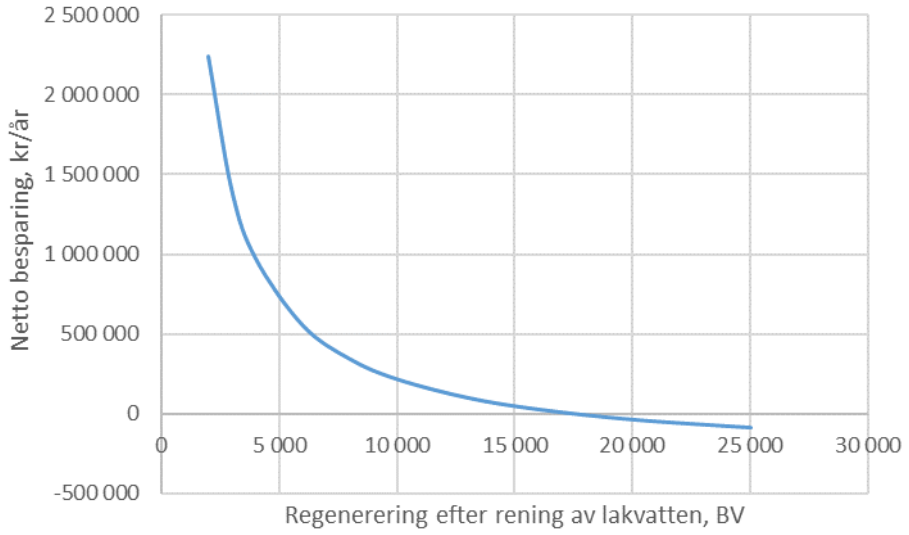
Kostnadsberäkningen bygger på resultat av projektet men även vissa antaganden som beskrivs i Bilaga 2. En första analys av de olika alternativen för hantering av förbrukad jonbytare kan göras genom att räkna ut driftkostnaden per 1 m^3 av jonbytarmassa (Figur 30). Det är tydligt att regenerering utan återvinning av den förbrukade regenereringslösningen inte är ekonomiskt motiverat oavsett om man delvis återanvänder lösningen eller inte. Återvinning genom destillering och nanofiltrering ger betydligt lägre kostnader och en besparing på ca 60 000 kr per m^3 jonbytare. Återvinning genom destillering ger någon lägre driftkostnad jämfört med nanofiltrering eftersom mer etanol återvinns med destillering. Notera att kostnaden för personal inte ingår i utvärderingen.



Figur 30. Driftkostnader för hantering av 1 m3 jonbytarmassa.

Investeringskostnad för en nanofiltreringsanläggning med en membranmodul i standardstorleken 4040 (4'' diameter, 40''längd) som är anpassad till detta ändamål uppskattats av en leverantör av membrananläggningar till 1,0–1,2 Mkr (Mercatus 2023). Om man inkluderar kostnad för en byggnad och lägger till påslag för oförutsedda kostnader blir den totala bedömda investeringskostnaden ca 1,5 Mkr, eller ca 130 000 kr/år. Personalkostnaden uppskattats till ytterligare ca 155 000 kr/år och antas inte bero på hur mycket regenereringslösning man behandlar per år. En annan kostnadspost är byte av membranet. Vid filtrering av vatten brukar man räkna med livslängden på minst 2 år för ett NF-membran. Ett membran i storleken 4040 kostar ca 5 000 kr, vilket innebär att även om livslängden antas vara 1 år är den kostnaden försumbar jämfört med de andra kostnadsposterna. En total fast kostnad för nanofiltreringsanläggningen beräknas till ca 290 000 kr/år. Det räcker således med att regenerera 5 m^3 jonbytare per år för att täcka de fasta kostnaderna. Ju mer regenereringslösning som man filtrerar i anläggningen desto större besparing det kommer bli. Vid 75% utnyttjande av anläggningens kapacitet året om kan man filtrera ca 440 m^3 regenereringslösning, vilket motsvarar regenerering av 42 m^3 av jonbytare. Vi den utnyttjandegraden kommer återbetalningstiden för anläggningen vara halv år. Det är även relativt billigt att utöka anläggningens kapacitet. En dubblering av kapaciteten uppskattas ge <10 % ökning av investeringskostnaden. Behöver så stora volymer av regenereringslösningen filtreras kommer det ge ännu kortare återbetalningstid.

Man kan även beräkna besparing för det specifika fallet av rening av lakvatten på Högbytorp. Om anläggningen byggs på Högbytorp i anslutning till lakvattenreningen och används endast för återvinning av regenereringslösning från rening av egna lakvatten kommer anläggningen vara motiverat vid behov av byte av jonbytare/regenerering efter rening av 15 000 BV (Figur 31). Vid en längre bytesintervall är det billigare att byta jonbytare mot en ny. För det undersökta lakvattnet vid Högbytorp skulle det medföra att om högre reduktion av ΣPFAS11 än 70% önskas är det mer ekonomiskt att regenerera jonbytaren.



Figur 31. Besparing vid återvinning av regenereringslösning med nanofiltrering som en funktion av drifttid innan regenerering.

6 Diskussion

6.1 Vilket reningskrav är ”good enough”

När projektet initierades såg regelverket annorlunda ut än det ser ut idag. Det som tillkommit är att gränsvärden avseende ΣPFAS4 och ΣPFAS21 på 4 ng/l respektive 100 ng/l infördes av Livsmedelsverket i dricksvatten som börjar gälla från och med januari 2026 (LIVSFS2022). Även om gränsvärdena inte har direkt påverkan på krav för utsläpp av renat vatten kan det vara motiverat för vissa anläggningar att minska sitt utsläpp av PFAS om utsläppet sker till recipient som används för dricksvattenproduktion. Bland de två gränsvärdena är det vanligtvis ΣPFAS4 som är svårast att klara utan en ytterligare rening. Livsmedelsverkets sammanställning visar att halten ΣPFAS4 i dricksvatten överstiger 4 ng/l i alla kommuner/dricksvattenproducenter som deltog i undersökningen i alla fall vid någon provtagning medan halten ΣPFAS (minst ΣPFAS11, ofta även andra PFAS ingick) är <40 ng/l för alla deltagande dricksvattenproducenter (Livsmedelsverket 2021). Om råvatten innehåller ΣPFAS4 och ΣPFAS21 i halter högre än respektive gränsvärden kan det vara dock ΣPFAS21 som är svårast att klara eftersom de PFAS som ingår i ΣPFAS4 renas bra med de flesta teknikerna medan ΣPFAS21 innehåller både långa och korta PFAS och är svårare att reducera.

Dessutom har det föreslagits ett gränsvärde på 4,4 ng/l i ytvatten avseende summa av alla PFAS omräknat till PFOAekv (EU Kommisionen 2022). Ansatsen är samma som föreslagits i ett tidigare av Avfall Sverige finansierat projekt (Malovanyy et al 2021) – att räkna om halt av varje PFAS till en ekvivalent halt av PFOS eller PFOA utifrån dess förväntad toxicitet. Vid omräkning har de längre PFAS, som avskiljs bättre med de flesta metoderna, en högre koefficient och de kortare en lägre. Om förslaget kommer implementeras och inga andra krav avseende kortare PFAS föreslås i framtiden kommer avskiljning av de kortare PFAS inte vara lika aktuellt som det befarats vid initiering av projektet.

Som det visats i Figur 28 förväntas bytesintervallet för >90% reduktion av ΣPFAS4 och ΣPFOAekv vara ca 25 000 BV. Även utan regenerering ger det bytesintervallet en kostnad på ca 22 kr/m^3 där byte av massan står för ca 20% av den kostnaden. Den kostnaden är väl motiverad men stiger exponentiellt med ökade reningskrav.

Det bör dock tillägas att även hårdare reningskrav avseende ΣPFAS4 och ΣPFOAekv, andra samlingsparametrar, eller enskilda substanser kan vara motiverade beroende på recipientens känslighet, utspädning i recipienten och halter i lakvatten. Exempelvis, om man behövde reducera ΣPFAS4 i lakvatten från Högbytorp till gränsvärdet i dricksvatten på 4 ng/l eller ΣPFOAekv till det föreslagna gränsvärdet i ytvatten på 4,4 ng/l skulle det behövas reduktion av dessa summaparametrar med 99,995%. Utspädning i recipienten eller dennas känslighet studerades inte i föreliggande studie men det ändå är tydligt att en högre reduktionsgrad än 90% kan krävas. Dessutom finns det risk att det ställs hårdare krav i Sverige än vad som gäller i hela EU. Som ett exempel kan nämnas rening av lakvatten i Danmark där lakvatten oftast släpps ut till kommunala ledningsnätet. På avfallsanläggning Syd i Esbjerg har man nyligen fått ett krav på att reducera ΣPFAS4 till under 2 ng/l och ΣPFAS22 till under 100 ng/l, det vill säga mycket hårdare krav än vad som förväntas gälla i EU i framtiden.

6.2 Enskild eller gemensam regenereringsanläggning

Vid ett antaget bytesintervall på 25 000 BV enligt diskussion i föregående kapitel är det inte motiverat att regenerera jonbytarmassan på plats och återvinna regenereringslösningen. Återvinningsanläggningen kommer i så fall utnyttja bara en bråkdel av sin kapacitet och den besparing i inköp av jonbytarmassa kommer inte väga in investeringskostnaden och den tillsyn som anläggningen kräver. En enskild återvinningsanläggning för ett reningsverk kan vara motiverat bara vid väldigt hårda reningskrav eller när väldigt stora volymer vatten hanteras.

Ett alternativ är att regenerera jonbytare från flera reningsverk på en och samma regenereringsanläggning. Den modellen används exempelvis för reaktivering av granulerat aktivt kol (GAK). Varje stor kolleverantör har flera anläggningar runt om i världen som reaktiverar kol från många reningsanläggningar. Det kan vara ekonomiskt och miljömässigt fördelaktigt att skicka kol från, exempelvis, Sverige till Belgien för reaktivering än att köpa nytt kol. Aktivt kol kostar ca en tredjedel av vad jonbytarmassa kostar. Det bör därför vara motiverat med en central anläggning som behandlar jonbytarmassa från hela Sverige eller hela Europa. Vid en sådan anläggning kan även återvinningsprocessen för förbrukad regenereringslösning vara mer avancerad och energisnål. I så fall behövs ingen EX-klassning av reningsverket på avfallsanläggningen, vilket annars kräver en högre investering och ställer fokus på intensivt arbetsmiljöarbete. På liknande sätt som vid reaktivering av aktivt kol kan en sådan anläggning hantera jonbytare från olika verksamheter. Även förbrukad jonbytare från PFAS-rening på kommunala reningsverk, vattenverk samt från rening av förorenat grund- eller ytvatten skulle kunna hanteras på samma anläggning, så länge massa med olika användningsområden och olika föroreningsnivåer hanteras i separata linjer för att undvika korskontaminering.

6.3 Val av reningsmetod för lakvattenrening

I ett tidigare Avfall Sverige projekt jämfördes flertal reningsmetoder vid rening av olika lakvatten och man har föreslagit lämpliga metoder för olika reningskrav (Malovanyy et al 2021). Skumfraktionering, rening med jonbytarfilter och rening med GAK var de metoder som rekommenderats beroende på vattnets innehåll och hur kravbilden ser ut. I det här projektet har det visats att rening med jonbytarfilter kan vara mer kostnadseffektiv om jonbytaren regenereras i stället för bytas mot ny. En fråga som kan ställas är om den mer kostnadseffektiva reningen med jonbytarfilter ändrar balansen mellan de tre rekommenderade teknikerna.

Jonbytarfilter rekommenderades tidigare mest för de situationer när endast rening av långkedjiga PFAS behövs. Vid krav på avskiljning av endast PFOS kan en sådan anläggning vara mycket kostnadseffektiv eftersom jonbytaren är särskilt selektiv mot PFOS och bytesintervallet är väldigt lång. I dessa fall ger jonbytare en lägre kostnad än skumfraktionering. När reningskravet skärps till rening av alla långkedjiga och en del av medellånga PFAS börjar skumfraktionering vara mer kostnadseffektiv. Skumfraktionering har en begränsad möjlighet för styrning av reningseffektiviteten avseende reduktion av korta PFAS. När reningskravet skärps så pass mycket att rening med skumfraktionering inte blir tillräcklig rekommenderades att jonbytarfilter används, trots den höga kostnaden som det frekventa bytesintervallet innebär. GAK rekommenderades bara för vatten med låg DOC och när rening från andra miljögifter som inte avskiljs med andra metoder behövs.

Om reningskrav reglerar endast utsläpp av PFOS kommer regenerering av jonbytare inte ändra kostnaden mycket och kommer varar motiverat endast vid en gemensam regenereringsanläggning. Vid krav på reduktion av alla långkedjiga PFAS och en del PFAS med en medellång kolkedja, det kravområdet där skumfraktionering eller jonbytare kan vara den mest ekonomiska lösningen beroende på förutsättningar, ändras inte balansen heller på kort sikt eftersom en enskild anläggning inte är ekonomiskt motiverat. Däremot, om en gemensam anläggning byggs, kan rening med jonbytare bli mer kostnadseffektiv. Vid väldigt hårda reduktionskrav som omfattar långtgående reduktion av även korta PFAS ändrar inte regenerering av jonbytare balansen mellan teknikerna, speciellt vid höga DOC-halter i vatten, eftersom det inte är praktiskt möjligt att åstadkomma den reningsgraden med någon annan teknik. Reningen kan dock vara mer kostnadseffektiv eftersom regenererings av jonbytare blir motiverat även om en enskild återvinningsanläggning behöver byggas.

7 Slutsatser

Utifrån arbetet som är genomfört i projektet har projektgruppen definierat följande slutsatser:

- Förbehandling av lakvatten inför rening av PFAS kan vara väldigt kostsam och kräva samma kostnader som själva PFAS-reningen. Det är av hög vikt att förbehandlingen dimensioneras rätt för att minimera kostnader för fällningskemikalier och slamhantering.
- Polerande filtrering genom keramiska ultrafilter visade sig vara en robust teknik som dock kräver en bra förbehandling samt regelbunden tillsyn och uppföljning. Kostnaden för rengöring av membranet är förhållandevis låg jämfört med andra kostnadsposter.
- Det finns flera typer av jonbytarmassa från olika leverantörer som visar liknande resultat avseende reduktion av PFAS från lakvatten.

- Vid två seriekopplade kolonner kunde en bra rening av PFAS åstadkommas med hög reduktionsgrad av de flesta PFAS. Reduktionsgraden beror på hur ofta jonbytarmaterialet byts eller regenereras. Genombrottet av PFBA och PFPeA är så snabb att det är svårt att åstadkomma bra rening av dessa substanser även vid frekventa byten.
- Jämförelse med andra försök visar att rening av lakvatten från Högbytorp med >90% ΣPFAS4 och ΣPFOAekv ger en rimlig kostnad även utan regenerering av jonbytare. Det är dock oklart om en reningsgrad om 90% är tillräckligt för att skydda recipienten. Kostnaden ökar exponentiellt vid ett ännu hårdare krav, särskilt när hög reduktion av ΣPFAS11 eller en väldigt hög reduktion av ΣPFAS4 och ΣPFOAekv behövs.
- Regenerering av jonbytare med 10% NaCl följt av regenerering med 80% etanol och 1% NH_4Cl visade sig återställa jonbytarens kapacitet nära till den ursprungliga, vilket bekräftar att regenerering av jonbytare kan användas vid rening av PFAS från lakvatten.
- Återvinning av regenereringslösning genom destillering och nanofiltrering visade liknande resultat avseende reduktion av PFAS. Båda metoderna reducerade PFAS bra och har sina fördelar och nackdelar. Dock är destillering en mer beprövad metod medan återvinning genom nanofiltrering har en lägre teknikmognadsnivå och det finns risker med tekniken, speciellt avseende val av membran och membranets livslängd.
- En grov kostnadsanalys visade att regenerering av jonbytare utan återvinning av regenereringslösningen inte är ekonomiskt motiverat. Däremot är det motiverat att regenerera jonbytare om kemikalier i regenereringslösningen återvinns genom nanofiltrering. En enskild återvinningsanläggning börjar bli ekonomiskt motiverat vid bytesintervall på ca 15 000 BV vid lakvattenflödet på 75 000 m^3/år.
- Det finns goda möjligheter för minskad kostnad för långtgående PFAS-rening om det uppförs en central anläggning för regenerering av jonbytare från flertal anläggningar.

8 Referenser

3M (2003) Environmental and health assessment of perfluorooctane sulfonic acid and its salts.

Albrektsson, M (2021). Pilotförsök huvudström Sofielund. Stockholm Vatten och Avfall rapport.

Brenntag (2023) Personlig kommunikation Stefan Mattsson, e-post 2023-02-08.

Carter K.E., Farrell, J. (2010) Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange, Separation Science and Technology, 45:6, 762-767.

Chularueangaksorn, P., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C. (2014) Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column, Desalination and Water Treatment, 52(34-36), 6542-6548.

Das, S., Ronen, A. (2022) A review on removal and destruction of per- and polyfluoroalkyl Substances (PFAS) by Novel Membranes. Membranes 12, 662.

DuPont 2022. Personlig kommunikation, Martin Reeh, e-post 2022-03-24.

ECT2 2021. Personlig kommunikation, Jeffrey Lewis, möte 2021-04-26.

Evonik 2022. Personlig kommunikation, Christine Frisch, e-post 2022-07-18.

EU Kommissionen 2022. Proposal for a Directive amending the Water Framework Directive, the Groundwater Directive and the Environmental Quality Standards Directive.

Franke, V., McCleaf, P., Lindegren, K., Ahrens, L. 2019. Efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: nanofiltration combined with active carbon or anion exchange. Environmental Science: Water Research & Technology 8, 1836.

HVMFS 2019:25. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljökvalitetsnormer avseende ytvatten, 88s.

Livsmedelsverket. Lindfeldt, E, Gyllenhammar, I, Strandh, S, Halldin Ankarberg, E, 2021. L 2021 nr 21: Kartläggning av per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) i Sveriges kommunala rå- och dricksvatten. Livsmedelsverkets rapportserie. Uppsala.

LIVSFS 2022:12. Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten, 32s..

Malovanyy, A., Hedman, F., Feldtmann, M.G., Harding, M., Yang, J. (2021). Rening av PFAS-förorenat vatten från avfallsanläggningar. Avfall Sverige rapport 2021:02.

Martínez, M.B., Jullok, N., Negrin, Z.R., van der Bruggen, B., Luis, P. (2013). Effect of impurities in the recovery of 1-(5-bromo-fur-2-il)-2-bromo-2-nitroethane using nanofiltration, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 70, 241-249.

McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017) Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests, Water Research 120, 77-87.

Mercatus 2023. Personlig kommunikation, Jan Kastensson, e-post 2023-02-08.

Modin, H., Roslund, A., Hallgren, P., Törneman, N, Arvidsson, I., Lidén, A., Boström, S. 2018. PFAS på avfallsanläggningar. Avfall Sverige rapport 2018:25, 63 s.

Nickelsen, M., Woodard, S. (2017). Patent WO 2017/180346 AI. A Sustainable system and method for removing and concentrating per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water.

Senevirathna, S.T.M.L.D., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Shivakoti, B.R., Okamoto, R. (2010a) A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers, Chemosphere 80(6) 647-651.

Senevirathna, S.T.M.L.D. (2010b) Development of effective removal methods of PFCs (perfluorinated compounds) in water by adsorption and coagulation. PhD Thesis, Kyoto University, 177s.

Tandel, A.M., Guo, W., Bya, K., Huang, L., Galizia, M., Lin, H. (2021) Designing organic solvent separation membranes: polymers, porous structures, 2D materials, and their combinations. Material Advances 2, 4574-4603.

Bilaga 1. Praktiska erfarenheter med ultrafiltering

Drift av ultrafiltreringssteget kantades tyvärr av olika störningar och driftproblem i flera omgångar och var det som tog mest arbetsinsats under hela projektet. Kort efter leverans av piloten upptäcktes att membranet hade väldigt lågt permeabilitet, hade svårt att behålla önskat flux under en period längre än några timmar och krävde väldigt frekvent rengöring. Från loggat data kunde man bekräfta att membranet var igensatt redan vid leveransen och att igensättningen skedde vid tidigare försök på en annan avfallsanläggning. Efter flera försök att rengöra membranet med specialkemikalier beslutades att byta membranmodulerna till helt nya moduler. Vid byte av modulerna upptäcktes att volymen mellan membranplattorna var nästan helt packat med kemslam. Väldigt liten andel av membranets yta var därför tillgänglig vilket förklarar den dåliga permeabiliteten. Eftersom membranet är keramiskt tål det extrema pH-värden och oxiderande kemikalier. Det borde ha gått att avlägsna slammet mekaniskt och med tvättkemikalier och återställa kapaciteten. Det har dock valts att byta membranet för att spara tid i projektet.

I slutet av december 2021 minskade permeabiliteten drastiskt under väldigt kort tid. Det upptäcktes att det skedde utkristallisering på botten av IBC:n med fällningskemikalien på grund av en låg omgivande temperatur (som lägst -13 °C som dygnsmedel). Kristallerna satt igen kemikalieslangen och det doserades ingen fällningskemikalie till piloten. Efter att slangen rengjordes, en värmare installerats vid IBC:n samt att membranet rengjordes med hypoklorit och syra kunde försöken fortsätta. Detta visar vikten av att frostsäkra fällningskemikalie vid pilotförsök och fullskalig drift. Trots att temperaturen aldrig nådde fryspunkten av fällningskemikalien (- 30 °C) var det tillräckligt med att en mindre del kristaller bildats för att orsaka stopp i ledningen och driftstörningar.

I mars 2022 gick luftkompressorn sönder vilket försenade start av försök efter regenerering av jonbytarmassan. Alla ventiler i piloten var tryckluftdrivna och tryckluft används även vid backspolning av membranfiltret vilket gjorde att kompressorn gick ganska ofta. Även vid tidigare försök på en annan avfallsanläggning gick kompressorn sönder i samma pilotanläggning. Det noterades även korrosion på många metalldelar i piloten, även de som var nyligen installerade. Man kunde ofta känna kemisk lukt i piloten. Alla dessa problem härstammar förmodligen från att tvättkemikalier (saltsyra 33% och lösning av hypoklorit) förvarades i pilotcontainern och att det inte fanns någon punktutsug från membrantanken, bara ventilationsfläkt från containern. I liknande piloter och fullskaleanläggningar bör en större fokus läggas på ventilation och förvaring av kemikalier.

Tvätt av membranet gjordes som spray-CIP med lösning av hypoklorit först 1 gång per vecka och senare 2 gånger per vecka. Om permeabiliteten sjönk mycket gjordes även dränkt CIP antingen med saltsyra eller hypoklorit. Det diskuterats med leverantören att rengöringen inte är optimal, speciellt att det saknas möjlighet att värma upp inkommande kranvatten och/eller membrantanken vid rengöring, något som effektiviserar tvätten väldigt mycket. Eftersom en stor del av försöken gjordes vintertid och pilotanläggningen var belägen i utkanten av avfallsanläggningen var inkommande kranvatten kallt vilket försvårade membranrengöring. I mars 2022 installerades varmvattenberedare som värmde upp inkommande kranvatten till ca 55 °C. Varmvattenberedarens volym var dock otillräcklig för att värma allt vatten vid dränkt CIP. Det är oklart om den mer stabila driften under april-juni beror på mer effektiv rengöring av membranet med varmt vatten.

Under mars 2022 gjorde leverantören en uppdatering av pilotens styrsystem. Alla inställningar förlorades och allt fick ställas om på nytt. Styrning av pumpar var inte optimal vilket ledde till väldigt varierande belastning på sedimenteringen och ett varierande flux. Det kan ha medfört sämre pilotprestanda under första veckan av drift i den perioden när regenererad jonbytare utvärderades. Efter att leverantören ändrade styrningen så som IVL ville blev belastningen mycket jämnare.

Trots de olika driftstörningarna kunde en stabil drift av piloten åstadkommas, speciellt vid senare delen av försöksperioden, under april-juni 2022. Om fällning och sedimentering förbättrades kunde förmodligen dosen av fällningskemikalien och frekvensen av membrantvätten minskas, vilket skulle ge ännu mer robust drift och en lägre behandlingskostnad.

Bilaga 2. Kostnadsberäkning

I den här bilagan beskrivs metod och antaganden som användes för beräkning av investeringskostnaden och driftkostnaden vid olika regenereringsalternativ.

Investeringskostnad

Anläggningen dimensionerats för årsflöde 75 000 m^3 och behandlingssäsong av 7 månader. Anläggningen dimensionerats enligt samma processutformning som testats i pilotförsöken men med förbättrad fällning/sedimentering och större jonbytarfilter som har möjlighet för backspolning. Anläggningen inkluderar följande komponenter/behandlingssteg:

- Flödesproportionell dosering av fällningskemikalie och flockningstank
- Möjlighet för pH-justering i fällningssteget för möjlighet att effektivt fälla metaller
- Lamellseparator med projicerad ytbelastning 0,3 m/h
- Membrantankar med samma membran som användes i pilotförsöken. Totalt 32 membranmoduler
- Tank för slam
- Två jonbytarfilter i serie med kontakttid 10 min i varje tank och möjlighet för backspolning.
- Styrsystem
- Enkel byggnad anpassad för hela reningssystemet. Kan eventuellt ersättas med 2 st 40' containrar

En budgetoffert som även inkluderar installation och idrifttagning har fåtts från Vandrensning, samma företag som hyrde ut pilotanläggningen. Kostnad för byggnaden uppskattats av IVL utifrån tidigare projekt. Det lades även till påslag för oförutsedda kostnader på 20%, dock inget påslag för byggherrekostnader, så som kostnader för bygglov, tillstånd, besiktning. Totalt uppskattas investeringskostnaden till 5,3 Mkr. För beräkning av årskostnad för investeringen användes 4% kalkylränta, 30 år avskrivningstid för byggnaden och 15 år för maskin/process.

Kostnad för återvinning av regenereringslösning

I det här kapitlet beskrivs antaganden som användes för beräkning av kostnaden för byte av jonbytare och olika varianter av regenerering. Följande alternativ jämförs med varandra:

- Byte till ny jonbytarmassa
- Regenerering och destruktion av regenereringslösningen
- Regenerering och delvis återanvändning av regenereringslösningen
- Regenerering och återvinning av regenereringslösningen genom destillering
- Regenerering och återvinning av regenereringslösningen genom nanofiltrering

För alternativet med ny jonbytarmassa utgörs den totala kostnaden av kostnaden för inköp av ny jonbytarmassa samt kostnaden för destruktion av den förbrukade jonbytarmassan genom högtemperatursförbränning.

För alla alternativ med regenerering av jonbytare antas att regenerering först sker med en lösning av 10% NaCl och sedan med den etanolbaserade regenereringslösningen. Det är ännu inte helt klart om regenerering med 10% NaCl behövs men det steget medför inte någon större kostnad. Den förbrukade 10% NaCl lösningen antas inte behöva destrueras eftersom den har låga PFAS-

halter. I de första två regenereringsalternativen skickas det förbrukade etanolbaserade lösningen på destruktion genom superkritisk vattenoxidation (SCWO). I alla regenereringsalternativ antas ingen utökning av investeringskostnaden för reningsanläggningen. Detta är en förenkling eftersom om jonbytarmassa ska regenereras på plats behöver en del av anläggningen vara EX-klassat, vilket medför en extra kostnad. Dessutom behövs viss lagringsvolym för kemikalietankar. I alla regenereringsalternativ antas att i varje cykel skickas 20% av den förbrukade massan på destruktion, resten 80% regenereras, och jonbytarfiltret fylls på med 20% av en ny massa. Det antas att det regenererade filtret har samma kapacitet för PFAS-reduktion som ett filter med ny massa. I pilotförsöken kunde man inte se någon minskning av kapaciteten av massan efter regenerering men det är rimligt att anta att massan inte kommer hålla oändligt många cyklar med regenerering. En förnyelse av massa med medel regenerering 4 gånger innan destruktion anses vara rimligt.

Det som skiljer åt de första två regenereringsalternativen från varandra är att för det ena antas ingen återanvändning av den förbrukade regenereringslösningen och i det andra antas att 30% av lösningen kan sparas genom att återanvända viss volym av den förbrukade regenereringslösningen för regenerering i en nästkommande cykel.

För alternativ med återanvändning av regenereringslösningen antas 30% besparing av regenereringslösningen genom återanvändning. De resterande 70% behandlas genom destillering eller nanofiltrering med 80% volymetrisk återvinning. Det bör noteras att återanvändning av regenereringslösningen inte testats i projektet och är endast en bedömning vad som rimligt kan åstadkommas. Förbrukning av kemikalier beräknats utifrån resultat av försöken beskrivna i kapitel 4.4. Energiförbrukning för återvinning genom destillering beräknas från ångbildningsvärme av etanol (ca 230 kWh/m^3). Med moderna indunstare/destillatorer som återvinner kondenseringsvärmet går det att reducera elförbrukningen markant, ner mot 100 kWh/m^3 eller lägre (Condorchem Envitech 2023). Den besparingen påverkar dock totalekonomin av processen marginellt.

För återvinning genom nanofiltrering beräknades elförbrukning som det teoretiska energibehovet för trycksättning av lösningen till 40 bar kompenserat för antagen effektivitet av pumpen av 35%. Man måste behålla visst minimalt flöde genom membranmodulen och eftersom permeabiliteten vid den här applikationen är ganska låg kommer endast ca 6% av inkommande lösningen gå ut i form av permeat. Man kan optimera processen genom att ha en intern recirkulation av den trycksatta lösningen över membranmodulen för att slippa släppa trycket och sedan trycksatta lösningen igen. Även om man räknar med den enklare processen utan recirkulering är energikostnaden försumbar jämfört med andra kostnadsposter och den mer komplexa utformningen med intern recikulering är inte ekonomiskt motiverat för en liten anläggning.

Referenser

Condorchem Envitech (2023) Envident® evaporators, Desalt® crystallizers for industrial wastewater treatment. Produktkatalog. Tillgänglig online: https://condorchem.com/wp-content/uploads/2020/12/Condorchem-Envitech-ENVIDEST-DESALT-EN.pdf .

IVL Svenska Miljöinstitutet AB // Box 210 60 // 100 31 Stockholm
Tel 010-788 65 00 // www.ivl.se