



KWR Waterwijs
KWRW 2025.041 | April 2025

**Effecten van
chemische regeneratie
van actieve kool op
doorbraak van OMVs**

Colofon

Effecten van chemische regeneratie van actieve kool op doorbraak van OMVs

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van KWR Waterwijs, het collectieve drinkwateronderzoeksprogramma van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

KWRW 2025.041 | April 2025

Projectnummer

404300/011

Projectmanager

Martijn van Veggel

Opdrachtgever

KWR Waterwijs – Bedrijfsonderzoek

Auteurs

Roberta Hofman-Caris, Wolter Siegers, Martijn van Veggel (KWR), David de Ridder (Evides Waterbedrijf)

Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder deelnemers aan het KWR Waterwijs-programma.

Openbaarheid

Een jaar na publicatie van het rapport wordt dit openbaar.

Keywords

Chemische regeneratie, actieve kool, OMVs

Jaar van publicatie
2025

Meer informatie

Dr Ir Roberta Hofman
T +31(0)30 606 9673
E roberta.hofman@kwrwater.nl

Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

The logo for KWR (Koninklijk Water Research) features the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font. The 'K' and 'W' are connected, and the 'R' is slightly separated.

April 2025 ©

Alle rechten voorbehouden aan de KWR Waterwijs-deelnemers. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Samenvatting

Chemische regeneratie van actieve kool: effect op doorbraakcurves PFAS en andere OMVs

Auteurs Roberta Hofman-Caris, Wolter Siegers, Martijn van Veggel (KWR), David de Ridder (Evides Waterbedrijf)



PFAS kan uit bronnen voor drinkwater verwijderd worden met behulp van filtratie over granulaire actieve kool. De kool moet dan in de regel wel vier tot vijf keer zo vaak geregenereerd worden dan met andere organische microverontreinigingen (OMV), wat grote impact heeft op de bedrijfsvoering, kosten en milieu-impact. In deze studie is onderzocht of een dergelijke regeneratie niet on-site kan worden uitgevoerd via extractie van de PFAS en enkele organische microverontreinigingen, en opgelost koolstof (DOC) met een oplosmiddel. Hoewel een dergelijke chemische regeneratie inderdaad mogelijk blijkt, moet het proces wel nog geoptimaliseerd worden, om in de praktijk technisch en economisch haalbaar te zijn.

Aanleiding: Chemische in plaats van thermische regeneratie van actieve kool

Drinkwaterbedrijven zien zich vaker geconfronteerd met de aanwezigheid van PFAS in hun bronnen. De verwijdering van PFAS uit drinkwater tot minder dan de richtwaarde (op dit moment 4,4 ng/L voor een gewogen som van PFAS-componenten) is een uitdaging. Eén van de toepasbare technieken is adsorptie op actieve kool, maar PFAS slaan relatief snel door. Daardoor moet de actieve kool vier tot vijf keer vaker geregenereerd worden dan voor adsorptie van andere organische microverontreinigingen. Regeneratie gebeurt traditioneel thermisch en is een duur proces, met een grote milieu-impact. Bovendien heeft vaker regenereren een groot effect op de totale bedrijfsvoering, omdat koolfilters vaker buiten bedrijf zijn. In deze studie is onderzocht in hoeverre met PFAS beladen actieve kool *chemisch* geregenereerd kan worden, bij voorkeur on-site, en of dat niet beter is dan thermische regeneratie. Dit zou de regeneratie voor drinkwaterbedrijven aanzienlijk vereenvoudigen.

Aanpak: Extractie met ethanol

De extractie van PFAS van beladen actieve kool is getest met verschillende organische oplosmiddelen. Vervolgens is voor verschillende opties uitgezocht hoe effectief de extractie van PFAS was, en hoe dit het daaropvolgende adsorptieproces beïnvloedt. Hierbij bleek dat het ook belangrijk is een speciaal extractieproces te ontwikkelen voor

de verwijdering van geadsorbeerd DOC. Daarnaast is een inschatting gemaakt van de kosten die een dergelijke chemische regeneratie in de praktijk zou vergen, en de impact op de bedrijfsvoering.

Resultaten: Effectieve extractie maar proces vereist nog wel optimalisatie

PFAS is goed te extraheren van actieve kool met behulp van ethanol en NaOH. Hoewel de PFAS in de eerste extractiestap goed verwijderd lijken te worden, zijn de spoelstappen nodig om de PFAS-bevattende ethanoloplossing uit de poriën te verwijderen. Wel bleek de adsorptiecapaciteit van de kool hierdoor significant af te nemen. Dit wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van geadsorbeerde DOC op het kooloppervlak. Dit kan met behulp van een 30 % ethanol in water oplossing, met 1,6 % NaOH, verwijderd worden.

Wellicht speelt porieblokkering een rol bij een lagere adsorptiecapaciteit na behandeling. Voorbehandeling van de kool met H₂O₂, om de biofilm op het oppervlak af te breken en zo porieblokkering te verminderen, leidde niet tot een effectiever adsorptieproces, maar voorspoelen met HCl wel.

Hoewel de adsorptiecapaciteit hersteld lijkt na behandeling van de kool met ethanol, blijkt de regeneratiefrequentie dubbel zo hoog als bij thermische regeneratie. Hierdoor is chemische regeneratie in deze vorm te duur voor grootschalige toepassingen. Bovendien leiden de grote hoeveelheden benodigde ethanol tot praktische problemen vanwege allerlei veiligheidseisen. Om dit proces rendabel te maken, is het nodig de volumestroom ethanol te beperken en dus hogere PFAS concentraties in ethanol te bewerkstelligen (een factor 1000 hoger). Hiervoor is zeer waarschijnlijk een indikingsstap bijvoorbeeld met behulp van membranen voor nodig. Ook dit vraagt om technische ontwikkelingen, omdat dergelijke membranen nog niet commercieel verkrijgbaar zijn

Vervolg Chemische regeneratie wel mogelijk, maar moet nog geoptimaliseerd worden

In het huidige proces voor chemische regeneratie van met PFAS beladen actieve kool is een groot volume aan ethanol nodig. Als dit volume verkleind kan worden (met een duizend keer hogere PFAS-concentratie in ethanol), wordt praktische toepassing van chemische regeneratie veel eenvoudiger en goedkoper. Bovendien is het voor een praktische oplossing noodzakelijk de ethanol te kunnen behandelen en hergebruiken in het proces. Ook dit proces moet nog ontwikkeld worden.

Implementatie: Voorlopig nog niet te implementeren

Het huidige extractieproces is niet toepasbaar op grote schaal. Als de benodigde hoeveelheid ethanol significant verlaagd kan worden (zeker een factor 1000), zullen de kosten afnemen en is het proces, vanwege alle benodigde veiligheidsmaatregelen, ook eenvoudiger uitvoerbaar. Dit betekent echter dat een optimalisatie nodig is van de extractie én van de terugwinning van de ethanol

Maatschappelijke impact: Minder PFAS in drinkwater

Alle drinkwaterbedrijven worstelen met PFAS in hun bronnen. Filtratie over actieve kool is een relatief eenvoudige manier om PFAS te verwijderen, maar dit betekent dat de actieve kool vier tot vijf keer vaker thermisch geregenereerd moet worden dan nu het geval is met andere organische microverontreinigingen. Dit betekent veel transportbewegingen, hoge kosten en milieu-impact, en een groot effect op de bedrijfsvoering, omdat de filters vaker buiten gebruik zijn. On-site chemische regeneratie zou hiervoor een oplossing kunnen bieden. De hier ontwikkelde methode lijkt toepasbaar, maar moet wel nog geoptimaliseerd worden.

Summary

Chemical regeneration of activated carbon: effect on breakthrough curves of PFAS and other OMVs

Authors Roberta Hofman-Caris, Wolter Siegers, Martijn van Veggel (KWR), David de Ridder (Evides Waterbedrijf)



PFAS can be removed from drinking water sources using filtration over granular activated carbon. The carbon usually needs to be reactivated four to five times as often, which has a major impact on operational management, costs and environmental impact. This study investigated whether such regeneration could be performed on-site via extraction of the PFAS and some other organic micropollutants and DOC with a solvent. Although such chemical regeneration is indeed possible, the process still needs to be optimized to be technically and economically feasible in practice.

Context: Chemical instead of thermal regeneration of activated carbon

Drinking water companies are increasingly confronted with the presence of PFAS in their sources. The removal of PFAS from drinking water to less than the guideline value (currently 4.4 ng/L for a weighted sum of PFAS components) is a challenge. One of the applicable techniques is adsorption on activated carbon, but PFAS quickly spread. As a result, the activated carbon must be regenerated four to five times more often than for other organic micropollutants. This is an expensive process that causes a lot of environmental impact, and more frequent regeneration also has a major effect on the total business operations. This study investigated to what extent activated carbon loaded with PFAS can be chemically regenerated, preferably on-site, and whether this is not better than thermal reactivation. This would make regeneration a lot easier for drinking water companies.

Approach: extraction using ethanol

The extraction of PFAS from loaded activated carbon was tested with different organic solvents. Subsequently, the effectiveness of different conditions for the extraction of PFAS was investigated, and it was studied how this extraction may affect the subsequent adsorption process. It turned out that it is also important to develop a special

extraction process for the removal of adsorbed DOC. In addition, the costs of full scale implementation were estimated, and its impact on operation was determined.

Results: Effective extraction of PFAS

PFAS can effectively be extracted from activated carbon using ethanol and NaOH. Although the PFAS appears to be removed well in the first extraction step, rinsing steps are necessary to remove the PFAS-containing ethanol solution from the pores. However, this results in a decreased adsorption capacity of the carbon, caused by the presence of adsorbed DOC on the carbon surface. This can then be extracted using a 30% ethanol in water solution, also containing 1.6% NaOH. Pretreatment of the carbon with H₂O₂, to break down the biofilm on the surface and thus reduce pore blockage, did not improve the adsorption process. Rinsing the carbon with HCl after regeneration improved the adsorption capacity a little. Although the adsorption capacity seems to be restored after treating the carbon with ethanol, the regeneration frequency has to be twice as high as with thermal regeneration. Thus the process will be too expensive for large-scale applications. In addition, the large quantities of ethanol required lead to practical problems due to all kinds of safety requirements. In order to make this process profitable, it is necessary to limit the volume flow of ethanol and to achieve higher PFAS concentrations in ethanol. This most likely requires a thickening step using membranes. This also requires technical developments, because such membranes are not yet commercially available.

Continuation: Process optimization required

For practical applicability on a large scale, the amount of ethanol will have to be reduced, which means PFAS concentrations will have to be increased. Furthermore, ethanol will have to be recovered, which will probably involve the application of membrane technology. Membranes suitable for use in ethanol are still under development. Thus, several optimization steps will have to be developed.

Implementation: Possibility for the long term

At the moment the process still needs practical optimization, before it can be applied in full scale water treatment. Although this research showed chemical extraction of PFAS is possible.

Social impact: Less PFAS in drinking water

Most drinking water companies are struggling to reduce the PFAS content in their drinking water. This is a challenging process, that requires optimization. Chemical regeneration of loaded activated carbon may contribute to a reduced PFAS content in water.

Inhoud

Colofon	2
Samenvatting	3
Summary	5
Inhoud	7
1 Inleiding	9
1.1 Aanleiding voor het onderzoek	9
1.2 Aanpak	9
1.3 Opbrengsten en toepassing	9
1.4 Doelgroep	10
1.5 Activiteiten	10
2 Chemische Regeneratie in de literatuur	11
3 Uitvoering van de extractie en adsorptie-experimenten	16
3.1 Chemische regeneratie van de actieve kool	16
3.2 Kolomexperimenten	18
3.3 Monsterneming, analyses en methoden	22
4 Resultaten en discussie	23
4.1 Regeneratie actieve kool	23
4.2 Kolomexperimenten	26
4.2.1 PFAS	26
4.2.2 Bentazon en DFC	28
5 Bedrijfsvoering en veiligheidsaspecten	31
5.1 Kostenraming van chemische en thermische regeneratie	31
5.2 Veiligheidsaspecten	31
5.3 Conclusies	32
6 Conclusies en aanbevelingen	33
6.1 Conclusies	33
6.2 Aanbevelingen	33
7 Literatuur	35
I Doorbraakcurves PFAS experiment 1	36
II Doorbraakcurves PFAS experiment 2	38
III Doorbraakcurves PFAS experiment 3	40
IV PFAS doorbraakcurves verschil tussen chemisch en thermisch geregenereerde actieve kool	42

1 Inleiding

1.1 Aanleiding voor het onderzoek

Een aantal jaar geleden werd duidelijk dat veel bronnen voor drinkwater PFAS bevatten, en dat, om aan de voorgestelde richtwaarde te voldoen, drinkwaterbedrijven extra inspanningen zouden moeten verrichten voor de verwijdering hiervan. Eén van de methoden om PFAS uit water te verwijderen is filtratie over actieve kool. Aangezien veel bedrijven al beschikken over koolfilters, is deze PFAS verwijderingsmethode relatief eenvoudig toepasbaar. Wel bleek al snel dat PFAS aanzienlijk eerder doorbreken dan andere organische microverontreinigingen, waardoor de regeneratie-frequentie met een factor 4-10 verhoogd zou moeten worden (Hofman-Caris 2024). Dit gaat gepaard met hoge kosten, een hoog energieverbruik, veel extra transportbewegingen en een grote milieu-impact, en heeft ook aanzienlijke consequenties voor de bedrijfsvoering van drinkwaterbedrijven, omdat hun filters veel vaker buiten bedrijf zullen zijn. Dit leidde tot de vraag of chemische regeneratie mogelijk zou zijn van de kool (bij voorkeur in situ), om zo de thermische regeneratie uit te stellen. Dit principe is in dit project samen met drinkwaterbedrijf Evides onderzocht.

1.2 Aanpak

In eerste instantie is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar mogelijk geschikte oplosmiddelen voor de regeneratie van actieve kool. Vervolgens zijn eerst op labschaal en vervolgens met kolomexperimenten testen uitgevoerd om (i) de geschiktheid van oplosmiddelen voor de verwijdering van PFAS en andere organische microverontreinigingen (OMV) te beoordelen en (ii) de gevolgen van deze extractie voor de adsorptiecapaciteit c.q. de doorbraakcurves van de chemisch geregenereerde kool te bestuderen. Hierbij is gekeken naar verschillende PFAS en twee andere organische microverontreinigingen (OMV), desfenylchloridazon (DFC) en bentazon. Daarnaast zijn door middel van een bureaustudie mogelijkheden voor de verwerking, en bij voorkeur hergebruik, van de regeneratievloeistof verkend. Ook is door Bilfinger Tebodin een inschatting gemaakt van de kosten en veiligheidsaspecten van chemische regeneratie van actieve kool.

1.3 Opbrengsten en toepassing

Dit project heeft als doel om inzicht te geven in de potentie van het chemisch regenereren van actieve kool. Hiermee kan het waterbedrijf bepalen of het mogelijk is om met lagere kosten en lagere milieubelasting dezelfde waterkwaliteit te leveren in vergelijking tot de huidige (thermische) regeneratiemethodiek. Er wordt gestreefd naar een nieuwe bedrijfsvoering van de actieve kool met geïntensiveerde regeneratiecycli als gevolg van kortere looptijden door de opkomst van o.a. PFAS in de drinkwaterbronnen. Doordat AKF al een veel toegepaste methode is, kan een full-scale aanpassing relatief eenvoudig worden toegepast op bestaande installaties. Dit in tegenstelling tot de installatie van nieuwe zuiveringstechnieken waarvoor grotere renovaties nodig zijn.

Opbrengsten

- Een inventarisatie op basis van een literatuurstudie waarin de huidige kennis van chemische regeneratie van actieve kool of aanverwante relevante sectoren waarin chemisch geregenereerd wordt, bijvoorbeeld (petro)chemische reactiekolommen of IEX. Daarnaast wordt gebruik gemaakt van al eerder uitgevoerde regeneratietesten waaruit blijkt dat ook oppervlaktelading invloed kan hebben op PFAS adsorptie en desorptie. Hieruit volgen maximaal drie veelbelovende regeneratiemiddelen voor actieve kool. Daarbij wordt ook rekening gehouden met de aard van het regeneratiemiddel (o.a. veiligheid, toepasbaarheid op praktijkschaal en invloed op biologische nagroeipotentie). Bij deze studie zullen vooral de resultaten en inzichten van het onderzoek dat al door Evides is uitgevoerd, worden meegenomen.

- Uitgevoerde OMV doorbraakproeven op labschaal met de Diagnosetool op locatie Kralingen van Evides Waterbedrijf. De doorbraak wordt gevolgd voor o.a. opgelost organisch koolstof (DOC), PFAS, desfenyl chloridazon (DFC) en bentazon, in een kolom met chemisch geregenereerde actieve kool. De doorbraak voor PFAS is zowel in een kolom met chemisch geregenereerde actieve kool, als in een kolom met thermisch geregenereerde kool gemeten. De gebruikte kool is Chemviron TL830. Omdat het wenselijk is een thermisch gereactiveerde kool te vergelijken met chemisch geregenereerde kool is een kool gebruikt die op de locatie van de doorslagproef wordt gebruikt.
- Bilfinger Tebodin heeft een eerste kostenraming gemaakt, en een overzicht van de veiligheidsaspecten waarmee rekening gehouden moet worden, als chemische regeneratie op de hier onderzochte manier op grote schaal zou worden toegepast.

1.4 Doelgroep

De doelgroep bestaat uit drinkwatertechnologen en asset managers die in de zuivering gebruik maken van GAK filtratie en daarbij te maken krijgen met nieuwe OMVs en PFAS in het influent. Hun (praktijk)ervaring kan gebruikt worden bij voor de selectie van chemicaliën waarmee de chemische regeneratie uitgevoerd gaat worden.

PFAS is een erkend en groeiend probleem in de drinkwaterzuivering, waarbij de drinkwaterbedrijven steeds meer energie en geld moeten spenderen aan het regenereren van actieve kool. Omdat veilig en betrouwbaar drinkwater een cruciale rol heeft in de Nederlandse samenleving, en het bewustzijn van het werk en de rol van de drinkwaterbedrijven belangrijk zijn, worden de resultaten na de exclusiviteitsperiode gepubliceerd.

1.5 Activiteiten

De volgende activiteiten zijn uitgevoerd in de loop van dit project:

1. Literatuurstudie
 - a. Literatuurstudie naar chemische regeneratiemethodieken van GAK;
 - b. Methodevoorstel met daarin regeneratiechemicaliën (gebaseerd op het literatuuronderzoek) en vaststelling van de selectiecriteria voor regeneratiemiddelen.
2. Uitvoering regeneratie
 - a. De chemische regeneratieproeven worden door Evides uitgevoerd, waarbij wordt gekeken naar uitspoeling van de OMVs (waaronder PFAS) van de GAK;
 - b. Thermisch gereactiveerde en chemisch geregenereerde kool wordt door Evides en KWR weer beladen met OMVs met behulp van de KWR Diagnosetool waarbij de doorbraakcurves worden opgesteld.
3. Een OPEX en overzicht veiligheidsaspecten
 - a. Een kostenraming is gemaakt voor de kosten van het full-scale inzetten van de gekozen regeneratiemethodiek;
 - b. Er is een overzicht gemaakt van de veiligheidsaspecten waarmee bij het op grote schaal toepassen van deze regeneratiemethodiek rekening moet worden gehouden.
4. Afsluiting
 - a. De methodiek en regeneratieresultaten worden opgenomen in een rapport en eventueel gepubliceerd in een (peer-reviewed) paper/ vakartikel;
 - b. Een disseminatie met presentatie en discussiëring van de resultaten.

2 Chemische Regeneratie in de literatuur

Het behandelen van actieve kool met oplosmiddel wordt voornamelijk toegepast op laboratoriumschaal. Om de belading van kool te meten zijn verschillende methoden ontwikkeld om PFAS van actieve kool te krijgen. Methodeontwikkeling voor extractie van PFAS richt zich op een breed scala aan verschillende adsorptiematrices zoals asfalt, grond of actieve kool. Veelal zorgt de toevoeging van ammonia of natronloog aan het oplosmiddel voor een verbeterde verwijdering. Het toevoegen hiervan zorgt voor een stijging van de pH. Dit zorgt onder andere voor een verandering van de lading van de functionele groepen van sulfonaten en carboxylachtige PFAS soorten. Daarnaast heeft het ook een effect op de lading van de kool waardoor er repulsie tussen PFAS en kool op kan treden (Larasati et al. 2020). Er zijn verschillende actieve koolsoorten beschikbaar, maar elke koolsoort heeft specifieke eigenschappen, als gevolg van beschikbaar oppervlak, poriegrootte(verdeling), functionele groepen of point of zero charge (Tabel 1).

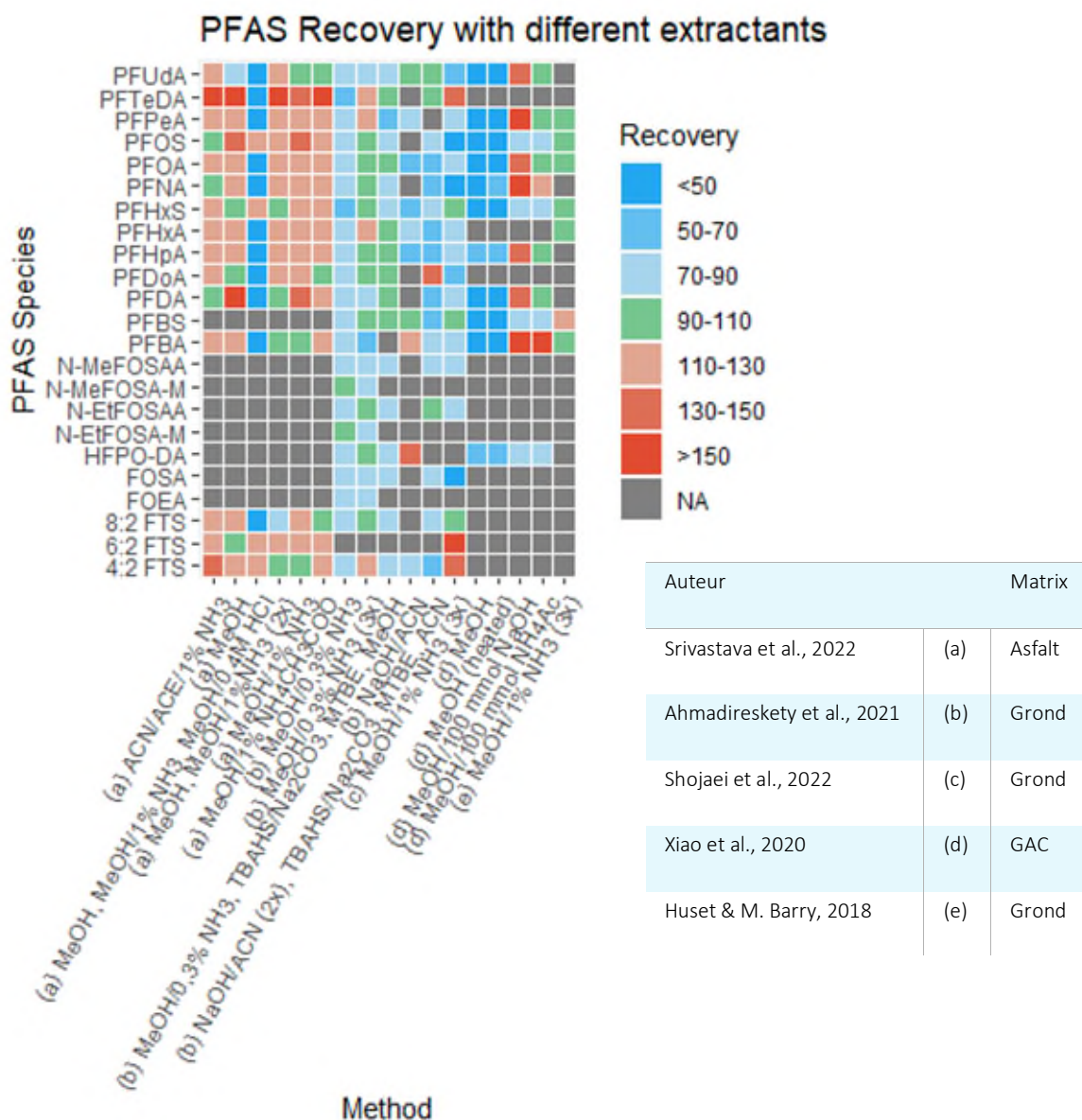
Tabel 1 Eigenschappen van actieve kool (Haz 2022, Zhu 2022)

GAC	1	2	3	4
GAC origin	wood	lignite	coal	coconut
S_{BET} (m ² /g)	893,23	951,26	589,1	1083,36
V_{micro} (cm ³ /g)	0,26	0,32	0,35	0,43
V_{meso} (cm ³ /g)	0,27	0,26	0,06	0,04
V_{tot} (cm ³ /g)	0,53	0,58	0,41	0,47
Adsorption pore size (nm)	2,35	2,43	1,89	1,72
Desorption pore size (nm)	4,42	4,39	3,7	3,94
S micropore (m ² /g)	630	694	793	1051
Carboxyl groups (mmol/g)	0,133	0,168	0,062	0,031
Lacton groups (mmol/g)	0,279	0,121	0,03	0,206
Fenol groups (mmol/g)	0,019	0,09	0,165	0,067
Total acidic groups (mmol/g)	0,431	0,379	0,257	0,303
Total base groups (mmol/g)	0,789	0,508	0,74	0,639
pH pzc	9,43	9,79	12	9,96

Naast de verwijdering van PFAS kan chemische regeneratie worden toegepast om andere componenten van actieve kool te verwijderen. Waar PFAS in nanogrammen per liter (ng/L) voorkomt, worden andere stoffen zoals organische macromoleculen (OMVs, NOM) in aanzienlijk grotere concentraties aangetroffen in het influent, variërend van micro- tot milligrammen per liter. Het verwijderen van organisch materiaal de kool verhoogt de adsorptiecapaciteit van de kool, waardoor deze langer bruikbaar blijft (Newcombe and Drikas 1993, Nasruddin et al. 2018). Ook de ophoping van anorganische stoffen kan de effectiviteit van de kool verminderen. Afhankelijk van de aanwezige verontreinigingen kan regeneratie worden uitgevoerd met loog, zuur of een combinatie van beide. Een zuurspoeling is bijvoorbeeld effectief bij de verwijdering van calcium en magnesium (Puente Torres et al., 2023).

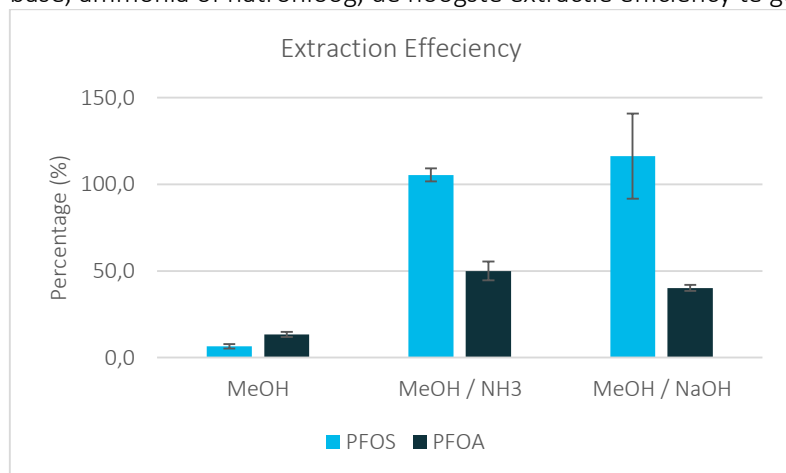
Het optimale regeneratieproces hangt af van de samenstelling van de verontreinigingen op de kool. In drinkwaterbereiding lijkt het meest voor de hand liggend om PFAS te verwijderen met een organisch oplosmiddel, eventueel aangevuld met loog, gezien het type PFAS en de effectiviteit van de extractiemiddelen. Dit kan worden gecombineerd met een zuur- of basische spoeling om andere ongewenste stoffen te verwijderen.

In BTO 2024.073 vond onderzoek plaats naar de afbraak van PFAS bij de regeneratie van actieve kool waarbij een effectieve methode nodig was om PFAS te desorberen (van Veggel and Hofman-Caris 2024). Hiervoor werd een overzicht opgesteld van bestaande extractiemethoden in verschillende matrices (Figuur 1). In de gevonden literatuur werd vaak gebruikgemaakt van methanol met ammonia of natronloog, stoffen die de pH van de oplossing verhogen en daardoor de extractie van PFAS bevorderen.



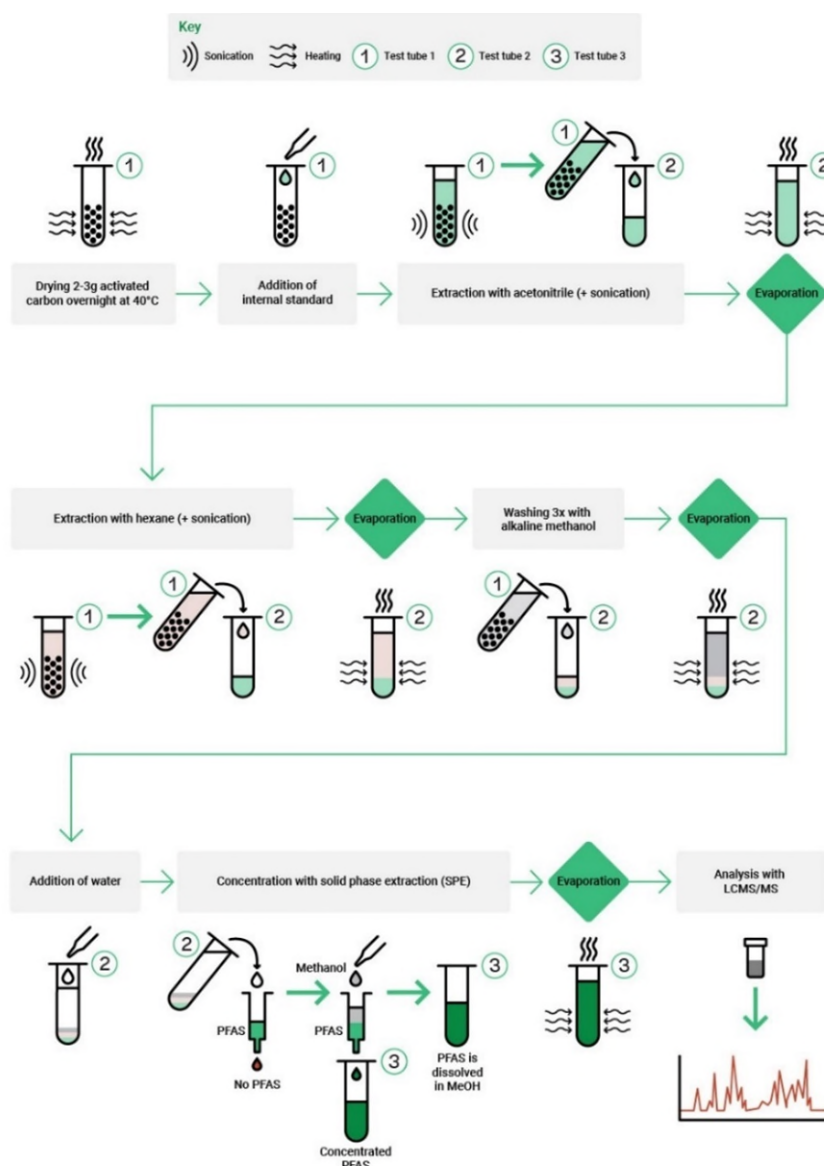
Figuur 1 PFAS Recovery na extractie met verschillende oplosmiddelen

In het door KWR uitgevoerde onderzoek zijn vervolgens drie extractie methodieken beoordeeld op geschiktheid voor extractie van PFAS uit actieve kool. Daarin bleek een mengsel van methanol met een base, ammonia of natronloog, de hoogste extractie efficiency te geven (Figuur 2).



Figuur 2 Extractie van PFOS en PFOA op beladen actieve kool

Het Vlaamse VITO heeft recent in samenwerking met Desotec een analysemethode ontwikkeld (Figuur 3) waarbij gefaseerd met acetonitril, hexaan en alkalische methanol (0,05 M NaOH) actieve kool wordt geëxtraheerd. Dit is vastgelegd in CMA/3/D Per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodem en sediment (DESOTEC and VITO 2024).



Figuur 3 PFAS extractiemethode van VITO

In BTO 2014.055 is een overzicht gemaakt van alternatieve in-situ kool regeneratietechnieken, naast chemische regeneratie (Hofman-Caris 2014). Onderstaande technieken beschreven in dat rapport worden hieronder kort toegelicht (waarbij de specifieke referenties in het BTO rapport vermeld staan).

Extractie met superkritisch water en CO₂

Naast vloeistofextractie kan actieve kool ook worden geregenereerd met superkritisch water. Norit heeft een patent op deze techniek, maar ondanks de technische en economische haalbaarheid is deze methode nooit grootschalig geïmplementeerd. Een andere optie is extractie met superkritisch CO₂. Hiernaar is kleinschalig onderzoek gedaan, maar het wordt nog niet breed toegepast.

Oxidatieve Regeneratie

Ozon kan actieve kool tot wel 90% regenereren, wat een relatief hoog rendement is. Echter, een te hoge concentratie ozon kan de poriestructuur beschadigen, waardoor de adsorptiecapaciteit afneemt.

Waterstofperoxide wordt vooral gebruikt voor polaire, hydrofiele stoffen. Het kooloppervlak katalyseert hierbij de vorming van hydroxylradicalen, die de verontreinigingen afbreken.

Een alternatieve methode is Fenton-oxidatie, waarbij waterstofperoxide in combinatie met ijzer wordt gebruikt. Hoewel dit proces effectief kan zijn, heeft het een aantal nadelen. IJzer kan zich ophopen in de microporiën, er is een lage pH nodig en de poriestructuur wordt aangetast, waardoor de regeneratie minder efficiënt wordt.

Biologische Regeneratie

Bij biologische regeneratie metaboliseren bacteriën de geadsorbeerde stoffen. Dit is een relatief goedkope methode, maar ook gevoelig voor schommelingen in temperatuur en pH. Bovendien kunnen bacteriën en biofilmvorming leiden tot verstoppingen, wat de adsorptiecapaciteit vermindert.

Microgolven

De effectiviteit van microgolfbehandeling hangt af van de golflengte, het adsorbens en de geadsorbeerde stoffen. Bij sommige materialen desorberen alleen polaire stoffen, terwijl bij andere ook apolaire stoffen vrijkomen. Een nadeel is dat de temperatuur in het systeem kan oplopen tot 400 °C, wat de poriestructuur kan beïnvloeden. Hoewel deze techniek op pilotschaal is getest, is grootschalige toepassing nog niet gerealiseerd. Bovendien lijkt het proces een grote CO₂-footprint te hebben en vrij kostbaar te zijn.

Ultrasone geluidsgolven

Ultrasone geluidsgolven (20 kHz – 800 MHz) kunnen worden gebruikt voor de regeneratie van actieve kool. Door cavitatie ontstaan extreme temperaturen en drukken, wat helpt in de verwijdering van bijvoorbeeld benzeen en toluen. De penetratiediepte van ultrasone golven is beperkt en neemt af bij hogere frequenties, waarbij de meeste desorptie vooral aan het oppervlak plaatsvindt. Optimalisatie van de reactorgeometrie kan de efficiëntie verbeteren, maar ultrasoon kan ook de poriestructuur en korrelgrootte van actieve kool beschadigen.

Electrochemische regeneratie

Elektrochemische regeneratie herstelt actieve kool door middel van elektrische stroom in een elektrolytische omgeving, zoals een zoutoplossing. Dit proces kan zowel kathodisch als anodisch plaatsvinden. Kathodische regeneratie verhoogt de pH en bevordert de verwijdering van organische verontreinigingen, terwijl anodische regeneratie zuurstof produceert, wat de stofoverdracht kan belemmeren maar ook menging stimuleert.

De efficiëntie van deze methode hangt af van factoren zoals stroomsterkte, zoutconcentratie en de deeltjesgrootte van de actieve kool. Hogere stroomsterktes en zoutconcentraties verbeteren vaak de regeneratie, terwijl grotere kooldeeltjes de effectiviteit verminderen. Daarnaast beïnvloedt regeneratie de chemische structuur van het kooloppervlak, wat van invloed is op de hernieuwde adsorptie van stoffen.

Hoewel elektrochemische regeneratie veel potentie heeft, zijn er nog uitdagingen, zoals porieblokkering en de behoefte aan hoge pH-waarden voor optimale werking. De techniek wordt nog niet breed toegepast, maar onderzoek richt zich op het verbeteren van de efficiëntie en de vergelijking met andere regeneratiemethoden.

3 Uitvoering van de extractie en adsorptie-experimenten

In dit hoofdstuk wordt de uitvoering van de extractie-experimenten en de kolomproeven voor adsorptie van organische microverontreinigingen beschreven. De experimenten zijn uitgevoerd bij Evides, op thermisch gereactiveerde actieve kool die door Evides in de full-scale zuivering gedurende ongeveer 30.000 bedvolumes was gebruikt (Chemviron TL830). De actieve kool in de filterbedden van Chemviron wordt na verloop van tijd thermisch gereactiveerd door Chemviron, waarbij circa 10 % van de kool verloren gaat en vervangen wordt door verse actieve kool. Daardoor bestaat de kool uit een mengsel van actieve kool van verschillende leeftijden.

3.1 Chemische regeneratie van de actieve kool

Voor de chemische regeneratie zijn verschillende recepten voor de extractie toegepast; voor elk recept zijn verschillende stappen doorlopen. In Tabel 2 zijn de toegepaste recepten vermeld. In eerste instantie was de regeneratie vooral gericht op de verwijdering van PFAS. Hoewel de PFAS verwijdering bij deze regeneratie effectief was, bleek tijdens een doorbraakproef dat PFAS doorbraak sneller plaatsvond bij chemisch gereactiveerde kool dan bij thermisch gereactiveerde kool. De hypothese was dat naast PFAS ook DOC verwijderd moet worden tijdens chemische regeneratie, waardoor het regeneratieprotocol is uitgebreid met een processtap specifiek voor DOC verwijdering ('Max DOC'). Daarnaast is geprobeerd om, na de verwijdering van DOC, de kooleigenschappen verder te verbeteren door de kool ofwel te behandelen met HCl (waarmee het oppervlak een positieve lading zou krijgen, en dus meer affiniteit voor de doorgaans negatief geladen PFAS zou hebben), ofwel met een voorafgaande behandeling met H₂O₂, welke mogelijk de biofilm die rondom de koolkorrel aanwezig is verwijdert of opbreekt, waardoor de koolporiën beter toegankelijk zijn voor de regeneratiestappen voor PFAS en DOC verwijdering.

Tabel 2: Toepassing van de verschillende recepten op voorbeladen TL830

Recept naam	Stap 1	Stap 2	Stap 3	Stap 4
Max DOC	PFAS verwijdering	DOC verwijdering		
HCl	PFAS verwijdering	DOC verwijdering	HCl nabehandeling	
H₂O₂	H ₂ O ₂ pre-oxidatie	PFAS verwijdering	DOC verwijdering	HCl nabehandeling

In Tabel 3 wordt de uitvoering van de verschillende stappen uit Tabel 2 verklaard. In Tabel 4 zijn per experiment de startdatum en de toegepaste receptuur vermeld.

Tabel 3: Beschrijving van de chemische regeneratie recepten met voorbeladen TL830. Bij elke stap was 800 ml oplossing betrokken, maar alleen de eerste keer werd 800 ml toegevoegd. Telkens kon de helft hiervan uit de kool worden gedraineerd, en werd 400 ml nieuwe vloeistof toegevoegd.'

Stap naam	Materiaal of proces	Uitvoering in 1 L PP fles
H₂O₂ pre-oxidatie	"Natte" kool	gedraind, maar niet oven gedroogd, circa 750 mL. Massa kool bepaald.

PFAS verwijdering	Additie H ₂ O ₂	6% H ₂ O ₂ oplossing (1:1 verdunning 12% stock), 400 mL additie, 15 min reactietijd
	7 maal spoelen met demiwater	circa 400 mL per spoeling. Kort mengen en dan uitmelken
	Drogen	2 uur in de oven bij 105 °C, hierna afkoelen
	Droge kool	oven gedroogde kool (105 °C), 750 mL. Massa kool bepaald.
	PFAS regeneratie	Circa 740 ml actieve kool. 800 mL 100% ethanol, met 1,6 % NaOH (met een 30% NaOH oplossing is dit 43 mL NaOH stock op 800 mL ethanol), hierna 1 nacht laten inweken
	7 maal spoelen met ethanol/NaOH	400 mL 100% ethanol met 1,6% NaOH (de ethanol is om PFAS re-adsorptie te voorkomen). De NaOH is voor de hier opvolgende DOC stap. ¹⁾
DOC verwijdering	1 maal spoelen met demiwater	ter verdunning van de 100% ethanoloplossing na PFAS regeneratie; de ethanol is hiermee verdund tot ca. 50 %
	9 maal spoelen met 30% ethanol/NaOH	30% ethanol + 260 mL ethanol, aanvullen tot 800 mL met demiwater. Toevoegen 400 mL per spoeling (1,6% NaOH is 43 mL NaOH (30% oplossing) op 800 mL ethanol) ¹⁾
		alle spoelstappen laten weken in een waterbad bij 50 °C, gedurende 1 uur
	7X spoelen met demiwater	ong. 400 mL per spoeling. Kort mengen en dan water zoveel mogelijk uit de kool laten lopen
HCL nabehandeling	Voorspoelen met 0,1 M HCl	dit is om verdunning van de HCl door demiwater tegen te gaan. Kort mengen en dan uitmelken.
		aanmaak 0,1M HCl uit 10% HCl is 26 mL demiwater per 1 mL HCl (30 mL 10% HCl op 800 mL demiwater)
	Weken in 0,1 M HCl	400 ml, weken gedurende 1 uur
	7 maal spoelen met demiwater	circa 400 mL per spoeling. Kort mengen en dan water zoveel mogelijk uit de kool laten lopen

1. Aan de kool was in eerste instantie 800 ml oplossing toegevoegd. Na draineren bevatte de kool nog steeds ongeveer 400 ml oplossing. Hieraan werd 400 ml verse oplossing toegevoegd, zodat het totaal aan vloeistof tijdens de spoelstappen telkens 800 ml was. Omdat de kool, na het spoelen met demiwater, nog ongeveer 50 % ethanol-oplossing bevatte, vond de eerste wasstap voor DOC met een iets hogere concentratie ethanol plaats dan 30 %.

Er zijn drie experimenten uitgevoerd met elk drie verschillende kolommen met met extractiemiddel behandelde actieve kool. In Tabel 4 is vermeld welk recept is uitgevoerd bij welke kolom. Voor experiment 1 is gebruik gemaakt van verzadigde praktijkkool (30.000 BV) die vervolgens chemisch is geregenereerd volgens de regeneratie-recepten. Dit is de eerste chemische regeneratie, welke wordt aangeduid met R1 in tabel 4. Bij de vervollexperimenten 2 en 3 wordt de kool uit de kolommen van de pilotinstallatie opnieuw chemisch geregenereerd, gevolgd door een doorbraakproef om vast te stellen of chemische regeneratie ook op langere termijn effectief is. Deze regeneraties worden aangeduid met R2 en R3 in tabel 4.

Tijdens de doorbraakproef van experiment 1 bleek PFAS sneller door te breken in de kolom die volgens recept "H₂O₂" is geregenereerd ten opzichte van de andere regeneratierecepten (zie hoofdstuk 4 voor de resultaten). Op basis hiervan is besloten om in de vervollexperimenten niet door te gaan met kool die is geregenereerd volgens het "H₂O₂" recept. Hiervoor in de plaats is de kolom die volgens recept "HCl" is geregenereerd in serie geschakeld met een tweede kolom die eveneens volgens hetzelfde recept is geregenereerd, om de invloed van contacttijd op de doorbraak van PFAS te onderzoeken. De consequentie hiervan is dat deze tweede kolom een regeneratiecyclus achterloopt op de eerste kolom.

Tabel 4: Experimenten met startdatums, toegepaste recepten en contacttijden

Experiment nr	Start datum	Recept kolom 1	Recept kolom 2	Recept kolom 3
1	22/5/'24	Max DOC R1 ² , ct 5,1 min	HCl R1, ct 5,1 min	H ₂ O ₂ R1 ¹ , ct 4,0 min
2	10/7/'24	Max DOC R2, ct 5,0 min	HCl R2, ct 5,2 min	HCl R1, in serie met kolom 2, ct 5,1 min
3	28/8/'24	Max DOC R3, ct 5,0 min	HCl R3, ct 5,2 min	HCl R2, in serie met kolom 2, ct 5,1 min

Naast het volgen van de PFAS doorbraak bij de kolomexperimenten, zijn ook de gehalten PFAS en DOC in de regeneratievloeistof gemeten. DOC is indirect gemeten met UV₂₅₄, omdat de aanwezigheid van ethanol in de regeneratievloeistof een directe meting onmogelijk maakte. DOC is bij de experimenten nr 2 en 3 bij elke stap gemeten. Bij experiment nr 3 is ook het DOC van het water van de verdunstap tussen "PFAS spoelingen" en "DOC spoelingen" gemeten, hier bleek nog behoorlijk wat DOC afgifte te zijn (zie ook Figuur 7). Deze verdunstap was zonder weectijd, en was vooral bedoeld om de NaOH in de koolporiën te verdunnen van "100%" ethanol naar "50%" ethanol. De DOC spoelingen zelf zijn uitgevoerd met 30% ethanol.

Er is ook PFAS gemeten na de eerste twee stappen van elk protocol. Dit was omdat uit eerder onderzoek was gebleken dat de bulk van de desorptie plaatsvond in de eerste regeneratiestap, en dat er daarna vooral sprake was van verdunning. Tussen de regeneratiestappen werd ongeveer de helft van de regeneratievloeistof gedraind en bleef daardoor ongeveer de helft achter in de kool. Als zodoende een PFAS gehalte wordt gemeten dat in de tweede regeneratiestap de helft is van het gehalte in de eerste regeneratiestap, dan is alleen sprake van verdunning, en niet van aanvullende desorptie tijdens de tweede regeneratiestap.

3.2 Kolomexperimenten

Voor de experimenten is de KWR Diagnosetool gebruikt, de experimenten vonden plaats bij Evides op de locatie Kralingen, waarbij hetzelfde voedingswater werd gebruikt als bij de actieve koolfilters van de praktijkzuivering. Dit is

water uit het Biesbosch reservoir (gevoed met Maaswater) wat op locatie Kralingen wordt behandeld met coagulatie, lamellenbezinking, dubbellaagsfiltratie en middendruk UV.

De Diagnosetool is een door KWR ontworpen en gebouwde proefinstallatie met maximaal vijf glazen of PVC kolommen met een hoogte van 100 cm en een inwendige diameter van 4-5 cm, die met een adsorbens gevuld kunnen worden. Met deze handmatig te bedienen installatie kan op relatief kleine schaal een praktijkinstallatie voor actieve kool worden gesimuleerd en kunnen verschillende omstandigheden simultaan worden vergeleken. Na aanvoer van het te onderzoeken water (influent actieve kool Kralingen) in een 60 L buffervat, wordt het water over de kolommen gebracht met een Grundfoss pomp type DDA 60-10 per kolom. De opstelling bevat monsterpunten voor en na elke kolom via een snelkoppeling, ook kan hier eventueel het drukverschil over de kolom via deze monsterpunten worden gemeten. Daarnaast kan elke kolom worden teruggespoeld indien de druk te hoog wordt. Ook bevat de opstelling een regeneratie-unit voor bijvoorbeeld toepassingen met ionenwisseling. Voor de behandeling van het effluent van de kolommen, voordat het water werd afgevoerd naar het riool, is een extra kolom met TL-830 actieve kool gebruikt (i.d. 12 cm, hoogte AKF bed ca 1 m). Voor polishing van het effluent van deze extra kolom is nog een tonnetje gebruikt met circa 20 L TL-830 wat voor elk experiment werd ververs (in Figuur 4 het blauwe tonnetje, helemaal rechts).

In Figuur 4 is de opstelling met de Diagnosetool in Kralingen weergegeven.



Figuur 4: Opstelling van de Diagnosetool in Kralingen, met rechts de extra AKF-behandeling van het effluent van de kolommen

Voor dit onderzoek werden 1 m glazen kolommen gebruikt met een inwendige diameter van 5,0 cm. De kolommen werden gevuld met Chemviron TL-830 actieve kool met een looptijd van circa 30.000 BV, wat voor elk experiment op een door Evides ontwikkelde manier chemisch werd geregenereerd. De gewenste bedhoogte was 77,0 cm (volume actieve kool 1,51 L), het debiet was 18,1 L/h (lineaire snelheid 9,2 m/h) waardoor per kolom de EBCT 5,0 min bedroeg. Vanwege verliezen tijdens de regeneratie en het vullen van de kolommen was de contacttijd echter niet hetzelfde voor ieder experiment (zie Tabel 4). Voor elk experiment werd een looptijd van 10.000 BV (5 weken) aangehouden.

Voor de dosering van de PFAS componenten (circa 2-10 ng/L per PFAS component – zie Tabel 5) en bentazon en desfenyl chloridazon (DFC) (circa 2 µg/L per component) werd een Grundfoss pomp type DDA 7,5-16 gebruikt met een debiet van 54 mL/h bij 3 kolommen en een debiet van 36 mL/h bij 2 kolommen (kolommen 2 en 3 werden bij de laatste 2 experimenten in serie geschakeld). De doseeroplossing bevatte 20 µg/L PFAS en 2.000 µg/L bentazon/DFC. Het water werd gedoseerd in de influentleiding vlak voor een statische menging, waarna het influentwater op de kolommen werd gebracht. De doseeroplossing werd voor elk experiment aangemaakt door het laboratorium van KWR door verdunning van aanwezige PFAS en bentazon/DFC stockoplossingen, het mengen en aanvullen tot het gewenste volume. De doseeroplossing werd voor elk experiment getransporteerd naar Evides. In Tabel 5 is de samenstelling van de gebruikte PFAS stockoplossing vermeld.

Tabel 5: Samenstelling van de gebruikte PFAS stockoplossing, welke werd verdund naar de circa 20 µg/l (op basis van PFBA) doseeroplossing per component

Stofnaam	CAS-nummer	concentratie stockoplossing (mg/L)	Teruggevonden
PFBA	375-22-4	0,34	0,31
PFBS	375-73-5	0,32	0,28
PFPeA	2706-90-3	0,34	0,32
PFPeS	2706-91-4	0,33	0,36
PFHxA	307-24-4	0,34	0,31
PFHxS	355-46-4	0,33	0,30
PFHpA	375-85-9	0,34	0,36
PFHpS	375-92-8	0,33	0,29
PFOA	335-67-1	0,33	0,33
PFOS	1763-23-1	0,33	0,26
PFNA	375-95-1	0,32	0,33
PFNS	68259-12-1	0,33	0,24
PFDA	335-76-2	0,32	0,29
PFDS	335-77-3	0,33	0,17
HFPO-DA	13252-13-6	0,32	0,28
ADONA	958445-44-8	0,47	0,06
4:2 FTS	757124-72-4	1,64	1,61
6:2 FTS	27619-94-9	1,59	1,20
8:2 FTS	27619-96-1	1,63	1,38

3.3 Monsterneming, analyses en methoden

Monsters van het influent (op 1 monsternameplek) en het effluent van elke kolom werden genomen bij de start van het experiment (0 BV), en na respectievelijk circa 280, 570, 2.000, 4.000, 6.000, 8.000 en 10.000 BV.

De monsters voor DOC (DOC werd berekend middels UV-absorptie bij 254 nm en een bekende lineaire relatie tussen de UV extinctie bij 254 nm en het DOC gehalte van het water van Kralingen) en PFAS (analyse met LC-MS/MS) werden opgevangen in respectievelijk een glazen bruine fles van 200 mL en een 200 mL polypropyleen (PP) fles, de analyse vond plaats bij Aqualab Zuid. Bentazon en DFC werden opgevangen in 250 mL groene glazen flesjes, ingevroren voor een geclusterde analyse, en geanalyseerd door het KWR laboratorium. De bepaling van bentazon en desfenylchloridazon in water vond plaats met behulp van UHPLC-MS/MS.

4 Resultaten en discussie

In dit hoofdstuk worden de resultaten beschreven die Evides heeft behaald bij de chemische regeneratie van actieve kool, en de daaropvolgende adsorptie-experimenten in de diagnosetool.

4.1 Regeneratie actieve kool

Experiment nr 1:

In Tabel 6 zijn de DOC concentraties (gemeten met UV-absorptie) van experiment 1 vermeld na de betreffende regeneratiestap, de PFAS desorptie is bij dit experiment niet volledig gevolgd.

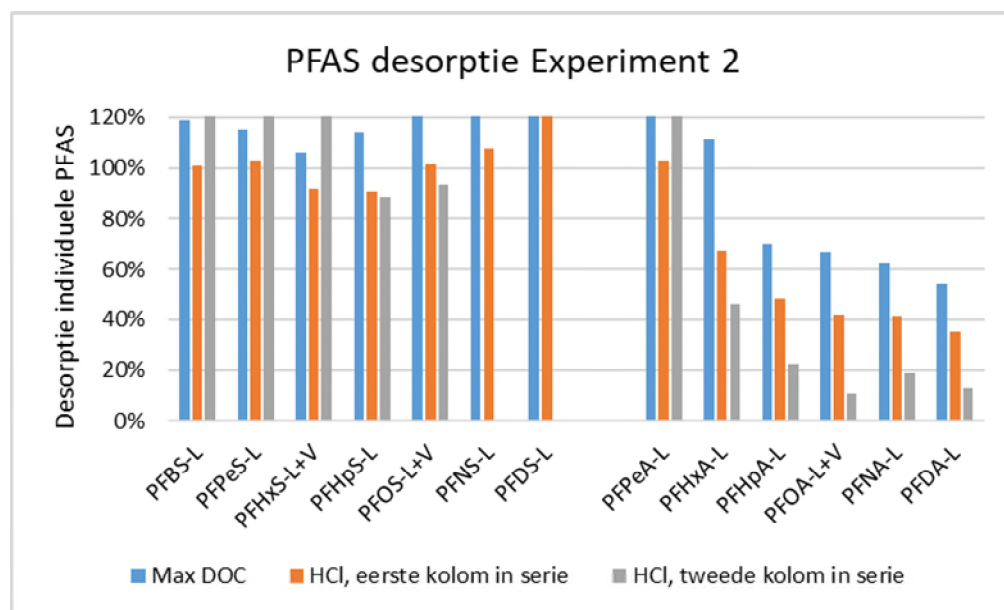
Tabel 6: DOC concentratie na de regeneratie van de kool van experiment nr 1

Recept Max DOC, 1 ^e regeneratie, kolom 1	DOC-desorptie (mg/L)
PFAS regeneratie	154
spoeling 1	395
spoeling 7	232
DOC regeneratie spoeling 1	5,4
DOC regeneratie spoeling 9	1,0
Recept HCl, 1 ^e regeneratie, kolom 2	DOC-desorptie (mg/L)
PFAS regeneratie	160
spoeling 1	279
spoeling 7	300
DOC regeneratie spoeling 1	3,9
DOC regeneratie spoeling 9	1,6
na HCl spoeling 1	26
na HCl spoeling 7	51
Recept H ₂ O ₂ , 1 ^e regeneratie, kolom 3	DOC-desorptie (mg/L)
H ₂ O ₂ regeneratie	37
PFAS regeneratie spoeling 1	274
PFAS regeneratie spoeling 7	137
DOC regeneratie spoeling 1	2,8
DOC regeneratie spoeling 9	386
na HCl spoeling 1	7
na HCl spoeling 7	17

Uit Tabel 6 blijkt dat zoals verwacht DOC vooral bij de DOC-spoelingen werd verwijderd. Die zijn uitgevoerd met oplossingen die 30 % ethanol bevatten in plaats van met pure ethanol (wat juist effectief was voor de verwijdering van PFAS).

Experiment 2:

In Figuur 5 is de PFAS desorptie massabalans weergegeven van experiment 2 na de betreffende chemische regeneratie.

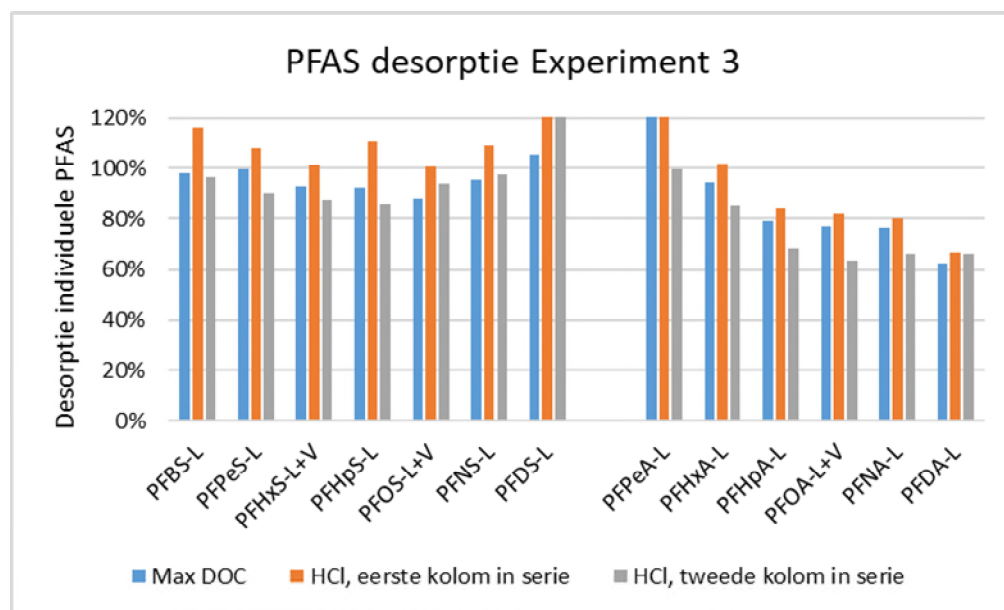


Figuur 5: Desorptie van PFAS na toepassing van de chemische regeneratie bij experiment 2. De toevoeging "L" betekent dat het een lineaire variant van de PFAS betrof, "V" verwijst naar vertakte PFAS

Uit Figuur 5 blijkt dat de PFAS verbindingen PFBS-L tot en met PFPeA-L tijdens de chemische regeneratie volledig worden gedesorbeerd. Dit ligt lager voor de PFAS verbindingen PFHxA-L tot en met PFDA-L. Waarschijnlijk blijven deze verbindingen beter geadsorbeerd. Dit is te verklaren omdat kleinere ketens (PFBS C4, PFPeA C5) minder interactie met het kooloppervlak kunnen aangaan dan langere ketens ($\geq C6$) (Eschauzier et al. 2011, Eschauzier et al. 2012, Gellrich et al. 2012, Appleman et al. 2014, Rahman et al. 2014, Merino et al. 2016, Kim et al. 2020, Söregård et al. 2020, Wu et al. 2020). Dit is ook zichtbaar in de verwijdering van PFAS uit water met behulp van granulaire actieve kool, waarbij de korte PFAS eerder doorslaan c.q. van het oppervlak verdreven worden door de langere PFAS-ketens (Hofman-Caris 2024).

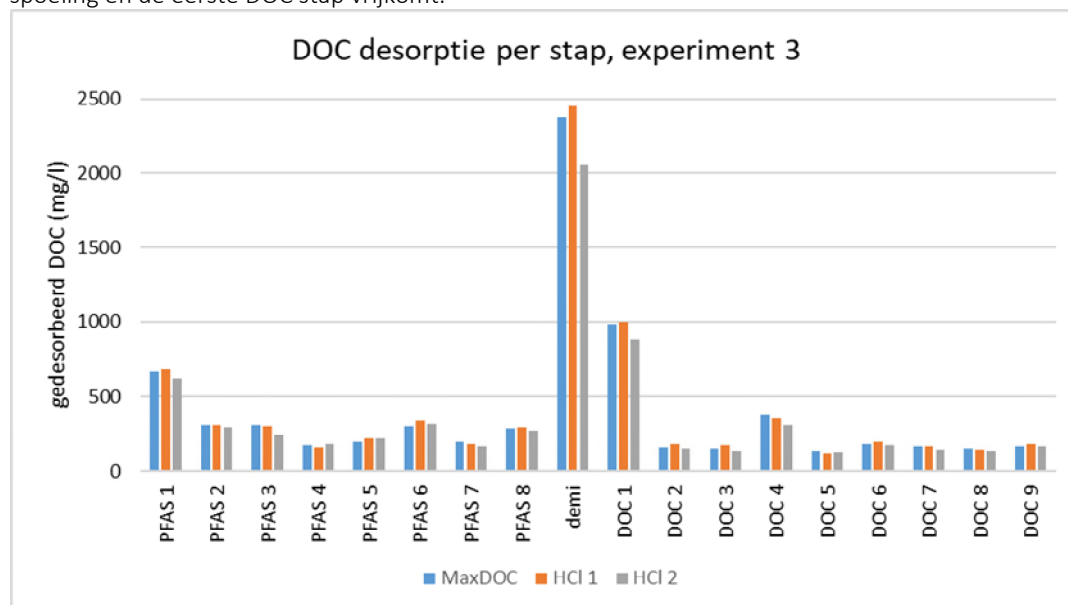
Experiment 3:

In Figuur 6 is de PFAS desorptie van experiment 3 weergegeven na de betreffende chemische regeneratie.



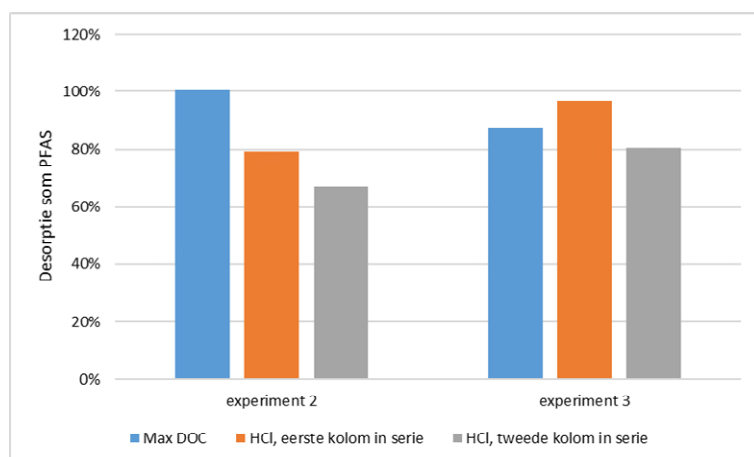
Figuur 6: Desorptie van PFAS na toepassing van de chemische regeneratie bij experiment 3

Bij experiment 3 werd een met experiment 2 vergelijkbare chemische regeneratie uitgevoerd. Uit Figuur 6 blijkt dat er een met experiment 2 vergelijkbare hoeveelheid PFAS werd gedesorbeerd, voor de PFAS verbindingen PFHxA-L tot en met PFDA-L was dit bij experiment 3 wat hoger dan bij experiment 2. In Figuur 7 is de DOC verwijdering per toegepaste stap bij de chemische regeneratie weergegeven, hieruit blijkt dat de DOC vooral in de demiwater spoeling en de eerste DOC stap vrijkomt.



Figuur 7: DOC verwijdering per toegepaste chemische regeneratiestap bij experiment 3

In Figuur 8 is de gezamenlijk relatieve PFAS desorptie weergegeven op basis van massabalansberekeningen. Hieruit kan worden opgemaakt dat bij experiment 2 tijdens de Max DOC stap de meeste PFAS desorbeerde, terwijl dit bij experiment 3 hoger was na de HCl stap.

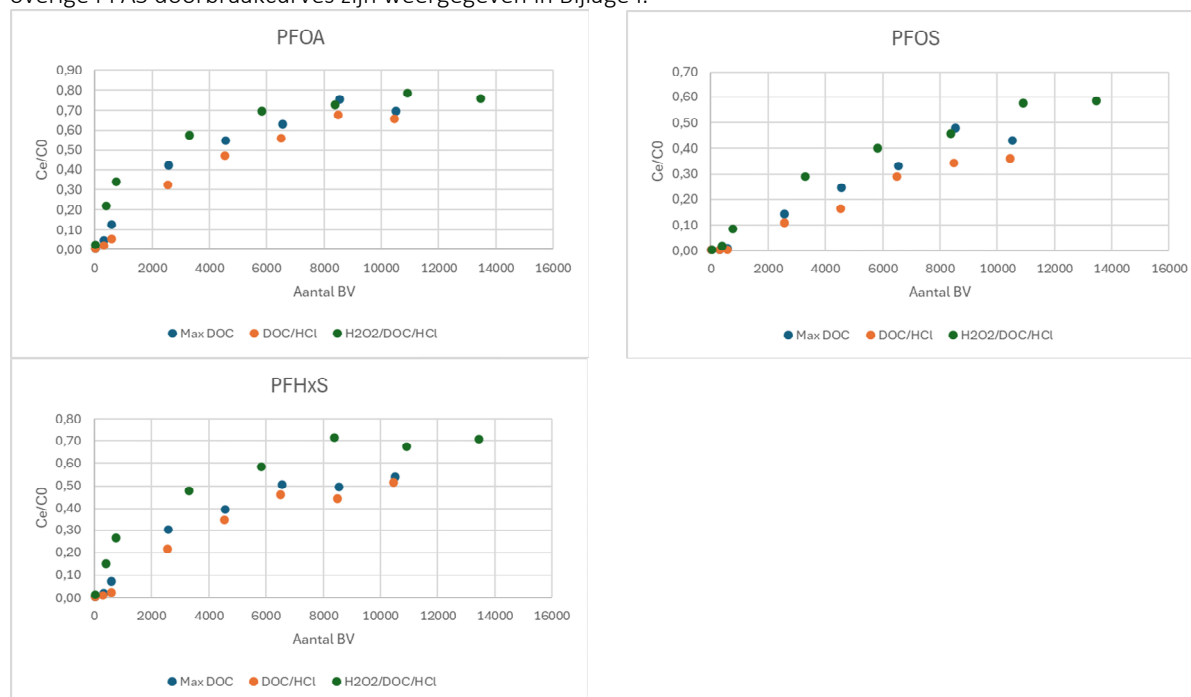


Figuur 8: Relatieve desorptie van de som PFAS na de 3 toegepaste recepten bij experimenten 2 en 3

4.2 Kolomexperimenten

4.2.1 PFAS

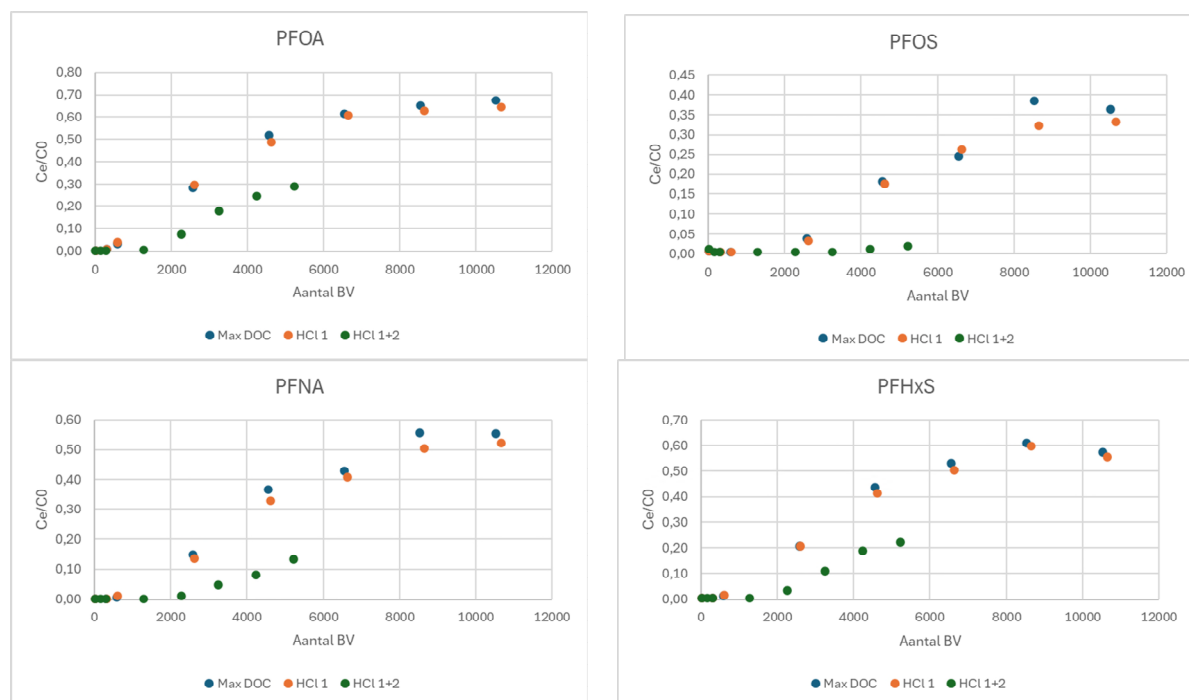
In Figuur 9 zijn de doorbraakcurves weergegeven van respectievelijk PFOA, PFOS en PFHxS bij experiment 1, de overige PFAS doorbraakcurves zijn weergegeven in Bijlage I.



Figuur 9: Doorbraakcurves van respectievelijk PFOA, PFOS, PFBA en PFHxS bij experiment 1

Uit Figuur 9 (en de overige doorbraakcurves) blijkt dat de toegepaste recepten Max DOC en DOC/HCl vergelijkbare doorbraakcurves opleveren, de toevoeging van H₂O₂ lijkt een eerdere doorbraak op te leveren.

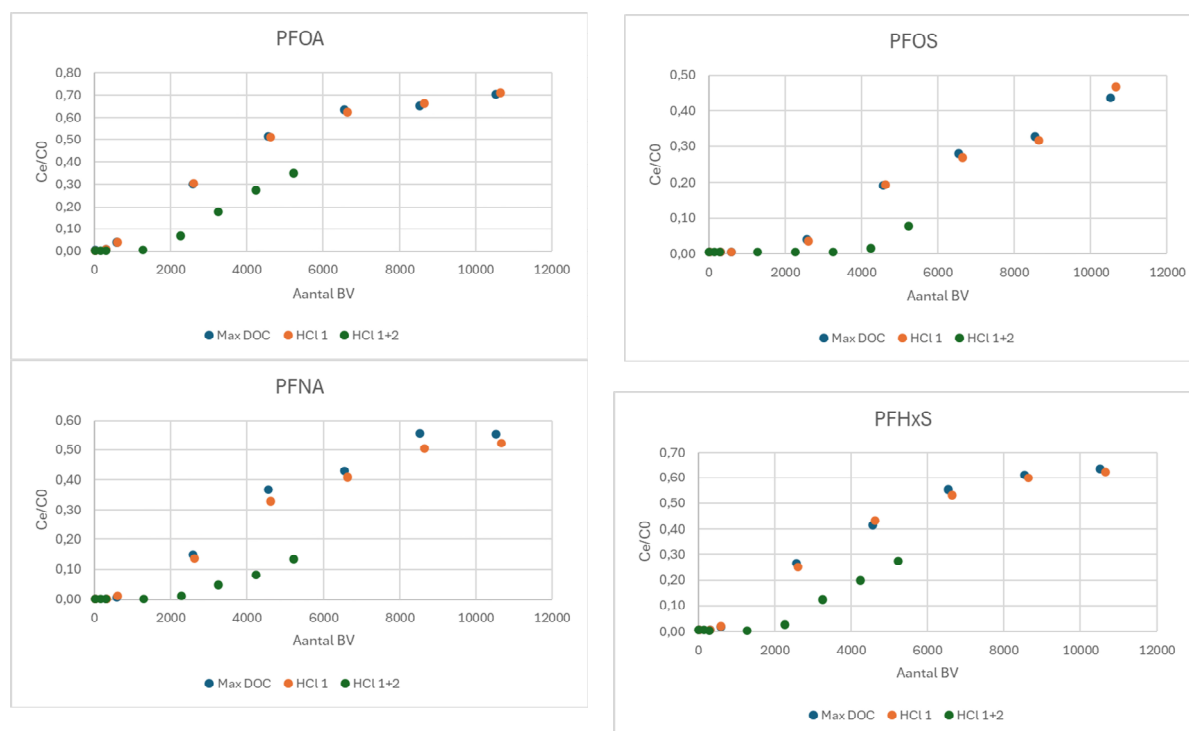
In Figuur 10 zijn de doorbraakcurves weergegeven van respectievelijk PFOA, PFOS, PFNA en PFHxS bij experiment 2, de overige PFAS doorbraakcurves zijn weergegeven in Bijlage 0.



Figuur 10: Doorbraakcurves van respectievelijk PFOA, PFAS, PFBA en PFHxS bij experiment 2

Uit Figuur 10 blijkt dat Max DOC en de extra zuurspoeling (HCl 1) vergelijkbare doorbraakcurves opleveren. De toevoeging van een 2^e kolom met HCl behandeling, met in totaal dus een 2 maal hogere contacttijd, levert voor de componenten die beter adsorberen (zoals PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS) (zie Figuur 9) een verlate doorbraak op, maar voor de componenten die slechter adsorberen (zoals bijvoorbeeld PFPeA, PFBA, zie Bijlage 0) levert dat een even snelle doorbraak op (Figuur 10).

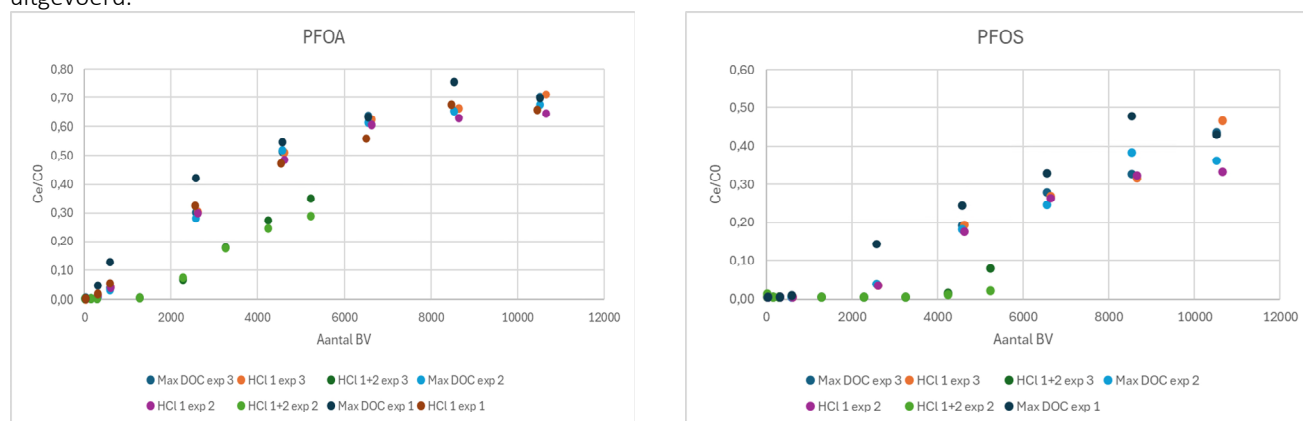
In Figuur 11 zijn de doorbraakcurves weergegeven van respectievelijk PFOA, PFOS, PFNA en PFHxS bij experiment 3, de overige PFAS doorbraakcurves zijn weergegeven in Bijlage I.



Figuur 11: Doorbraakcurves van respectievelijk PFOA, PFAS, PFBA en PFHxS bij experiment 3

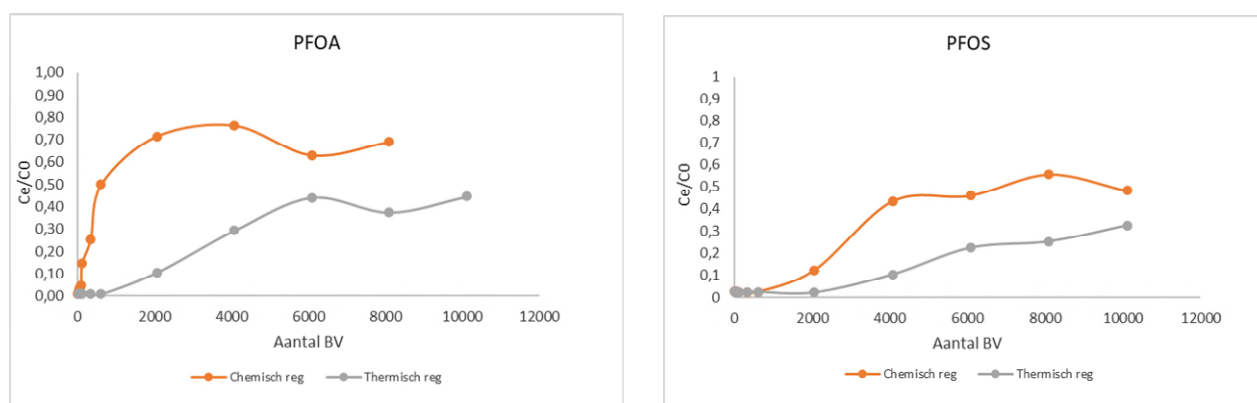
Bij experiment 3 is de actieve kool uit de kolommen vergelijkbaar chemisch geregenereerd als bij experiment 2. Dit levert een vergelijkbaar beeld op. Uit Figuur 11 blijkt dat Max DOC en de extra zuurspoeling (HCl 1) vergelijkbare doorbraakcurves opleveren.

In Figuur 12 is de doorbraak van PFOA en PFOS weergegeven bij de drie experimenten waarbij de chemische regeneratie vergelijkbaar is uitgevoerd, dit was bij Max DOC en HCl 1 (3 maal), en HCl 2 (2 maal). Hieruit blijkt dat de regeneratie van de actieve kool met een redelijk vergelijkbare efficiëntie is uitgevoerd, al lijken PFOA vooral PFOS na de 1^e Max DOC behandeling wat eerder door te breken in vergelijking met de 2 daaropvolgende vergelijkbare chemische regeneraties. Mogelijk is de chemische regeneratie hiervoor wat minder efficiënt uitgevoerd.



Figuur 12: Doorbraakcurves van PFOA en PFAS na de behandeling met Max DOC, HCl 1 en HCl 2 bij de drie experimenten

Wat van belang is naast de efficiëntie van het uitgevoerde proces, is hoe effectief de chemische regeneratie is in vergelijking met een thermische regeneratie. In Figuur 13 is de doorbraak van PFOA en PFAS weergegeven na een thermische regeneratie (zoals deze gebruikt zou gaan worden als “verse” actieve kool bij de drinkwaterbereiding van Evides) en chemisch geregenereerde actieve kool. Uit Figuur 13 blijkt dat de thermisch gereactiveerde kool een beduidend latere doorbraak van PFOA en PFAS geeft dan na een chemische regeneratie. In Bijlage 0 zijn de overige vergelijkende doorbraakcurves weergegeven, hierbij is er een vergelijkbaar beeld te zien.



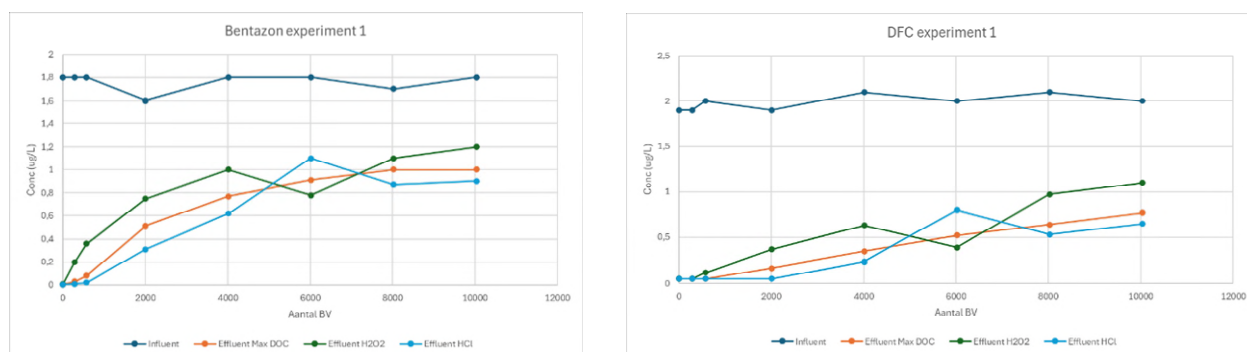
Figuur 13: Doorbraakcurves van PFOA en PFAS na een chemische en thermische regeneratie

4.2.2 Bentazon en DFC

In Figuur 14 zijn de doorbraakcurves weergegeven van bentazon en DFC bij de 3 kolomexperimenten, voor de verschillende omstandigheden en toegepaste recepten, zie Tabel 4.

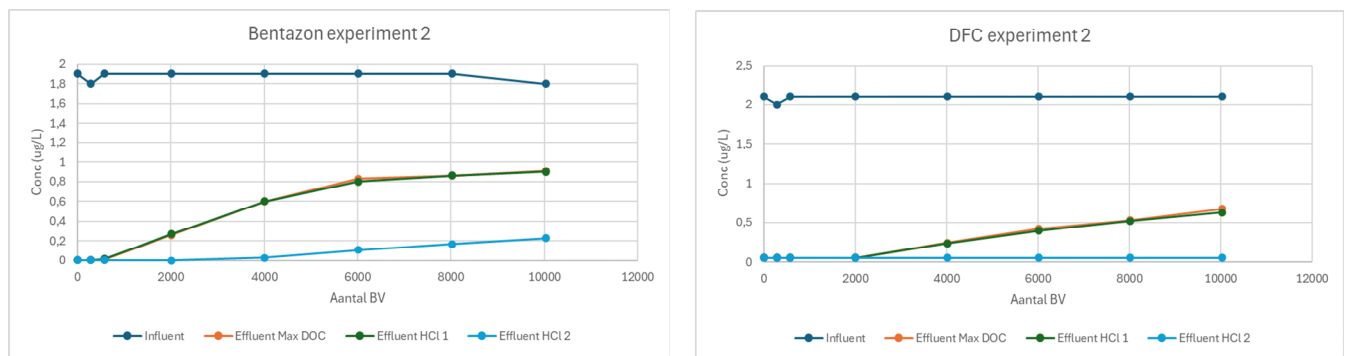
Omdat er geen referentie is gemeten voor bentazon en DFC met verse gereactiveerde actieve kool is het niet mogelijk aan te geven of de toegepaste chemische regeneratie een verbetering of verslechtering was ten opzichte

van verse thermisch gereactiveerde actieve kool. Wanneer de behandeling HCl (recept PFAS, DOC, HCl) wordt toegepast (zie Figuur 14) levert dit een latere doorbraak op dan met de behandeling Max DOC (recept PFAS, DOC) en nog later dan H_2O_2 (recept H_2O_2 , PFAS, DOC, HCl), voor zowel bentazon als DFC. Blijkbaar heeft het spoelen van de kool met zoutzuur als nabehandeling een positief effect op de doorbraak, terwijl een voorbehandeling met waterstofperoxide juist een negatief effect lijkt te hebben. In eerder onderzoek, naar het effect van de aanwezigheid van calcium op het kooloppervlak, is gekeken naar het effect van een wassing met HCl op de adsorptie van sotalol, diclofenac en carbamazepine (Hofman-Caris and Siegers 2021). Ook toen bleek dat behandeling van de kool met HCl tot een betere adsorptie van deze stoffen leidde. Dit was opmerkelijk, om dat sotalol bij $\text{pH} \approx 8$ een lading heeft van +1, diclofenac van -1, en carbamazepine ongeladen is. Toen is geopperd dat er mogelijk sprake was van complexen tussen Ca^{2+} en geadsorbeerd NOM, die zouden concurreren met de adsorptie van deze geneesmiddelen. Datzelfde zou hier kunnen spelen. Bentazon heeft een lading van -1 en DFC van ongeveer -0,2 onder deze omstandigheden, dus hiervoor zou hetzelfde kunnen gelden als voor de drie eerder bestudeerde verbindingen. Een andere verklaring is dat de actieve kool wellicht toch nog NaOH bevatte na de regeneratie. Door deze met HCl te neutraliseren, zou elektrostatische afstoting op het oppervlak verminderd worden. De resultaten met bentazon en DFC zijn in lijn met de resultaten die voor PFAS verkregen werden. “Grotere” PFAS laten een vergelijkbaar effect zien als bentazon en DFC, waarschijnlijk ook vanwege dezelfde redenen (meer interactie met kooloppervlak). Kleinere moleculen adsorberen sowieso niet goed aan het oppervlak, en zullen dus minder gevoelig hiervoor zijn. H_2O_2 reageert over het algemeen niet goed met veel NOM, dus als het inderdaad om Ca-NOM verbindingen gaat die zich op het oppervlak bevinden, is het logisch dat H_2O_2 geen gunstig effect hierop heeft. Het idee was echter dat H_2O_2 poriëblokkering zou opheffen, en dan is het opmerkelijk dat juist een lagere adsorptie wordt gemeten. Wellicht leidt de afbraak van de biofilm juist tot de vorming van stoffen die in de poriën kunnen worden geadsorbeerd, en daardoor voor een lagere adsorptiecapaciteit zorgen. Dit geldt zowel voor bentazon en DFC, als voor PFAS.



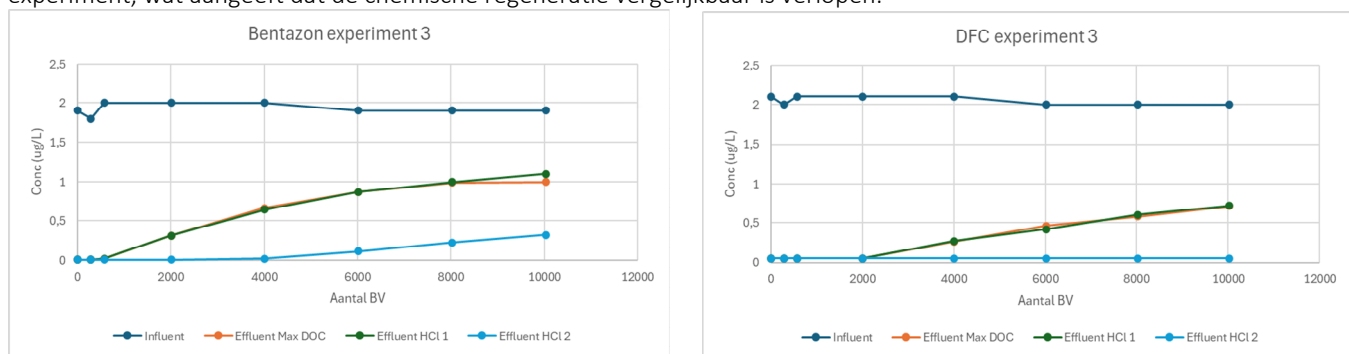
Figuur 14: Doorbraak van bentazon en DFC na toepassing van de verschillende voorbehandelingen van de actieve kool bij het 1^e experiment

Voor het 2^e kolomexperiment is de gebruikte actieve kool uit experiment 1 opnieuw behandeld volgens de behandeling Max DOC (recept PFAS, DOC) en HCl (PFAS, DOC, HCl), waarbij voor behandeling HCl 2 kolommen in serie zijn geplaatst. Uit Figuur 15 blijkt dat voor zowel bentazon als DFC een vergelijkbare doorbraakcurve wordt verkregen met de behandelingen Max DOC en HCl. De in serie geplaatste kolom met de behandeling HCl levert een beduidend latere doorbraak op voor bentazon, DFC breekt niet door gedurende de looptijd van 10.000 BV. Hierbij was het influent van deze kolom het effluent van de 1^e kolom met behandeling HCl. Dit kan worden verklaard door de hiermee bereikte 2 maal langere contacttijd.



Figuur 15: Doorbraak van bentazon en DFC na toepassing van de verschillende voorbehandelingen van de actieve kool bij het 2^e experiment; Opm: kolom HCl 2 was in serie geschakeld met HCl 1

Bij herhaling van het 2^e experiment (zie Figuur 16) worden dezelfde doorbraakcurves verkregen als bij het 2^e experiment, wat aangeeft dat de chemische regeneratie vergelijkbaar is verlopen.



Figuur 16: Doorbraak van bentazon na toepassing van de verschillende voorbehandelingen van de actieve kool bij het 3^e experiment; Opm: kolom HCl 2 was in serie geschakeld met HCl 1

5 Bedrijfsvoering en veiligheidsaspecten

In opdracht van Evides heeft Bilfinger Engineering (Billfinger Tebodin) een evaluatie uitgevoerd van praktische- en veiligheidsaspecten van de voorgestelde chemische regeneratie van actieve kool met ethanol, en dit vergeleken met de thermische regeneratie van actieve kool bij een koolleverancier.

5.1 Kostenraming van chemische en thermische regeneratie

De kosten voor de bedrijfsvoering (OpEx) zijn berekend op basis van de kosten voor gas (voor verhitting bij conventionele thermische regeneratie) en ethanol voor chemische regeneratie. De eventuele behandeling van PFAS- en DOC-houdende reststromen is in deze evaluatie niet meegenomen.

Bij chemische regeneratie is uitgegaan van destillatie met warmtewisseling, waarbij dat laatste betrekking had op 96 % ethanol en niet op de terugwinning van 30 % ethanol-oplossing.

Bij de huidige gasprijs van €0,11/kWh bedragen de kosten voor thermische regeneratie €53.000,- terwijl die voor chemische regeneratie €42.308 (met alleen verdamping) of €33.022,- (met destillatie en warmtewisseling) bedragen. Dit laatste lijkt goedkoper dan thermische regeneratie, maar hierbij moet wel in aanmerking worden genomen dat chemische regeneratie twee keer zo vaak moet plaatsvinden als thermische regeneratie, waardoor uiteindelijk de kosten voor chemische regeneratie uitkomen op ongeveer 11 miljoen euro per jaar tegenover circa 6,9 miljoen voor thermische regeneratie.

De PFAS-concentraties tijdens de testen van Evides waren te laag om een destillatie proces te kunnen modelleren in Aspen Plus. Dit zou wel kunnen als de concentraties een factor 1.000 hoger zouden zijn. Volgens literatuurwaarden zouden de oplosbaarheden PFOA en PFNA in ethanol een factor 10^5 tot 10^6 hoger moeten kunnen worden dan de nu gemeten concentraties. Indien de PFAS-concentraties in het oplosmiddel verhoogd zouden kunnen worden, zou er veel minder ethanol nodig zijn, en zou het energieverbruik van de terugwinning van ethanol aanzienlijk dalen. De concentraties die nu in de testen zijn gemeten, zijn in dezelfde ordegrootte als de concentraties die via destillatie bereikt kunnen worden uitgaande van deze hogere beginconcentraties, waardoor hergebruik van gedestilleerd ethanol niet effectief zou zijn onder de huidige condities.

Om geadsorbeerd DOC van de kool te verwijderen is 30 % ethanol in water als extractiemiddel toegepast. Destillatie van de verkregen oplossing kon niet gemodelleerd worden, omdat DOC bestaat uit een mengsel van componenten, die verschillen in grootte en samenstelling. Daarom is in de modellen alleen het energieverbruik voor verdamping van 400 m³ 30 % ethanol meegenomen. Een complicerende factor voor praktische toepassing is dat humus- en fulvinezuren een kookpunt hebben > 600 °C, en in pure vorm vast zijn. Het moet dus voorkomen worden dat deze verbindingen als vaste stof neerslaan in de destillatieopstelling.

5.2 Veiligheidsaspecten

Voor de voorgestelde chemische regeneratie van de actieve kool is per wascyclus 50 m³ 96 % of 30 % ethanol nodig, wat neerkomt op een totaal van 400 m³ van beide oplossingen. Voor het werken met ethanol gelden speciale veiligheidseisen, omdat ethanol ernstige oogirritatie kan veroorzaken, en als potentieel carcinogene stof op de lijst zeer zorgwekkende stoffen van de overheid voorkomt. Bovendien wordt ethanol zowel als vloeistof als in de vorm van damp beschouwd als zeer brandbaar. Zonder voldoende ventilatie kunnen ethanolampen een brandbare en zelfs explosieve atmosfeer creëren, waardoor extra veiligheidsmaatregelen nodig zijn bij toepassing

op industriële schaal. Er worden ook specifieke eisen gesteld aan de opslag van ethanol, die moet voldoen aan de normen in de “Publicatie Gevaarlijke Stoffen”. Indien meer dan 150 m³ ethanol moet worden opgeslagen, moet aan nog strengere veiligheidseisen worden voldaan. Het is daarom aan te raden om zo min mogelijk ethanol op één locatie op te slaan.

5.3 Conclusies

Om chemische regeneratie van actieve kool praktisch mogelijk te maken, is het belangrijk het extractieproces eerst te optimaliseren, om zo hoog mogelijke PFAS- en DOC-concentraties in het extract te realiseren. Bij het optimaliseren kan ook gedacht worden aan een combinatie van PFAS- en DOC-desorptie, waardoor naar verwachting ook (veel) minder ethanol nodig zal zijn. Ook kan mogelijk de verwijdering van PFAS uit de kool op een andere manier worden gerealiseerd. Daarnaast zal ook de terugwinning van beide ethanoloplossingen geoptimaliseerd moeten worden. In plaats van destillatie zou membraanfiltratie kunnen worden toegepast, maar op dit moment zijn er (nog) geen membranen op de markt met een organisch oplosmiddel als matrix gebruikt kunnen worden.

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

PFAS kan door middel van extractie met methanol of ethanol in combinatie met NaOH van actieve kool worden geëxtraheerd. Wel bleek dat de adsorptiecapaciteit voor PFAS van op deze manier geregenereerde actieve kool lager was dan bij thermisch gereactiveerde kool. Dit probleem kan worden verkleind door ook geadsorbeerd DOC van het oppervlak te verwijderen. Uit de experimenten blijkt dat voor DOC-extractie een ander extractiemiddel moet worden toegepast dan voor de verwijdering van PFAS. Waar voor PFAS met puur ethanol en 1,6 % NaOH de beste resultaten werden verkregen, was voor DOC-extractie 30 % ethanol in water met 1,6 % NaOH nodig.

Na extractie met ethanol blijft ongeveer de helft van de ethanol achter op de actieve kool. Deze bevat geëxtraheerde PFAS, en om die te verwijderen moet nog zeven maal met een ethanol/NaOH oplossing worden gespoeld. Om de DOC te verwijderen van de actieve kool, moet de kool negen maal met een 30 % ethanol oplossing met NaOH worden gespoeld.

Voorbehandeling van de actieve kool met H_2O_2 om porieblokkering door biofilm te verwijderen, bleek niet effectief te zijn om de PFAS en OMV (bentazon en desfenylchloridazon) adsorptie na regeneratie te verbeteren. Wellicht zorgt de afbraak van de biofilm voor de vorming van organische moleculen, die in de poriën met de PFAS en andere OMV concurreren. Daarentegen bleek het voorbehandelen van de actieve kool met HCl wel effectief te zijn, zowel voor de adsorptie van (grotere, $\geq C6$) PFAS als voor OMV. Het is op dit moment nog niet duidelijk of dit te maken heeft met het neutraliseren van achtergebleven NaOH, of met de verwijdering van Ca en Ca-complexen. Kleinere PFAS ($\leq C5$) worden sowieso slecht geadsorbeerd op actieve kool.

Uit de studie van Bilfinger Engineering blijkt dat de chemische regeneratie goedkoper zou kunnen zijn dan thermische regeneratie, maar doordat chemische regeneratie twee keer zo vaak zou moeten plaatsvinden als thermische regeneratie, zijn de kosten uiteindelijk toch significant hoger. Hierbij is dan nog niet de behandeling van de ethanolstromen meegenomen.

Een proces met aanzienlijke volumes ethanol vergt diverse veiligheidsmaatregelen, vanwege de brandbaarheid, carcinogeniteit van ethanol, en het explosiegevaar.

Het chemisch regenereren van met PFAS beladen actieve kool is voorlopig dan ook nog niet op grote schaal praktisch haalbaar.

6.2 Aanbevelingen

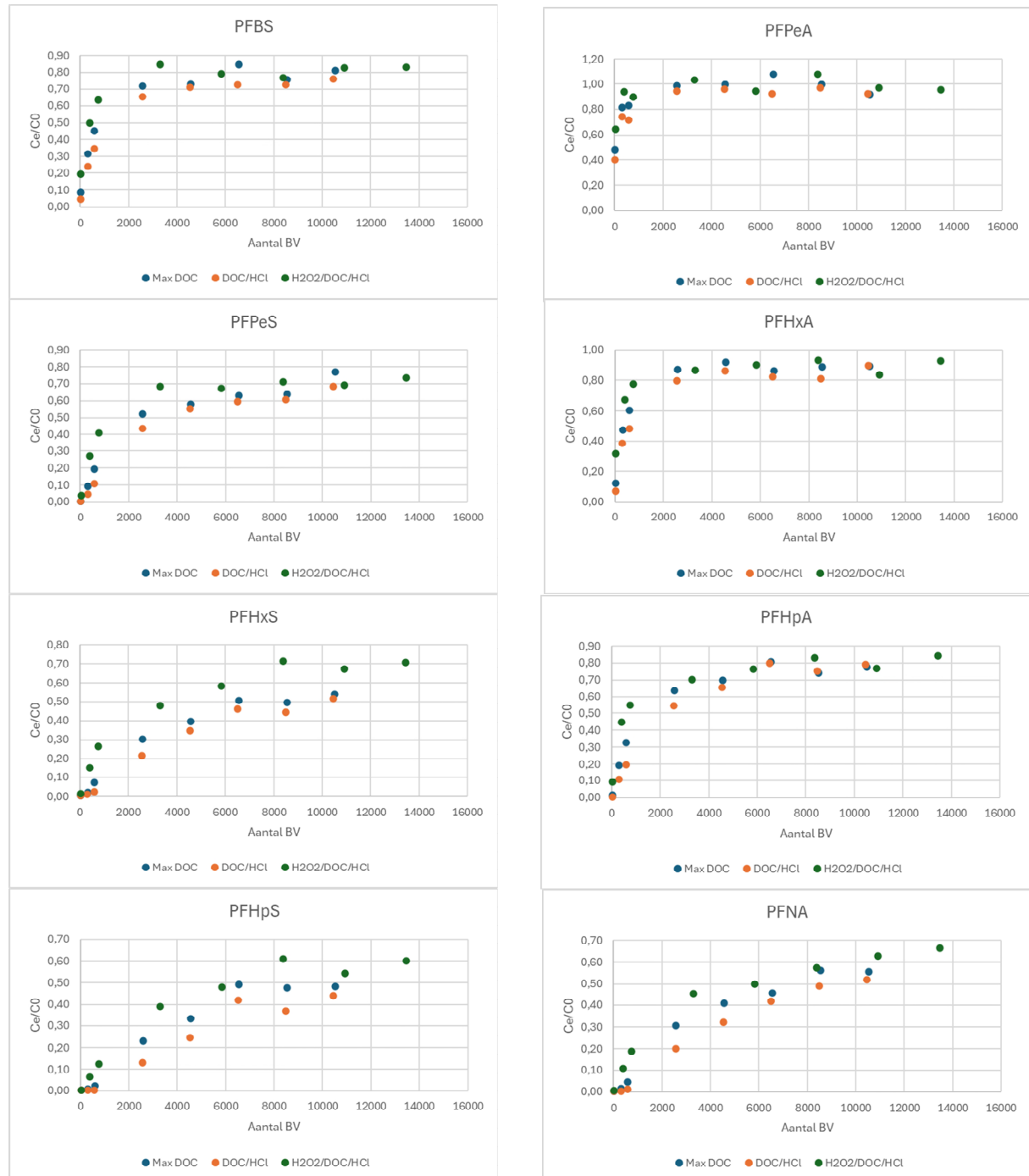
Op dit moment is nog te veel ethanol nodig voor de chemische regeneratie van met PFAS beladen actieve kool. Dit betekent dat een hogere concentratie PFAS in ethanol moet worden verkregen, om een efficiënt proces te kunnen vormgeven. Bovendien is het nodig om de ethanolstromen te kunnen hergebruiken. Alleen een destillatieproces is bij deze lage PFAS-concentraties niet effectief, daar zou een concentratiestap met behulp van membranen aan vooraf moeten gaan. Op dit moment zijn er nog weinig of geen membranen commercieel verkrijgbaar, die tegen organische oplosmiddelen als ethanol bestand zijn. Een alternatief membraanproces als pervaporatie zou wellicht kunnen worden toegepast hiervoor. Hier moet verder onderzoek aan gedaan worden, voordat chemische regeneratie van actieve kool kan worden overwogen.

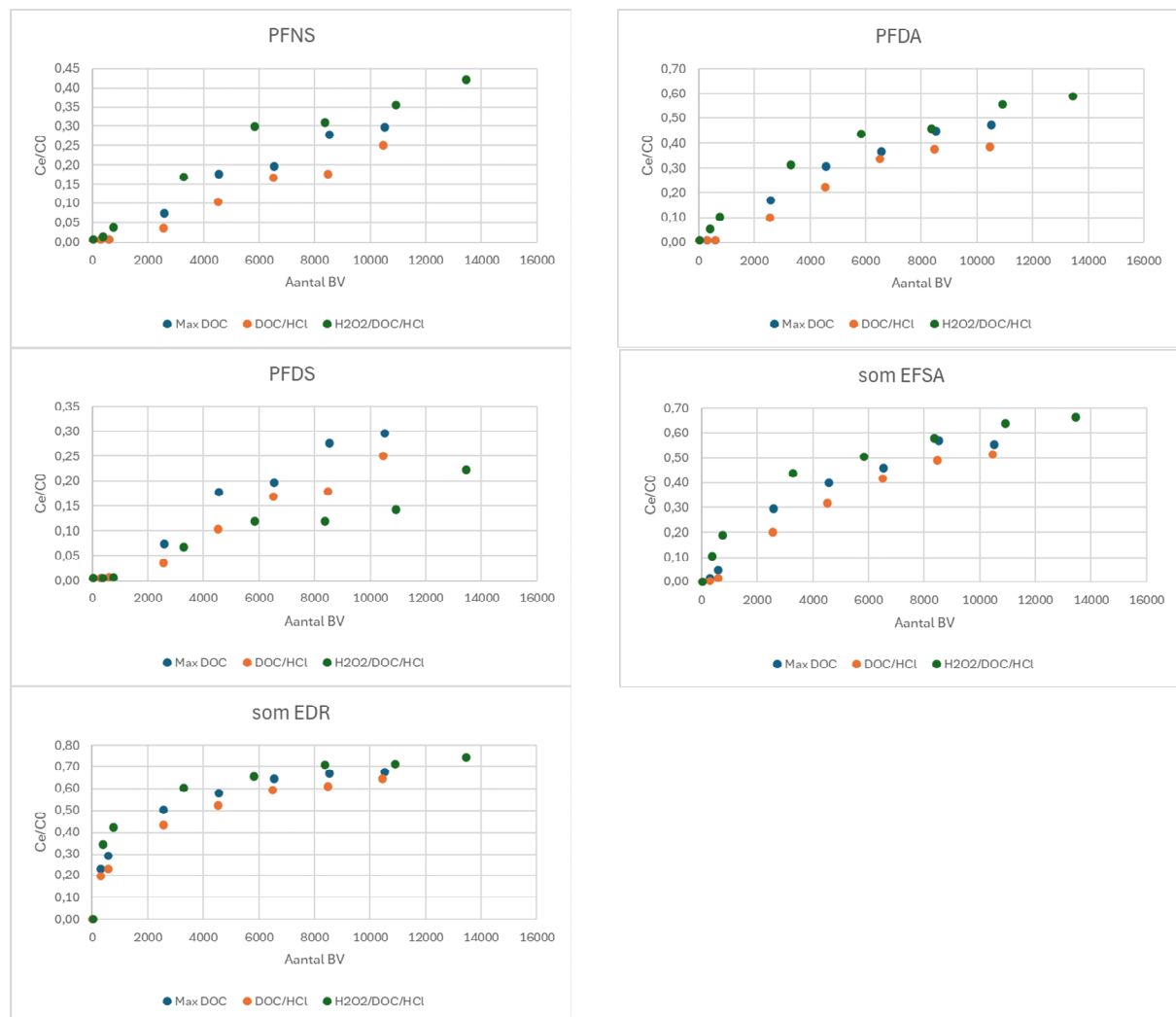
Voor toepassing van chemische extractie van PFAS van actieve kool op grote schaal is nog een aanzienlijke optimalisatie nodig, en zal een installatie met een aantal veiligheidsmaatregelen vereist zijn.

7 Literatuur

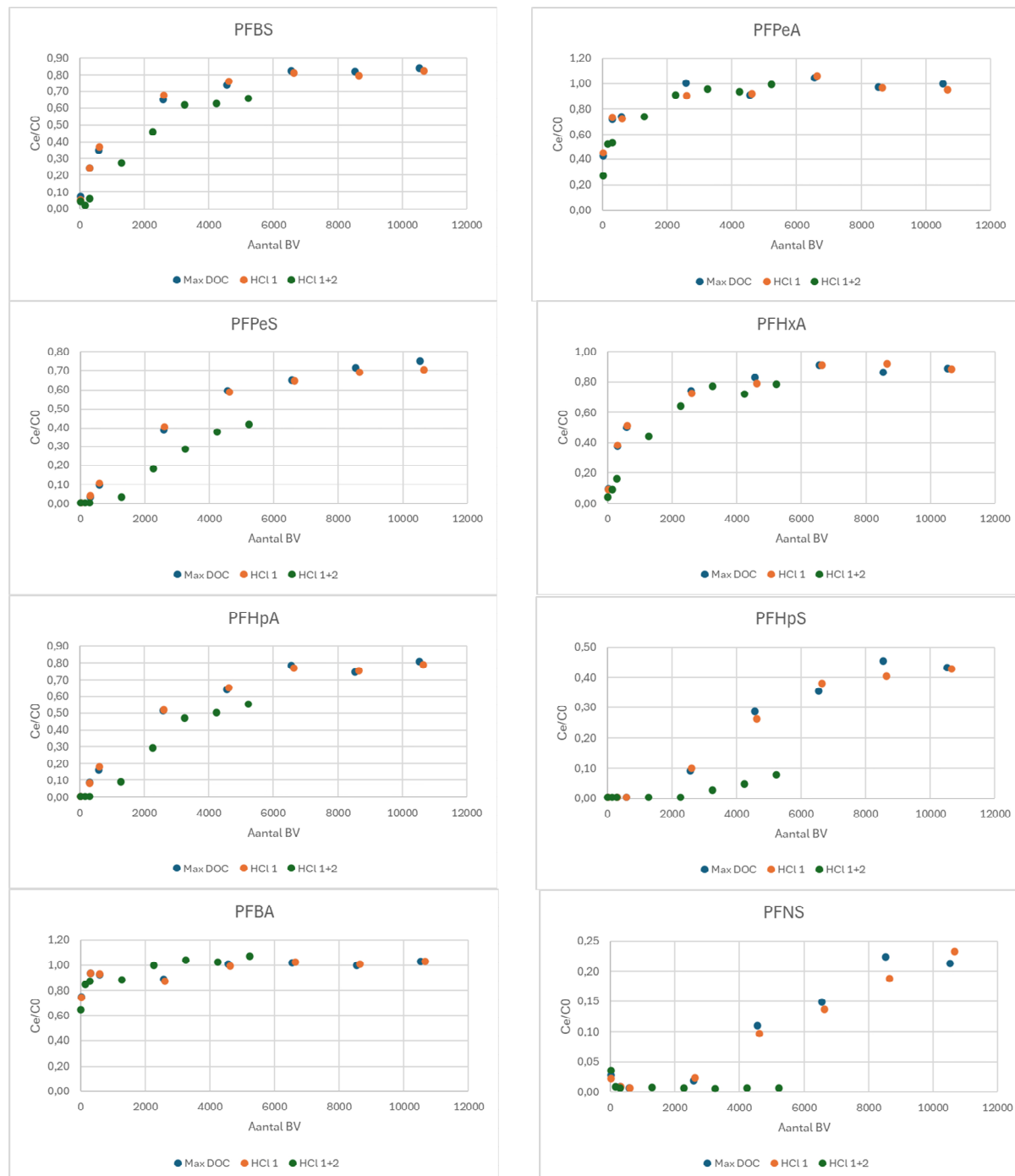
- Appleman, T. D., C. P. Higgins, O. Quiñones, B. J. Vanderford, C. Kolstad, J. C. Zeigler-Holady and E. R. V. Dickenson (2014). "Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems." *Water Research* 51: 246-255.
- DESOTEC and VITO. (2024). "DESOTEC en VITO ontwikkelen een nauwkeurige methode voor het meten van het PFAS-niveau geadsorbeerd op actieve kool." Retrieved 03-04-2025, 2025, from <https://www.desotec.com/nl/knowledge-hub/article/desotec-and-vito-develop-an-accurate-method-for-the-measurement-of-pfas-level-adsorbed-on-activated-carbon>.
- Eschauzier, C., E. Beerendonk, P. Scholte-Veenendaal and P. De Voogt (2012). "Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain." *Environmental Science and Technology* 46(3): 1708-1715.
- Eschauzier, C., P. Scholte-Veenendaal and P. De Voogt (2011). "Concentraties en gedrag van geperfluorideerde verbindingen in het drinkwaterproductieproces." *H2O* 20: 43-44.
- Gellrich, V., T. Stahl and T. P. Knepper (2012). "Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments." *Chemosphere* 87(9): 1052-1056.
- Haz, F. L. (2022). Effects of different pore sizes of granular activated carbon on removing micropollutants in wastewater; master thesis, WUR, Wageningen.
- Hofman-Caris, C. H. M. (2014). In situ regeneratie van actieve kool, KWR 2014.055, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein, Nederland.
- Hofman-Caris, C. H. M. (2024). PFAS-verwijdering uit drinkwater; overzicht van literatuur en kooldata uit de praktijk BTO 2024-037, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.
- Hofman-Caris, C. H. M. and W. G. Siegers (2021). Ca-adsorptie op Granulaire Actieve Kool; effecten op pH van inloopwater en adsorptiecapaciteit van GAC, BTO 2021.030, KWR Water Research Institute, Nieuwegein.
- Kim, K. Y., O. D. Ekpe, H. J. Lee and J. E. Oh (2020). "Perfluoroalkyl substances and pharmaceuticals removal in full-scale drinking water treatment plants." *Journal of Hazardous Materials* 400.
- Larasati, A., G. D. Fowler and N. J. D. Graham (2020). "Chemical regeneration of granular activated carbon: Preliminary evaluation of alternative regenerant solutions." *Environmental Science: Water Research and Technology* 6(8): 2043-2056.
- Merino, N., Y. Qu, R. A. Deeb, E. L. Hawley, M. R. Hoffmann and S. Mahendra (2016). "Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water." *Environmental Engineering Science* 33(9): 615-649.
- Nasruddin, M. N., M. R. Fahmi, C. Z. A. Abidin and T. S. Yen (2018). Regeneration of Spent Activated Carbon from Wastewater Treatment Plant Application. *Journal of Physics: Conference Series*.
- Newcombe, G. and M. Drikas (1993). "Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant." *Water Research* 27(1): 161-165.
- Rahman, M. F., S. Peldszus and W. B. Anderson (2014). "Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review." *Water Research* 50: 318-340.
- Söregård, M., E. Östblom, S. Köhler and L. Ahrens (2020). "Adsorption behavior of per- And polyfluoroalkyl substances (PFASs) to 44 inorganic and organic sorbents and use of dyes as proxies for PFAS sorption." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(3).
- van Veggel, M. and C. H. M. Hofman-Caris (2024). Afbraak van PFAS tijdens de thermische reactivatie van actieve kool, BTO 2024.073, KWR Water Research Institute, Nieuwegein, The Netherlands.
- Wu, C., M. J. Klemes, B. Trang, W. R. Dichtel and D. E. Helbling (2020). "Exploring the factors that influence the adsorption of anionic PFAS on conventional and emerging adsorbents in aquatic matrices." *Water Research* 182.
- Zhu, Y. (2022). Effect of granular activated carbon properties on the reversibility of organic micropollutant adsorption in the presence of dissolved organic matter; master thesis, WUR, Wageningen.

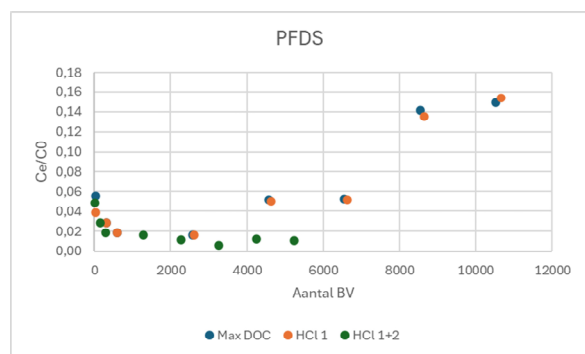
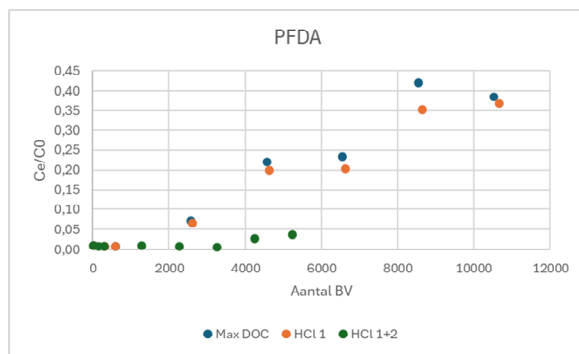
I Doorbraakcurves PFAS experiment 1



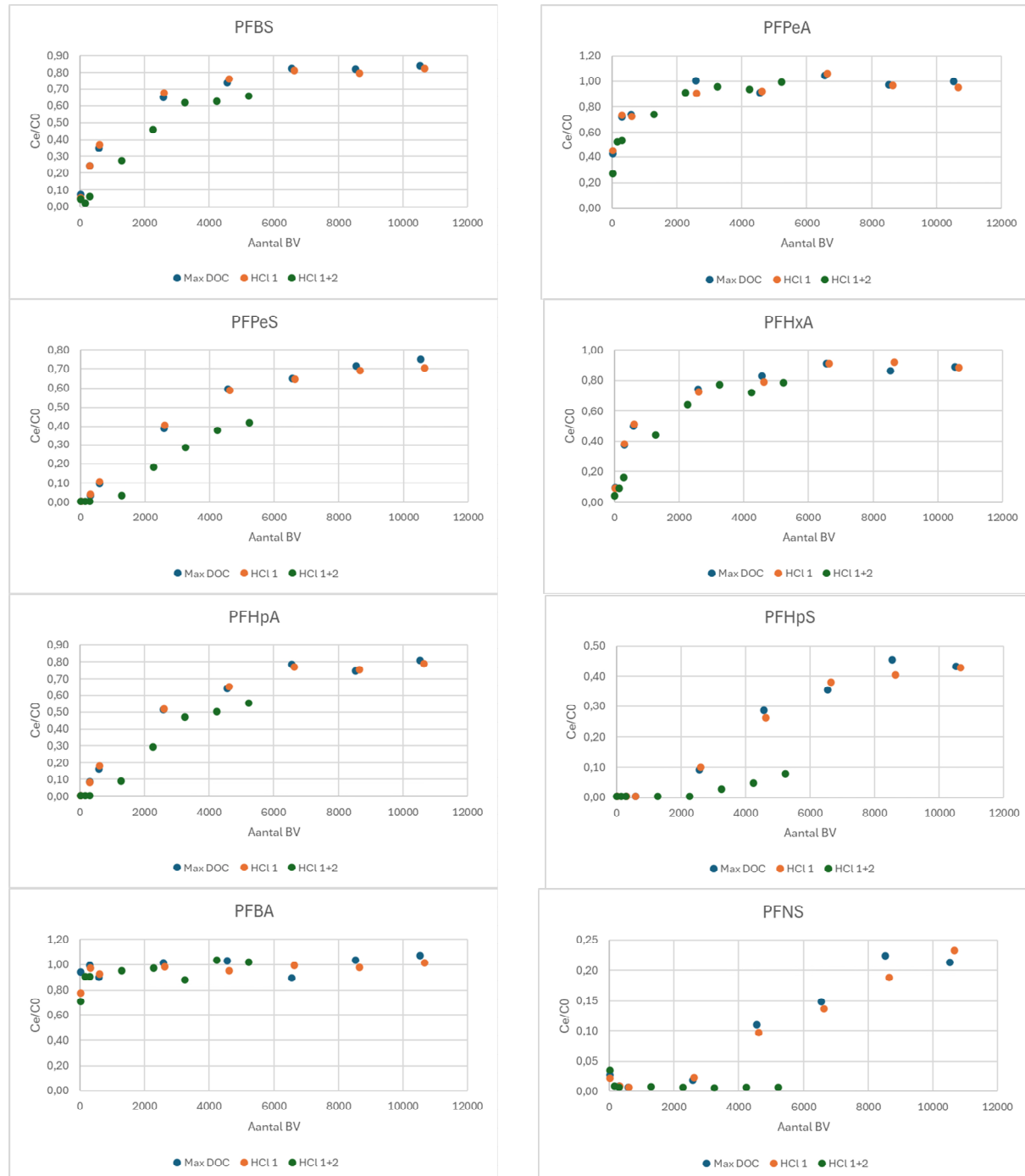


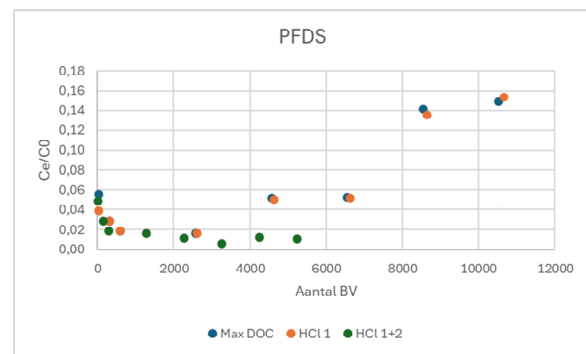
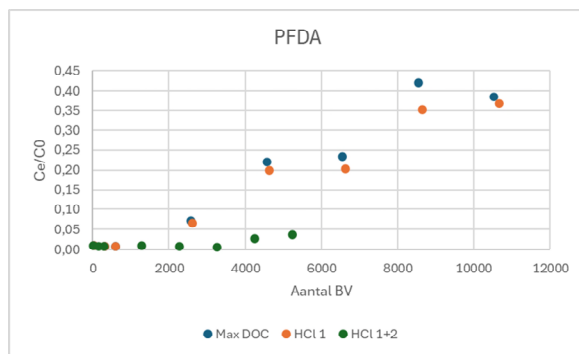
II Doorbraakcurves PFAS experiment 2





III Doorbraakcurves PFAS experiment 3





IV PFAS doorbraakcurves verschil tussen chemisch en thermisch geregenereerde actieve kool

