Afbraak van PFAS tijdens de reactivatie van actieve kool

Martijn van Veggel, Roberta Hofman-Caris (KWR), Julia Tovoli de Oliveira, Jannis Wenk, Jan Hofman (University of Bath)

Voor de verwijdering van PFAS uit water met behulp van actieve kool is frequentere reactivatie van de kool nodig. Bij temperaturen vanaf 500 °C in een zuurstofloze atmosfeer worden PFOA en PFOS als modelstof volledig van de kool verwijderd en waarschijnlijk afgebroken. Zo kan een bijdrage worden geleverd aan de aanpak van 'forever chemicals'. Bij lagere temperaturen ontstaan echter enkele afbraakproducten, waardoor nabehandeling van gasstromen tijdens opwarming essentieel is. De behoefte aan frequentere reactivatie gaat gepaard met een aanzienlijk energieverbruik en extra transport en grondstoffengebruik, en vergroot daardoor de voetafdruk van bijvoorbeeld de drinkwaterproductie.

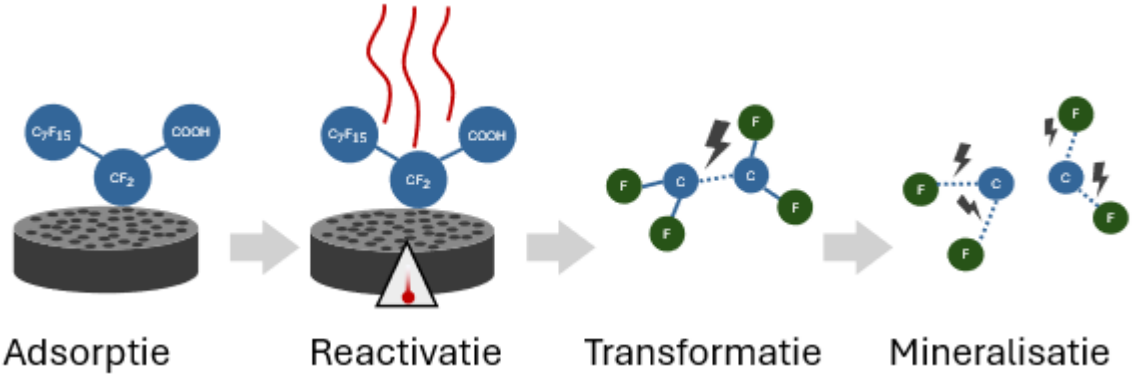
De meeste waterzuiveringsprocessen, zoals beluchting, coagulatie/flocculatie/sedimentatie, snelfiltratie, ontharding, (geavanceerde) oxidatie en langzame zandfiltratie, verwijderen PFAS niet. Adsorptie met granulaire actieve kool (GAK) of poederkool (PAK) is redelijk effectief en momenteel, naast membraanfiltratie de meest toegepaste methode om een substantieel deel van de PFAS te verwijderen. Beide methoden verwijderen PFAS uit water, maar breken ze niet af. Het zoveel mogelijk voorkomen van het terugvloeien van PFAS naar het milieu vergt dus aandacht.

De efficiëntie van PFAS-verwijdering hangt af van het type PFAS en de mate van belading van de kool met organische verbindingen. Lange PFAS-ketens (≥=6 C-atomen) worden beter geadsorbeerd dan korte ketens, die daardoor sneller doorbreken. Twee veel voorkomende typen PFAS zijn sulfonzuren (zoals perfluorsulfonzuur, PFOS) en carboxylzuren (zoals perfluoroctaanzuur, PFOA). Sulfonzuren hechten beter dan carboxylzuren, terwijl vertakte ketens minder goed adsorberen dan onvertakte.

Zodra er doorslag van een koolfilter plaatsvindt, wordt de GAK gereactiveerd. Hiervoor wordt de kool getransporteerd naar een reactivatie-installatie bij de leverancier van de kool. Vaak is dit een zogenaamde multi-hearth oven, een verticale calcineeroven, waarin de beladen GAK van bovenaf wordt ingeladen. In het algemeen wordt de kool gedroogd (bij 105 °C), gepyrolyseerd (bij 650-850 °C; om verontreinigingen te verwijderen) en daarna onder een zuurstofloze atmosfeer gereactiveerd bij temperaturen van 800 tot 900 °C, om het oppervlak weer actief te maken [1]. Gas dat ontstaat tijdens de reactivatie wordt afgevangen en meermaals verhit en geoxideerd bij meer dan 1000 °C in een externe naverbrandingskamer. Gas wordt gewassen in een gaswasser en vaste deeltjes worden afgevangen. Onderaan valt de schone kool uit de oven, die weer opnieuw kan worden gebruikt, onder andere in drinkwaterproductie.

Verschillende processen tijdens de reactivatie kunnen invloed hebben op de PFAS: verwijdering, destructie, transformatie en mineralisatie. Verwijdering van PFAS heeft plaatsgevonden als er geen PFAS meer terug te vinden zijn op de GAK. Dat zegt echter niets over wat er is gebeurd met de PFAS. Die kunnen zijn verdampt, afgebroken of gemineraliseerd. Tijdens destructie van PFAS wordt het molecuul afgebroken en is de moederstof verdwenen (Afbeelding 1). Bij incomplete afbraak ontstaan er transformatieproducten en kunnen andere PFAS worden gevormd, die ook schadelijke eigenschappen kunnen hebben. Het is dan ook belangrijk om te bepalen in welke mate afbraak heeft plaatsgevonden en of er transformatieproducten zijn gevormd. Dit laatste kan worden aangetoond

door een suspect-analyse te doen naar bekende of verwachte transformatieproducten, of een non-target analyse uit te voeren. Als PFAS volledig is afgebroken, is er sprake van mineralisatie. Alle C-F-bindingen zijn verbroken. Hierbij wordt fluoride gevormd. Dit kan vervolgens met water of calcium reageren en waterstoffluoride of calciumfluoride vormen. De schadelijke eigenschappen van fluoride worden daarmee geminimaliseerd. De rest van het PFAS-molecuul wordt omgezet in CO_2 of H_2O. Door het volledig afbreken tot niet-toxische elementen draagt mineralisatie bij aan de aanpak van 'forever chemicals' in het milieu [1], ondanks het verhoogde gebruik van grondstoffen en energie. Door de concentratie van fluor te meten kan men proberen een massabalans op te stellen. Wanneer de PFAS volledig gemineraliseerd zijn, zullen deze voor 100% terug te vinden zijn als fluoride-ionen. De praktijk laat echter zien dat dit vaak moeilijk aan te tonen is. Deels wordt dit veroorzaakt door de hoge analysegrens van fluoride, die veelal rond de 20 µg/L ligt, terwijl het bij PFAS-concentraties in water vaak om nanogrammen per liter gaat.



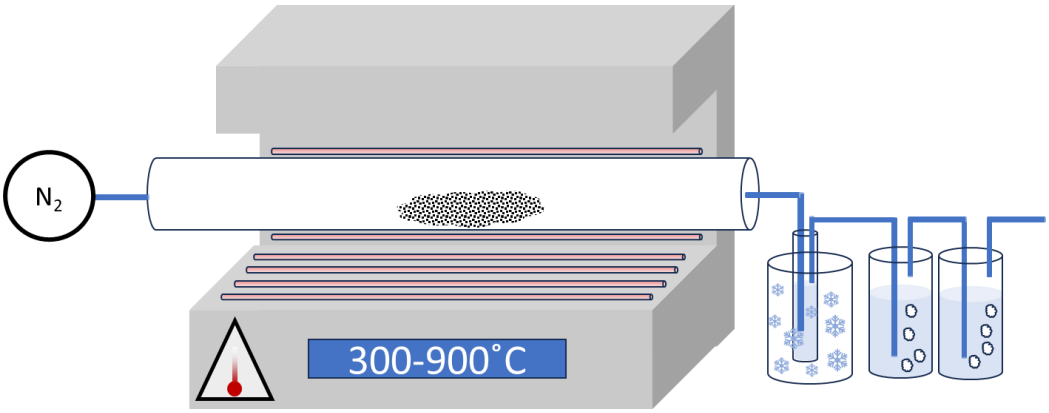
Afbeelding 1. Processen tijdens de reactivatie van actieve kool

Het is bekend dat GAK een katalyserende rol speelt in de mineralisatie van PFAS door verhitting. In een zuurstofloze N_2-atmosfeer op 700 °C vonden Watanabe et al. (2018) [2] 30%, 46% en 72% fluoride terug bij de mineralisatie van respectievelijk PFOA, PFHxA en PFOS. Na adsorptie aan GAK nam de vorming van fluoride toe tot 51%, 74% en 70%. Door in de reactivatiekolom natronloog toe te voegen werd dit verder verhoogd tot respectievelijk 74%, 91% en 90%. De originele PFAS-componenten waren voor minder dan 1% terug te vinden. GAK speelt dus een rol in PFAS-mineralisatie, hoewel het voor een effectieve toepassing belangrijk is het proces dat plaatsvindt op het kooloppervlak beter te begrijpen. GAK is in staat de PFAS voldoende 'vast te houden' totdat de reactivatiekolom de juiste temperatuur bereikt voor mineralisatie. Waarschijnlijk hebben, naast thermochemische processen, dus ook fysisch-chemische eigenschappen van GAK invloed op de mineralisatie van PFAS [1].

Als er verwijdering of destructie optreedt, maar geen mineralisatie, zal er alleen verplaatsing optreden van PFAS. Zonder maatregelen is het slechts een kwestie van tijd voordat de PFAS, of de gevormde afbraakproducten, weer in het milieu en watersysteem terugkomen, en weer met GAK uit oppervlaktewater verwijderd moeten worden. Op grote schaal wordt de uitgaande gasstroom vaak nog met een extra verbrandingsstap en een gaswasser behandeld om uitstoot van afbraakproducten te voorkomen. Het is echter de vraag hoe effectief die verbrandingsstap is als er PFAS aanwezig zijn, omdat bekend is dat die pas bij temperaturen boven 1200 °C 'verbrand' kunnen worden.

Reactivatie-experimenten

KWR heeft in samenwerking met de Universiteit van Bath (Ver. Koninkrijk) een opstelling gebouwd waarin onder gecontroleerde omstandigheden actieve kool gereactiveerd kan worden en de omzetting van PFAS kan worden onderzocht (Afbeelding 2).



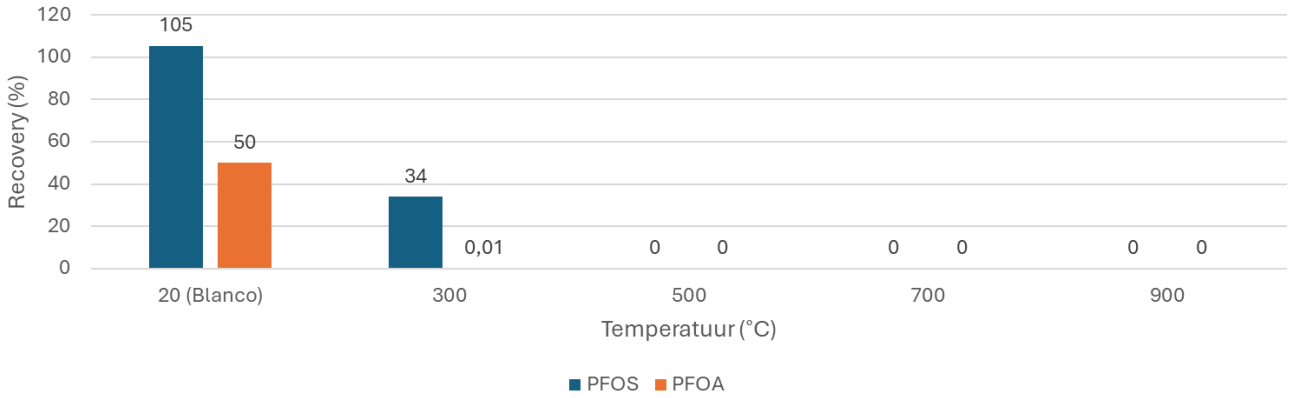
Afbeelding 2. Schematische weergave van reactivatie-oven met stikstoftoevoer, koudeval en gaswasflessen

Eerst werd een zogenaamde 'stockoplossing' van PFAS gemaakt: een oplossing met een relatief hoge concentratie van verschillende PFAS. Voor de experimenten wordt die oplossing verdund tot de gewenste concentraties.

De experimenten werden uitgevoerd met virgin actieve kool (TL-830, Chemviron). Twee batches werden beladen met respectievelijk PFOS en PFOA. Vervolgens werden de concentraties van PFAS in de oplossing na belading gemeten met vloeistofchromatografie-massaspectrometrie (LC-MS) aan de Universiteit van Bath en werd de belading van de PFAS op de actieve kool berekend. Daaruit volgde een berekende belading voor PFOS van 81 µg/g actieve kool en voor PFOA 75 µg/g actieve kool.

De kool werd in porties van 10 gram behandeld op 300 °C, 500 °C, 700 °C en 900 °C in een buisoven. Nadat de kool in de oven was geplaatst, werd deze eerst een halfuur verwarmd op 105 °C om eventueel aanwezig water te laten verdampen. Dit voorkomt schade van de microporiestructuur van de kool door dampexpansie tijdens het verhitten. Daarna werd de kool naar de doeltemperatuur verwarmd. Tijdens dit hele proces werd de buisoven doorstroomd met stikstofgas en werd de uitgaande gasstroom gecondenseerd op een koudeval en door twee gaswasflessen geloodst. Na afloop van de reactivatie werd het systeem schoongemaakt en werd een nieuwe lading kool geplaatst in de buisoven. Elke temperatuurbehandeling werd tweemaal uitgevoerd.

Na reactivatie werd de kool geëxtraheerd om de overgebleven geadsorbeerde PFAS te kunnen bepalen. Alleen na reactivatie bij 300 °C konden PFOS en in zeer geringe mate PFOA worden teruggevonden in de extracten (Afbeelding 3). Vanaf 500 °C, een temperatuur die in het algemeen altijd gehaald wordt tijdens de reactivatie van actieve kool, is er geen PFOS of PFOA meer terug te vinden op de actieve kool.



Afbeelding 3. Recovery van PFOS en PFOA na reactivatie

Transformatie na reactivatie

De kool, het condensaat en het gaswaswater werden geanalyseerd met LC-MS, op zoek naar PFOS, PFOA of mogelijke afbraakproducten daarvan (Tabel 1).

Tabel 1. Aangetroffen afbraakproducten door het reactivatiesysteem

	PFOS				**PFOA**			
Temperatuur (°C)	Kool	Condensaat	Gaswasser 1	Gaswasser 2	Kool	Condensaat	Gaswasser 1	Gaswasser 2
300	C_8F_{16}	✕	✕	✕	✕	$C_8HF_{14}O_2$, C_5F_9, C_4F_7, C_3F_7, C_3F_5, C_2F_5	$C_8HF_{14}O_2$	$C_8HF_{14}O_2$
500	✕	✕	✕	✕	✕	$C_8HF_{14}O_2$, C_5F_9, C_4F_7, C_3F_7, C_3F_5, C_2F_5	$C_8HF_{14}O_2$	$C_8HF_{14}O_2$
700	✕	✕	✕	✕	✕	$C_8HF_{14}O_2$, C_5F_9, C_4F_7, C_3F_7, C_3F_5, C_2F_5	$C_8HF_{14}O_2$	$C_8HF_{14}O_2$
900	✕	✕	✕	✕	✕	$C_8HF_{14}O_2$, C_5F_9, C_4F_7, C_3F_7, C_3F_5, C_2F_5	$C_8HF_{14}O_2$	$C_8HF_{14}O_2$

PFOS

Na de reactivatie van met PFOS beladen kool werd alleen C_8F_{16}, perfluoroct-1-een (m/z 399) kwalitatief aangetroffen in de kool die behandeld was op 300 °C. In de koudeval en de gaswasflessen werd deze component niet gevonden. Na reactivatie op 500 °C (of hoger) werd deze stof niet aangetroffen op de kool of in het condensaat en de gaswasflessen. Perfluoroct-1-een is de PFOS-keten, zonder de karakteristieke sulfongroep. Deze stof werd ook aangetroffen in de extracties van de beladen kool voor reactivatie, maar niet in de stockoplossing. Deze stof was dus al aanwezig op de kool.

PFOA

Na de reactivatie van met PFOA beladen kool werden er geen afbraakproducten teruggevonden op de kool. In het condensaat van de koudeval en de gaswasflessen werden echter wel diverse afbraakproducten aangetroffen. Het zou kunnen dat de transformatieproducten die bij 300 °C werden gevormd, en in het condensaat of de gaswasflessen worden aangetroffen, ook werden gevormd tijdens het proces waarbij de temperatuur tot hogere waardes wordt opgevoerd en op lagere temperaturen

al condenseren op de koudeval. $C_8HF_{14}O_2$, (m/z 395) heeft 1 fluoratoom 'verloren' in de reactivatie, en is terug te vinden in het condensaat en in beide gaswasflessen. Deze stof wordt ook aangetroffen in de stockoplossing, maar is verwijderd van de actieve kool na reactivatie.
C_5F_9 (m/z 231), C_4F_7 (m/z 181), C_3F_7 (m/z 169), C_3F_5 (m/z 131), C_2F_5 (m/z 119) zijn opeenvolgende afbraakproducten waar een C-atoom of een CF_2 wordt afgebroken van de keten. Door de kwalitatieve meting van de afbraakproducten is het niet aan te duiden of de aanwezigheid ook afneemt of toeneemt bij het behandelen op hogere temperaturen.

Fluoride-massabalans

Het sluiten van de fluoride-massabalans, aantonen of alle fluoride die aanwezig was op de PFAS ook terug te vinden is, helpt om de vraag te beantwoorden of PFAS daadwerkelijk volledig afgebroken is. In de experimenten werd alleen in sommige condensaten uit de koudeval fluoride aangetroffen. In het extract van de actieve kool en in de gaswasflessen werd geen fluoride gemeten. In het geval van volledige mineralisatie zou ongeveer 320 µg F^- aanwezig zijn op de kool. Er werd echter in totaal maximaal 0,013 µg F^- aangetroffen, oftewel 0,004%. Mogelijk is het gevormde fluoride omgezet in het zeer reactieve waterstoffluoride (HF). Dit kan vervolgens gereageerd hebben met de kwartsbuis tot SiF_4, of met de aanwezige calcium op de kool tot CaF_2, waardoor de fluoride-massabalans niet sluitend kon worden gemaakt.

Conclusie

In dit onderzoek is de reactivatie van actieve kool, beladen met PFOS of PFOA, onderzocht. Er is aangetoond dat PFOS en PFOA volledig zijn verwijderd van actieve kool, en waarschijnlijk afgebroken, nadat de kool is behandeld op ten minste 500 °C.
Het afbraakproduct C_8F_{16} van PFOS is alleen aangetroffen op kool die behandeld is op 300 °C. Verder zijn noch op de kool, noch in de gaswasflessen afbraakproducten aangetoond. De afbraakproducten $C_8HF_{14}O_2$; C_5F_9; C_4F_7; C_3F_7; C_3F_7 en C_2F_5 van PFOA werden niet aangetroffen op de actieve kool, maar wel in het koudevalcondensaat en beide gaswasflessen. Het signaal van deze stoffen was zo laag dat er niks kon worden gezegd over het verloop bij behandeling op verschillende temperaturen (dus of deze alleen tijdens het opwarmen bij relatief lage temperaturen werden gevormd, of ook bij behandeling bij hogere temperaturen).
Reactivatie onder zuurstofloze omstandigheden bij temperaturen hoger dan 500 °C lijkt effectief om PFOS en PFOA te verwijderen uit actieve kool, wat overeenkomt met claims van de koolfabrikanten. De aangetroffen transformatieproducten corresponderen met de in de literatuur gevonden afbraakroutes [3], [4]. Het kan echter niet worden uitgesloten dat er ook andere bijproducten zijn gevormd. De hier gepresenteerde fluoridemetingen hebben nog niet geresulteerd in een sluitende PFAS-massabalans en onderstrepen de noodzaak voor technieken met een lagere detectiegrens. Reactivatie is een effectieve methode om PFAS uit actieve kool te verwijderen, maar hoe meer PFAS verwijderd moet worden, des te meer reactivatie er nodig is. Dat betekent ook meer transport, energieverbruik, grondstoffenverbruik en minder zuiveringscapaciteit. Daarmee groeit dus ook de voetafdruk van de drinkwaterproductie. Schoon water is waardevol, maar de weg ernaartoe is kostbaar.

Referenties

1. Sonmez Baghirzade, B. et al. (2021). 'Thermal regeneration of spent granular activated carbon presents an opportunity to break the forever PFAS cycle'. *Environmental Science & Technology, 55*(9), 5608–5619. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08224

2. Watanabe, N., Takata, M., Takemine, S., & Yamamoto, K. (2018). 'Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere'. *Environmental Science and Pollution Research, 25*, 7200–7205. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5353-2

3. Wang, J., Longendyke, G. K., Katel, S., & Wang, Y. (2022). 'PFAS fate and destruction mechanisms during thermal treatment: A comprehensive review'. *Environmental Science: Processes & Impacts, 24*(2), 234–251. https://doi.org/10.1039/D1EM00465D

4. Xiao, F. et al. (2020). 'Effect of granular activated carbon and other porous materials on thermal decomposition of per- and polyfluoroalkyl substances: Mechanisms and implications for water purification'. *Water Research, 200*, 117271. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117271