



Bedrijfstakonderzoek
BTO 2024.073 | Augustus 2024

Afbraak van PFAS tijdens de thermische reactivatie van actieve kool

Colofon

Afbraak van PFAS tijdens de thermische reactivatie van actieve kool

BTO 2024.073 | Augustus 2024

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045-342

Projectmanager

Martijn van Veggel

Opdrachtgever

BTO - Bedrijfsonderzoek

Auteurs

Martijn van Veggel, Roberta Hofman-Caris

m.m.v. Julia Tovali de Oliveira, Jannis Wenk & Jan Hofman (University of Bath)

Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

PFAS, reactivatie, actieve kool, GAC

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie
ing. Martijn. van Veggel, MSc

T +31 6 21304198
E Martijn.van.Veggel@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

KWR

Augustus 2024 ©

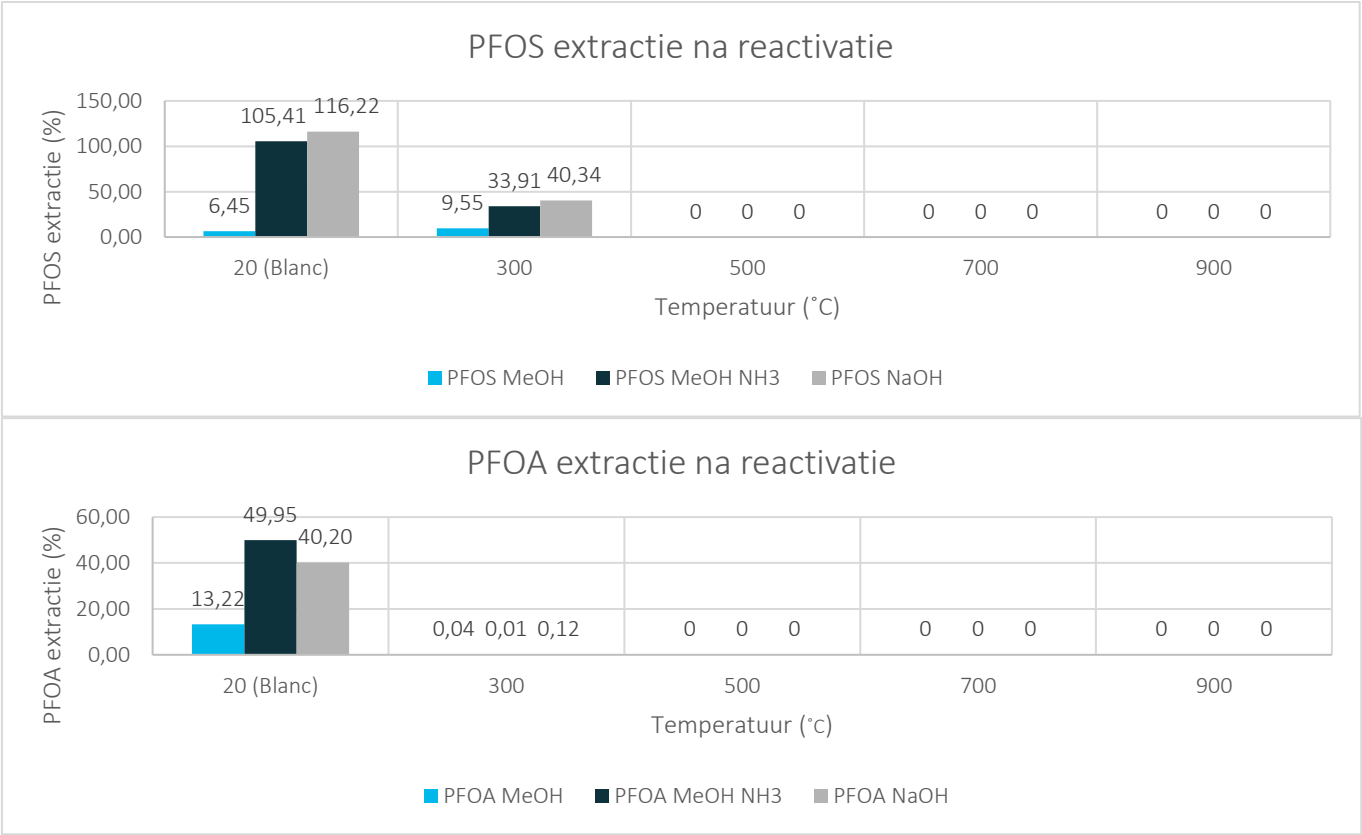
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen,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

Managementsamenvatting

Afbraak van PFAS tijdens de reactivatie van actieve kool kan PFAS uit het milieu houden

Auteurs Martijn van Veggel, Roberta Hofman.

Verhoogde PFAS-concentraties in de bronnen voor drinkwater maken het noodzakelijk actieve kool in zuiveringsinstallaties met een hogere frequentie te reactiveren. Bij reactivatie wordt de kool in een reductieve (zuurstofloze) atmosfeer verhit. In de literatuur zijn er aanwijzingen dat tijdens dat proces PFAS worden afgebroken en zelfs gemineraliseerd en ook de leverancier die de reactivatie verzorgt gaat daarvan uit. Dit zou de mogelijkheid bieden om ‘forever chemicals’ als PFAS en PFOS daadwerkelijk uit het milieu te verwijderen. In experimenten op labschaal is het reactivatieproces nagebootst met PFOA en PFOS als modelstoffen. Door middel van een extractie werden de achtergebleven PFAS van de kool verwijderd en geanalyseerd. Vanaf 500 °C werden de PFOS en PFOA volledig van actieve kool verwijderd tijdens reactivatie. Wel werden er afbraakproducten van PFOS aangetroffen op de kool bij behandeling op 300 °C en afbraakproducten van PFOA in de condensstromen. De aanwezigheid van die componenten onderstreept het belang van nabehandeling van de gasstromen bij reactivatie, wat in de praktijk ook plaatsvindt.



PFOS en PFOA extractie van actieve kool met verschillende oplosmiddelen na behandeling op 300, 500, 700 & 900 °C

Belang: Meer PFAS betekent intensiever gebruik GAK – maar verwijdt dat ook PFAS uit het milieu?

Er komen steeds meer PFAS voor in water. De verhoogde PFAS-druk op actieve koolfilters/installaties met Granulaire Actieve Kool (GAK) maakt het noodzakelijk de gebruikte kool sneller te reactiveren. Deze reactivatie gebeurt bij een externe leverancier die de kool weer “schoonbrandt” in een reductieve (zuurstofloze) atmosfeer. Hierbij zou volgens de koolleveranciers PFAS worden afgebroken, zodat de kool weer kan worden hergebruikt. Het is belangrijk te weten of deze claim klopt en te onderzoeken of de PFAS alleen van de kool worden verwijderd (waarna ze weer terugkomen in het milieu) of dat de PFAS tijdens de reactivatie ook worden afgebroken of zelfs gemineraliseerd (vernietigd)? In dat laatste geval zou reactivatie van de gebruikte kool leiden tot een einde worden gemaakt aan ‘forever PFAS’.

Aanpak: Op labschaal reactivatie nabootsen om afbraak en bijproducten te onderzoeken

Allereerst is actieve kool beladen met PFOA (perfluorooctaanuur) of PFOS (perfluorooctaanulfonuur) als modelstof. Ondertussen is een extractiemethode met een combinatie van methanol en ammonia ontwikkeld, om PFAS bij lage temperatuur van actieve kool te kunnen verwijderen. Zo kan worden bepaald hoeveel PFAS er op de kool aanwezig zijn. De reactivatie van met PFAS beladen kool is in een buisoven onder inerte atmosfeer op labschaal nagebootst. Door de gasstroom te condenseren en door twee gaswasflessen te leiden, worden componenten verwijderd uit de gasstroom. Vervolgens wordt de op de kool achtergebleven PFAS geëxtraheerd. Zowel het extract als de oplossingen uit de gaswasflessen zijn geanalyseerd op PFOS, PFOA, afbraakproducten en fluoride.

Resultaten: Na op labschaal reactiveren bij 500 °C geen PFOS en PFOA teruggevonden op GAK

PFOS en PFOA zijn niet meer terug te vinden op de actieve kool na reactivatie bij tenminste 500 °C. Bij reactivatie op 300 °C worden wel zeer lage concentraties afbraakproducten van PFOA gevonden in de condensstroom en de gaswasflessen. Het was niet vast te stellen of deze componenten minder worden gevormd op hogere temperaturen. Bij PFOS worden deze afbraakproducten niet gedetecteerd. Fluoride wordt slechts in zeer lage concentraties aangetroffen in de condensstroom, waardoor de volledige massabalans niet te maken is en niet met zekerheid kan worden vastgesteld of PFAS inderdaad worden gemineraliseerd. PFOS en PFOA kunnen verwijderd worden van actieve kool na reactivatie. Wel moeten de gasstromen die vrijkomen worden nabehandeld, een proces dat in de praktijk al plaatsvindt.

Toepassing: Reactivatie biedt een mogelijkheid om PFAS op actieve kool uit het milieu te houden

Door PFAS te adsorberen op actieve kool en deze vervolgens te reactiveren worden PFOS en PFOA verwijderd van de actieve kool en waarschijnlijk ook chemisch afgebroken. De gereactiveerde kool kan weer in worden gezet in de drinkwaterproductie, en de PFAS lijken niet terug te komen in het milieu. Echter, met een toenemende hoeveelheid PFAS zal reactivatie vaker plaats moeten vinden. Dit leidt tot hogere kosten voor de drinkwaterbedrijven en een hogere milieu-impact. Maar het voordeel is wel dat PFAS verwijderd lijken te worden uit het milieu.

Het Rapport

Dit onderzoek is beschreven in het rapport *Afbraak van PFAS tijdens de reactivatie van actieve kool* (BTO-2024.073).

Toepassing van GAC voor PFAS-verwijdering in de drinkwaterproductie is beschreven in BTO 2024.037.

Inhoud

Colofon	2
<i>Managementsamenvatting</i>	3
Inhoud	2
1 Inleiding	3
2 Literatuuroverzicht	4
2.1 PFAS en GAC in de waterzuivering	4
2.1.1 Verwijdering van PFAS in de waterzuivering	4
2.1.2 Reactivatie van GAC	5
2.2 Lot van PFAS tijdens de reactivatie	6
2.3 Extractiemethodiek voor het vaststellen van de afbraak van PFAS	10
3 Materiaal en Methode	12
3.1 Materiaal	12
3.2 Methode	13
3.2.1 Beladen van actieve kool	13
3.2.2 Regenereren van actieve kool	13
3.2.3 Extraheren van actieve kool	14
3.2.4 Analyse van afbraakproducten & fluoride	14
4 Resultaten & Discussie	15
4.1 Extractie efficiëntie	15
4.2 PFOS en PFOA teruggevonden na reactivatie	16
4.3 Afbraakproducten na reactivatie	17
4.3.1 Afbraakproducten van PFOS	17
4.3.2 Afbraakproducten PFOA	18
4.4 Mineralisatie van PFOS en PFOA	19
5 Conclusies	20
6 Aanbevelingen	21
7 Dankwoord	21
8 Referenties	22

1 Inleiding

PFAS verbindingen zijn zeer persistent en worden daarom ook wel “forever chemicals” genoemd. De C-F binding is één van de sterkste chemische bindingen die, via bijvoorbeeld oxidatietechnieken, niet te verbreken is. Ook biologisch zijn deze stoffen zeer moeilijk afbreekbaar (Hofman-Caris, 2024). Bovendien zijn ze zeer mobiel en daardoor ook lastig te verwijderen tijdens de drinkwaterzuivering. Actieve kool is in staat PFAS te adsorberen, en filtratie over actieve kool vormt op dit moment een belangrijke techniek die op korte termijn breed kan worden ingezet voor de verwijdering van PFAS uit bronnen voor drinkwater. Veel drinkwaterbedrijven passen deze techniek al toe, maar de bedrijfsvoering is nog niet optimaal voor de efficiënte verwijdering van PFAS. Uit eerder onderzoek naar de praktijk bij drinkwaterzuiveringen, bleek dat de reactivatiefrequentie minstens vier maal zo hoog moet worden om alle PFAS tot onder de richtwaarden te verwijderen. Hierdoor wordt reactivatie van de kool een proces dat een grote impact heeft op de totale zuivering (zowel wat betreft kosten als wat betreft milieu-impact) (Hofman-Caris 2024).

Wanneer de kool volgens een bepaald (stof)criterium verzadigd wordt geacht, (bv. een bepaald percentage doorslag van een aantal PFAS of andere organische microverontreinigingen) wordt deze door de leverancier opgehaald en thermisch gereactiveerd (meestal bij circa 800 °C onder een reducerende atmosfeer). Tijdens deze reactivatie kunnen PFAS verbindingen mogelijk weer vrijkomen, hetzij in hun oorspronkelijke vorm (door desorptie naar de gasfase of tijdens toepassing van de kool), hetzij als afbraakproduct. Als deze verbindingen via de gasfase weer in het milieu vrijkomen kunnen ze via atmosferische depositie de bronnen voor drinkwaterproductie (her)besmetten. Bij toepassing van een gaswasser op het gas dat vrijkomt tijdens de reactivatie, zouden ze via het geloosde (gaswas)water weer in het aquatisch milieu terecht kunnen komen.

Sommige koolleveranciers claimen dat de gebruikte reactivatieprocedure afdoende is voor afbraak van PFAS verbindingen (dat wil zeggen, het verbreken van de binding tussen koolstof en fluor, resulterend in de vorming van fluoride). Dit onderzoek bevat een bureaustudie naar wat er in de openbare literatuur bekend is over de mogelijke afbraak van PFAS tijdens de reactivatie van actieve kool. Op basis van dit literatuuronderzoek werden lab proeven geïnitieerd, in samenwerking met de Universiteit van Bath, als onafhankelijke bevestiging van deze claim.

2 Literatuuroverzicht

2.1 PFAS en GAC in de waterzuivering

2.1.1 Verwijdering van PFAS in de waterzuivering

De verwijdering van PFAS in de drinkwaterzuivering treedt recentelijk steeds meer op de voorgrond. Hoewel het Nederlandse drinkwater voldoet aan de PFAS parameterwaarden in de Europese Drinkwaterrichtlijn (DWR) van 100 ng/L PFAS-20 en 500 ng/L PFAS totaal, overschrijdt ruim de helft van de metingen in drinkwater in Nederland uit oppervlaktewater de door de WHO gestelde richtwaarde. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat het aandeel van PFAS inname vanuit drinkwater maximaal 20% van de gezondheidkundige grenswaarde is (N. van der Aa et al., 2022). Daarnaast acht het RIVM het wenselijk om de concentraties PFAS uit drinkwater te verlagen naar 4,4 ng/L PFOA-equivalenten (PEQ) (M. van der Aa et al., 2021).

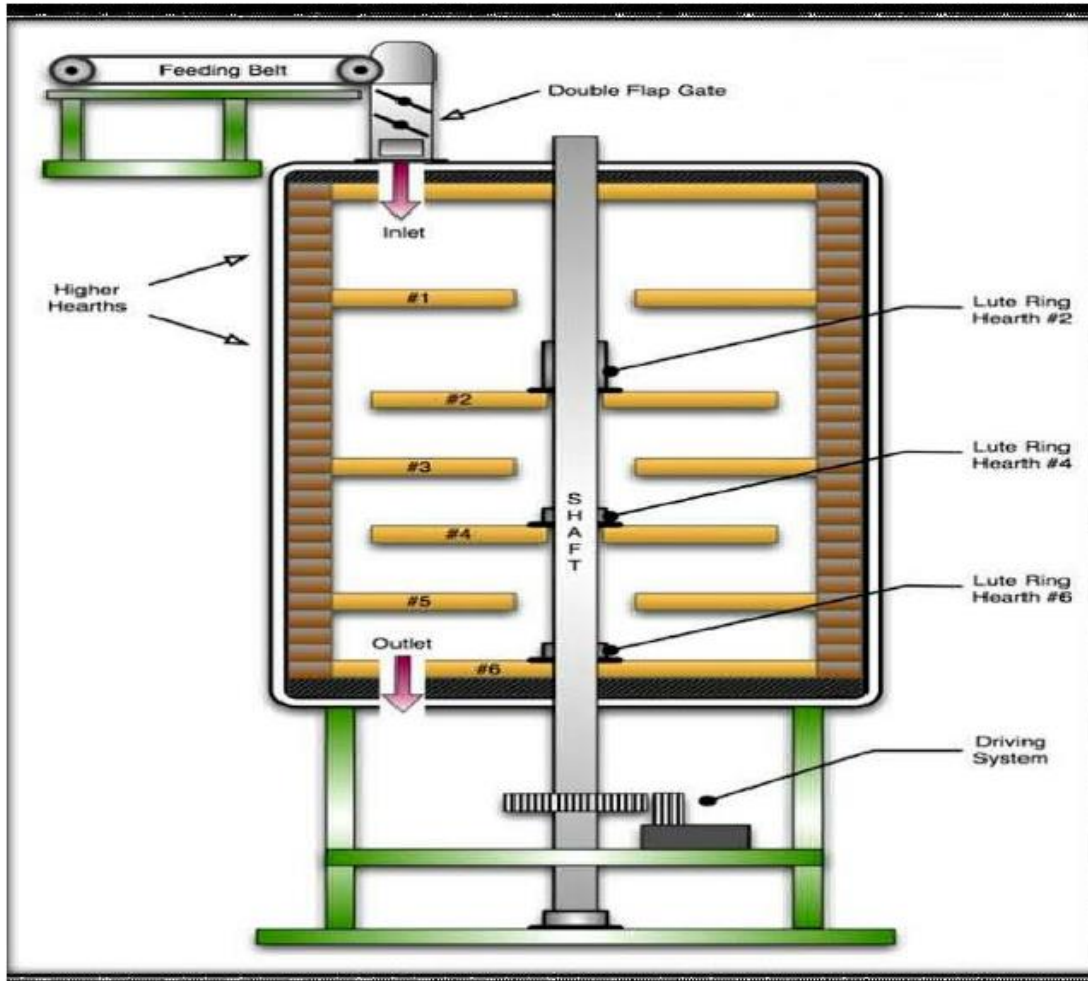
De meeste processtappen in de drinkwaterzuivering hebben geen invloed op PFAS verwijdering. Beluchting, ontharding, pH-veranderingen en zandfiltratie zijn ineffectief (Belkouteb et al., 2020). Mede daardoor geldt op dit moment adsorptie aan gegranuleerde actieve kool (GAC) of poederkool (PAC) als een toepasbare en redelijk effectieve methode. Het is de meest gebruikte verwijderingstechniek (Sonmez Baghirzade et al., 2021), naast membraanfiltratie. Voor drinkwaterbedrijven die (nog) geen omgekeerde osmose toepassen is dit niet een processtap die eenvoudig in hun proces is in te passen, maar filtratie over actieve kool wordt al door veel bedrijven toegepast, en is relatief eenvoudig in te passen. Veel drinkwaterbedrijven hebben de mogelijkheid om poederkool toe te passen. Zowel adsorptie op actieve kool als omgekeerde osmose is een verwijderingstechniek, waarbij PFAS wel uit water worden verwijderd, maar niet worden afgebroken. Dit heeft dus als risico dat PFAS weer terug in het milieu gebracht kunnen worden. Hetzelfde geldt voor ionenwisseling, maar deze techniek wordt nog maar sporadisch op grote schaal toegepast, omdat de regeneratie van het met PFAS beladen adsorbens niet altijd effectief is, en de hars in de meeste gevallen als chemisch afval wordt afgevoerd. Chemische afbraaktechnieken, als geavanceerde reductiereacties, hebben voorlopig nog een laag TRL-niveau, en worden alleen nog op labschaal of hooguit pilotschaal getest.

Afhankelijk van het soort PFAS en het type en de belading van de kool zijn verwijderingsefficiënties tussen de 0 en 100 % mogelijk (Hofman-Caris, 2024). De meest efficiënte verwijdering treedt op bij lange ketens PFAS ($\geq C_6$) (Gagliano et al., 2020). Des te korter de keten, des te eerder er doorslag optreedt van het PFAS molecuul. Door de hoge mobiliteit van de korte ketens zou het kunnen dat op de langere termijn deze een grotere rol gaan spelen in het milieu c.q. in bronnen voor drinkwater (Belkouteb et al., 2020; Gagliano et al., 2020).

Daarnaast is de verwijdering ook afhankelijk van de functionele groepen aan het PFAS-molecuul. Sulfonzuren adsorberen beter dan carboxylzuren en vertakte PFAS moleculen adsorberen tot 13% minder dan de overeenkomstige onvertakte keten (Belkouteb et al., 2020; Sonmez Baghirzade et al., 2021). Echter is de totale adsorptiecapaciteit van PFAS op GAC nog moeilijk te duiden in de literatuur. Veel experimenten zijn uitgevoerd onder onrealistische omstandigheden, door veel adsorbens te gebruiken met een lange 'empty bed contact time' (EBCT), een lage pH en/of hoge concentraties PFAS in demiwater. Daarmee worden, naast het feit dat ze een niet representatief beeld geven, ook factoren uitgesloten die in de praktijk een belangrijke rol kunnen spelen in de PFAS adsorptie, zoals adsorptiekinetiek en het effect van de PFAS-lading. Naast concurrentie en porieblokkering zou NOM echter ook een rol kunnen spelen doordat korte keten PFAS hieraan kunnen adsorberen, waarna de combinatie alsnog aan GAC adsorbeert. (Gagliano et al., 2020). Dat zou een verklaring kunnen zijn waarom de NOM verwijderingsefficiëntie te relateren is aan de PFAS verwijdering (Belkouteb et al., 2020).

2.1.2 Reactivatie van GAC

Nadat de GAC optimaal beladen is, en de werking vermindert, wordt GAC gereactiveerd. In het algemeen wordt de kool eerst gedroogd (105 °C), gepyrolyseerd (650-850 °C; om verontreinigingen te verwijderen) en daarna onder een reducerende atmosfeer gereactiveerd bij temperaturen van 800-900 °C, om het oppervlak weer actief te maken (Sonmez Baghirzade et al., 2021). Een typische reactivatie-installatie is beschreven door DiStefano et al. (2022), met als reactivatie reactor een zogenaamde multi-hearth verticale calcineeroven (Figuur 1).



Figuur 1: multi-hearth verticale calcineeroven¹

De beladen GAC wordt bovenaf ingeladen in de verticale calcineeroven. Temperaturen variëren daarbij van bovenin de oven rond de 380 graden Celsius, tot ruim boven de 900 graden Celsius onderin de oven in een reducerende atmosfeer. Gas dat ontstaat tijdens de reactivatie wordt afgevangen en meermaals verhit en geoxideerd boven de 1000 graden Celsius in een externe naverbrandingskamer. Gas wordt gewassen in een gaswasser en vaste deeltjes worden afgevangen. Onderaan de oven valt de schone kool uit de oven en kan weer opnieuw worden gebruikt in de drinkwaterproductie.

¹ (https://www.researchgate.net/figure/b-Schematics-of-a-multiple-hearth-furnace_fig13_283799284)

2.2 Lot van PFAS tijdens de reactivatie

Tijdens de reactivatie van GAC worden veel verontreinigingen verwijderd. In de literatuur is er nog veel onduidelijk over het lot van PFAS tijdens de reactivatie. Hierbij is het van belang dat specifieke begrippen eenduidig worden gebruikt, om zo verwarring te voorkomen. De belangrijkste kernwoorden voor de reactivatie van GAC en het lot van PFAS zijn als volgt:

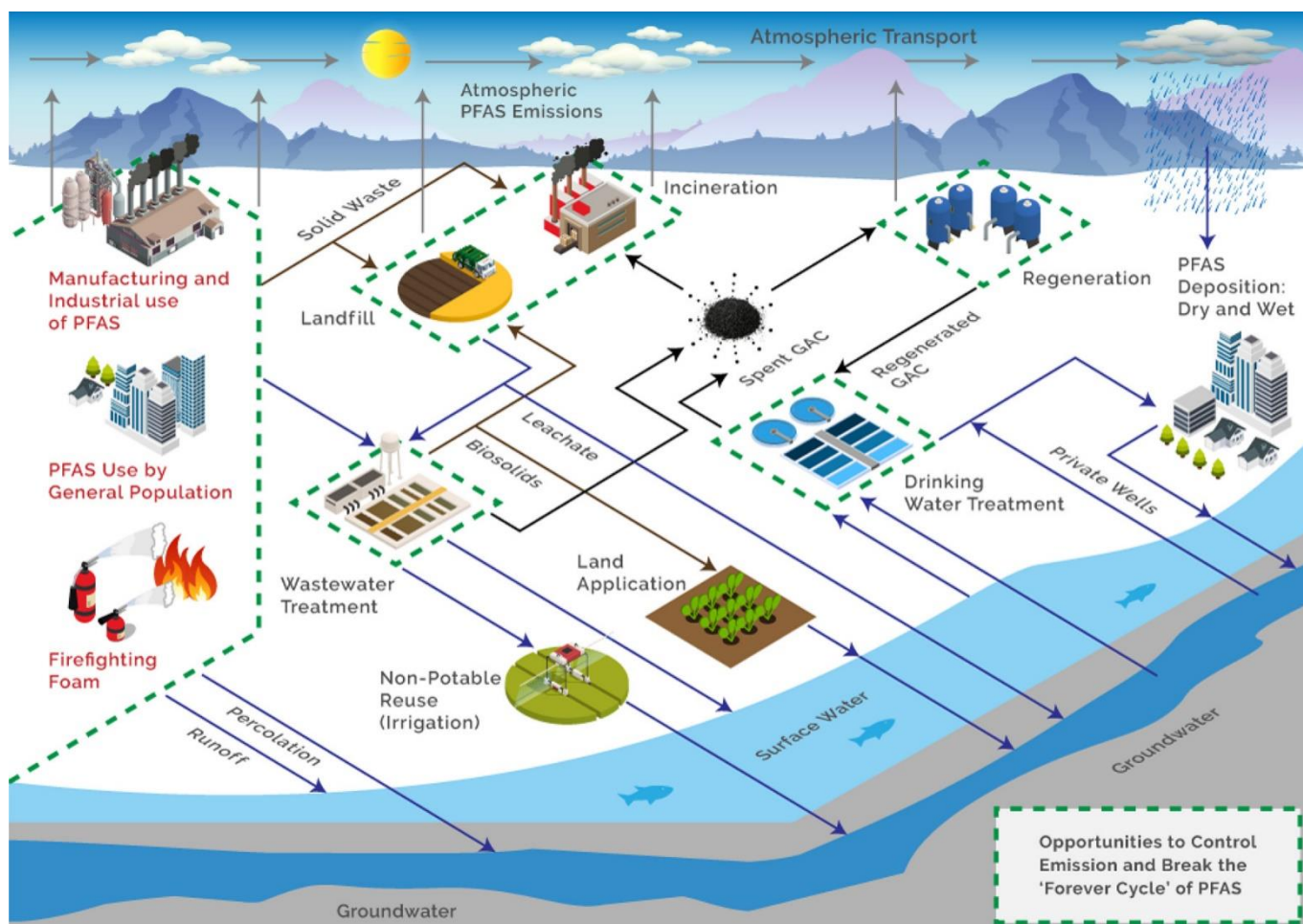
Verwijdering: Verwijdering van PFAS vindt plaats als het niet meer terug te vinden is op de GAC. Dat zegt echter niks over wat er is gebeurd met de PFAS. Of het is verdampt, of afgebroken, of gemineraliseerd.

Destructie: Destructie van PFAS is geslaagd als de moederstof niet meer terug is te vinden op de GAC, en in de effluent stromen (scrubber water, afvalgassen, op vaste stofdeeltjes etc.). Doordat de C-C bindingen of sommige C-F bindingen afbreken, kunnen er afbraakcomponenten van PFAS te vinden zijn, zoals organofluoriden, die ook schadelijke eigenschappen kunnen hebben. Het is dan ook belangrijk te bepalen in welke mate afbraak heeft plaatsgevonden, en of er transformatieproducten kunnen worden aangetoond. Dit laatste kan worden gedaan door een 'suspectanalyse' uit te voeren naar bekende/verwachte transformatieproducten, of een non-target analyse in de effluentstromen.

Mineralisatie: Mineralisatie vindt plaats als alle C-F bindingen in de PFAS zijn afgebroken, waarbij fluoride is gevormd. Het fluoride reageert met water of calcium en vormt bijvoorbeeld waterstoffluoride of calciumfluoride. De schadelijke eigenschappen van fluoride worden daarmee geminimaliseerd. De rest van het molecuul wordt omgezet in CO₂ of H₂O.

Omdat de mineralisatie een mogelijk mitigerende oplossing biedt voor het PFAS probleem, doordat het grootste gedeelte van de toxiciteit verloren gaat (Sonmez Baghirzade et al., 2021), zijn onderzoeken naar mineralisatie van PFAS van groot belang. GAC speelt bij de verhitting van een PFAS een katalyserende rol in de mineralisatie. In een reducerende N₂-atmosfeer, op 700 °C werd er door Watanabe et al. (2018) een recovery van fluor gevonden van 30, 46 en 72% voor respectievelijk PFOA, PFHxA en PFOS. Na toevoegen van GAC vóór het proces werd dit 51, 74 en 70%. Door NaOH in de reactivatiekolom toe te voegen werd dit 74, 91 en 90%. De originele PFAS componenten waren voor minder dan 1% terug te vinden. De rol van GAC op PFAS mineralisatie kan daardoor niet worden onderschat, maar voor een effectieve toepassing is het belangrijk meer te begrijpen van het proces dat plaatsvindt op het kooloppervlak. Vermoedelijk houdt GAC de PFAS "vast" tot dat de juiste temperaturen zijn bereikt voor mineralisatie. Waarschijnlijk spelen er daarom naast thermochemische processen ook fysisch-chemische eigenschappen van GAC een rol tijdens de mineralisatie van PFAS (Sonmez Baghirzade et al., 2021; Watanabe et al., 2018).

Op het moment dat er wel verwijdering of destructie optreedt, en geen mineralisatie, zal er alleen verplaatsing plaatsvinden van PFAS. Op die manier is het een kwestie van tijd voordat de PFAS, of de gevormde organofluoride(s), weer in het systeem terugkomen en weer met GAC uit oppervlaktewater verwijderd moeten worden, zoals inzichtelijk gemaakt door Sonmez Baghirzade et al. (2021) in Figuur 2.

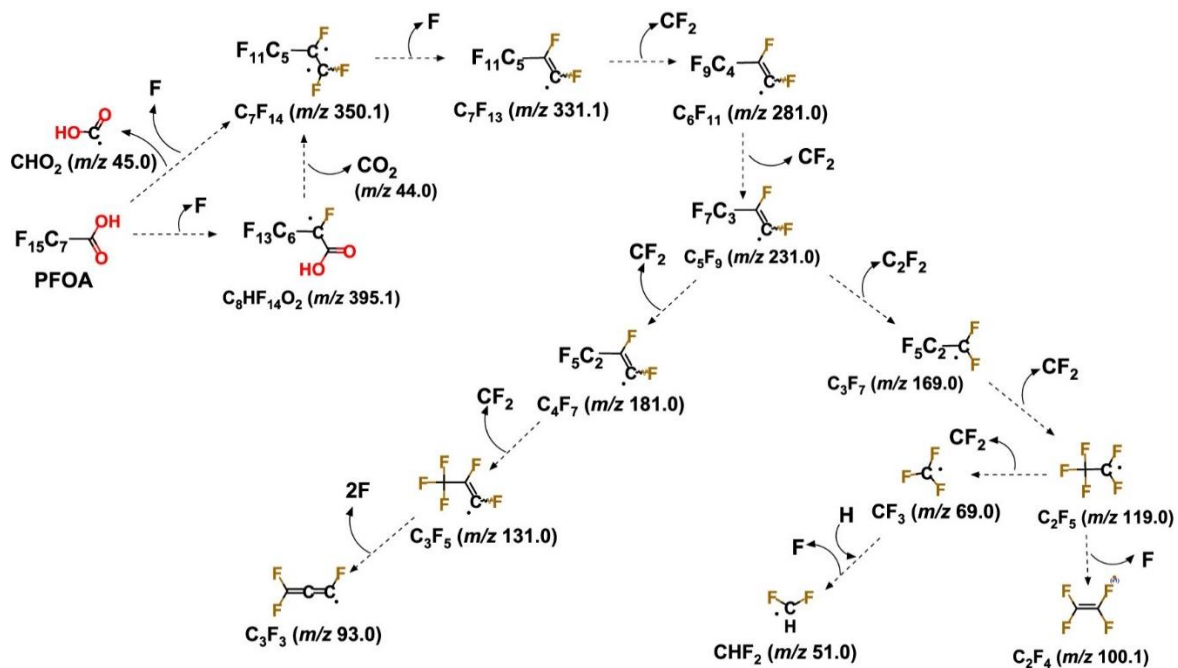


Figuur 2 PFAS in de water cyclus: blauwe pijlen zijn water transport; bruine pijlen zijn vaste stof transport; grijze pijlen zijn atmosferisch transport; zwarte pijlen zijn de GAC stromen. Rode tekst duidt de bron van PFAS. De groen gestreepte blokjes duiden de locaties waar interventiemogelijkheden kunnen worden nagestreefd (Sonmez Baghirzade et al., 2021).

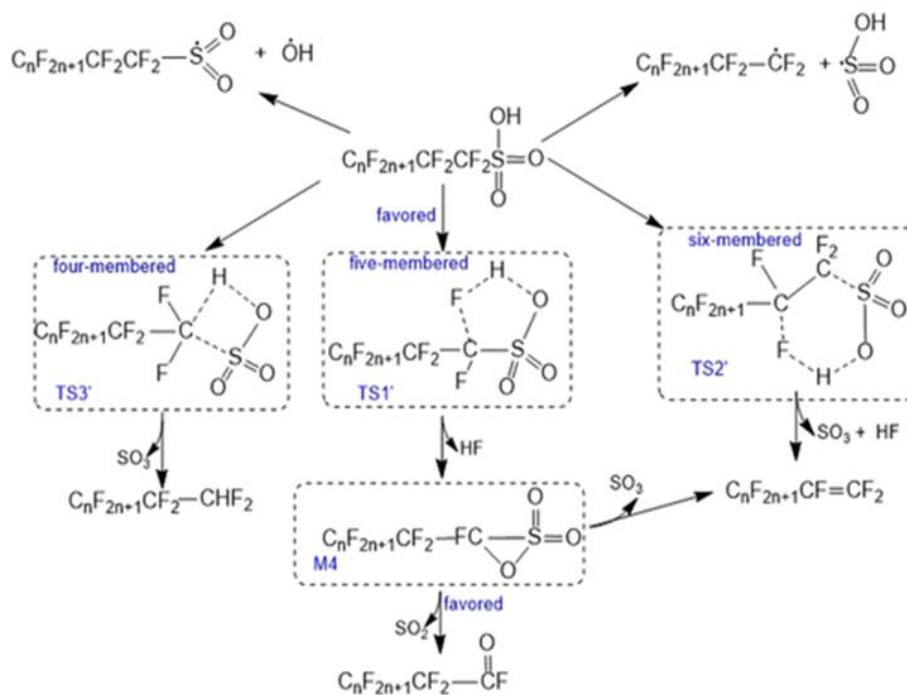
Meerdere artikelen rapporteren significante afbraak van PFAS van meer dan 99% (DiStefano et al., 2022; Sasi et al., 2021; Thoma et al., 2022; Xiao et al., 2020). Echter blijkt er in de massabalans vaak maar een gedeelte van de fluoride terug te vinden. Zeker op praktijkschaal blijkt het moeilijk om alle fluoride terug te vinden. DiStefano (2022) maakt melding van 61% recovery van fluoride. Echter, zonder de organofluoriden te meten is het lastig een complete massabalans te maken voor het totale systeem. Eben (2022) vindt daarentegen wel PFOSA tussen de 34.8 ng/L en 1.5 mg/L terug in scrubberwater, dat geen oorsprong vindt in het gebruikte kraanwater (<1 ng/L).

Er zijn verschillende oorzaken aan te wijzen voor de onvolledige kennis van de PFAS afbraak tijdens de reactivatie van actieve kool. Allereerst zijn de huidige detectiegrenzen die gebruikt worden vaak problematisch. Vaak komt de PFAS concentratie onder de detectiegrens, waardoor er een over- of onderwaardering van de destructietechniek is (Thoma et al., 2022). Dit resulteert in een onjuiste weergave van de verwijderingscapaciteit voor bepaalde typen PFAS. Daarnaast is het lastig om voor een mengsel van PFAS-soorten alle afbraakproducten toe te kennen aan specifieke moederstoffen. Hoewel er wel reactiemechanismen bekend zijn, zowel modelmatig (Altarawneh et al., 2022), als experimenteel (Sasi et al., 2021; Xiao et al., 2020) zijn daarbij ook de temperatuurgradiënt en de tijdsduur tijdens het proces van belang. Dit leidt tot veranderingen in de reactiekinetiek en daarmee van de snelheid en faseveranderingen (Sasi et al., 2021). Alleen al van PFOA zijn er 14 afbraakproducten voorgesteld door Xiao et al., 2020 in Figuur 3. PFOS kent ook meerdere afbraakroutes, weergegeven in Figuur 4 (J. Wang et al., 2022). Het meten van die componenten is belangrijk om een oordeel te kunnen vellen over de effectiviteit van de

reactivatie van actieve kool. Sonmez Baghirzade (2021) heeft een overzicht gemaakt van alle ontbrekende kennis op het gebied van PFAS destructie en mineralisatie in Tabel 1.



Figuur 3 Voorgestelde thermische decompositieroutes van PFOA in een inerte atmosfeer op basis van thermische decompositie producten van PFOA gemeten met TD-Pyr-GC-MS (Xiao et al., 2020).



Figuur 4 Gemodelleerde pyrolyse-afbraakroutes van PFSA's (Wang et al., 2022)

Tabel 1 Kwalitatieve samenvatting van PFAS destructie/mineralisatie en veranderingen in GAC eigenschappen bij verschillende regeneratietemperaturen. De waarden zijn als volgt: Zeer Laag, <20%; Laag, 20-40%; Gemiddeld, 40-60%; Gemiddeld-Hoog, 60-80%; Hoog, 80-100%. Streep = Geen Data. (Sonmez Baghizade et al., 2021).

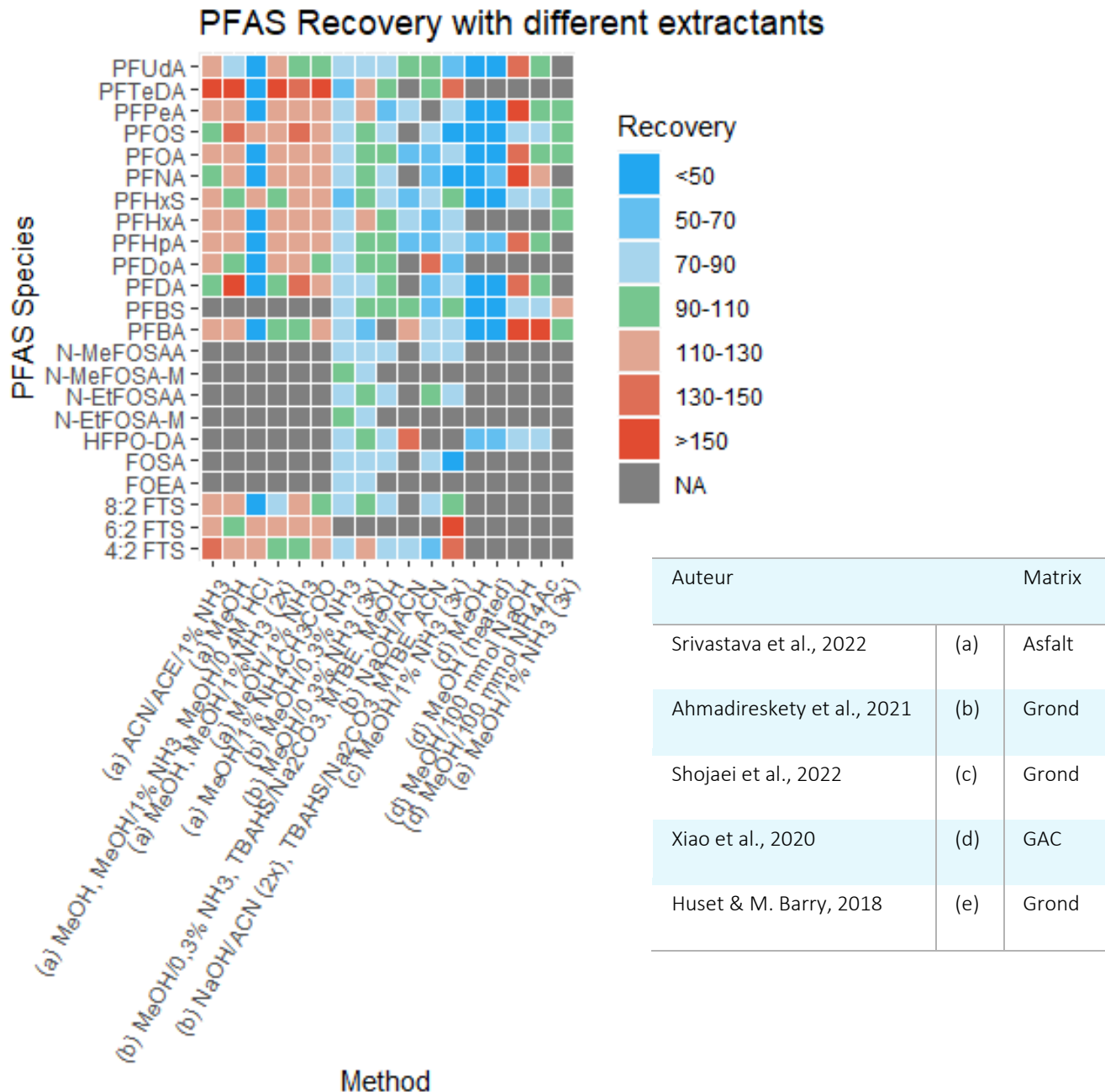
	PFCA		PFSA		GAC Eigenschappen	
Temperatuur (°C)	<i>Destructie</i>	<i>Mineralisatie</i>	<i>Destructie</i>	<i>Mineralisatie</i>	<i>Oppervlakte herstel</i>	<i>Microporie herstel</i>
175	Hoog	-	Laag	-	-	-
200	Hoog	-	Laag	-	-	-
300	Hoog	-	-	-	Laag	Laag
400	Hoog	-	-	-	Laag	-
500	Hoog	-	Hoog	-	-	Gemiddeld
600	Hoog	-	-	-	Gemiddeld	Gemiddeld - Hoog
700	Hoog	Gemiddeld	-	Gemiddeld - Hoog	Gemiddeld – Hoog	Gemiddeld – Hoog
800	-	Gemiddeld – Hoog	-	Hoog	Hoog	Hoog
900	-	Gemiddeld – Hoog	-	Hoog	Gemiddeld - Hoog	Hoog
1000	-	Hoog	-	Hoog	Gemiddeld – Hoog	Hoog
1200	-	-	-	-	Gemiddeld - Hoog	Hoog

De ontbrekende data in Tabel 1 laten zien dat er in het hele reactivatieproces nog vragen zijn wat er gebeurt met PFAS, zeker als de temperaturen van de GAC nog niet hoog genoeg zijn voor hoge C-F afbraak. Bovendien is de bekende informatie afkomstig van koolleveranciers. Het onafhankelijk kunnen controleren wat er gebeurt met GAC-stromen uit de drinkwatersector is essentieel om aan te tonen dat wat verwijderd wordt in de drinkwaterproductie geen terugkerende vervuiling wordt. Op labschaal deze processen simuleren met behulp van TGA-GC/MS of TGA-LC/MS² biedt mogelijkheden om gecontroleerd de afbraakroutes na te gaan (Winchell et al., 2021) en mineralisatie te kwantificeren (F. Wang et al., 2015).

² Thermogravimetrische analyse gevolgd door gaschromatografie of vloeistofchromatografie in combinatie met massaspectrometrie.

2.3 Extractiemethodiek voor het vaststellen van de afbraak van PFAS

Om onafhankelijk te verifiëren wat er gebeurt met PFAS tijdens reactivatie moet de kool ook geëxtraheerd kunnen worden. In de literatuur zijn verschillende extractiemethoden beschreven. Van diverse matrices en oplosmiddelen is bekend wat de recovery is na extractie (Figuur 5). In diverse matrices zorgt de toevoeging van ammonia of natronloog ervoor dat de hoogste recovery wordt gehaald.



Figuur 5 Diverse extractiemethodieken en matrices met PFAS

Het toevoegen van ammonia of natronloog 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 op kan treden (Larasati et al., 2021).

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 2).

Tabel 2 De eigenschappen van verschillende actieve kool soorten

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

3 Materiaal en Methode

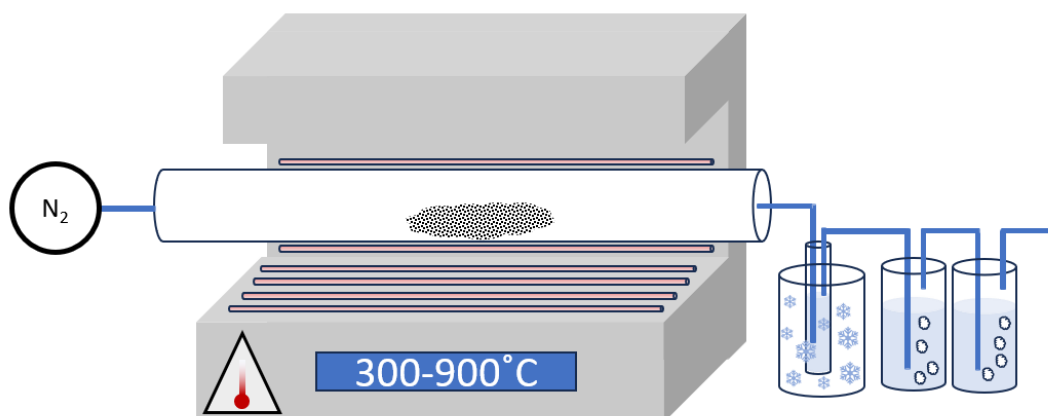
3.1 Materiaal

Virgin actieve kool (TL830, Chemviron) werd gebruikt als adsorptiemateriaal. Twee stockoplossingen met ~30 mg/L PFOS en PFOA werden gebruikt om de kool te beladen.

Actieve kool extractie werd uitgevoerd met methanol (MeOH), methanol met 1 % ammonia (MeOH, NH₃) en methanol met 0.1 M natronloog (MeOH NaOH).

De regeneratie vond plaats in een kwartsbuis geplaatst in een buisoven (Carbolite Gero). Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met het Water Innovation and Research Centre bij de universiteit van Bath (VK).

De kolom werd doorblazen met stikstofgas. Het gas werd door een koude vinger, gekoeld op 5°C, en door twee 250 mL Scott flessen gevuld met demiwater geleid om eventueel gevormde bijproducten te condenseren en op te vangen (Figuur 6).



Figuur 6 Schematische weergave van de regeneratieopstelling.

3.2 Methode

3.2.1 Beladen van actieve kool

Twee batches van 2000 gram TL830 (Chemviron) GAK werden afgewogen. De kool werd gewassen en gehydrateerd met 4 L ultrapuur water en een uur lang verhit op 60°C om lucht uit de poriën te verdrijven. De kool werd gedecanteerd en de toename in massa gewogen om een latere massabalans op te stellen. Aan de twee batches werd rechtstreeks 5 L respectievelijk PFOA of PFOS stockoplossing toegevoegd. Beide oplossingen werden 3 weken lang bij kamertemperatuur op een schudplaat gemengd.

Na drie weken schudden werd de kool gefiltreerd en gewogen. De kool werd 16 uur gedroogd in een oven op 75 °C en nogmaals gewogen.

De stockoplossing en de gefiltreerde oplossing na belading werden geanalyseerd op PFOA en PFOS om een theoretische belading van de actieve kool te kunnen berekenen.

3.2.2 Regenereren van actieve kool

De kool werd geportioneerd in porties van 10 gram. De kool werd achtereenvolgens behandeld op 300, 500, 700 en 900°C in een buisoven. Voorafgaand werd de kool eerst een halfuur verwarmd op 105 °C om eventueel aanwezig water te laten verdampen en geen vluchtige expansie te krijgen in de microporiestructuur bij het verhitten naar hogere temperaturen, gebaseerd op eerdere ervaring met thermische behandeling van poeders en absorbentia. Daarna werd de kool naar de doeltemperatuur verwarmd. Na afloop van de reactivatie werd het systeem gespoeld en werd een nieuwe lading kool geplaatst in de buisoven. Elke temperatuurbehandeling werd tweemaal uitgevoerd. De oveninstellingen zijn weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3 Oven instellingen

Stap		Behandeling 1	Behandeling 2	Behandeling 3	Behandeling 4
	Doel Temperatuur	300	500	700	900
1	Stijging (°C /min)	10	10	10	10
	Tussenstap Doel (°C)	105	105	105	105
2	Behandeling tussenstap (min)	30	30	30	30
3	Stijging (°C /min)	25	25	25	25
	Tussenstap Doel (°C)	300	500	700	900
4	Behandeling tussenstap (min)	60	60	60	60
	Tijd (min)	108,3	116,3	124,3	132,3

3.2.3 Extraheren van actieve kool

Beladen kool

10 gram beladen kool werd in triplo afgewogen. De kool werd geëxtraheerd met 40 mL regeneratievloeistof: methanol, methanol met ammonia of methanol met natronloog. De kool werd gedurende een half uur in een ultrasoonbad geplaatst. Daarna werd de oplossing gefiltreerd en werd hetzelfde proces nog twee keer gedaan. Resultierend in 3 extracties van elk oplosmiddel. De extractiemiddelen werden vervolgens geanalyseerd met behulp van LC-MS voor de PFAS-bepaling. Met een detectielimiet van 1 µg/L, en een belading van ~80 µg PFAS per gram kool is op deze manier tot een log 4,3 verwijdering aan te tonen.

Geregenereerde kool

Na elke regeneratie werden drie porties van 1,5 gram geregenereerde kool afgewogen. Elk van deze porties werd respectievelijk met methanol, methanol met ammonia of met methanol en natronloog geëxtraheerd en 30 min in een ultrasoonbad geplaatst. Na filtratie werd dit tweemaal herhaald. Alle extracten werden vervolgens geanalyseerd met LC-MS op de universiteit van Bath.

3.2.4 Analyse van afbraakproducten & fluoride

Met behulp van de data uit Xiao et al (2020) en Wang et al (2022) werd een inschatting gemaakt van de mogelijk gevormde afbraakproducten van PFOA en PFOS (Tabel 4). Aanwezigheid van een van deze componenten in de massaspectra kan duiden op afbraakproducten van PFAS. Analyse vond kwalitatief plaats. Om de mineralisatie van fluoride aan te tonen werden alle extractievloeistoffen, de condensstroom en de gaswasflessen bemonsterd en geanalyseerd met ion chromatografie (IEC). De analyses werden uitgevoerd door de universiteit van Bath.

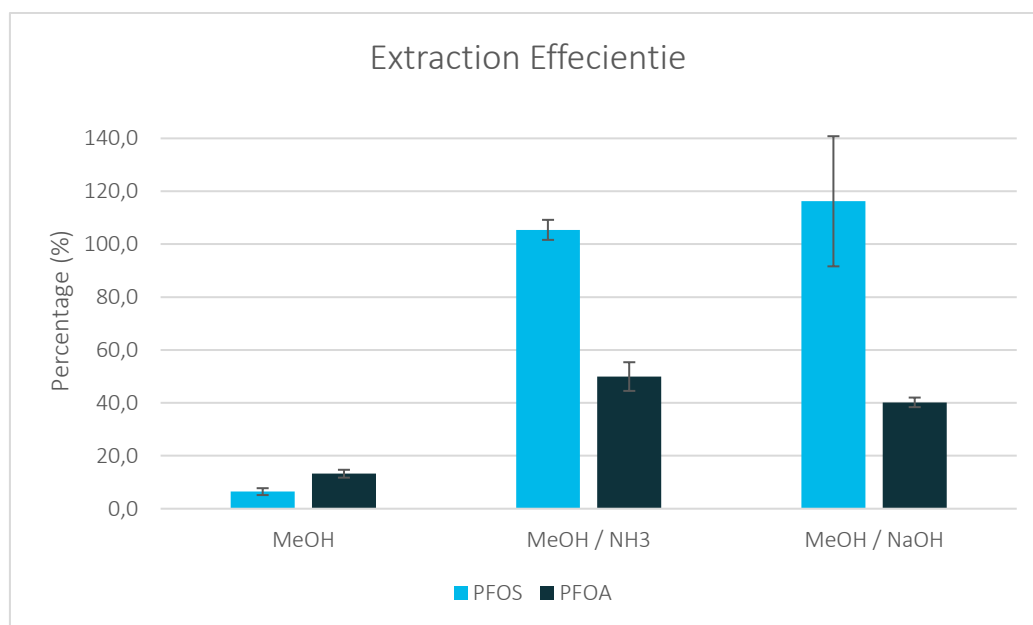
Tabel 4 Afbraakproducten van PFOS en PFOA

PFOS		PFOA	
M/Z	Compound	M/Z	Compound
500,0	PFOS	414,1	PFOA
483,0	C ₈ F ₁₇ O ₂ S	395,1	C ₈ HF ₁₄ O ₂
480,0	C ₈ F ₁₆ O ₃ S	350,1	C ₇ F ₁₄
419,9	C ₈ HF ₁₇	331,1	C ₇ F ₁₃
418,9	C ₈ F ₁₇	281,0	C ₆ F ₁₁
415,9	C ₈ F ₁₆ O	231,0	C ₅ F ₉
399,9	C ₈ F ₁₆	181,0	C ₄ F ₇
100,0	C ₂ F ₄	169,0	C ₃ F ₇
81,0	C ₂ F ₃	131,0	C ₃ F ₅
69,0	CF ₃	119,0	C ₂ F ₅
		100,1	C ₂ F ₄
		93,0	C ₃ F ₃
		69,0	CF ₃
		51,0	CHF ₂
		45,0	CHO ₂
		44,0	CO ₂

4 Resultaten & Discussie

4.1 Extractie efficiëntie

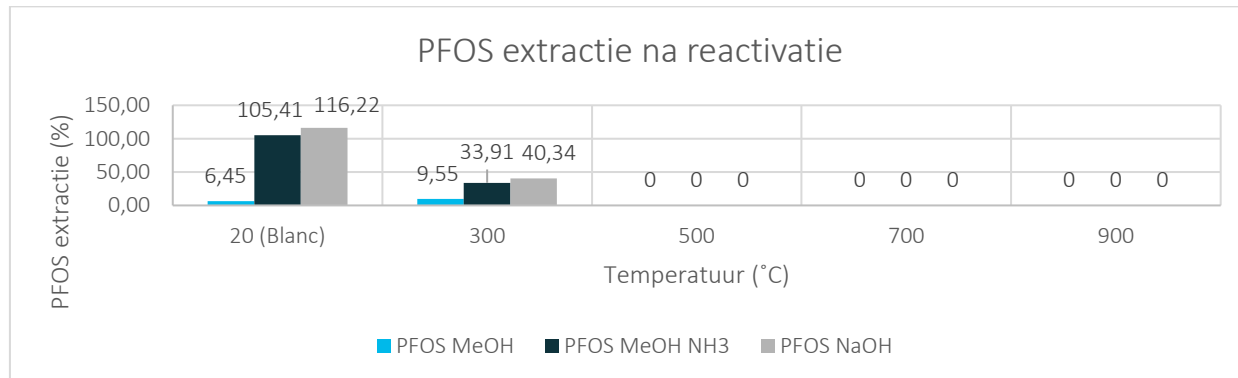
De vloeistof waarmee de kool werd beladen werd voor en na belading geanalyseerd. Daaruit volgde een berekende belading voor PFOS van 80,9 µg/g actieve kool en voor PFOA 75,4 µg/g actieve kool. Met de drie verschillende extractiemiddelen werd de meest efficiënte extractiemethode bepaald (Figuur 7). Voor zowel PFOS als PFOA blijkt methanol met ammonia de beste extractiemethode. Deze methode geeft na 3x extraheren de hoogste extractie efficiëntie, en vergeleken met MeOH NaOH de minste spreiding in de metingen. PFOS laat zich beter extraheren dan PFOA. Voor PFOA zouden meer extractiestappen gebruikt kunnen worden om tot een 100% recovery te kunnen komen. De extracties met methanol laten zien dat het mogelijk is om kool vrij te maken van PFAS, waarmee dit ook een mogelijkheid biedt om in de toekomst adsorptieoppervlak van GAC vrij te maken van PFAS in de zuivering. Alhoewel hierbij ook andere factoren in ogenschouw moeten worden genomen, zoals de invloed van een dergelijk proces op de biologische stabiliteit van het behandelde water, de invloed van NOM en algehele veiligheid bij het gebruik van organische oplosmiddelen op grote schaal. Dit wordt overigens verder onderzocht in een nieuw bedrijfsonderzoek voor de drinkwaterbedrijven (Chemische reactivatie van GAC).



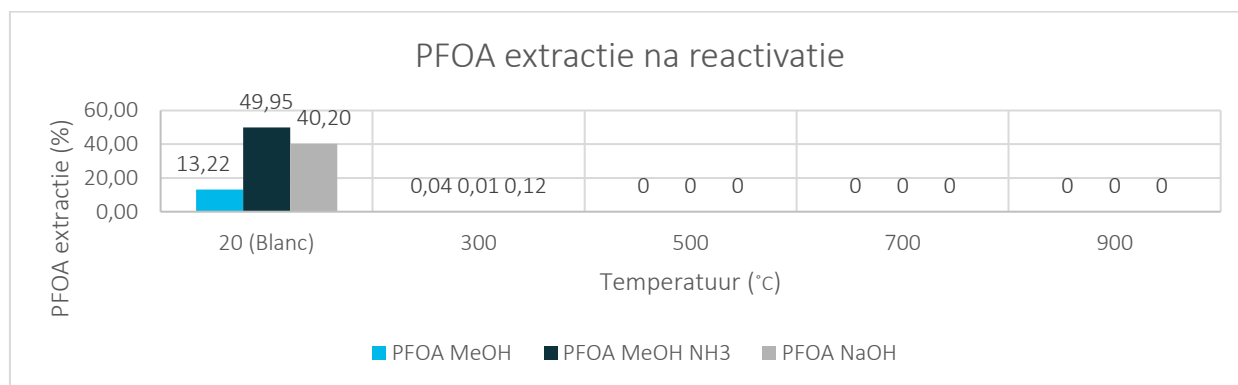
Figuur 7 Extractie van PFOS en PFOA met verschillende oplosmiddelen.

4.2 PFOS en PFOA teruggevonden na reactivatie

In Figuur 8 en Figuur 9 worden de extractiedata van actieve kool na behandeling op verschillende temperaturen weergegeven van respectievelijk PFOS en PFOA.



Figuur 8 Extractie van PFOS op actieve kool vóór en na reactivatie.



Figuur 9 Extractie van PFOA op actieve kool vóór en na reactivatie

Na reactivatie werd de kool weer geëxtraheerd met alle drie de oplosmiddelen. Alleen na reactivatie bij 300 graden celsius konden PFOS en in mindere mate PFOA worden teruggevonden in de extracten (Figuur 8 en Figuur 9). De schaal waarop deze stoffen werden teruggevonden verschilt echter wel. Vanaf 500 graden, een temperatuur die altijd minstens gehaald wordt tijdens de reactivatie van actieve kool, is er geen PFOS of PFOA meer terug te vinden op de actieve kool. Ook als er gecorrigeerd wordt voor het feit dat bij PFOA slechts ongeveer 50 % van de aanwezige PFAS geëxtraheerd kan worden.

4.3 Afbraakproducten na reactivatie

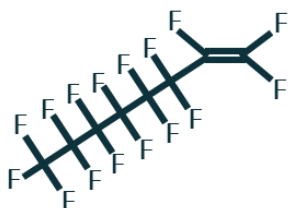
4.3.1 Afbraakproducten van PFOS

Na de reactivatie van met PFOS beladen kool werd als transformatieproduct alleen m/z 399 (C_8F_{16} , perfluoroct-1-een) aangetroffen in de kool die behandeld was op 300 °C. In de koude vinger en de bubbel flessen werd deze component niet gevonden. Na reactivatie op 500 °C werd deze stof al niet meer aangetroffen op de kool of in het condensaat en de gaswas flessen.

Tabel 5 Bijproducten na reactivatie van actieve kool met PFOS, gemeten na extractie van de kool, in het condensaat en in de bubbel flessen.

PFOS	Kool	Koude vinger condensaat	Bubbel fles 1	Bubbel fles 2
300	m/z 399	-	-	-
500	-	-	-	-
700	-	-	-	-
900	-	-	-	-

Perfluoroct-1-een is de PFOS keten, zonder de karakteristieke sulfon groep. Deze stof werd ook aangetroffen in de extracties van de schone beladen kool voor reactivatie, maar niet in de stockoplossing. Deze stof was of al aanwezig op de blanco kool die niet ook geëxtraheerd is, of heeft in het beladingsproces de kool gecontamineerd. De concentraties waren zo laag dat niet vast te stellen was of de stof ook gevormd is.



Figuur 10 C_8F_{16} product na de reactivatie van actieve kool met PFOS op 300 °C.

4.3.2 Afbraakproducten PFOA

Na de reactivatie van met PFOA beladen kool werden er geen afbraakproducten teruggevonden op de kool. Echter, in het condensaat van de koude vinger en de bubbel flessen werden wel diverse afbraakproducten aangetroffen.

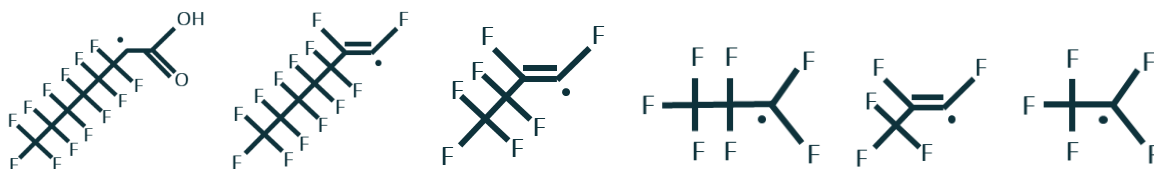
Tabel 6 Bijproducten na reactivatie van actieve kool met PFOA

PFOA	Kool	Koude vinger condensaat	Bubbel fles 1	Bubbel fles 2
300	-	m/z 119; 131; 169; 181; 231; 395	395	395
500	-	m/z 119; 131; 169; 181; 231; 395	395	395
700	-	m/z 119; 131; 169; 181; 231; 395	395	395
900	-	m/z 119; 131; 169; 181; 231; 395	395	395

Bij deze tabel moet worden opgemerkt, dat transformatieproducten die bij 300 °C worden gevormd en in het condensaat of de bubbelflessen worden aangetroffen, ook tijdens het proces waarbij de temperatuur tot hogere waarden wordt opgevoerd kunnen worden gevormd bij die relatief lagere temperaturen. Hun aanwezigheid na behandeling bij een hogere temperatuur dan 300 °C wil dus niet automatisch zeggen dat ook bij die hogere temperaturen deze producten gevormd worden, dat zou bij lagere temperaturen gebeurd kunnen zijn.

M/z 395 ($C_8HF_{14}O_2$), heeft 1 fluor atoom verloren in de reactivatie, en is terug te vinden in het condensaat en in beide bubbel kolommen. Deze stof wordt ook aangetroffen in de stockoplossing, met een piekoppervlak dat ongeveer 3x zo groot is vergeleken met de oppervlakken die gemeten worden door de rest van het systeem, maar is verwijderd van de actieve kool na reactivatie.

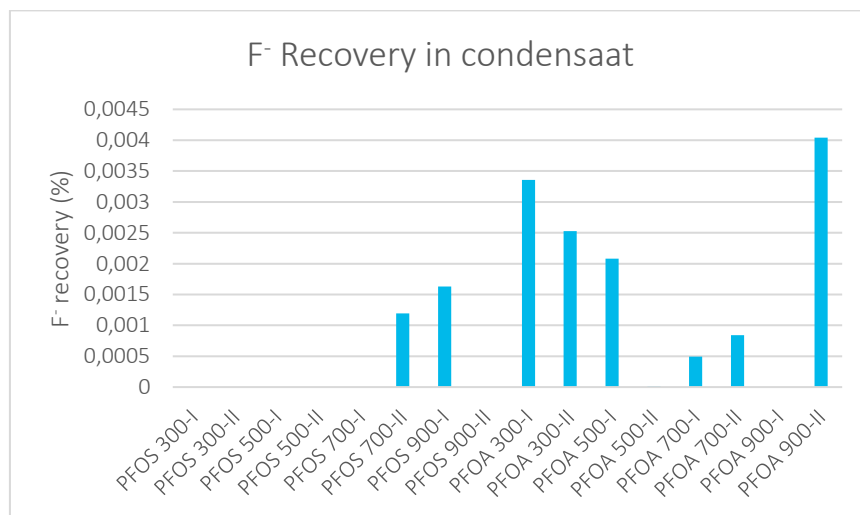
M/z 231 (C_5F_9), 181 (C_4F_7), 169 (C_3F_7), 131 (C_3F_5), 119 (C_2F_5) zijn opeenvolgende afbraakproducten waar een C-atoom of een CF_2 molecuul wordt afgebroken van de keten. Door het lage signaal van de afbraakproducten is het niet aan te duiden of de aanwezigheid ook afneemt of toeneemt bij het behandelen op hogere temperaturen.



Figuur 11 C_5F_9 ; C_4F_7 ; C_3F_7 ; C_3F_5 ; C_2F_5 bijproducten na reactivatie van actieve kool met PFOA.

4.4 Mineralisatie van PFOS en PFOA

Alleen in sommige condenswaters werd fluoride aangetroffen. In het extract van de actieve kool, en in de gaswasflessen werd geen fluoride gemeten. Theoretisch was er rond de $320 \mu\text{g F}^-$ aanwezig op de kool, aangenomen dat volledige mineralisatie zou optreden. In de praktijk werd er in totaal maximaal $0,0127 \mu\text{g F}^-$ aangetroffen. Figuur 12 laat alle individuele experimenten zien. Er is slechts een fractie van de theoretische hoeveelheid fluoride aangetroffen.



Figuur 12 Overzicht van alle F⁻ metingen in condens water

Mogelijk heeft het gevormde fluoride het zeer reactieve waterstoffluoride gevormd. Dit kan vervolgens gereageerd hebben met de kwartsbuis tot SiF_4 of met de aanwezige calcium op de kool tot CaF_2 . Vervolgens konden deze stoffen niet meer oplossen in het water waarna ze ook niet gemeten konden worden. Door in het vervolg calcium(chloride) toe te voegen aan de kool voorafgaand aan de reactivatie wordt zo veel mogelijk HF vastgelegd als CaF_2 . De kool kan vervolgens worden aangezuurd met H_2SO_4 waardoor de F^- weer in oplossing komt en calcium neerslaat als CaSO_4 .

5 Conclusies

Allereerst is in dit onderzoek een methode ontwikkeld om PFAS te extraheren van een actieve kooloppervlak. Vooral de combinatie van methanol met NH_3 bleek goede resultaten te geven. Hiermee kon vrijwel 100 % van de geadsorbeerde PFOS, en slechts 50 % van de geadsorbeerde PFOA, worden verwijderd.

In dit onderzoek is de reactivatie van actieve kool, beladen met PFOS of PFOA onderzocht. Door te reactiveren op verschillende temperaturen in een reductieve atmosfeer zijn beide stoffen verwijderd van de kool. Er is aangetoond dat:

- PFOS en PFOA niet meer te meten zijn op actieve kool, nadat de kool is behandeld op tenminste 500 °C.
- Het afbraakproduct C_8F_{16} van PFOS alleen is aangetroffen op kool die behandeld is op 300 °C. Verder zijn noch op de kool, noch in de gaswasflessen afbraakproducten aangetoond.
- De afbraakproducten $\text{C}_8\text{HF}_{14}\text{O}_2$; C_5F_9 ; C_4F_7 ; C_3F_7 ; C_3F_7 ; C_2F_5 van PFOA niet werden aangetroffen op de actieve kool, maar wel in het koude vinger condensaat 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).

Daarmee lijkt reactivatie een effectieve route te bieden om PFOS en PFOA te verwijderen uit actieve kool wat overeenkomt met claims van de koolfabrikanten. De aangetroffen bijproducten corresponderen met de in de literatuur gevonden afbraakroutes (J. Wang et al., 2022; Xiao et al., 2020). Het is echter niet uitgesloten dat er ook andere bijproducten zijn gevormd. Fluoridemetingen hebben nog niet geresulteerd in een sluitende PFAS-massabalans. Verbeterde experimentele methodiek kan hier in de toekomst wellicht wel tot bijdragen. Daarnaast blijft, met toenemende concentraties PFAS in de bron, reactiveren steeds sneller nodig. Wat leidt tot verhoogde kosten bij de drinkwaterbedrijven, en een relatief grote milieu-impact.

6 Aanbevelingen

Dit onderzoek richtte zich op twee prominent aanwezige PFAS soorten. PFOS en PFOA. In de drinkwaterzuivering worden tientallen soorten PFAS aangetroffen. Hoe deze typen zich gedragen tijdens de reactivatie zal afhankelijk zijn van o.a. de ketenlengte en de functionele groepen. De herhaling van dit type experimenten, met andere PFAS soorten, kan de effectiviteit van reactivatie over een breder PFAS-spectrum aantonen.

Omdat er sprake is van een kwantitatieve analyse van PFOS en PFOA, en een kwalitatieve analyse van de afbraakproducten, kan de volledige PFAS-massabalans niet worden gesloten. Een verbeterde fluoride -analyse is daarom van belang om naast de afbraak ook de destructie en mineralisatie van PFAS aan te tonen.

Voor verdere experimenten is het aan te bevelen tijdens het opwarmingsproces de gaswasflessen af en toe te vervangen, omdat dan kan worden vastgesteld of transformatieproducten alleen bij lage of ook bij hogere temperaturen worden gevormd.

Om vast te stellen of er zich fluoride in of op de GAC bevindt, zou de behandelde kool met een deel calciumchloride gemengd kunnen worden. Fluoride zal dan snel CaF_2 verbindingen vormen, die zijn. Door vervolgens de kool met H_2SO_4 te behandelen zou CaSO_4 neerslaan, HF lost wel op en kan dan geanalyseerd worden.

In de praktijk is het van belang dat de afbraakproducten die vrijkomen verder worden behandeld, bijvoorbeeld in een naverbrander onder adequate condities op zeer hoge temperaturen.

7 Dankwoord

De auteurs willen Julia Tovali de Oliveira, Jannis Wenk & Jan Hofman van de University of Bath bedanken voor hun hulp bij het uitvoeren van de experimenten met de buisoven, en de analyses van PFOS, PFOA, hun transformatieproducten en fluoride.

8 Referenties

- Ahmadireskety, A., Da Silva, B. F., Townsend, T. G., Yost, R. A., Solo-Gabriele, H. M., & Bowden, J. A. (2021). Evaluation of extraction workflows for quantitative analysis of per- and polyfluoroalkyl substances: A case study using soil adjacent to a landfill. *Science of The Total Environment*, 760, 143944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143944>
- Altarawneh, M., Almatarneh, M. H., & Dlugogorski, B. Z. (2022). Thermal decomposition of perfluorinated carboxylic acids: Kinetic model and theoretical requirements for PFAS incineration. *Chemosphere*, 286, 131685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131685>
- Belkouteb, N., Franke, V., McCleaf, P., Köhler, S., & Ahrens, L. (2020). Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: Long-term performance of granular activated carbon (GAC) and influence of flow-rate. *Water Research*, 182, 115913. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115913>
- DiStefano, R., Feliciano, T., Mimna, R. A., Redding, A. M., & Matthis, J. (2022). Thermal destruction of PFAS during full-scale reactivation of PFAS-laden granular activated carbon. *Remediation Journal*, 32(4), 231–238. <https://doi.org/10.1002/rem.21735>
- Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P. P., Vagliasindi, F. G. A., & Roccaro, P. (2020). Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water Research*, 171, 115381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381>
- Hofman-Caris, C. H. M. (2024). *PFAS-Verwijdering uit drinkwater met behulp van actieve kool*, BTO 2024.037.
- Huset, C. A., & M. Barry, K. (2018). Quantitative determination of perfluoroalkyl substances (PFAS) in soil, water, and home garden produce. *MethodsX*, 5, 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.06.017>
- Larasati, A., Fowler, G. D., & Graham, N. J. D. (2021). Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>
- Sasi, P. C., Alinezhad, A., Yao, B., Kubátová, A., Golovko, S. A., Golovko, M. Y., & Xiao, F. (2021). 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>
- Shojaei, M., Kumar, N., & Guelfo, J. L. (2022). An Integrated Approach for Determination of Total Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Environmental Science & Technology*, 56(20), 14517–14527. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05143>
- Sonmez Baghirzade, B., Zhang, Y., Reuther, J. F., Saleh, N. B., Venkatesan, A. K., & Apul, O. G. (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>
- Srivastava, P., Williams, M., Du, J., Navarro, D., Kookana, R., Douglas, G., Bastow, T., Davis, G., & Kirby, J. K. (2022). Method for extraction and analysis of per- and poly-fluoroalkyl substances in contaminated asphalt. *Analytical Methods*, 14(17), 1678–1689. <https://doi.org/10.1039/D2AY00221C>
- Thoma, E. D., Wright, R. S., George, I., Krause, M., Presezzi, D., Villa, V., Preston, W., Deshmukh, P., Kauppi, P., & Zemek, P. G. (2022). Pyrolysis processing of PFAS-impacted biosolids, a pilot study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 72(4), 309–318. <https://doi.org/10.1080/10962247.2021.2009935>
- van der Aa, M., Hartmann, J., & te Biesebeek, J. D. (2021). *Analyse bijdrage drinkwater en voedsel aan blootstelling EFSA-4 PFAS in Nederland en advies drinkwaterrichtwaarde*.

- van der Aa, N., Hartmann, J., & Smit, C. E. (2022). *PFAS in Nederlands drinkwater vergeleken met de nieuwe Europese Drinkwaterrichtlijn en relatie met gezondheidskundige grenswaarde van EFSA*. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM. <http://hdl.handle.net/10029/626162>
- Wang, F., Lu, X., Li, X., & Shih, K. (2015). Effectiveness and Mechanisms of Defluorination of Perfluorinated Alkyl Substances by Calcium Compounds during Waste Thermal Treatment. *Environmental Science & Technology*, 49(9), 5672–5680. <https://doi.org/10.1021/es506234b>
- Wang, J., Lin, Z., He, X., Song, M., Westerhoff, P., Doudrick, K., & Hanigan, D. (2022). Critical Review of Thermal Decomposition of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Mechanisms and Implications for Thermal Treatment Processes. *Environmental Science & Technology*, 56(9), 5355–5370. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02251>
- 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(8), 7200–7205. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5353-2>
- Winchell, L. J., Wells, M. J. M., Ross, J. J., Fonoll, X., Norton, J. W., Kuplicki, S., Khan, M., & Bell, K. Y. (2021). Analyses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through the urban water cycle: Toward achieving an integrated analytical workflow across aqueous, solid, and gaseous matrices in water and wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 774, 145257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145257>
- Xiao, F., Sasi, P. C., Yao, B., Kubátová, A., Golovko, S. A., Golovko, M. Y., & Soli, D. (2020). Thermal Stability and Decomposition of Perfluoroalkyl Substances on Spent Granular Activated Carbon. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(5), 343–350. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00114>