
Literatuurstudie verbranding PFAS

Jelle Hofman, Patrick Berghmans

Studie uitgevoerd in opdracht van: OVAM

Sept 2021



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

VERSPREIDINGSLIJST

OVAM

SAMENVATTING

PFAS kunnen in het milieu terecht komen via de productie of afvalstromen en kunnen zeer persistent zijn in het milieu en in het menselijk lichaam. PFAS kunnen voorkomen in de verschillende afvalstromen, wat problemen kan opleveren voor de uiteindelijke verwijdering. PFAS-verbindingen zijn moeilijk af te breken door de elektronegativiteit van fluor en de chemische stabiliteit van fluorverbindingen. Onvolledige verbranding van PFAS-verbindingen kan leiden tot de vorming van korte keten PFAS-producten, of producten van onvolledige verbranding (PIC's), die nog onvoldoende zijn onderzocht en dus potentieel zorgwekkende chemische stoffen kunnen zijn. De doeltreffendheid van verbranding om PFAS verbindingen en de vorming van gefluoreerde of gemengd gehalogeneerde organische bijproducten is nog onvoldoende gekend. Er zijn maar weinig labostudies uitgevoerd onder oxidatie- en temperaturomstandigheden die representatief zijn voor verbranding op veldschaal. Emissiestudies, met name voor PIC's, zijn onvolledig door het ontbreken van de nodige meetmethoden die geschikt zijn voor de uitgebreide karakterisering van gefluoreerde en gemengde gehalogeneerde organische verbindingen. Het bepalen van de juiste methode voor de afvalverwerking van PFAS-houdend afval is een ingewikkelde kwestie omwille van hun vluchtigheid, oplosbaarheid, mobiliteit in het milieu en persistentie. Een veelgebruikte verwerkingsmethode om PFAS doeltreffend te behandelen is thermische afbraak bij hoge temperaturen, via verbranding, "smoldering" (smeulen) of pyrolyse. Verbranding wordt ook gebruikt als methode voor de vernietiging van gerelateerde gehalogeneerde organische chemicaliën zoals polychloorbifenylen (PCB's) en ozonafbrekende ozon afbrekende stoffen (ODS'en), waarbij voldoende hoge temperaturen en lange verblijftijden de binding tussen koolstof en halogeen verbreken, waarna het halogeen uit het rookgas kan worden verwijderd, meestal als alkali-halogeen. Voor PFAS wordt zo HF gevormd, een corrosief gas dat vaak via een nabehandeling met base (vb kalkmelk of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH,...) wordt geneutraliseerd. Verder bestaat rookgasbehandeling vaak uit CO_2 scrubbers. Thermische destructie van halogeenverbindingen gebeurt typisch via unimoleculaire decompositie (breken C-C en C-F bindingen) en radicaalreacties. Voor unimoleculaire decompositie hebben gefluoreerde organische verbindingen hogere temperaturen nodig om 99,99% vernietiging te bereiken dan hun gechloreerde tegenhangers. Hoewel radicaalreacties optreden bij chloorverbindingen (lagere bindingsenergie), is dit minder waarschijnlijk voor fluorverbindingen aangezien eventueel gevormde radicalen snel zullen doorreageren met andere radicaalverbindingen (geen vrije radicalen).

Bij verbranding (vb afvalverbrandingsovens) wordt een goede afbreekbaarheid waargenomen van target PFAS (PFOS/PFOA) bij 1000°C en 2 seconden verblijftijd. Hierbij wordt ook corrosief HF en CO/CO_2 gevormd dat moet worden geneutraliseerd door middel van een base (vb $\text{Ca}(\text{OH})_2$). De moeilijkst afbreekbare PFAS component is CF_4 die pas degradeert onder 1440°C . We zouden dus kunnen stellen dat alle PFAS bijproducten ook effectief worden afgebroken als CF_4 niet meer aanwezig is (onder verbrandingsregime van 1440°C). We zien dat recentere studies de target PFAS (PFOA, PFOS, GenX) gaan kwantificeren, met een aantal indicator-bijproducten (vb. CF_4 , C_2F_6 , C_4F_8) om ook het transformatiegedrag van PFAS tijdens destructie na te gaan. Dit aantal bijproducten is echter gelimiteerd door het gebrek aan commercieel beschikbare analytische standaarden (<100). Om de afbraak van zowel target PFAS (PFOA, PFOS, GenX) als potentiële bijproducten te evalueren zal een combinatie van target en non-target analyses nodig zijn om uit te maken of (1) de target PFAS volledig worden afgebroken tijdens het destructieproces en (2) een massabalans op te maken om de hoeveelheid PFAS-bijproducten te kunnen inschatten. Bovendien is het hierbij van belang ook alle restfracties in beschouwing te nemen d.m.v. analyse van het eindproduct (assen) en de deeltjesvormige en vluchtige fracties in de rookgassen.

HOOFDSTUK 1. PFAS

Perfluorverbindingen zijn een grote groep van >4700 individuele poly (gedeeltelijk)- of per (volledig)-gefluoreerde industriële alkylverbindingen (PFAS) die sinds 1940 door de mens worden geproduceerd (EEA, 2019; EPA, 2020c; OECD, 2018). De groep bestaat uit 42 onderverdelingen en bevat zowel ultra-korte-keten (C = 2-3), korte-keten (C = 4-7) als lange-keten (C>7)verbindingen (Ateia et al., 2019), waarvan de bekendste PFOA, PFOS en GenX chemicaliën zijn. Deze stoffen bestaan typisch uit een hydrofobe alkylketen en vaak hydrofiële functionele groep (carboxylaat, sulfonaat, sulfaat, fosfaat, amine,...) en vinden vele toepassingen omdat ze zowel water- als vetafstotend zijn. Ze breken moeilijk af waardoor ze verschillende jaren in het leefmilieu aanwezig kunnen blijven en kunnen bioaccumuleren in voedselketens. Door hun water-, vuil- en vetafstotende eigenschappen en door hun bestendigheid tegen hoge temperaturen, worden perfluorverbindingen in vele industriële toepassingen en consumentenproducten gebruikt .

De PFAS productieprocessen bestaan uit elektrochemische fluorinatie (ECF) en telomerisatie en de voornaamste toepassingen zijn galvanisatie (verchromingsprocessen), brandblusschuim, oppervlaktebehandeling van textiel, papier en verpakkingsmateriaal, kookgerei, cosmetica en huishoudproducten zoals schoonmaakmiddelen, smeermiddelen, verf, lakken, bestrijdingsmiddelen (insecticiden/herbiciden), wax voor vloeren of auto's (OECD, 2013; ITRC, 2017; Expertisecentrum PFAS, 2018; Health Canada, 2018; OVAM, 2018). Via gebruik van deze toepassingen, maar ook door emissies tijdens productieprocessen en calamiteiten, worden PFAS aangetroffen in de verschillende milieucompartimenten (bodem, lucht, sediment, grond- en oppervlaktewater) en kunnen mensen blootgesteld worden aan perfluorverbindingen. Mensen worden aan PFAS blootgesteld via drinkwater, voedsel, consumentenproducten, bodem en via de lucht (vluchtige en deeltjesvormige PFAS). Perfluorverbindingen verspreiden zich na opname over het hele lichaam, met de hoogste gehalten in de lever, nieren en in het bloed (ATSDR, 2018). In Vlaanderen werden dan ook verschillende toetsingswaarden in zowel lucht, bodem als grondwater (*Tabel 1*).

Tabel 1 Overzicht toetsingswaarden in lucht en bodemsaneringsnormen voor bodem (bestemmingstype III en V) en water

	PFAS	Toetsingswaarde	Opmerking	Bron
Lucht	Som PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS	0.4 -2.2 ng/m ³	Voorlopig toetsingskader Indien 20-100% allocatie via lucht	VITO 2021/HEALTH/R/2592
Bodem	PFOS PFOS PFOA PFOA	18 µg/kg droge stof 1949 µg/kg droge stof 89 µg/kg droge stof 643 µg/kg droge stof	Bestemmingstype III (wonen) Bestemmingstype V (industrie) Bestemmingstype III (wonen) Bestemmingstype V (industrie)	OVAM
Grondwater	PFOS PFOA	120 ng/l 120 ng/l		OVAM
Drinkwater	PFAS totaal	500 ng/l 100 ng/l	PFAS totaal 20 PFAS	Europese Drinkwaterrichtlijn 2020
Bloedplasma	PFOS PFOA	5 µg/l 2 µg/l	HBMI-I waarde HBMI-I waarde	Duitse Humane Biomonitoring Commissie
Externe inname	Som PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS	4 ng/kg/week		EFSA, 2020

Fysisch-chemische eigenschappen, gedrag en de verspreiding in het milieu van PFAS hangen in hoge mate samen met de ketenlengte (*Tabel 2*). Onder vergelijkbare milieumomstandigheden ligt de

overgang tussen slecht of goed uitloogbaar, oplosbaar, bio-beschikbaar, etc. bij de sulfonzuren (zoals PFOS) bij een ketenlengte van 6 koolstofatomen, en bij de carbozuren (zoals PFOA) bij een ketenlengte van 8 koolstofatomen. Naast het gedrag en de verspreiding in het milieu bepaalt de ketenlengte vervolgens de routes waarlangs en de mate waarin planten, dieren en de mens PFAS opnemen. Opname verschilt bijgevolg tussen alle PFAS. Kortere PFAS ketens zijn mobieler in water en bodem waardoor deze makkelijker opgenomen worden door planten. Hierdoor is het aandeel van drinkwater en plantopname tot de totale blootstelling hoger voor kortere ketens. De binding op serumeiwitten is hoger voor deze verbindingen, maar hun halfwaardetijd in het serum lager dan in vergelijking met de langere ketens. Langere ketens accumuleren in hogere mate in dierlijke producten (OECD, 2013; ITRC, 2017; Expertisecentrum PFAS, 2018; Health Canada, 2018; OVAM, 2018). Eerste studies rapporteerden hoge PFOS waarden in bloed, met gemiddeld 2.19 ppm in 2015 en 1.75 ppm in 2017, van productiewerkers van 3M Alabama en Antwerpen (Olsen et al 1999), gecontamineerd grondwater op een brandweersite (Moody & Field, 2000) en algemeen voorkomen van PFOS in verschillende diersoorten (plasma 3-370 µg/l) rond de wereld (Giesy & Kannan, 2001). Een overzicht van frequent gerapporteerde PFAS verbindingen, met bijhorend acroniem en structuurformule kan worden teruggevonden in *Tabel 2*.

Tabel 2 Frequent gerapporteerde PFAS verbindingen met bijhorend acroniem en structuurformule (uit Jahnke et al 2009)).

Trivial name	Acronym	Structure
Perfluoroalkane sulfonates (PFASs)		
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3^-$
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{SO}_3^-$
Other sulfonates and sulfonates		
x:2 Fluorotelomer sulfonate	x:2 FTS	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
Perfluorohexane sulfinate	PFHxSi	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2^-$
Perfluorooctane sulfinate	PFOSi	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2^-$
Perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs)		
Perfluorobutanoate	PFBA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$
Perfluoropentanoate	PFPeA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COO}^-$
Perfluorohexanoate	PFHxA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO}^-$
Perfluoroheptanoate	PFHpA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$
Perfluorooctanoate	PFOA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$
Perfluorononanoate	PFNA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COO}^-$
Perfluorodecanoate	PFDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COO}^-$
Perfluoroundecanoate	PFUnA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COO}^-$
Perfluorododecanoate	PFDoA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{COO}^-$
Perfluorotridecanoate	PFTeA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{COO}^-$
Perfluorotetradecanoate	PFTA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{13}\text{COO}^-$
Perfluoropentadecanoate	PFPeDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}\text{COO}^-$
Fluorotelomer carboxylates		
x:2 Fluorotelomer carboxylate	x:2 FTCA	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{COO}^-$
x:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylate	x:2 FTUCA	$\text{C}_{x-1}\text{F}_{2x-1}\text{CF}=\text{CHCOO}^-$
Neutral PFAS		
x:2 Fluorotelomer olefin	x:2 FTolefin	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}=\text{CH}_2$
x:2 Fluorotelomer alcohol	x:2 FTOH	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
x:2 Fluorotelomer aldehyde	x:2 FTAL	$\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}_2\text{CHO}$
C_y Perfluorinated aldehyde	C_y PFAL	$\text{C}_{y-1}\text{F}_{2y-1}\text{CHO}$
N-Methyl fluorobutane sulfonamide	NMeFBSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$
N-Methyl fluorobutane sulfonamidoethanol	NMeFBSE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Methyl fluorooctane sulfonamide	NMeFOSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NHCH}_3$
N-Ethyl fluorooctane sulfonamide	NEtFOSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$
N-Methyl fluorooctane sulfonamidoethanol	NMeFOSE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
N-Ethyl fluorooctane sulfonamidoethanol	NEtFOSE	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Perfluorobutane sulfonamide	PFBSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}_2$
Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NH}_2$

For fluorotelomer compounds, x is typically an even number between 4 and 12.

Gebruik van perfluorverbindingen in Vlaanderen wordt gereguleerd door de EU-wetgeving. PFOS en PFOA werden binnen de Europese regelgeving uitgeroepen tot persistent organische pollutant (POP) beschouwd als gevaarlijke stoffen. Productie en gebruik van beide stoffen is sterk gelimiteerd door Europese richtlijnen. Ook andere perfluorverbindingen, zoals PFNA, PFHXS en PFDA zijn inmiddels opgenomen in een lijst van zorgwekkende stoffen, waarvoor productie en gebruik moeten herbekeken worden. In de komende jaren voorziet de EU om toepassingen van PFOS en PFOA nog verder te beperken.

Momenteel zijn PFAS nog niet genormeerd in de Vlaamse drinkwaterwetgeving (VMM, 2021). Op 16 december 2020 werd de nieuwe Europese drinkwaterrichtlijn (2020) goedgekeurd. In deze richtlijn zijn parameterwaarden voor PFAS opgenomen m.n. voor de parameters 'PFAS-totaal' en 'som van PFAS' :

- De parameterwaarde voor 'PFAS-totaal' bedraagt 0,5 microgram per liter (= 500 nanogram per liter) en is het totaal van alle per- en polyfluoralkylstoffen.
- Daarnaast is in bijlage III van de Europese Drinkwaterrichtlijn een lijst met 20 PFAS opgenomen die als risicovol worden geacht voor drinkwater. Voor de 'som van deze PFAS' is een parameterwaarde van 0,1 µg/l (= 100 nanogram per liter) opgenomen. Deze richtlijn moet tegen eind 2022 omgezet in Vlaamse wetgeving.

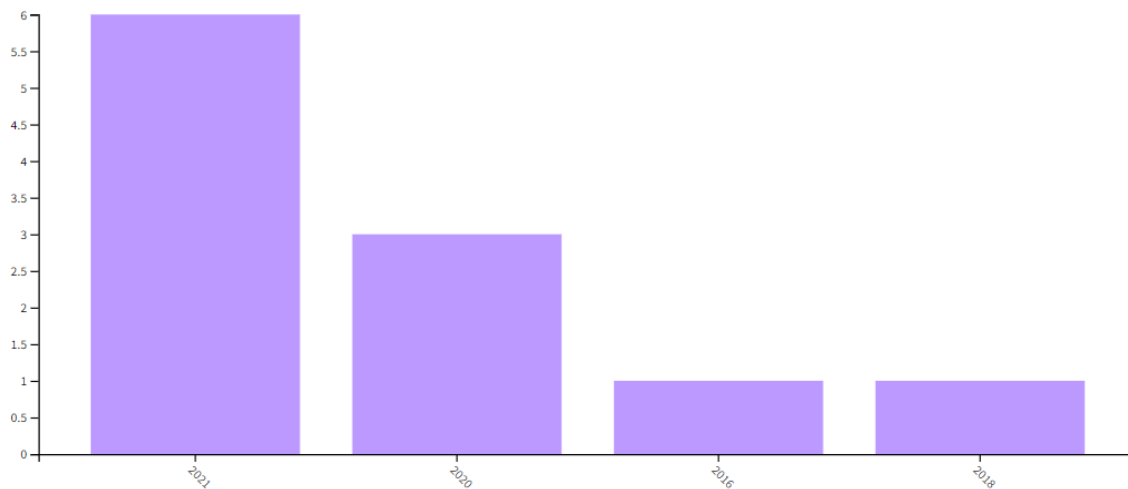
"PFOS and their derivatives are included as a priority hazardous substance under the EU Water Framework Directive (EU, 2013), with a much lower Environmental Quality Standard (AA-EQS) limit value of 0.65 ng/L (0.00065 µg/L) in inland surface waters and 0.13 ng/L in seawater. Member States are due to report on compliance with the PFOS EQS by 2021. Samples taken in 2013 in Northern Europe exceeded this EQS in 27 % of river sites and 94 % of Baltic Sea and Kattegat seawater (Nguyen et al., 2017). "

HOOFDSTUK 2. THERMISCHE DESTRUCTIE PFAS

Het doel van deze literatuurstudie is om de literatuur na te slaan naar thermische destructie van PFAS, benodigde verbrandingstemperaturen voor de destructie van PFAS, eventuele nabehandelingen, kennis betreffende gevormde restproducten,... Dit met het oog op de meest optimale destructiemethode voor PFAS gecontamineerde afvalstromen.

2.1. LITERATUUR

Wanneer we Web of Science consulteren met de zoektermen “PFAS”, “thermal” en “destruction” verkrijgen we 11 zoekresultaten, gepubliceerd tussen 2018 en 2021.



We startten met deze 11 referenties en gingen vervolgens ook de relevante geciteerde referenties na waardoor uiteindelijk een ~35 tal referenties werden geraadpleegd. Daarnaast bekeken we ook wat momenteel beschikbaar is bij de Environmental Protection Agency (EPA), European Environmental Agency (EEA), World Health Organisation (WHO) en Expertisecentrum PFAS (NL; <https://www.expertisecentrumpfas.nl/>).

Tenslotte werd ook een rondvraag uitgestuurd naar experts terzake:

- Brian K. Gullet & Andrew Gillespie (National Risk Management Research Laboratory, EPA)
- Adrian Covaci, Expert Analytical, Forensic and Environmental toxicology (Toxicological Centre, University of Antwerp)
- Jan Baeyens, Expert Bio- en Chemische Reactortechnologie en Veiligheid (CREaS, KU Leuven)
- Xenia Trier, Expert on Chemicals, Environment and Human Health (European Environment Agency (EEA))
- Wahlström Margareta & Pohjalainen Elina, VTT Technical Research Center, Finland
- Dorte Herzke, Norwegian Institute for Air Research (NILU)

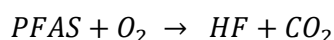
2.2. DESTRUCTIE PFAS

2.2.1. THERMISCHE DESTRUCTIE

Door hun algemeen voorkomen en mobiliteit, persistentie, vluchtigheid en oplosbaarheid volgen PFAS diverse routes in onze gebruiks/afvalstromen, wat resulteert in een breed scala aan gecontamineerde media (schouwemissies, afval, afvalwater, bodem, grondwater, percolaat van landfills, slib,...) en uitdagingen voor een efficiënte verwijdering en vernietiging (EPA, 2020a; Riedel et al., 2021). Momenteel worden dan ook diverse destructietechnologieën toegepast waaronder;

- Thermisch: chemische afbraak onder hoge temperaturen. Naar analogie van de PCBs en ODSs en qua effectiviteit bepaald door (1) verbrandingstemperatuur en (2) verblijftijd, typisch variërend tussen 600-1000°C en 2-4 seconden (EPA, 2020b).
- Plasma
- Elektrochemische behandeling
- Sonolyse

Onder thermische destructie van PFAS zijn er bovendien verschillende technieken beschikbaar, met name verbranding, pyrolyse/thermolysen en smeulen (“smoldering”) (EPA, 2020b). Van al deze technieken wordt incineratie/verbranding beschouwd als het meest efficiënte destructieproces, maar ook meest intensieve qua energie (Horst et al., 2020). Door de hoge elektronegativiteit, bindingsenergie (C-F: 565 kJ/mol vs C-H: 414 kJ/mol (Olsavsky et al., 2020)) en chemische stabiliteit van PFAS verbindingen zijn dan ook hoge verbrandingstemperaturen benodigd om PFAS te degraderen. Er zijn dan ook terechte bezorgdheden of verbrandingstemperaturen in afvalverbranders voldoende zijn om PFAS (volledig) af te breken (Hogue, 2021). Gasificatie start rond 200°C bij PFOA en 400-600°C voor PFOS. Bij complete destructie wordt de volledige PFAS molecule (alkylketen en functionele groep) gedefluorideerd en omgezet naar HF en CO/CO₂ (EPA, 2020b; Horst et al., 2020).



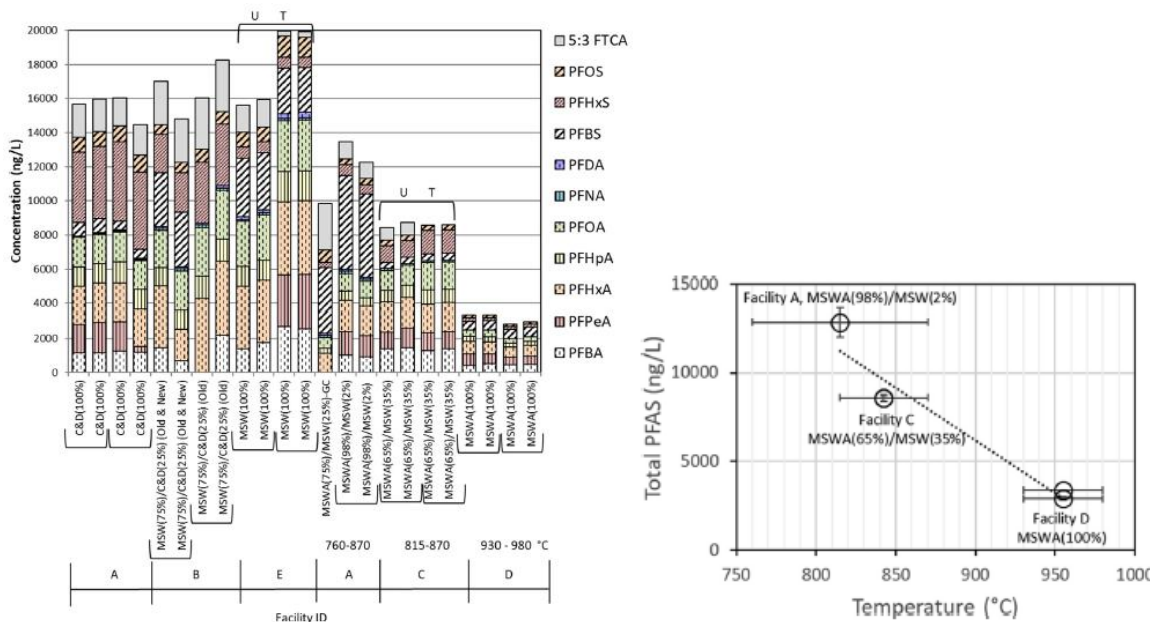
Het gevormde HF is een corrosief gas en wordt vaak via een nabehandeling met base (vb kalkmelk of Ca(OH)₂, NaOH, KOH,...) geneutraliseerd. Verder bestaat rookgasbehandeling vaak uit CO₂ scrubbers. Thermische destructie van halogeenverbindingen gebeurt typisch via unimoleculaire decompositie (breken C-C en C-F bindingen) en radicaal reacties (EPA, 2020a). Hoewel radicaal reacties optreden bij chloorverbindingen (lagere bindingsenergie), is dit minder waarschijnlijk voor fluorverbindingen aangezien eventueel gevormde radicalen snel zullen door reageren met andere radicaalverbindingen (geen vrije radicalen). De moeilijkst afbreekbare organische fluorverbinding is CF₄, die pas afbreekt bij temperaturen hoger dan 1440°C (TSANG et al., 1998).

Verschillende studies beschrijven effectieve destructie van PFOA met verblijftijden van 2 seconden en verbrandingstemperatuur van 1000°C (Taylor et al., 2014; Yamada et al., 2005), m.a.w. typische verbrandingscondities van verbrandingsovens voor gevaarlijk afval. Winchell en co-auteurs (2020) geven een overzicht van recente literatuur die beschrijft dat efficiënte destructie van PFAS plaatsvindt bij hoge (>1000°C) verbrandingstemperaturen (Tabel 3). Ook Lemieux et al. (2007) beschreef effectieve destructie van PFOA bij verbranding van FTBP-behandeld tapijt onder 952-998°C. Solo- Gabriele en co-auteurs (2020) toonden bovendien aan dat de concentratie aan 11 PFAS componenten (2820 – 19970 ng/l) significant afnam bij verhoogde verbrandingstemperaturen (van 760°C tot 980°C) zoals kan gezien worden op Figuur 1. Daarnaast beschrijven de auteurs dat niet alle 11 componenten in dezelfde proportie worden afgebroken en dat een deel wordt getransformeerd naar kortere-keten PFAS (vb PFBS; hoogste voorkomen bij installatie A in Figuur 1). Dit werd

bevestigd door PFBA/PFOA en PFPeA/PFOA ratios te vergelijken voor (<1) en na (>1) het verbrandingsproces (Solo-Gabriele et al., 2020).

Tabel 3 Overzicht van recente literatuur over PFAS destructie boven 1000°C (uit Winchell et al. (2020))

SOURCE	TEMPERATURE NOTED	COMMENTARY
Pancras et al. (2016)	1,000–1,200°C	High-temperature incineration is required for complete PFOS degradation
Kucharzyk et al. (2017)	1,000°C or greater	High-temperature incineration is required to destroy PFAS adsorbed to spent activated carbon
USEPA (2020c)	1,000°C	Studies found PFOA is removed to nondetect levels using laboratory-scale combustion experiments
UNEP (2019a)	1,100°C	Combustion at hazardous waste incineration process parameters (2 s residence time at temperature) is the most appropriate way to handle PFOS waste
Ross et al. (2018)	1,100°C	High temperatures are required for destruction of gas-phase PFAS
ITRC (2020)	1,000°C or greater	PFAS destruction can be achieved at high temperature



Figuur 1 Links: Concentraties (ng/l) van 11 PFAS componenten uit percolaat van 5 landfill-sites met gemeentelijk- en bouwafval. Terwijl A, B en E onbehandeld afval zijn, bevat A, C en D assen van verwerkingsinstallaties met gemiddelde werkingstemperaturen van 760-870 °C (A), 815-870 °C (C) en 930-980 °C (D). Rechts: Relatie tussen total PFAS concentratie (ng/l) in aspercolaat en verbrandingstemperatuur. Bron: Solo-Gabriele et al. (2020)

Op labo-schaal resulteerde verbranding van PTFE bij temperaturen van 700-1050°C in CF₄ (PFC-14), CHF₃ (HFC-23), C₂F₆ (PFC-116), C₂F₄ (TFE) en C₃F₆ (HFP) als voornaamste bijproducten, waarbij de samenstelling afhangt van verbrandingscondities (temperatuur, vochtigheid, zuurstof, katalysatoren,...) en verblijftijd (Huber et al., 2021). Een overzicht van enkele fluorverbindingen en gevormde bijproducten onder verschillende temperaturen werd opgemaakt door Huber et al. en weergegeven in Tabel 4. Onder hoge temperaturen (>800°C) lijken vooral de ultrakorte en korte fluorverbindingen in verschillende studies terug te komen: CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₂F₄ en C₃F₆.

Tabel 4 Fluorverbindingen en gevormde degradatieproducten bij verschillende temperaturen (uit Huber et al. (2021)).

Polymer	Temperature	Main products	Reference
PTFE	450°C	COF ₂ HF	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
	400-500°C	TFE HFP PFIB	(Waritz, 1975)
	500°C	HFP TFA	(Ellis et al., 2001)
	530°C	CF ₄ (PFC-14) C ₂ F ₆ (PFC-116) TFE HFP <i>c</i> -C ₄ F ₈ (<i>c</i> -OFB) (PFC-318)	(Chen et al., 1991)
	550°C [#]	CF ₂ O C ₆ F ₂ CF ₃ CFO C ₃ F ₄ CF ₃ CF ₂ CFO (CF ₂) ₃ O ₂	(Kitahara, 2009)
	600-700°C	TFE <i>c</i> -C ₄ F ₈ (<i>c</i> -OFB) (PFC-318)	(Bhadury et al., 2007)
	750-800°C	HFP	(Bhadury et al., 2007)
	850-900°C	PFIB	(Bhadury et al., 2007)
	800°C	CF ₄ (PFC-14)	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
	>900°C	C ₂ F ₆ (PFC-116)	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
	850°C	HFP TFE	(Garcia et al., 2007)
	750-1050°C	C ₂ F ₆ (PFC-116) CF ₄ (PFC-14)	(Garcia et al., 2007)
	ETFE	350°C	COF ₂ PFBE TFE CO
ECTFE	500°C	TFA CDFA	(Ellis et al., 2001)
FEP	400°C	COF ₂ CHF ₃ (HFC-23) HFP TFE PFIB	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
PFA	400°C	COF ₂	(The Society of the Plastic Industry, 2005)
PFEPE	500°C	TFA	(Ellis et al., 2001)
CPTFE/ PCTFE	500°C	CPFP CDFA	(Ellis et al., 2001)
PTFE/PFA + PTFE/FEP	800°C	CH ₄ CHF ₃ (HFC-23) C ₂ F ₆ (PFC-116)	(Clarke et al., 1992)

		TFE HFP	
PTFEMA	600°C	TFEMA [§]	(Lazzari et al., 2009)
PHFIFA	600°C	HFIFA [§]	(Lazzari et al., 2009)
PHFIMA	600°C	HFIMA [§]	(Lazzari et al., 2009)
TFEMA/MA	600°C	TFEMA [§] MA	(Lazzari et al., 2009)
XFDA/BMA	600°C	Butane BMA 1H,1H,2H-perfluorodecene [§] XFDA [§]	(Lazzari et al., 2009)
XDFMA/EHA	600°C	1H,1H,2H-perfluorodecene [§] 2-ethylhexene 2-ethylhexanol XFDMA [§] EHA	(Lazzari et al., 2009)
XDFMA/EMA/MA	600°C	MA 1H,1H,2H-perfluorodecene [§] EMA 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanol [§] XFDMA	(Lazzari et al., 2009)
Foraperle* fluorinated acrylic copolymer.	600°C	CO ₂ Butene Butyl methacrylate 2-ethylhexene 2-ethylhexanol 2-ethylhexyl methacrylate 1H,1H,2H-perfluorodecene 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanol 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate 1H,2H,2H-perfluorodecanal	(Lazzari et al., 2009)
PFA7	650°C	Monomer Fluorinated alcohol Perfluorocyclohexane C ₆ F ₁₂ Light products [▲]	(Zuev, 2006)
PFMA7	650°C	Monomer Light products [▲]	(Zuev, 2006)

[#] Oxidative pyrolysis, i.e. pyrolysis in air.

* The composition is not known.

[§] Identified through direct interpretation of mass spectra since commercially available electronic libraries did not include these compounds

[▲] Light products include CO₂, H₂O, C₂F₄, C₂F₂H₂.

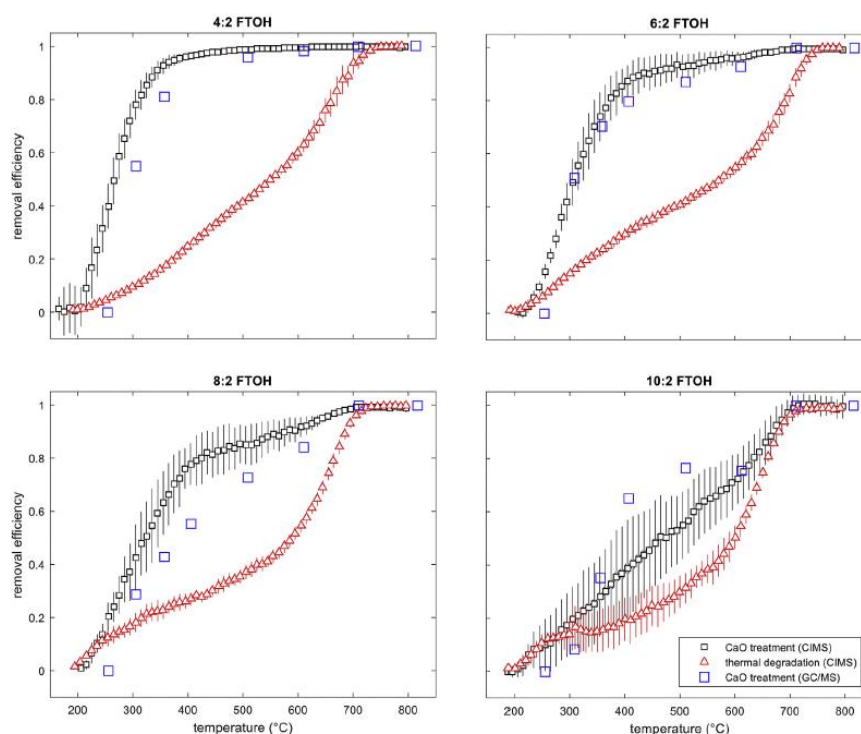
Gevormde poly- maar vooral perfluor-bijproducten zijn bovendien krachtige broeikasgassen door hun C-F binding, die elektromagnetische straling absorbeert in de 1000-1400 cm⁻¹ golflengte range (Huber et al., 2021). De 'Global Warming Potential (GWP)' of CF₄ en C₂F₆ is, respectievelijk, 5700 en 11900 (TAR, IPCC).

Voor wat betreft smeulen ("smoldering") wordt de gecontamineerde matrix eerst gemixt met een brandstof (granulair geactiveerde koolstof (GAC)) voor de effectieve destructie, wat energie-efficiënter is dan verbranding. Bovendien lijkt deze techniek ook veelbelovende resultaten op te leveren voor de destructie van verschillende PFAS (PFOA, PFOS en PFHxS) bij temperaturen van >900°C, waar PFAS na behandeling onder de detectielimiet viel en HF als restproduct (31% van totale fluoride gedetecteerd in emissie) werd gevormd (Major, 2021). Ook hier kunnen dus nog bij-/restproducten worden verwacht.

Hoewel labo en veldstudies vaak volledige destructie van de beschouwde primaire PFAS component aantonen, toonde een langdurige AMESA (Adsorption Method for Sampling of Dioxins) campagne

van Toxicowatch nabij een afvalverbrandingsinstallatie in Nederland (2015-2018; <https://toxicowatch.wixsite.com/toxicowatch/fluorochemicals>) toch nog spoorconcentraties van PFOS en PFOA (8.2 en 40 pg/Nm³) in de rookgassen aan die resulteerden in totale jaarlijkse bijdragen van 40.1 mg PFOA en 4.9 mg PFOS (Arkenbout, 2018).

Recent onderzoek (Riedel et al., 2021) toonde aan dat lagere temperaturen kunnen gebruikt worden bij de thermische destructie van FTOH's als calciumoxide (CaO) wordt toegevoegd (Figuur 2). Onder 600°C werden nog steeds kortere-keten PFAS bijproducten gevormd, terwijl geen bijproducten meer gevormd werden boven 600°C (600-800°C) in nabijheid van CaO (Riedel et al., 2021). Door toevoeging van calcium wordt het vrijgekomen fluor gemineraliseerd naar calcium fluoride (CaF₂) wat een vrij inert mineraal is, en waarbij 66 maal minder HF wordt gevormd (Riedel et al., 2021). Eerder werden ook al CaO, Ca(OH)₂ en CaO₃ gebruikt om PFAS te destrueren bij lagere (<600°C) temperaturen (Wang et al., 2019). Daarnaast rapporteerden Watanabe en co-auteurs (2015) een verhoogde mineralisatie (destructie) van PFOA, PFOS en PFHxA bij 700°C wanneer geadsorbeerd op granulair geactiveerde koolstof (GAC) en in bijzijn van NaOH. De hoeveelheid gemineraliseerd fluor na behandeling van PFOA, PFOS en PFHxA bestond respectievelijk uit 30, 46 en 72% bij gewone verbranding, 51, 74 en 70% wanneer geadsorbeerd op GAC en 74, 91 en 90% wanneer ook nog NaOH werd toegediend. Volgens de auteurs voorkomt het GAC de vervluchtiging van PFAS, terwijl het NaOH de destructie faciliteert en het gemineraliseerd fluor op het GAC oppervlak vastzet (Watanabe et al., 2015).



Figuur 2 Effect toevoeging CaO op thermische destructie-efficiëntie van 4:2, 6:2, 8:2 en 10:2 FTOH gemeten door een hoge resolutie time-of-flight chemische ionisatie massaspectrometer (CIMS) en thermische desorptie gas chromatograaf/massa spectrometer TD-GC/MS (bron: Riedel et al. (2021)).

2.2.2. VORMING BIJPRODUCTEN

Onvolledige destructie kan leiden tot de vorming van zogenaamde PFAS bijproducten, zogenaamde "Products of Incomplete Combustion" (PIC's; CF₄, CHF₂, C₂F₆, CF₃, CF₃COOH, CH₂F, ...) bestaande uit

kortere-keten PFAS, dewelke vaak nog niet bestudeerd werden en mogelijks ook gezondheidseffecten vertonen (EPA, 2020a; Horst et al., 2020). Type en concentratie aan gevormde PIC's is afhankelijk van de temperatuur, zuurstofbeschikbaarheid, verblijftijd, fysieke staat van het product, katalyst, ... (EPA, 2020b). Aangezien deze bijproducten vaak kortere alkylketens hebben zijn ze vluchtiger dan hun originele PFAS wat resulteert in een grotere verspreiding via de lucht (Riedel et al., 2021; TSANG et al., 1998). Er is weinig geweten over de vorming van deze bijproducten en intermediären tijdens PFAS verbranding (Winchell et al., 2020). Zo rapporteerde Garcia en co-auteurs (2007) dat PTFE kan degraderen naar C_2F_4 , en C_3F_4 onder reducerende omstandigheden (vb. pyrolyse), terwijl C_2F_6 , C_3F_6 en CF_4 gevormd worden onder oxidatieve omstandigheden (verbranding).

Eerdere studies toonden al de vorming van halogeenzuren en polyfluoro-(C13-C14) bij 500°C (Ellis et al., 2001), C_2F_6 en CF_4 bij 850°C (García et al., 2007), en kortere (C2, C3) perfluorcarboxylzuren (PFCAs) (Feng et al., 2015; Kempisty et al., 2018). Een andere studie van Aleksandrov et al (2019) evalueerde door middel van LC-MS/MS 31 potentiële PFAS bijproducten bij de verbranding van PTFE-gecontamineerd afval bij 850-1000°C en vond dan weer geen kwantificeerbare PFAS bijproducten die te wijten waren aan de PFAS verbranding (Aleksandrov et al., 2019). Naast de gefluorineerde bijproducten kunnen er bovendien andere bijproducten gevormd worden door reactie van gevormde hydroxylradicalen (OH) met natuurlijk aanwezige componenten in de matrix (vb. Br, Cl, Cr...) tot bromaat (BrO_3), perchloraat (ClO_4), chromtrioxide (CrO_3) aan dewelke ook gezondheidseffecten (vb carcinogeniteit) werden toegeschreven (Horst et al., 2020).

Bijproducten en PIC's kunnen worden gedetecteerd door middel van hoge-resolutie (HR) en time-of-flight (ToF) massaspectroscopie, maar voor een effectieve kwantificatie zijn analytische standaarden vereist (EPA, 2020b). Momenteel zijn er <100 analytische PFAS standaarden commercieel beschikbaar (<https://well-labs.com/wellingtoncatalogue1618.html> en <https://well-labs.com/wellingtoncatalogue1618.html>). Een overzicht van gerapporteerde bijproducten werd opgesteld door Winchell et al. (2020) en kan teruggevonden in Tabel 5. Er kan een massabalans worden opgesteld van de hoeveelheid kwantificeerbaar PFAS en HF om de mineralisatie naar een kwantificeerbare hoeveelheid fluoride te bepalen (Horst et al., 2020; Winchell et al., 2021).

Tabel 5 Overzicht gerapporteerde PFAS bijproducten (uit Winchell et al. (2020))

REFERENCE	PARENT PFAS	TREATMENT TEMPERATURE	ATMOSPHERE	FLUORINATED BY-PRODUCTS NOTED ^A
NRC Alaska (2019)	PFOS and PFOA (measured in contaminated soil sample)	425–815°C (kiln) 980–1,200°C (secondary combustion)	Oxidizing	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA, PFTeA, PFBS, FOSA, PFUnA, PFHxS, PFOS, NMeFOSAA, NEFOSAA, 6:2 FTS
Major (2019)	PFOA, PFOS, PFHxS, PFNA, PFBS, and PFHpA	1,000°C	Oxidizing	PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA
Watanabe et al. (2018)	PFOA, PFHxA, PFOS (on GAC)	700°C	Reducing	Incomplete balance suggests volatile organo-fluoro compounds
Watanabe et al. (2016)	PFOA, PFHxA (on GAC)	800°C 900°C 1,000°C	Reducing	PFPeA, PFBA PFBA None None
García et al. (2007)	PFOS (on GAC) PTFE	700–1,000°C 750°C 850°C 950°C 1,050°C	Oxidizing	CF ₄ , C ₂ F ₆ , benzoyl fluoride CF ₄ , C ₂ F ₆ CF ₄ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , benzenepentafluoro CF ₄ , C ₂ F ₆ , benzenepentafluoro
Yamada et al. (2005)	Fluorotelomer-based acrylic polymer (C _{0.33} H _{0.40} O _{0.04} F _{0.15} Cl _{0.04})	600°C 1,000°C	Oxidizing	Fluorobenzene, difluorobenzene, -CF ₃ , -CF ₂ CH=CH ₂ , -CF ₃ , -CF ₂ CH=CH ₂ , -CF ₃
Krusic et al. (2005)	Treated polyester fiber (2% F by weight) PFOA	725°C 307°C 355–385°C	Vacuum	Perfluoro-1-heptene 1-H-perfluoroheptane, perfluoro-1-heptene
Krusic and Roe (2004)	Ammonium PFOA	196–234°C	Vacuum	1-H-perfluoroheptane
Ellis et al. (2003)	PTFE	550°C	Oxidizing	fluoroacids
Taylor and Yamada (2003)	PFOS	600°C 900°C	Oxidizing	CF ₄ or C ₂ F ₆ (postulated), 1,1-difluoroethene CF ₄ or C ₂ F ₆ (postulated)
Ellis et al. (2001)	PTFE	500°C	Oxidizing	Tetrafluoroethene, hexafluoropropene, trifluoroacetate, cyclo-octafluorobutane, CF ₃ (CF ₂) _n COOH, CF ₃ O(CF ₂) _n COOH, monofluoroacetic acid, difluoroacetic acid
Conesa and Font (2001)	PTFE	700°C	Oxidizing	C ₂ F ₂ , C ₂ F ₄ , CF ₄ , CHF ₃ , CH ₂ F ₂ , C ₂ F ₆ , -CFO, CH ₂ F ₂ , cyclo-C ₈ F ₈ , C ₃ F ₃
Simon and Kaminsky (1998)	PTFE	500–600°C	Reducing Reducing	same Trifluoroethylene, hexafluoropropene, cyclo-octafluorobutane
Jun et al. (1995)	PTFE	510–600°C	Reducing	Tetrafluoroethylene, hexafluoropropene, cyclo-octafluorobutane
Baker and Kasprzak (1993)	PTFE	400°C	Oxidizing	Tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, trifluoroacetyl fluoride, fluoroform, perfluoroisobutylene hexafluoropropylene, perfluoroisobutylene
Blake and Tomlinson (1971)	Fluoroacetic acid	295–382°C	Reducing Vacuum	Fluoroacetyl fluoride
Sheppard and Sharts (1969), Kissa (2001)	Perfluoroalkanoic acid Perfluoroalkanoic potassium salt	550°C 165–200°C	Not identified	Perfluoroalkenes, hydrogen fluoride Perfluoroalkenes
Scheel et al. (1968)	PTFE	550°C	Reducing	Carbonyl fluoride
Lewis and Naylor (1947)	PTFE	600–700°C	Reducing	Tetrafluoroethylene

^ACompound acronym definition can be found in the source reference.

HOOFDSTUK 3. RONDVRAAG EXPERTEN

Een originele rondvraag werd midden september 2021 rondgestuurd naar volgende experten:

- Brian K. Gullet & Andrew Gillespie (National Risk Management Research Laboratory, EPA)
- Adrian Covaci, Expert Analytical, Forensic and Environmental toxicology (Toxicological Centre, University of Antwerp)
- Jan Baeyens, Expert Bio- en Chemische Reactortechnologie en Veiligheid (CREaS, KU Leuven)
- Xenia Trier, Expert on Chemicals, Environment and Human Health (European Environment Agency (EEA))

Rondvraag:

We (Flemish Institute for Technological Research) are currently working on PFAS monitoring methods in ambient air (PAS/AAS) and in stack emissions. We're currently looking into the challenges related to thermal destruction of PFAS in waste incineration plants (eg https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-09/documents/technical_brief_pfas_incineration_ioaa_approved_final_july_2019.pdf);

- *thermal stability of PFAS compounds (I find incineration temperatures ranging between 900°C and 1400°C (CF₄))*
- *thermal destruction perfluor-byproducts*
- *emission control technologies*

I was wondering what your current knowledge is about;

- *Required waste incineration temperatures to destruct eg PFOS/PFOAs **and their PFAS byproducts**. If most difficult fluorinated byproduct CF₄ is destructed at 1440°C (Tsang et al 1997), can we claim that all fluorinated byproducts will be destructed?*
- *Efficiencies of various incineration technologies (any knowledge about rotary kilns under 1000-1200°C with post-combustion)?*
- *Typical thermal byproducts and potential monitoring (eg Solo-Gabriele 2020; evaluation of 11 compounds in different landfills)*
- *Temperature gradients within the incinerated (mixed) waste streams (incineration temp = waste/PFAS temperature)?*

My takings after reading :

- *PFOA/PFOS seem properly destructed (although part transforms; byproducts/PICs) at 1000°C. Nevertheless, trace levels are still emitted (Arkenbout 2018)*
- *Hardest PFAS compound (CF₄) degrades at 1400°C (Tsang et al 1997) → can we claim all PFAS (harmful and potentially harmful) will be destructed/assimilated towards HF when at 1400°C?*
- *Addition of Ca (either during our post) generates CaF₂, lowers required combustion temperatures and facilitates destructed/less volatilization (eg FTOH)*
- *Which by-products are relevant to monitor (in addition to PFOS/PFOA/Genx)*

There still seem to be a lot of unknowns so any information would be helpful!

3.1. FEEDBACK EXPERTEN

Xenia Trier (EEA) antwoordde op 23/9 dat ze op een later tijdstip zou antwoorden, waarbij ze ook doorverwees naar collega's bij VTT Finland en NILU Noorwegen. Deze werden dan ook aangeschreven:

- Wahlström Margareta & Pohjalainen Elina , VTT Technical Research Center, Finland
- Dorte Herzke, Norwegian Institute for Air Research (NILU)

I could dig something out, but I am totally swamped by work until end of next week.

Could you contact me later, e.g by Oct 4th?

In the meantime you can look up destruction of PFOS in cement kilns, by addition of Calcium, which forms CaF₂ already at 400C.. so you may need lower temperatures.

Best

regards,

Xenia

Dear Jelle

Sorry, I am still swamped in work, though I would love to dig into this and provide you the information. I agree on your 'Takings' and would say that to prevent the release of e.g. CF₄ (a PFAS) you would have to go to 1400 C. Very costly in both money and CO₂ emissions. CHF₃ is really a concern as well being a very potent GHG (GWP of 12400). At which temperature is it mineralised to HF? All the incinerators also need to have sufficient capacity to remove HF (or you will get acid rain)

I therefore suggest that you contact our ETC people from VTT who have worked on it..

Contacts are:

Wahlström Margareta Margareta.Wahlstrom@vtt.fi;

Pohjalainen Elina Elina.Pohjalainen@vtt.fi;

Also contact from NILU:

Dorte Herzke dhe@nilu.no

All the best, and sorry that I cannot be of more specific help to you!

KR Xenia

Adrain Covaci (UA) antwoordde op 28/9/2021 dat ze momenteel niet werken met PFAS en de vragen vooral technisch en buiten hun expertise zijn (installatie).

Dorte Hetzke (NILU) antwoordde op 13/10/2021 en deelde 3 bijkomende onderzoekspapers (Danz et al., 2019; Li et al., 2019; Myers et al., 2014).

Dear Jelle, thanks for reaching out!

You have many good and relevant questions, but unfortunately not much research has been done on this topic in recent years. However, some information exists, and I attach some recent papers, which might be of relevance for you.

Some additional replies can be found below (red).

Please let me know if I can assist you further

Dorte Herzke

I was wondering what your current knowledge is about;

- Required waste incineration temperatures to destruct eg PFOS/PFOAs **and their PFAS byproducts**. If most difficult fluorinated byproduct CF4 is destructed at 1440°C (Tsang et al 1997), can we claim that all fluorinated byproducts will be destructed? **Maybe, but measurements lack, to conform this**
- Efficiencies of various incineration technologies (any knowledge about rotary kilns under 1000-1200°C with post-combustion)? **no, but all fluorinated organic neutral compounds become much more volatile and might have a much shorter residence time in the high-temperature regions of the facilities, potentially too short for degradation**
- Typical thermal byproducts and potential monitoring (eg Solo-Gabriele 2020; evaluation of 11 compounds in different landfills) **see attached papers, there are many candidates**
- Temperature gradients within the incinerated (mixed) waste streams (incineration temp = waste/PFAS temperature)? **see papers**
- PFOA/PFOS seem properly destructed (although part transforms; byproducts/PICs) at 1000°C. Nevertheless, trace levels are still emitted (Arkenbout 2018) **yes**
- Addition of Ca (either during our post incineration) generates CaF2, lowers required combustion temperatures and facilitates destruction/less volatilization (eg FTOH)
- Which by-products are relevant to monitor (in addition to PFOS/PFOA/Genx) **see attached papers for examples, there are many more, all kinds of organic compounds normally formed during incineration of waste, but mono- & polyfluorinated/ mixed chlorinated, definitely TFA,**
- CHF3 is really a concern as well being a very potent GHG (GWP of 12400). At which temperature is it mineralised to HF? **Not sure, but there are a number of additional candidates of similar structure thinkable**

Op basis van de aangeleverde wetenschappelijke artikels van Dorte Hetzke werden nog volgende vaststellingen gedaan:

Li en co-auteurs (2019) maakten een massabalans op van fluor doorheen een verbrandingsinstallatie voor gevaarlijk afval door middel van thermogravimetrische-FTIR spectroscopie onder verschillende regimes. Zo ondervonden dat minder dan 20.73% van het fluor in het residu bevond, 79.17% wordt geabsorbeerd door het absorbent van de installatie (rookgasontzwevelingsinstallatie (WFGD)). De hoeveelheid fluor die alsnog naar de atmosfeer werd uitgestoten was <0.12% (Li et al., 2019).

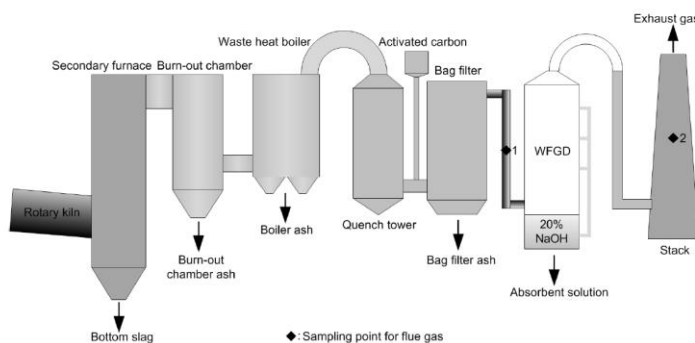


Fig. 1 Diagram of the incineration plant and sampling points
Reprinted from (Li et al., 2018), Copyright 2018, with permission from Elsevier

Table 7 Mean concentrations of fluorine in the upstream and downstream flue of the WFGD system

Con- dition	Concentration in upstream flue (mg/m ³)			Concentration in downstream flue (mg/m ³)		
	Particulate fluorine	Vapor-phase fluorine	Total fluorine	Particulate fluorine	Vapor-phase fluorine $C_{F,wv}$	Total fluorine
#1	192.0	3.5	195.5	ND	2.9	2.9
#2	240.7	6.7	247.4	ND	4.9	4.9

$C_{F,wv}$: concentration of fluorine in the water vapor or in the droplets; $C_{F,gp}$: concentration of gaseous-phase fluorine; ND: non-detected

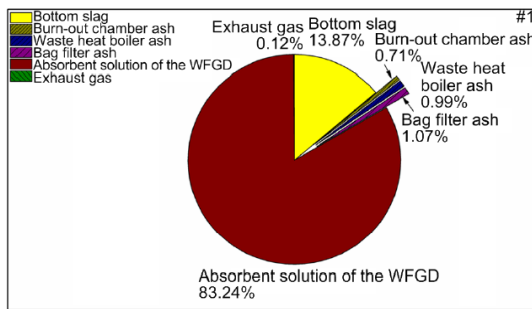


Fig. 10 Relative mass distribution of fluorine in the incineration system for #1

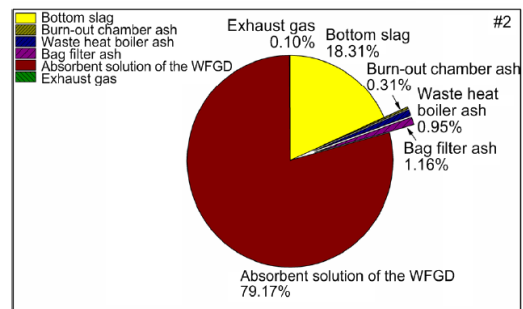


Fig. 11 Relative mass distribution of fluorine in the incineration system for #2

Myers en co-auteurs (2014) onderzochten Cl/F gesubstitueerde bijproducten bij de thermische verwerking van PCTFE door middel van FTIR-MS door middel van de “mass defect filtering”. Ze identificeerden 29 verschillende geperhalogeneerde carbonzuren (PXCA, X = Cl,F) en 21 verschillende chloor/fluor gesubstitueerde polycyclische aromatische koolwaterstoffen (X-PAH, X = Cl,F) congenere. Thermische afbraak bij 400°C resulteerde in bijproducten bestaande uit PXCA's en Cl/F alkanen terwijl bij 800 °C de polyaromatische (X-PAH's) de belangrijkste geïdentificeerde niet-polaire bijproducten waren (Myers et al., 2014).

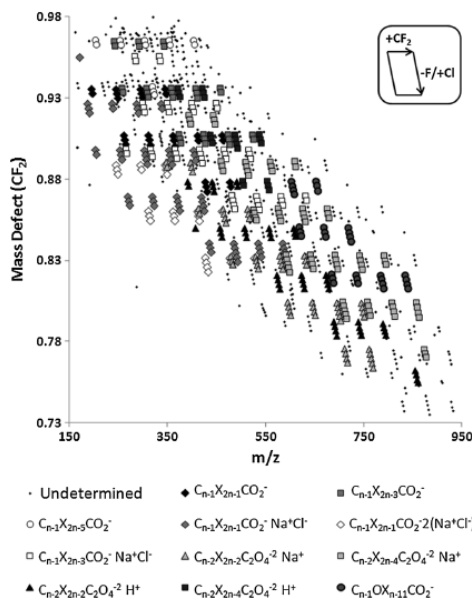


Figure 2. Mass defect plot of polar products produced in the thermal decomposition of PCTFE at 400°C (X=Cl,F). Number of carbon atoms ranged from two to 18 and number of chlorine atoms ranged from one to eight.

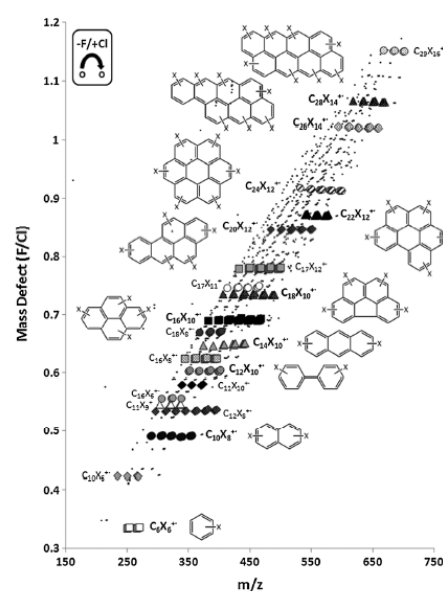


Figure 3. Mass defect plot of non-polar products produced in the thermal decomposition of PCTFE at 800°C (X=Cl,F). Bold elemental compositions correspond to proposed X-PAH structures. Non-bold elemental compositions are proposed X-PAH fragment ions from chlorine loss or X-PAH molecular ions with an additional CF₂ group.

Danz en co-auteurs (2019) gaf dan weer aan dat zonnepanelen bestaan uit 2 componenten Kynar® (KPK) en Tedlar® (TPT), beide vervaardigd op basis van een polyvildeen fluoride (PVDF) en polyvinyl fluoride (PVF). De auteurs onderzochten de vervluchtiging (overgang gasfase) van deze componenten onder pyrolyse bij 300 °C, 400 °C, 500 °C en 900 °C en verbranding onder 750 °C, 850 °C en 950 °C met PPE (PET) als controlecomponent (niet fluorhoudend). Ze ondervonden aanzienlijke vervluchtiging (vs residu) van de fluorhoudende componenten (KPK en TPT) bij zowel pyrolyse en verbranding, met effect van temperatuur (vb 300°C pyrolyse) en stellen dat de EoL behandeling van PV panelen uitdagingen zal vormen zal bijdragen tot de vorming van maar dragen ook bij aan de vorming van andere hardnekkige verbindinger fluorkoolstoffen, fluorzuren, furanen en dioxinen. Ook verbrandingsinstallaties voor gevaarlijke stoffen met gesofisticeerde nabehandelingen kunnen nog steeds aanzienlijke hoeveelheden trifluoracetaat (TFA) uitstoten.

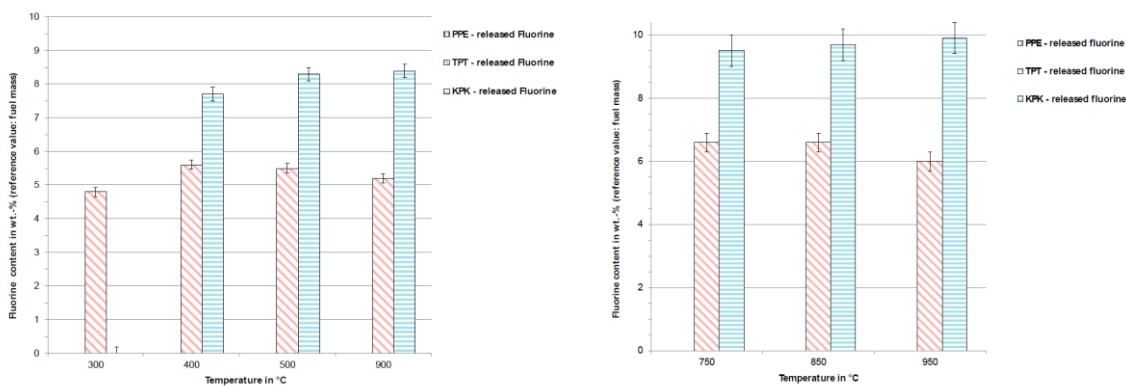


Figure 4. Pyrolysis results of fluorine transfer into the gas phase from PPE, TPT, and KPK. Figure 7. Incineration results of fluorine transfer into the gas phase from PPE, TPT, and KPK.

Jan Baeyens (KU Leuven) antwoordde tot slot nog op 20/10/2021:

Uiteraard is de verbranding van dergelijke probleempolluenten niet eenvoudig, maar mits toepassen van een degelijke 3T strategie (temperatuur, tijd en turbulentie) is een vrij volledige (> 99.99%) mogelijk in ovens als deze van Indaver. Ook gehalte O₂ is uiteraard van belang.

Als men daarenboven nog wat alkali of aardalkali toevoegt die de F kunnen meepikken, worden de temperatuur en/of vereiste verblijftijd (bij een gegeven T) inderdaad lager. 100 % destructie is nooit haalbaar, maar 99.99% en dan verspreiding in de omgevingslucht vanaf de schouwmond, is de werkelijk omgeving concentratie "onmeetbaar".

In het kader van een doctoraat, hebben we destijds (ten tijde van de dioxine emissies...in de Commissie was trouwens ook iemand van VITO aanwezig...ik denk dat zijn naam Defré was) een berekeningsmodel opgesteld (F reactiever dan Cl, en zelf reactiever dan Br)

Waarom spreek ik van indaver...omdat ik die ovens (en de rookgasbehandeling) zeer goed ken.

Ook de sterische hindering is een belangrijk parameter in de pre-exponentiële factor van de Arrhenius vergelijking, vandaar wellicht dat CF₄ de moeilijkste component is.

Hoe jullie een mogelijke samenwerking zien, weet ik uiteraard niet. A priori zeg ik niet nee, maar het hangt van de voorwaarden af (tijdsbestek, e.d) Uiteraard weet ik ook niet of het enkel Indaver betreft (waarvoor de verblijftijd in de naverbrandingszone, de T, O₂ concentratie e.d. gekend zijn). Is het meer algemeen, dan moet er gerekend worden naar alle parameters (een sensitiviteitsanalyse). Gat kan echter in een mooi Excel bestand worden opgevangen.

Laat maar weten wat juist is vereist, en dan kan ik een beslissing nemen.

Groetjes

Jan

3.2. BIJKOMENDE CONCLUSIES OP BASIS VAN RONDVRAAG

- Onze literatuurstudie (H2) geeft goed overzicht van de bestaande kennis en vele onzekerheden met betrekking tot thermische PFAS destructie
- Best practice: Hoge verbrandingstemperatuur (1000-1440°C) met verblijftijd van 2 sec in combinatie met Ca voor neutralisatie HF en verlaging benodigde destructietemperatuur
- CHF₃ is een belangrijk bijproduct om op te volgen aangezien het vaak als bijproduct bij hoge verbranding wordt gevormd, erg resistent en ook een sterk broeikasgas is (GWP 12400)
- Ook trifluorazijnzuur (TFA; C₂HF₃O₂) lijkt een veelgevormd bijproduct uit verbrandingsovens voor gevaarlijk afval
- Hoewel efficiënte destructie van PFOS en PFOA bij >1000°C werd aangetoond is deze methode niet volledig destructief en is het:
 - o **waarschijnlijk** dat er nog steeds spoorconcentraties aan PFOA en PFOS worden geëmiteerd uit thermische installaties (vb Arkenbout 2018)
 - o **zeker** dat een deel van het PFOS en PFOA wordt omgezet naar restproducten met kortere ketenlengte, maar vergelijkbare eigenschappen. Het bijkomend opvolgen van korte en ultra-korte PFAS verbindingen (**CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₂F₄, C₃F₆, C₂HF₃O₂, CHF₃**) kan inzicht geven in de transformatie/vorming van deze componenten en impact van procesparameters
- Aangezien er maar beperkte veldstudies werden uitgevoerd op full-scale installaties en het ontstaan van potentiële PFAS componenten sterk wordt beïnvloed door procesparameters, kan de effectieve bijdrage van bestaande installaties enkel worden gekwantificeerd door middel van emissiemetingen.

HOOFDSTUK 4. CONCLUSIES

“Risk assessment cannot keep up with increasing diversity of chemicals (Trier, 2021)”

PFAS zijn zorgwekkende pollutanten door hun persistentie, bioaccumulatie en toxiciteit. Bovendien is het een zeer diverse groep van >6000 verbindingen waarvan er maar enkele bestudeerd en wettelijk gelimiteerd worden (PFOA, PFOS). Daarnaast is er een gebrek aan standardisatie en normering voor de meet- en analysemethoden van PFAS in verschillende media.

Voor wat betreft de thermische destructie zijn verbranding, “smoldering” (smeulen) en pyrolyse gebruikte destructietechnieken. Bij verbranding (vb afvalverbrandingsovens) wordt een **goede afbreekbaarheid waargenomen van target PFAS (PFOS/PFOA) bij 1000°C en 2 seconden verblijftijd**. Hierbij wordt ook corrosief HF en CO/CO₂ gevormd dat moet worden geneutraliseerd door middel van een base (vb CaOH₂). De moeilijkst afbreekbare PFAS component is **CF₄ die pas degradeert onder 1440°C**. We zouden dus kunnen stellen dat alle PFAS bijproducten ook effectief worden afgebroken als CF₄ niet meer aanwezig is (onder verbrandingsregime van 1440°C). We zien dat recentere studies de target PFAS (PFOA, PFOS, GenX) gaan kwantificeren, met een aantal indicator-bijproducten (vb. CF₄, C₂F₆, C₄F₈) om ook het transformatiegedrag van PFAS tijdens destructie na te gaan. Dit aantal bijproducten is echter gelimiteerd door het gebrek aan analytische standaarden (<100). Onder hoge temperaturen (>800°C) lijken vooral de ultrakorte en korte fluorverbindingen zoals **CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₂F₄ en C₃F₆, maar ook C₂HF₃O₂ en CHF₃** als veelvoorkomende bijproducten te worden gevormd.

Om de afbraak van zowel target PFAS (PFOA, PFOS, GenX) als potentiële bijproducten te evalueren zal een combinatie van target en non-target analyses nodig zijn om uit te maken of (1) de target PFAS volledig worden afgebroken tijdens het destructieproces (2) een massabalans op te maken om de hoeveelheid PFAS-bijproducten te kunnen inschatten (HF als maat voor volledige destructie + PFAS bijproducten). Bovendien is het hierbij van belang alle restfracties te beschouwen via analyse van het product (assen/residu) en deeltjesvormige en vluchtige fracties in de rookgassen.

Hoewel efficiënte destructie van PFOS en PFOA bij >1000°C werd aangetoond is deze methode niet volledig destructief en is het:

- **waarschijnlijk** dat er nog steeds spoorconcentraties aan (target) PFOA en PFOS worden geëmitteerd uit thermische installaties (vb Arkenbout 2018)
- **zeker** dat een deel van het PFOS en PFOA wordt omgezet naar restproducten met kortere ketenlengte, maar vergelijkbare eigenschappen. Het bijkomend opvolgen van korte en ultra-korte PFAS verbindingen (**CF₄, CHF₃, C₂F₆, C₂F₄, C₃F₆, C₂HF₃O₂, CHF₃**) kan inzicht geven in de transformatie/vorming van deze componenten en impact van vb procesparameters

Aangezien er maar beperkte veldstudies werden uitgevoerd op full-scale installaties en het ontstaan van potentiële PFAS componenten sterk wordt beïnvloed door procesparameters, kan de effectieve bijdrage van bestaande installaties enkel worden gekwantificeerd door middel van emissiemetingen.

Literatuur

- Aleksandrov, K., Gehrmann, H.-J., Hauser, M., Mätzing, H., Pigeon, D., Stapf, D., & Wexler, M. (2019). Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas. *Chemosphere*, 226, 898-906. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.191>
- Arkenbout, A. (2018). Long-term sampling emission of PFOS and PFOA of a Waste-to-Energy incinerator. https://www.researchgate.net/publication/327701467_Long-term_sampling_emission_of_PFOS_and_PFOA_of_a_Waste-to-Energy_incinerator
- Ateia, M., Maroli, A., Tharayil, N., & Karanfil, T. (2019). The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review. *Chemosphere*, 220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.186>
- Danz, P., Aryan, V., Möhle, E., & Nowara, N. (2019). Experimental Study on Fluorine Release from Photovoltaic Backsheet Materials Containing PVF and PVDF during Pyrolysis and Incineration in a Technical Lab-Scale Reactor at Various Temperatures [Article]. *Toxics*, 7(3), 47. <https://doi.org/10.3390/toxics7030047>
- EEA. (2019). *Emerging chemical risks in Europe - 'PFAS'*. <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe>
- Ellis, D., Mabury, S., Martin, J., & Muir, D. (2001). Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 412(6844). <https://doi.org/10.1038/35085548>
- EPA. (2020a). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Incineration to Manage PFAS Waste Streams. https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-09/documents/technical_brief_pfas_incineration_ioaa_approved_final_july_2019.pdf
- EPA. (2020b). Thermal Treatment of PFAS in Environmental Media: A review of the state-of-the-science. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=348571&Lab=CESER
- EPA. (2020c). US EPA's Science-Based Approach to Understanding and Managing Environmental Risk from PFAS. https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/epa_pfas_rd_overview_complete_2020_09_25.pdf
- Feng, M., Qu, R., Wei, Z., Wang, L., Sun, P., & Wang, Z. (2015). Characterization of the thermolysis products of Nafion membrane: A potential source of perfluorinated compounds in the environment. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep09859>
- García, Á. N., Viciano, N., & Font, R. (2007). Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature. *undefined*. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2007.01.004>
- Hogue, C. (2021). *Incinerators may spread, not break down PFAS*. Chemical & Engineering News. <https://cen.acs.org/environment/persistent-pollutants/Incinerators-spread-break-down-PFAS/98/web/2020/04>
- Horst, J., McDonough, J., Ross, I., & Houtz, E. (2020). Understanding and Managing the Potential By-Products of PFAS Destruction - Horst - 2020 - Groundwater Monitoring & Remediation - Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12372>

- Huber, S., Moe, M., Schmidbauer, J., Hansen, G., & Herzke, D. (2021). Emission from Incineration of Fluoropolymer materials: A literature survey. *undefined*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Emission-from-Incineration-of-Fluoropolymer-A-Huber-Moe/bc4a6e446ba13ca11e4df0f8cb3b2b1302653cd6>
- Kempisty, D., Xing, Y., & Racz, L. (2018). *Perfluoroalkyl Substances in the Environment | Theory, Practice, and I.* <https://www.taylorfrancis.com/books/edit/10.1201/9780429487125/perfluoroalkyl-substances-environment-david-kempisty-yun-xing-leeann-racz>
- LEMIEUX, P., STRYNAR, M., TABOR, D., WOOD, J., Cooke, M., Rayfield, B., & Kariher, P. (2007). EMISSIONS OF FLUORINATED COMPOUNDS FROM THE COMBUSTION OF CARPETING. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NHSRC&dirEntryId=166464
- Li, W.-h., Ma, Z.-y., Yan, J.-h., Huang, Q.-x., & Jiang, X.-g. (2019). Evolution and distribution characteristics of fluorine during the incineration of fluorine-containing waste in a hazardous waste incinerator [OriginalPaper]. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 20(8), 564-576. <https://doi.org/doi:10.1631/jzus.A1900086>
- Major, D. (2021). *PFAS Destruction through Smoldering Combustion (STARx)*. SERDP. <https://www.serdp-estcp.org/Tools-and-Training/Webinar-Series/11-07-2019>
- Myers, A., Jobst, K., Mabury, S., & Reiner, E. (2014). Using mass defect plots as a discovery tool to identify novel fluoropolymer thermal decomposition products - Myers - 2014 - Journal of Mass Spectrometry - Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1002/jms.3340>
- OECD. (2018). *TOWARD A NEW COMPREHENSIVE GLOBAL DATABASE OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs):SUMMARY REPORT ON UPDATING THE OECD 2007 LIST OF PERAND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs)*. <https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO%282018%297&doclanguage=en>
- Olsavsky, N. J., Kearns, V. M., Beckman, C. P., Sheehan, P. L., Burpo, F. J., Bahaghighat, H. D., & Nagelli, E. A. (2020). Research and Regulatory Advancements on Remediation and Degradation of Fluorinated Polymer Compounds [Review]. *Applied Sciences*, 10(19), 6921. <https://doi.org/10.3390/app10196921>
- Riedel, T., Wallace, A. G., Shields, E. P., Jeffrey, Ryan, V., Lee, C. W., & Linak, W. P. (2021). *Low temperature thermal treatment of gas-phase fluorotelomer alcohols by calcium oxide-Web of Science Core Collection*. <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000635594700073>
- Solo-Gabriele, H. M., Jones, A. S., Lindstrom, A. B., & Lang, J. R. (2020). Waste type, incineration, and aeration are associated with per- and polyfluoroalkyl levels in landfill leachates. *Waste management (New York, N.Y.)*, 107, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.034>
- Taylor, P. H., Yamada, T., Striebich, R. C., Graham, J. L., & Giraud, R. J. (2014). Investigation of waste incineration of fluorotelomer-based polymers as a potential source of PFOA in the environment. *Chemosphere*, 110, 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.037>

- Trier, X. (2021). Action on PFAS as part of the EU Chemicals Strategy for Sustainability: an opportunity for disease prevention – The Collaborative on Health and the Environment. <https://www.healthandenvironment.org/webinars/96558>
- TSANG, W., JR., D. R. B., & BABUSHOK, V. (1998). On the Incinerability of Highly Fluorinated Organic Compounds [research-article]. <http://dx.doi.org/10.1080/00102209808952095>. <https://doi.org/COMBUSTION> SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 139, No. 1, October, 1998: pp. 385–402
- VMM. (2021). *Duidingsdocument i.v.m. oriënterende meetcampagne PFAS in drinkwater – najaar 2018* <https://www.vlaanderen.be/>
- Wang, M., Tan, Q., Liu, L., & Li, J. (2019). A Facile, Environmentally Friendly, and Low-Temperature Approach for Decomposition of Polyvinylidene Fluoride from the Cathode Electrode of Spent Lithium-ion Batteries [research-article]. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01546>
- Watanabe, N., Takata, M., Takemine, S., & Yamamoto, K. (2015). Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere [OriginalPaper]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7200-7205. <https://doi.org/doi:10.1007/s11356-015-5353-2>
- Winchell, L., Ross, J. J., Wells, M. J. M., Norton, J. W., & Bell, K. Y. (2020). Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review. <https://doi.org/10.1002/wer.1483>
- 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/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145257>
- Yamada, T., Taylor, P. H., Buck, R. C., Kaiser, M. A., & Giraud, R. J. (2005). Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere*, 61(7), 974-984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.025>