

Fuldstændig nedbrydning af PFAS i grundvand – Er det muligt?

Et udviklingsprojekt

Finansieret af COWI Fonden og Region Syddanmark
Samarbejde med Københavns Universitet, Aarhus Universitet og Geosyntec

Kirsten Rügge, Bo Tegner Bay, COWI
Klaus Bundgaard Mortensen, Anne Tipsmark Ottosen, Region Syddanmark
Hans Chr. Bruun Hansen, Bjarne W. Strobel, Chen Wang, Københavns Universitet
Zongsu Wei, Aarhus Universitet
James Wang, Dimin Fan, Geosyntec Consultants

Formål

- Udvikle en billigere og mere bæredygtig metode til PFAS-rensning af grundvand end de p.t. eksisterende metoder
- Opnå fuld destruktion af PFAS-forbindelserne, så der ikke ved oprensningen dannes nye svært nedbrydelige affalds-faser af PFAS, som skal håndteres/bortskaffes
- Vurdere, om opskalering vil være mulig

Idé

- Opkoncentrering af PFAS fra vand på biokul
- Fuldstændig destruktion af PFAS ved en avanceret oxidationsproces (UV-lys)
- PFOA, PFOS, PFBA, PFBS, desuden PFPeA, PFHxS og 6:2 FTS



PFBA (C4)



PFBS (C4S)



PFPeA (C5)



PFHxA (C6)



PFOA (C8)



6:2 FTS (C8S)



PFOS (C8S)

Forløb

Litteraturstudie (Geosyntec)	Udvikling af biokul (KU)	Forsøg med nedbrydning (AU)	Opfølgning og vurderinger (COWI)
<ul style="list-style-type: none">• Vigtigste egenskaber ved biokul, der påvirker PFAS-sorption og efterfølgende nedbrydning ved AOP• Udpegning af de bedst egnede typer af biokul• I vurderingen ses der også på mulige lokale kilder til biokul (bæredygtigt)	<ul style="list-style-type: none">• Test af forskellige biokuls evne til at sorbere PFAS• Udvikling af biokul ved pyrolyse• Fokus på kemiske egenskaber af biokul på sorptionsgrad af PFAS	<ul style="list-style-type: none">• Opkoncentrering af PFAS stoffer på biokul (bl.a. udviklet på KU)• Forsøg med nedbrydning af PFAS-stoffer på biokul med UV-lys• Optimering	<ul style="list-style-type: none">• Opfølgning på forsøgsplaner og laboratorieforsøg• Vurdering af resultater• Mulighed for opskalering

Resultater

Litteraturstudie (Geosyntec)

- PFAS-sorption på biokul har været omfattende undersøgt, mens der er begrænset viden om PFAS-nedbrydning ved hjælp af biokul-baserede fotokatalysatorer
- En højere pyrolysetemperatur synes at øge både PFAS-sorption og katalytiske aktiviteter af biokul
- Høj pyrolysetemperatur (f.eks. > 700 °C) kan forbedre sorptionen af kortkædede PFAS
- Tilsætning af stoffer (f.eks. jern og nitrogen) under pyrolyse eller efter pyrolyse kan effektivt forbedre PFAS-sorption og/eller den katalytiske aktivitet

Resultater

Litteraturstudie (Geosyntec)

Anbefalede kilder til biokul:

- Træ
- Hvedehalm
- Biomasse fra biogasanlæg
- Benmel

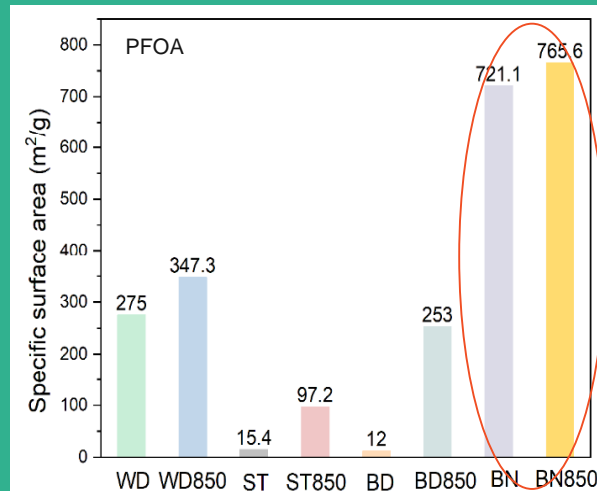
Testede Biokul

Udvikling af biokul (KU)

Number	Name	Feedstock	Gas condition	Heating condition	Mixtures
1	WD	Commercial wood biochar	-	-	-
2	WD850	Repyrolyzed-wood biochar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
3	ST	Commercial straw biochar	-	-	-
4	ST850	Repyrolyzed - straw biochar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
5	BD	Commercial biogas digestate biochar	-	-	-
6	BD850	Repyrolyzed- biogas digestate biochar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
7	BN	Bone powder	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
8	BN850	Acid- washed (1M HCl)bonechar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
9	BN850-Fe	Acid- washed (1M HCl)bonechar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl ₃ (60mL, 1mol/L)
10	BN850-N	Acid- washed (1M HCl)bonechar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	Threefold urea (wt 1:3)
11	BN850-Fe/N-1	Acid- washed (1M HCl)bonechar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl ₃ (60mL, 1mol/L) and onefold urea (wt 1:1)
12	BN850-Fe/N-2	Acid- washed (1M HCl)bonechar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl ₃ (60mL, 1mol/L) and twofold urea (wt 1:2)
13	BN850-Fe/N-3	Acid- washed (1M HCl)bonechar	N ₂ (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl ₃ (60mL, 1mol/L) and threefold urea (wt 1:3)

Resultater

Udvikling af biokul (KU)

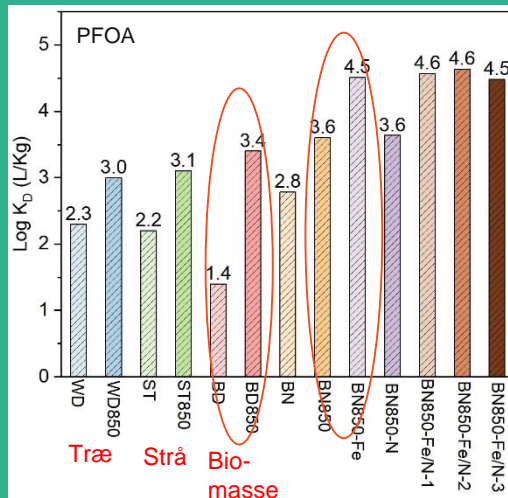


Træ

Strå

Biomasse

Benmel



Træ

Strå

Bio-
masse

Benmel

- Benmel det største specifikke overfladeareal (721 m²/g).
- Benmel har den største sorptionsgrad, efterfulgt af biomasse
- Det specifikke overfladeareal og sorptionsgrad stiger efter re-pyrolyse
- Stigende overfladeareal medfører dog ikke generelt større sorption
- Fe-doping har en signifikant effekt på sorptionen (nitrogen – ikke signifikant)

Resultater

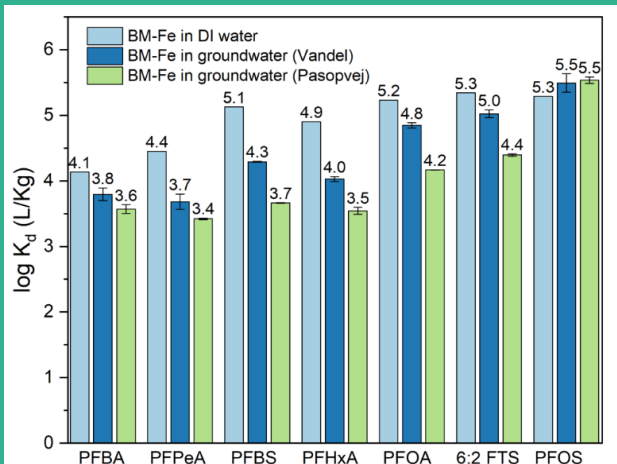
Udvikling af biokul (KU)

PFAS	C number	BN	BN-Fe	BD (single point)	BD-Fe
PFBA	C4	3.4	4.3	3.6	3.5
PFPeA	C5	4.3	4.5	3.5	3.5
PFBS	C4S	4.3	5	3.3	4.2
PFHxA	C6	4.1	4.7	3.6	4.1
PFOA	C8	4.3	5.1	3.6	4.3
6:2 FTS	C8S	4.5	5.1	3.7	4.4
PFOS	C8S	5	5.2	3.5	4.9

- BN-Fe er den stærkeste sorbent, blandt de fire testede
- Stigning i K_d ved stigende kædelængde
- Tendens til stærkere sorption af sulfonsyre-PFAS

Resultater

Udvikling af biokul (KU)



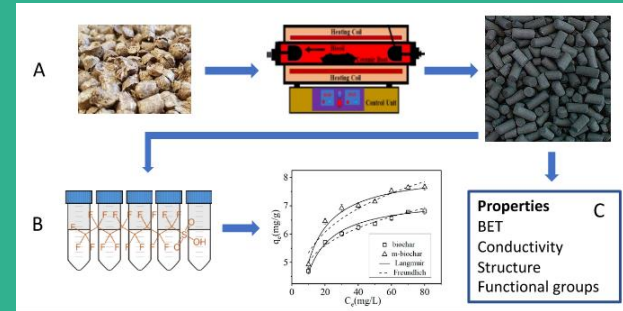
Ion (mg/l)	Vandel	Pasopvej
pH	3,7	7,4
Ca ²⁺	8,3	120
Mg ²⁺	2,8	12
K ⁺	1,3	3,5
Na ⁺	9,5	19
NO ₃ ⁻	24	<0,1
HCO ₃ ⁻	1,3	330
Cl ⁻	18	33
SO ₄ ²⁻	4,7	35
Fe	0,16	1,9
NVOC	0,75	2,2

- Den generelle kemi i naturligt grundvand kan være forskellig fra DI-vand (f.eks. pH, indhold af organisk materiale, chlorid og metaller)
- En tydelig effekt på sorptionsgraden som følge af grundvands-sammensætningen, især Pasopvej-vand med høj alkalinitet

Delkonklusion

Udvikling af biokul (KU)

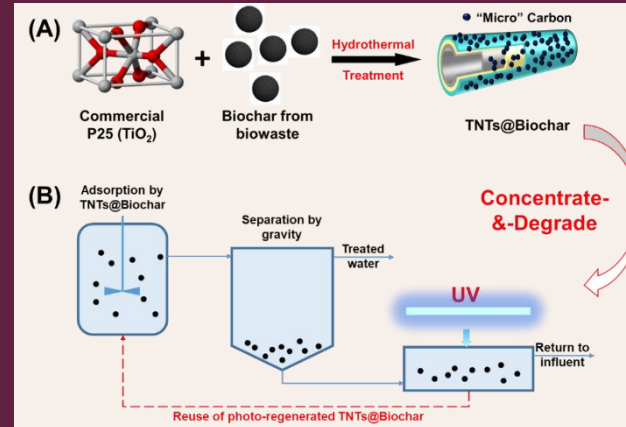
- Benmel tilsat jern har den højeste K_d værdi, hvilket indikerer, at dette biokul har den bedste PFAS-sorption
- OBS! Indhold af diverse komponenter i naturligt grundvand kan hæmme PFAS sorption



Forsøgsopstilling

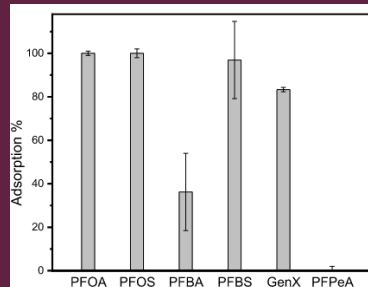
Forsøg med nedbrydning (AU)

- Opkoncentrering af PFAS stoffer på biokul (egne samt benmel udviklet på KU)
- Nedbrydning af PFAS via en fotokatalytisk proces TNTs@BC af titaniumdioxid og en række overgangsmetaller (In, Ga)
- Nedbrydningsprocessen starter, når de opkoncentrerede PFAS-stoffer udsættes for UV-lys (254 nm)
- Regenerering af materiale, der vil blive genbrugt i en ny cyklus

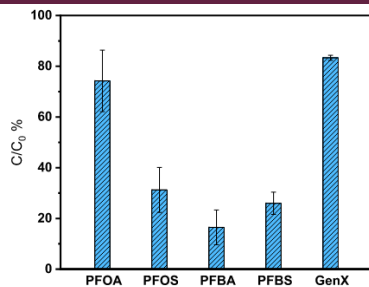


Resultater

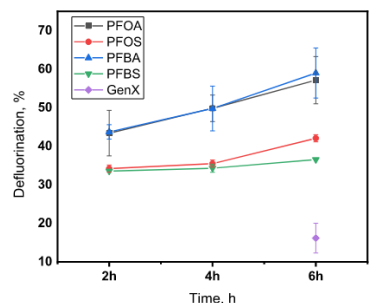
Forsøg med sorption og nedbrydning (AU)



PFAS Sorption



PFAS Nedbrydning

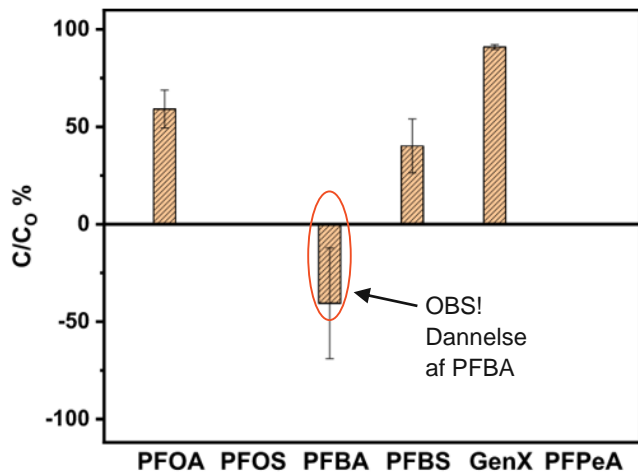


PFAS Defluorering

- Langekædede PFAS sorberer bedre end kortkædede PFAS
- TNTs@BC + UV-lys viser lovende sorption og nedbrydning af PFAS i DI-vand
- Der opnås en defluoreringsgrad på 16-59% (Til sammenligning opnås max op til 10% ved O₃ eller H₂O₂)

Resultater

Forsøg med nedbrydning i naturligt grundvand (AU)

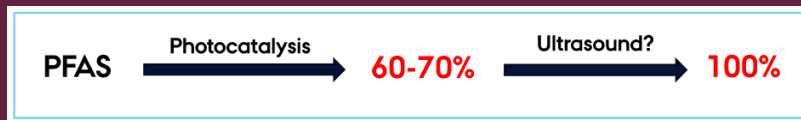


- Der kan dannes ekstra stof ved nedbrydningsprocessen (kortere kæder)
- Naturligt grundvand har indflydelse på både nedbrydning og sorption

Delkonklusion

Forsøg med nedbrydning (AU)

- Stadig udfordringer med de kortkædede PFAS
- Manglede overblik over dannelse af nye PFAS stoffer i processen
- Skal metoden kombineres med andre metoder? Men hvad med energiforbruget?



OBS! Mangler at teste biokul udviklet på KU – Vil det gøre en forskel?

Konklusion

Opfølgning og vurdering

- Benmel har den bedste PFAS-sorption, og tilsat jern er den endnu bedre
- Stadig udfordringer med de kortkædede PFAS ved AOP
- Kombination af AOP med ultralyd virker lovende, men energikrævende
- Så ja, fuldstændig nedbrydning er måske mulig, men der er lidt vej endnu
- Opskalering, er nok mulig, men der er lidt vej endnu

