
Oprensning af PFAS-forurenet jord ved smouldering

Kirsten Rügge og Morten Dreyer, COWI
Warren Ferguson og Brian Harrison, Savron
Neal D. Durant, Geosyntec



Foto: Beredskabets netavis

Formål

- At udvikle en billigere og mere bæredygtig metode til rensning af PFAS-forurenet jord end eksisterende metoder
- At opnå fuld destruktion af PFAS-forbindelserne, herunder både kortkædede og langkædede, så der ikke ved oprensningen dannes nye svært nedbrydelige affalds-faser af PFAS, som skal bortskaffes på anden vis

Lokalitet

- Tidligere brandøvelsesplads i Oksbøl



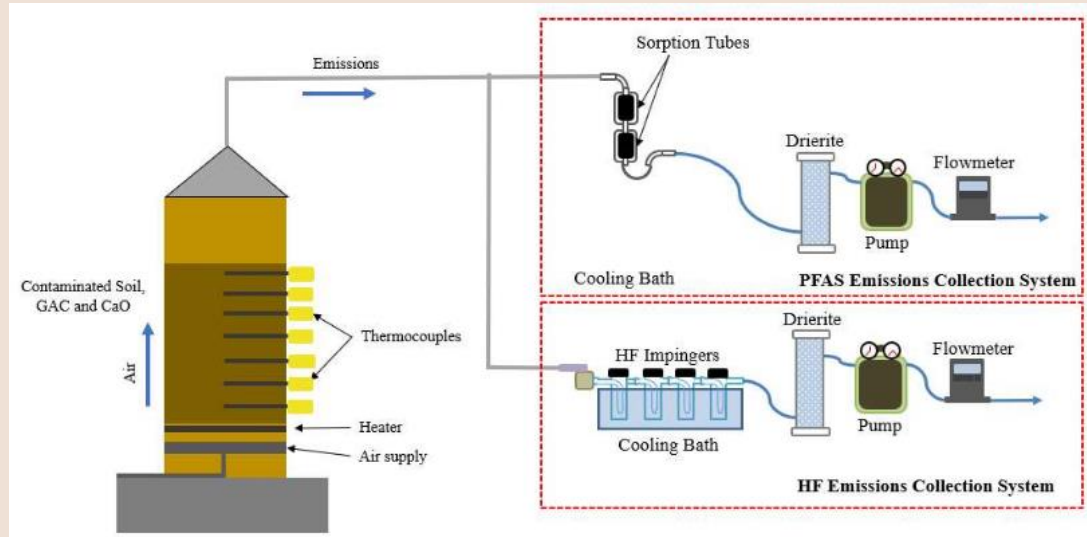
Metode-1

- Der er opstillet kolonneforsøg med smouldering
- Jord er blandet med GAC og CaO
- Jord analyseret før og efter smouldering



Metode-2

- Der er udført en forbrændingstest



Jord fra Oksbøl

Prøvenr.:	42918/24	42919/24		
Prøve ID:	Indenfor område - m u.t	Udenfor område - m u.t		
Dybde:	*1	*1		
Kommentar				
Parameter			Enhed	Metode
Tarstof	*3	64.5	88.2	% CSN ISO 11465
PFHpA, Perfluorheptansyre	*3	0.81	0.47	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFOSA	*3	53.4	0.124	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluoroctansulfonamid				
PFAS 22 i jord lav DL				- DIN 38414-14:2011
PFHxA, Perfluorhexansyre	*3	<6.60	0.92	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFOA , Perfluoroctansyre	*3	6.03	4.52	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFNA , Perfluoronansyre	*3	3.92	2.08	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFBS, Perfluorbutansulfonsyre	*3	0.72	<0.10	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFHxS	*3	5.42	0.12	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluorhexansulfonsyre				
PFOS , Perfluoroctansulfonsyre	*3	165	15.5	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFDS,	*3	6.80	<0.050	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluordecansulfonsyre				
PFBA, Perfluorbutansyre	*3	<0.650	0.307	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFPeA, Perfluorpentansyre	*3	<4.40	0.42	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFUnDA, Perfluorundecansyre	*3	11.6	4.69	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFDoDA, Perfluordodecansyre	*3	20.6	9.00	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFDA, Perfluordecansyre	*3	30.2	25.4	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
6:2 FTS, 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsyre	*3	1.47	<0.050	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFDoDS,	*3	4.84	<0.050	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluorododecansulfonsyre				
PFHpS,	*3	0.79	<0.10	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluorheptansulfonsyre				
PFNS,	*3	15.1	0.073	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluoronansulfonsyre				
PFPeS,	*3	0.559	<0.050	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluorpentansulfonsyre				
PFTrDA, Perfluortridecansyre	*3	0.576	0.174	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
PFTrDS,	*3	4.07	<0.20	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluortridecansulfonsyre				
PFUnDS,	*3	4.88	<0.20	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Perfluorundecansulfonsyre				
Sum af PFAS, 22 stoffer	*2	337	63.8	µg/kg TS DIN 38414-14:2011
Sum af PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS	*2	180	22.2	µg/kg TS DIN 38414-14:2011

GV 400

GV10



	µg/kg		µg/kg
Perfluorobutanoic acid (PFBA)	0,78	PFBA, Perfluorbutansyre	0,617
Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	1,1		
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	1,8	PFHxA, Perfluorhexansyre	0,92
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	1,3	PFHpA, Perfluorheptansyre	0,73
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	5	PFOA, Perfluoroctansyre	3,89
Perfluorononanoic acid (PFNA)	2,2	PFNA, Perfluoronansyre	1,60
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	24	PFDA, Perfluordecansyre	15,4
Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)	6,3	PFUnDA, Perfluorundecansyre	4,58
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	20	PFDoDA, Perfluordodecansyre	14,5
Perfluorotridecanoic acid (PFTRDA)	0,73	PFTRDA, Perfluortridecansyre	0,260
Perfluorotetradecanoic acid (PFTEDA)	1		
Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)	0,098	PFBS, Perfluorbutansulfonsyre	<0,10
Perfluoropentanesulfonic acid PFPes	0,14	PFPes, Perfluorpentansulfonsyre	<0,050
Perfluorohexanesulfonic acid(PFHxS)	1,2	PFHxS, Perfluorhexansulfonsyre	0,76
Perfluoroheptanesulfonic acid PFHpS	0,12	PFHpS, Perfluorheptansulfonsyre	<0,10
Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)	32	PFOS, Perfluoroctansulfonsyre	17,8
Perfluorononanesulfonic acid (PFNS)	0,67	PFNS, Perfluoronansulfonsyre	0,493
Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS)	0,6	PFDS, Perfluordecansulfonsyre	0,480
Perfluorododecanesulfonic acid	0,16	PFDoDS, Perfluordodecansulfonsyre	0,284
4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	0		
6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	1	6:2 FTS, 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsyre	0,296
8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	16		
Perfluorooctane Sulfonamide (PFOSA)	2,5	PFOSA, Perfluoroctansulfonamid	1,98
MeFOSA	0		
EtFOSA	0		
MeFOSAA	0		
EtFOSAA	2,6		
MeFOSE	0		
EtFOSE	2		
Hexafluoropropyleneoxide dimer acid	0		
4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	0		
Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	0		
Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	0		
Nonafluoro-3,6-dioxaheptanoic acid	0		
9Cl-PF3ONS (F-53B Major)	0		
11Cl-PF3OUdS (F-53B Minor)	0		
Perfluoro2ethoxyethanesulfonic acid	0		
3-Perfluoropropylpropanoic acid	0		
2H2H3H3H-Perfluorooctanoic acid	0		
3-Perfluoroheptylpropanoic acid	0		
		PFPeA, Perfluorpentansyre	0,63
		PFTRDS, Perfluortridecansulfonsyre	<0,20
		PFUnDS, Perfluorundecansulfonsyre	0,30
Sum af PFAS, 40 stoffer	123,3	Sum af PFAS, 22 stoffer	65,5
Sum af PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS	40,4	Sum af PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS	24,0

Analyte	Units	Pre-treatment Soil		Post-treatment Soil	
		RDL	COWI-PF-PRE	RDL	COWI-PF-POST-TC15
PFAS in Soil (EPA Draft Method 1633)					
Perfluorobutanoic acid (PFBA)	ng/g	0.80	0.78	0.80	<0.066
Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	ng/g	0.40	1.1	0.40	<0.031
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	ng/g	0.20	1.8	0.20	<0.022
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	ng/g	0.20	1.3	0.20	<0.027
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	ng/g	0.20	5.0	0.20	<0.036
Perfluorononanoic acid (PFNA)	ng/g	0.20	2.2	0.20	<0.049
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	ng/g	0.20	24	0.20	<0.030
Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)	ng/g	0.20	6.3	0.20	<0.031
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	ng/g	0.20	20	0.20	<0.030
Perfluorotridecanoic acid (PFTRDA)	ng/g	0.20	0.73	0.20	<0.040
Perfluorotetradecanoic acid (PFTEDA)	ng/g	0.20	1.0	0.20	<0.025
Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)	ng/g	0.18	0.098	0.18	<0.018
Perfluoropentanesulfonic acid PFPeS	ng/g	0.19	0.14	0.19	<0.026
Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)	ng/g	0.18	1.2	0.18	<0.022
Perfluoroheptanesulfonic acid PFHpS	ng/g	0.19	0.12	0.19	<0.045
Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)	ng/g	1.9	32 (1)	0.19	<0.028
Perfluorononanesulfonic acid (PFNS)	ng/g	0.19	0.67	0.19	<0.040
Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS)	ng/g	0.19	0.60	0.19	<0.020
Perfluorododecanesulfonic acid	ng/g	0.19	0.16	0.19	<0.063
4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	ng/g	0.75	<0.094	0.75	<0.094
6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	ng/g	0.76	1.0	0.76	<0.12
8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	ng/g	0.77	16	0.77	<0.15
Perfluorooctane Sulfonamide (PFOSA)	ng/g	0.20	2.5	0.20	<0.018
MeFOSA	ng/g	0.20	<0.030	0.20	<0.030
EtFOSA	ng/g	0.20	<0.013	0.20	<0.013
MeFOSAA	ng/g	0.20	<0.046	0.20	<0.046
EtFOSAA	ng/g	0.20	2.6	0.20	<0.059
MeFOSE	ng/g	2.0	<0.26	2.0	<0.26
EtFOSE	ng/g	2.0	2.0	2.0	<0.59
Hexafluoropropyleneoxide dimer acid	ng/g	0.80	<0.077	0.80	<0.077
4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ng/g	0.76	<0.077	0.76	<0.077
Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	ng/g	0.40	<0.024	0.40	<0.024
Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	ng/g	0.40	<0.050	0.40	<0.050
Nonafluoro-3,6-dioxaheptanoic acid	ng/g	4.0	<0.54	4.0	<0.54
9Cl-PF3ONS (F-53B Major)	ng/g	0.75	<0.082	0.75	<0.082
11Cl-PF3OUdS (F-53B Minor)	ng/g	0.76	<0.096	0.76	<0.096
Perfluoro2ethoxyethanesulfonic acid	ng/g	0.36	<0.063	0.36	<0.063
3-Perfluoropropylpropanoic acid	ng/g	1.0	<0.26	1.0	<0.26
2H2H3H3H-Perfluorooctanoic acid	ng/g	5.0	<0.89	5.0	<0.89
3-Perfluoroheptylpropanoic acid	ng/g	5.0	<0.85	5.0	<0.85

Sum 40
Sum 4

123
40

Analyte	Units	Pre-treatment	Post-treatment
PFAS in Soil (DIN 38414-14:2011)			
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	µg/kg	0.73	<0.20
Perfluorooctane Sulfonamide (PFOSA)	µg/kg	1.98	<0.050
PFAS ₂₂ In Soil Low DL	-	-	-
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	µg/kg	0.92	<0.20
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	µg/kg	3.89	<0.050
Perfluorononanoic acid (PFNA)	µg/kg	1.6	<0.050
Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)	µg/kg	<0.10	<0.10
Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)	µg/kg	0.76	<0.10
Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)	µg/kg	17.8	<0.050
Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS)	µg/kg	0.48	<0.050
Perfluorobutanoic acid (PFBA)	µg/kg	0.617	<0.050
Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	µg/kg	0.63	<0.20
Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)	µg/kg	4.58	<0.050
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	µg/kg	14.5	<0.050
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	µg/kg	15.4	<0.050
6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	µg/kg	0.296	<0.050
Perfluorododecanesulfonic acid (PFDoDS)	µg/kg	0.284	<0.050
Perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS)	µg/kg	<0.10	<0.10
Perfluorononanesulfonic acid (PFNS)	µg/kg	0.493	<0.050
Perfluoropentanesulfonic acid (PFPeS)	µg/kg	<0.050	<0.050
Perfluorotridecanoic acid (PFTRDA)	µg/kg	0.26	<0.050
Perfluorotridecanesulfonic acid (PFTRDS)	µg/kg	<0.20	<0.20
Perfluoroundecanesulfonic acid (PFUnDS)	µg/kg	0.3	<0.20
Sum of PFAS ₂₂	µg/kg	65.5	<1.00
Sum of PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS	µg/kg	24.0	<0.125

Resultater



- Forbrændingstesten viste stærk selvopretholdende ulmende forbrænding
- Den gennemsnitlige toptemperatur, der blev registreret for denne smouldering test, var 955 °C med temperaturer i intervallet 851-1159 °C
- Hastigheden af den ulmende front blev anslået til at være 1,04 cm/min (eller 0,62 m/t)
- Hastigheden af den ulmende front afhænger af jordegenskaber (heterogenitet, permeabilitet, vandindhold m.m.) og massen af brændstof (i dette tilfælde GAC),
- Alle PFAS, der blev analyseret for, blev reduceret til under detektionsgrænsen efter behandling (smouldering)



Resultater-gas

- Den totale masse fluorid (F⁻) påvist i opløsningen fra emissionsfælden, korrigeret for flow, var ca. 0,559 mg F⁻. Sammenlignet med massen af organisk fluor i jordprøven før behandling repræsenterer dette 227% af fluor som HF i emissionsgas.
- Den samlede masse af PFAS, der blev påvist i emissionerne, omregnet til ækvivalent organisk fluor og korrigeret for flow, var ca. 0,38 mg F. Sammenlignet med massen af organisk fluor i jordprøven før behandling, repræsenterer dette en 153% genfindning af flygtige PFAS i emissioner.
- Den høje relative genfindning af fluorid/PFAS kan skyldes flere faktorer:
 - Kilder til organisk F, såsom PFAS-precursorer og andre PFAS-forbindelser til stede i jorden, som ikke påvises ved den udførte PFAS-analyse og/eller
 - Naturligt forekommende uorganisk fluorid i jord.



Supplerende dokumentation

- En jordprøve blev efterfølgende udtaget fra den oprindelig jord til analyse for hhv. uorganisk F, organisk F og Top-assay (PFAS precursorer)
- Der var et meget stort indhold af uorganisk F i jorden
- Der var et meget stort indhold af organisk F i form af precursorer i jorden, som ikke blev analyseret for med de anvendte metoder, hverken 40 stk. PFAS (EPA) eller 22 stk. PFAS (MST)
- Den opsamlede mængde af hhv. uorganisk F (opsamlet som flussyre, HF), organisk F (fra PFAS) i gassen udgjorde derfor kun ca. 5% af det totale indhold før behandling med smouldering



Overvejelser

- Der kræves en tilstrækkelig permeabel matrix (typisk silt-sand eller grovere) for at lette luftinjektionen
- Behandling af f.eks. leret jord kan lattes ved at iblande grovkornet jord for at øge permeabiliteten.
- I fremtidigt arbejde kunne anvendelse af brugt GAC fra vandbehandling eller andre systemer overvejes som en mulighed for at behandle flere forurenende stoffer på samme tid med STARx samt for at minimere omkostninger til GAC
- Behandling af kondensat: Det skal bemærkes, at kondensat, der genereres under smouldering, påvirkes af flere faktorer, herunder jordens vandindhold og omgivelsestemperaturer
- Anvendelse af CaO øger pH i jord, som potentielt skal justeres efter behandling

Anbefalinger

- Massebalance - jord, gas, kondensat
- Bestemmelse af precursorer og andre kilder til organisk F i jord
- Bestemmelse af uorganisk F i jord
- Undersøge den potentielle forekomst af residual (tilbageværende) PFAS og PFAS-precursorer i jorden under de eksisterende detektionsgrænser
- Evt. analysere for andre stoffer end standard 40/22 (historik)
- Udføre forsøg på pilotskala on-site til optimering af processer og skalering