



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Forundersøgelse af PFAS-rensning med on-site ionbytning, regenerering og destruktion **FASE 1**

Miljøprojekt nr. 2277
September 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Rikke Bruun Munk Andersen, Ultraaqua A/S

Ulf Nielsen, Ultraaqua A/S

Morten Møller Klausen, Ultraaqua A/S

ISBN: 978-87-7038-648-7

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Forord	4
2.	Sammenfatning	5
3.	Summary	6
4.	Indledning	7
5.	Afværgvand fra Københavns Lufthavn	9
5.1	Almindelige drikkevandsparametre	9
5.2	PFAS22	9
6.	Test og udvælgelse af resin	11
6.1	Metode til indledende batchforsøg	11
6.2	Resultater fra indledende batchforsøg	11
7.	Mætning, eluering og test af resin	13
7.1	Metode	13
7.2	Resultater fra 3-dags forsøg	13
7.2.1	Mætning af resin over 3 dage	13
7.2.2	Eluering af resin efter 3 dages mætning	15
7.3	Resultater fra 10-dags forsøg	16
7.3.1	Mætning af resin over 10 dage	16
7.3.2	Eluering af resin efter 10 dages mætning	17
7.3.3	Test efter eluering	18
8.	Test af elektrokemisk celle til PFAS-destruktion	19
8.1	Metode og forsøgssetup	19
8.2	Resultater fra elektrokemisk destruktion	20
9.	Referencer	24

1. Forord

Denne rapport udgør rapporteringen af TUP-projektet ”Udvikling af miljø- og klimavenlig PFAS-rensningsteknologi med on-site ionbytning/adsorption, regenerering og destruktions - Fase I”.

Projektet blev igangsat i oktober 2022 og afsluttet i april 2024.

Projektets deltagere var Region Hovedstaden, Center for Regional Udvikling, Miljøenheden og Ultraaqua A/S.

Projektets arbejdsgruppe har bestået af:

Line Mørkebjerg Fischer, Region Hovedstaden, Center for Regional Udvikling

Niels Døssing Overheu, Region Hovedstaden, Center for Regional Udvikling

Rikke Bruun Munk Andersen, Ultraaqua A/S

Morten Møller Klausen, Ultraaqua A/S

Ulf Nielsen, Ultraaqua A/S (Projektleder)

Rapporten er udarbejdet af Rikke Bruun Munk Andersen, Ulf Nielsen og Morten Møller Klausen alle fra Ultraaqua A/S.

2. Sammenfatning

Konventionel teknologi til rensning af forurenede grundvand/afværgvand for PFAS er typisk behandling med granulært aktivt kul (GAC) efterfulgt af engangsionbytter resiner (single-use resiner). PFAS opsamles på GAC og resiner og disse transporteres efter brug typisk til højtemperaturforbrænding (>1.200 °C). Hele denne konventionelle proces er klima- og miljøbelastende.

Projektets mål har været at udvikle PFAS-renseteknologi, der set ud fra et helhedsperspektiv, er mindre miljøbelastende end de konventionelle metoder. Projektets teknologiske princip er at anvende regenererbare resiner, som har en længere levetid end single-use-resiner, og som ikke skal sendes til destruktion når de er opbrugt. I stedet regenereres resinene ved en eluering, og eluatet med PFAS-forbindelserne opsamles til on-site destruktion. Destruktionen, med defluorerende af PFAS-forbindelserne, er testet via avancerede reductive processer i en elektrokemisk reaktor.

Den indledende udvælgelse af resin viste, at polystyrenbaserede resiner generelt var mere effektive til at fjerne PFAS22 fra afværgvandet fra Københavns Lufthavn end polystyren- og polyamid-baserede resiner. Det bedste resin viste en fjernelse af PFAS22 på 99,0-99,6% og blev brugt til videre undersøgelse.

Mætningsforsøg blev udført over 3 og 10 dage og viste at sulfonsyre-forbindelser og langkædede carboxylsyre-forbindelser har en høj og stabil fjernelse fra afværgvandet med resinene. De primære PFAS-forbindelser i afværgvandet er PFHxS og PFOS, og resinene viste på dag 10 en fortsat høj fjernelse af disse forbindelser på hhv. 99,7% og 99,9%. Kortkædede carboxylsyre-forbindelser viste en god men lavere fjernelse på dag 1 ift. de øvrige PFAS-forbindelser og man målte desuden et større fald i fjernelseseffektivitet over de 3 og 10 dage.

Regenerering af resiner fra mætningsforsøgene med NaOH og ethanol viste en genfindning af PFAS22 på 29-38%. Den generelt lave genfindning af PFAS kan skyldes at en god fjernelse af PFAS er modstridende med en god regenerering af resinene, da begge dele afhænger af, hvor godt PFAS bindes til resinene. Efter regenereringen var effektiviteten af resinene på niveau med den oprindelige effektivitet fra dag 1 i mætningsforsøgene.

Testen af PFAS-destruktion i elektrokemisk reaktor viste nedbrydning af PFAS22, men processen foregik relativt langsomt (31% nedbrydning over 7,5 timer) og fuldstændig destruktion af PFAS i eluat vil være en langvarig proces. Dette skal sammenlignes med at Ultraqua sideløbende med nærværende projekt testede destruktion af PFAS i eluat med brug af en UV-baseret reduktionsproces. Her kunne man måle 68% nedbrydning af PFAS22 over 2 timer. I et kommende Fase II-projekt med pilottest af destruktion af opsamlet eluat vil det derfor være mere oplagt at gå videre med UV-reduktionsprocessen fremfor brug af elektrokemisk celle.

3. Summary

Conventional technology for purifying contaminated groundwater/remediation water for PFAS typically involves treatment with granular activated carbon (GAC) followed by single-use ion exchange resins. PFAS is collected on GAC and resins, which are then typically transported for high-temperature incineration (>1,200°C) after use. This entire conventional process is climate and environmentally burdensome.

The aim of the project has been to develop PFAS purification technology that, from a holistic perspective, is less environmentally burdensome than conventional methods. The technological principle of the project is to use regenerable resins, which have a longer lifespan than single-use resins and do not need to be sent for destruction when depleted. Instead, the resin is regenerated by elution, and the eluate containing PFAS compounds is collected for on-site destruction. Destruction, involving the defluorination of PFAS compounds, is tested via advanced reductive processes in an electrochemical reactor.

The initial selection of resin showed that polystyrene-based resins were generally more effective in removing PFAS22 from the remediation water from Copenhagen Airport than polystyrene and polyamide-based resins. The best resin showed a removal of PFAS22 at 99.0-99.6% and was used for further investigation.

Saturation tests were conducted over 3 and 10 days, showing that sulfonic acid compounds and long-chain carboxylic acid compounds have a high and stable removal from the remediation water with the resin. The primary PFAS compounds in the remediation water are PFHxS and PFOS, and the resin showed on day 10 a continued high removal of these compounds at 99.7% and 99.9%, respectively. Short-chain carboxylic acid compounds showed good but lower removal on day 1 compared to the other PFAS compounds, and there was also a greater decrease in removal efficiency over the 3 and 10 days.

Regeneration of resins from saturation tests with NaOH and ethanol showed a recovery of PFAS22 at 29-38%. The generally low recovery of PFAS may be due to a good removal of PFAS being contradictory to good regeneration of the resin, as both depend on how well PFAS binds to the resin. After regeneration, the efficiency of the resin was at the level of the original efficiency from day 1 in the saturation tests.

Testing of PFAS destruction in an electrochemical reactor showed degradation of PFAS22, but the process was relatively slow (31% degradation over 7.5 hours), and complete destruction of PFAS in the eluate would be a prolonged process. This should be compared to investigations performed by Ultraaqua, which concurrently with the current project tested the destruction of PFAS in eluate using a UV-based reduction process. Here, 68% degradation of PFAS22 was measured over 2 hours. In a forthcoming Phase II project with pilot testing of destruction of collected eluate, it would therefore be more appropriate to proceed with the UV reduction process rather than the use of an electrochemical cell.

4. Indledning

De danske regioner renser store mængder forurenede grundvand for at sikre rent drikkevand. Alene Region Hovedstaden har omkring 70 vandbehandlingsanlæg, som renser forurenede grundvand, primært ved kulfiltrering. Stikprøver viser, at der flere steder findes PFAS som sekundær forurening – også i det rensede vand. Det rensede vand ledes til overfladevand eller reinfiltres til grundvandsmagasinet. De nye lave grænseværdier for PFAS skal derfor overholdes ift. udledning til overfladevand og ved infiltration til grundvandsmagasinet. Det kræver mange steder yderligere rensning udover kulfiltrering. Region Hovedstaden er desuden i gang med at undersøge en række brandøvelsespladser og forventer at skulle foretage afværge på flere af disse lokaliteter. Der er derfor behov for at finde en bæredygtig og kosteffektiv metode til PFAS rensning, som er effektiv til både kort- og langkædede PFAS stoffer og som kan rense ned til de lave grænseværdier for drikkevand, grundvand og overfladevand.

Konventionel teknologi til rensning af forurenede grundvand/afværgevand for PFAS er typisk behandling med granulært aktivt kul (GAC) efterfulgt af engangsionbytter resiner (single-use resiner). PFAS opsamles på GAC og resiner og disse transporteres efter brug typisk til højtemperaturforbrænding (>1.200 °C). Hele denne konventionelle proces er klima og miljøbelastende. Aktivt kul produceres typisk ud fra fossilt kul/ kokoskaller og aktiveringsprocessen er særdeles energikrævende (produktion af 1 tons aktivt kul har typisk et energiforbrug på 109-124 GJ pr. tons). GAC og single-use resiner skal transporteres til højtemperaturforbrænding, der har et højt CO₂ aftryk samtidigt med at det endnu ikke er dokumenteret/målt på forbrændingsanlæggene, at PFAS faktisk destrueres til uskadelige forbindelser i forbrændingsprocessen.

I de senere år er superkritisk vandoxidation (SCWO) også begyndt at blive anvendt til behandling af de brugte single-use resiner med opsamlet PFAS. SCWO-reaktorer opereres under høje temperaturer (>374 °C) og højt tryk (>221 bar), hvorfor driften er både energikrævende og risikofyldt (eksplosionsfare). Samtidigt er der beskedent dokumentation for at PFAS omsættes fuldstændigt til uskadelige forbindelser i SCWO (se fx /1/).

Nærværende projekts mål har været at udvikle PFAS-renseteknologi, der set ud fra et helhedsperspektiv, er mindre miljøbelastende end de konventionelle metoder. Projektets teknologiske princip er at anvende regenererbare resiner, som har en længere levetid end single-use resiner, og som ikke skal sendes til destruktion når de er opbrugt. I stedet regenereres resinene ved en eluering, og eluatet med PFAS-forbindelserne opsamles til on-site destruktion. Destruktionen, med de-fluorering af PFAS-forbindelserne, sker via avancerede reductive processer i en elektrokemisk reaktor.

Den elektrokemiske rensning opererer under almindelige omgivelserforhold (temperatur og tryk), og via dannelse af kraftige reductive specier, såsom frie elektroner (e^-_{aq}), nedbryder den PFAS til uskadelige organiske forbindelser og frit fluorid. Den elektrokemiske celle designes med en membranadskillelse mellem anode og katode, og den PFAS-holdige væske løber igennem det katodiske kammer, hvori der er kraftige reductive forhold med høj dannelse af frie elektroner (e^-_{aq}). Ved denne proces vil der forventeligt kunne opnås en effektiv defluorering af PFAS-forbindelserne. Ved at gennemføre processerne onsite vil man spare ressourcer til transport og efterfølgende højtemperaturforbrænding.

Projektets formål har på denne baggrund været at udvikle og teste PFAS-renseteknologi til forurenede grundvand/afværgevand baseret på regenererbare resiner efterfulgt af on-site destruktion/defluorering af de opsamlede PFAS-forbindelser via elektrokemisk rensning. Rensningen

af grundvand/afværgvand skal sikre at både drikkevandskrav, og EQS-værdier for udledning til vandmiljøet, overholdes. Destruktionen/defluoreringsprocessen af opsamlet PFAS skal sikre – via løbende monitorering af processen – at PFAS omsættes til uskadelige organiske forbindelser. I dette forprojekt har man indledningsvist fokuseret på fjernelse af PFAS22. I Fase II-projektet vil man inddrage målinger af total organisk bundet fluor og fluorid.

Projektets udvikling og test af renseteknologierne foregår både i laboratorie- og pilotskala. Nærværende projekt omfatter forprojektets laboratorieforsøg, som udgør Fase I. Fase II består af pilotskala-undersøgelser af de mest lovende metoder fra laboratorieundersøgelserne.

Projektets eksperimentelle aktiviteter i laboratoriet (Fase I) skal skabe vidensgrundlaget for, hvilke resiner/adsorbenter, hvilke elueringsvæsker og hvilken type elektrokemisk behandling, der skal undersøges i Fase II. Laboratorieaktiviteterne har omfattet følgende:

- Innovative regenererbare resiner (resiner med forskellige ionbytter grupper og "backbone" dvs. forskellige materialetyper, som de funktionelle grupper i resinnet er bundet til) blev testet i forhold til PFAS-renteeffektivitet. Afværgvand fra Københavns lufthavn blev anvendt til forsøgene
- Eluerings-teknikker og væsker er testet i forhold til de mest effektive resiner. Elueringsvæsker blev sammensat og testet med henblik på at de både var effektive til rensning og kunne give optimal destruktion i den efterfølgende elektrokemiske rensning
- Elektrokemisk rensning med destruktion/defluorering af PFAS af eluat. Forskellige reaktor-setup's og strømdeksiteter blev undersøgt. PFAS-destruktionen blev fulgt løbende via målinger af PFAS22-forbindelserne

Laboratorieaktiviteterne blev udført i Ultraaqua's laboratorium i Aalborg.

5. Afværgevand fra Københavns Lufthavn

Projektets laboratorietests blev udført med afværgevand fra PFAS-forurening i Københavns Lufthavn. Afværgevandet stammer fra Københavns Lufthavns fem borer med en samlet oppumpning på ca. 6,5 m³/t. Der blev udtaget 50 liter prøve til projektets forsøg. Prøven blev udtaget af rådgivningsvirksomheden WSP på vegne af Region Hovedstaden.

På daværende tidspunkt oppumpede Region Hovedstaden også 5 m³/t fra boring (B201), som blev ledt til samme ledning/vandbehandling til fjernelse af chlorerede opløsningsmidler. Oppumpning fra denne boring var stoppet under prøvetagningen.

5.1 Almindelige drikkevandsparametre

TABEL 1 viser analyseresultater for almindelige drikkevandsparametre for afværgevandet fra Københavns Lufthavn. Analyserne blev udført af Eurofins A/S.

TABEL 1 Resultater fra analyse for almindelige drikkevandsparametre i afværgevand fra Københavns Lufthavn

Komponent	Resultat	Enhed
Prøvens farve	Farveløs	
pH	7,5	pH
Temperatur ved pH-måling	20	°C
Tørstof, filtreret	760	mg/l
Konduktivitet (Ledningsevne)	120	mS/m
Turbiditet	2,7	FNU
Ammoniak+ammonium-N, filtreret	0,011	mg/l
Nitrit, filtreret	< 0,05	mg/l
Nitrat, filtreret	4,1	mg/l
Chlorid, filtreret	84	mg/l
Aggressiv kuldioxid	3	mg/l
Hydrogencarbonat	490	mg/l
Hårdhed, total	31	°dH
Calcium (Ca)	180	mg/l
Magnesium (Mg)	24	mg/l
NVOC, ikke-flygtigt org. kulstof	3,8	mg/l
VOC, flygtigt org. kulstof	< 0,5	mg/l
TOC, totalt org. kulstof	3,8	mg/l

Det fremgår af tabellen at vandet er særdeles hårdt (31 °dH), som det også er tilfældet for hovedparten af drikkevandet på resten af Amager.

5.2 PFAS22

Resultater fra analyser for PFAS22 fremgår af TABEL 2. Analyserne blev udført af Eurofins A/S. I nærværende projekt beskriver PFAS22 summen af nedenstående 22 PFAS-forbindelser, mens PFAS4 udgør summen af PFOA, PFOS, PFNA og PFHxS.

TABEL 2 Resultater fra analyse for PFAS22 i afværgvand fra Københavns Lufthavn

Komponent	Resultat	Enhed
PFBA (Perfluorbutansyre)	77	ng/l
PFBS (Perfluorbutansulfonsyre)	235	ng/l
PFPeA (Perfluorpentansyre)	300	ng/l
PFPeS (Perfluorpentansulfonsyre)	250	ng/l
PFHxA (Perfluorhexansyre)	670	ng/l
PFHxS (Perfluorhexansulfonsyre)	2200	ng/l
PFHpA (Perfluorheptansyre)	150	ng/l
PFHpS (Perfluorheptansulfonsyre)	93	ng/l
PFOA (Perfluoroktansyre)	540	ng/l
PFOS (Perfluoroktansulfonsyre)	3350	ng/l
6:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	109,5	ng/l
PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	<10	ng/l
PFNA (Perfluornonansyre)	<10	ng/l
PFNS (Perfluornonansulfonsyre)	<10	ng/l
PFDA (Perfluordekansyre)	<10	ng/l
PFDS (Perfluordekansulfonsyre)	<10	ng/l
PFUnDA (Perfluorundekansyre)	<10	ng/l
PFUnDS (Perfluorundekansulfonsyre)	<10	ng/l
PFDoDA (Perfluordodekansyre)	<10	ng/l
PFDoDS (Perfluordodekansulfonsyre)	<10	ng/l
PFTTrDA (Perfluortridekansyre)	<10	ng/l
PFTTrDS (Perfluortridekansulfonsyre)	<10	ng/l
Sum af PFOA, PFOS, PFNA og PFHxS	6100	ng/l
Sum af PFAS22	8000	ng/l

TABEL 2 viser at det er PFOS og PFHxS, der optræder i højeste koncentrationer. Tilsammen udgør summen af disse to stoffer omkring 70% af den samlede koncentration af PFAS22.

6. Test og udvælgelse af resin

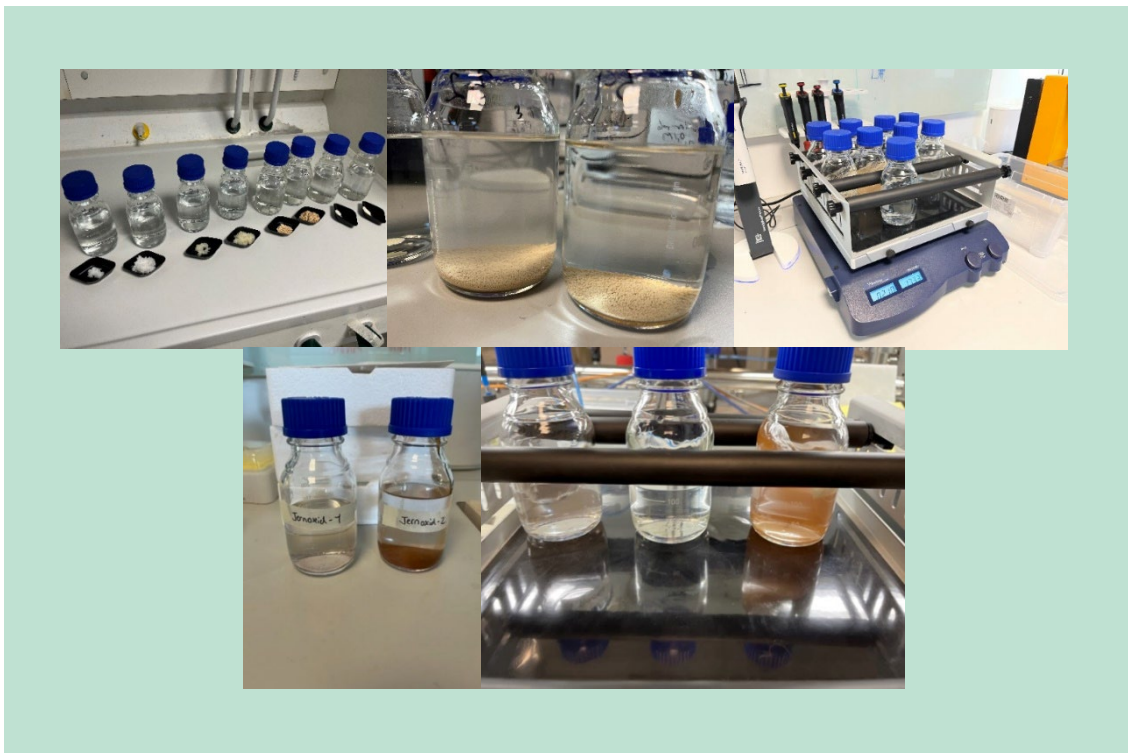
6.1 Metode til indledende batchforsøg

Til at teste fjernelsen af PFAS i afværgenvandet fra Københavns Lufthavn, blev 5 forskellige resiner og jernoxid undersøgt. Nedenfor ses en oversigt over resinerne og deres respektive backbone-struktur.

- Resin 1 - polyakrylbaseret
- Resin 2 - polystyrenbaseret
- Resin 3 - polystyrenbaseret
- Resin 4 - polyaminbaseret
- Resin 5 - polystyrenbaseret

For hvert resin blev 2 batchforsøg foretaget med hhv. høj og lav koncentration af resin. Batchforsøgene blev foretaget ved at blande resin i afværgenvandet og sætte det til omrøring i 24 timer. Sideløbende blev en 0-prøve sat til omrøring, som kun bestod af afværgenvand og ikke var tilsat noget resin.

Samme procedure blev brugt til at undersøge fjernelsen af PFAS med jernoxid ved både høj og lav koncentration. I disse forsøg var omrøringstiden 72 timer. Billeder fra batchforsøgene kan ses i FIGUR 1.



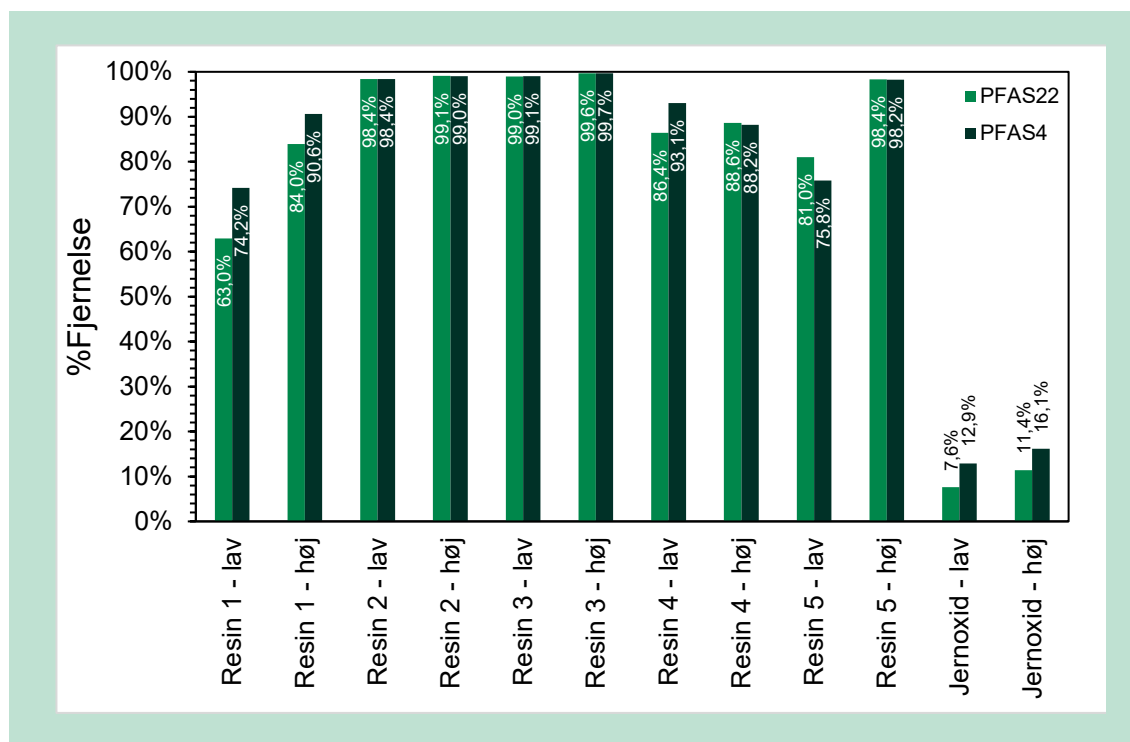
FIGUR 1 Batchforsøg til test af forskellige resiner og jernoxid

6.2 Resultater fra indledende batchforsøg

Koncentrationen af PFAS22 blev målt af Eurofins A/S i vandet fra Københavns Lufthavn efter behandling med resin og sammenholdt med fjernelsen af PFAS i 0-prøverne. Resultaterne kan ses i FIGUR 2. Ud fra disse resultater var jernoxid mindst effektiv til at fjerne både PFAS22 og

PFAS4 på trods af en forsøgstid på 72 timer. I forsøgene med jernoxid var fjernelsesprocent for både PFAS4 og 22 blot 7,6%-16,1% ved både høj og lav koncentration.

Sammenlignes resinernes fjernelseseffektivitet, havde Resin 1 og 4 samt Resin 5 ved lav koncentration den laveste effektivitet. Resin 2 og 3 var mest effektive med en fjernelsesprocent på mere end 98% ved både høj og lav koncentration af resin. Samme effektivitet blev opnået for Resin 5 ved høj koncentration. Fælles for disse resiner er en backbone-struktur baseret på polystyren. Den højeste fjernelse af PFAS4 og 22 blev opnået med Resin 3, som derfor blev udvalgt til videre undersøgelse.



FIGUR 2 Fjernelse af PFAS i vand fra Københavns Lufthavn ved brug af resin 1-5 samt jernoxid ved høj og lav koncentration

Udover koncentrationen af PFAS, blev målinger af UV-transmission (UVT) ved 254 nm også udført under forsøgene. For Resin 3 steg UVT fra 85,5% inden forsøget til 97,9% og 90,9% for hhv. lav og høj koncentration efter forsøget. Det er et udtryk for at vandet er blevet renere som følge af tilsætningen af resin.

7. Mætning, eluering og test af resin

7.1 Metode

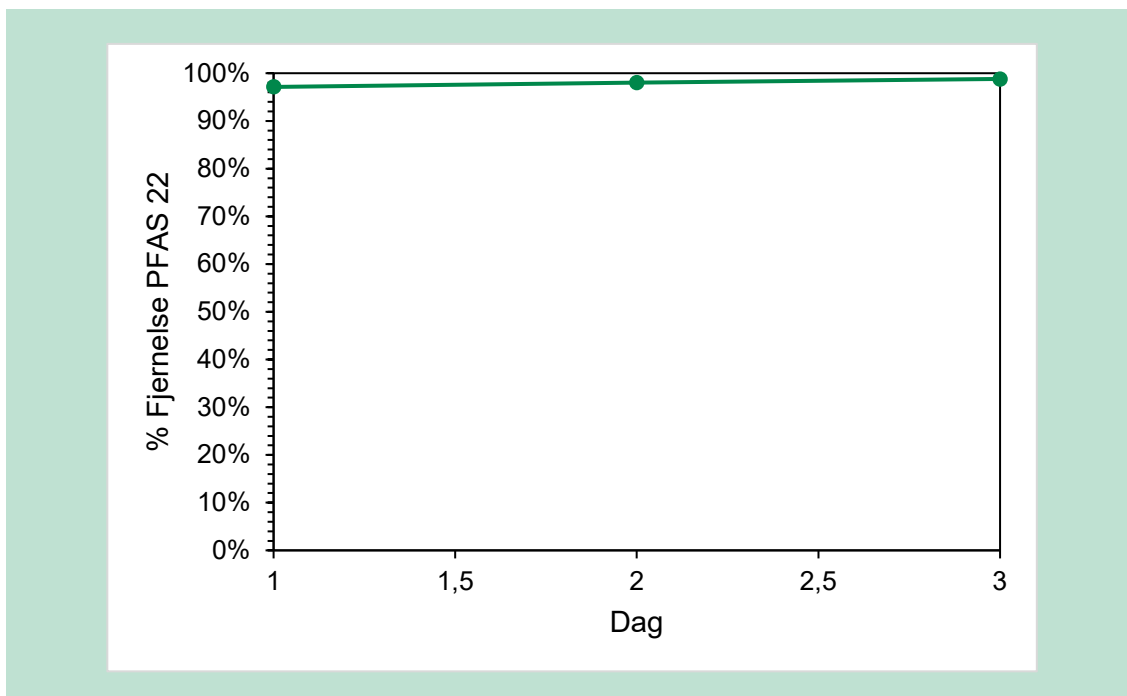
For at teste hvor godt PFAS kan elueres fra Resin 3 blev et mætningsforsøg udført ved at tilsætte resinets til afværge vandet og lade det omrøre i 24 timer. Efter 24 timer blev resinets filtreret fra og samme resin blev tilsat til en ny portion ubehandlet afværge vand. Den proces blev gentaget over 3 dage, så resinets i alt havde behandlet afværge vandet i 3x 24 timer. På den tid havde resinets behandlet 300x resinets eget volumen (svarende til 300 bed volumes). Efter sidste dag blev resinets filtreret fra og tilsat en elueringsvæske bestående af NaOH i 24 timer og derefter tilsat en ny elueringsvæske bestående af NaOH og ethanol i yderligere 24 timer.

Samme mætningsforsøg blev udført igen, men denne gang over 10 dage. Dvs. at resinets havde behandlet 1000 bed volumes. Efter sidste dag blev resinets filtreret fra og tilsat en elueringsvæske bestående af NaOH og ethanol og sat til omrøring i 24 timer. For at teste performance efter eluering, blev et nyt batchforsøg udført med det regenererede resin.

7.2 Resultater fra 3-dags forsøg

7.2.1 Mætning af resin over 3 dage

Koncentrationen af PFAS22 blev målt i det behandlede afværge vandet på både dag 1, 2 og 3 og fjernelsen af PFAS22 kan ses i FIGUR 3. Dag 1 gav en fjernelse på 97,1% og forsøget viste en mindre stigning over tid til 98,8% på dag 3.



FIGUR 3 Procentvis fjernelse af PFAS22 ved 3-dags mætningsforsøg

Ud af de 22 PFAS-forbindelser der analyseres for, er 11 af forbindelserne til stede i afværgvandet. Fjernelsen af de 11 forbindelser på dag 1, 2 og 3 kan ses i FIGUR 4. Fjernelsesprocenter angivet med '> x %' betyder at målingen har været under detektionsgrænsen og at den eksakte koncentration derfor ikke kendes.

Generelt blev en god og stabil fjernelse af 6:2FTS, kortkædede sulfonsyrer (PFBS, PFPeS og PFHxS) og langkædede carboxylsyrer (PFHpA og PFOA) opnået over de 3 dage på mere end 98,4%.

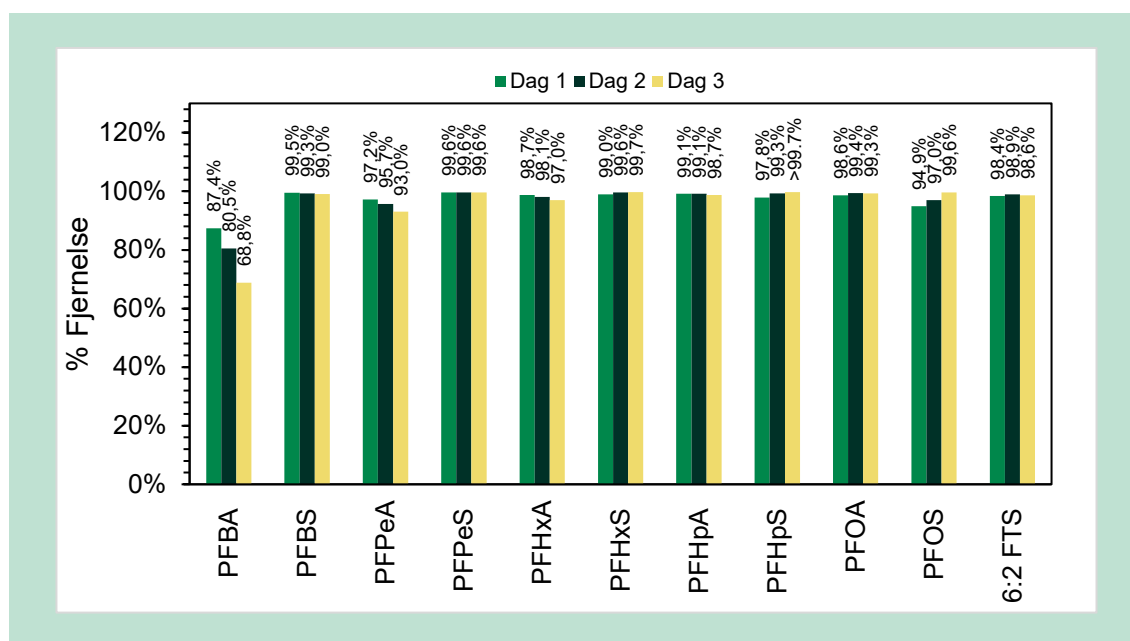
For de langkædede sulfonsyrer (PFHpS og PFOS) var en svag tendens til, at fjernelsen blev forbedret over de 3 dage. Det kan skyldes sekundær adsorption hvor forbindelserne adsorberes til allerede adsorberede forbindelser og ikke direkte til resinet. Fjernelse af de langkædede sulfonsyrer var højere end 94,9% alle dage.

Fjernelsen af kortkædede carboxylsyrer (PFBA, PFPeA, PFHxA) blev forringet jo kortere kæden blev og oplevede samtidig et større fald i fjernelse fra dag 1 til dag 3. Dvs. at PFBA havde den laveste fjernelsesprocent på dag 1 på 87,4% og falder til 68,8% på dag 3.

Den lavere fjernelse af PFBA sammenlignet med de øvrige forbindelser stemmer overens med litteraturen. Fjernelse af PFAS med resiner kan tilskrives to mekanismer: elektrostatisk og non-elektrostatisk interaktion. Elektrostatisk interaktion indebærer en ionbytning mellem negativt ladede ioner bundet til resinet og den negativt ladede funktionelle gruppe i PFAS-forbindelserne. Oxygen-atomerne i sulfonsyre-gruppen har vist sig at være mere negativt ladede end i carboxylsyre-gruppen, hvilket medfører stærkere elektrostatisk interaktion til resinet og dermed bedre fjernelse af sulfonsyre-forbindelserne.

Non-elektrostatisk interaktion indebærer adsorption af den hydrofobe kæde i PFAS-forbindelserne til resinet som følge af van der Waals interaktioner. Jo længere PFAS-forbindelserne er, jo mere hydrofobe vil de være og jo større vil interaktionen være med resinet. Det resulterer i en stor fjernelse af PFAS fra vandet. /2/

PFBA er både den korteste forbindelse og har en carboxylsyre som funktionel gruppe, hvilket forklarer hvorfor det er sværest at fjerne denne forbindelse fra afværgvandet.



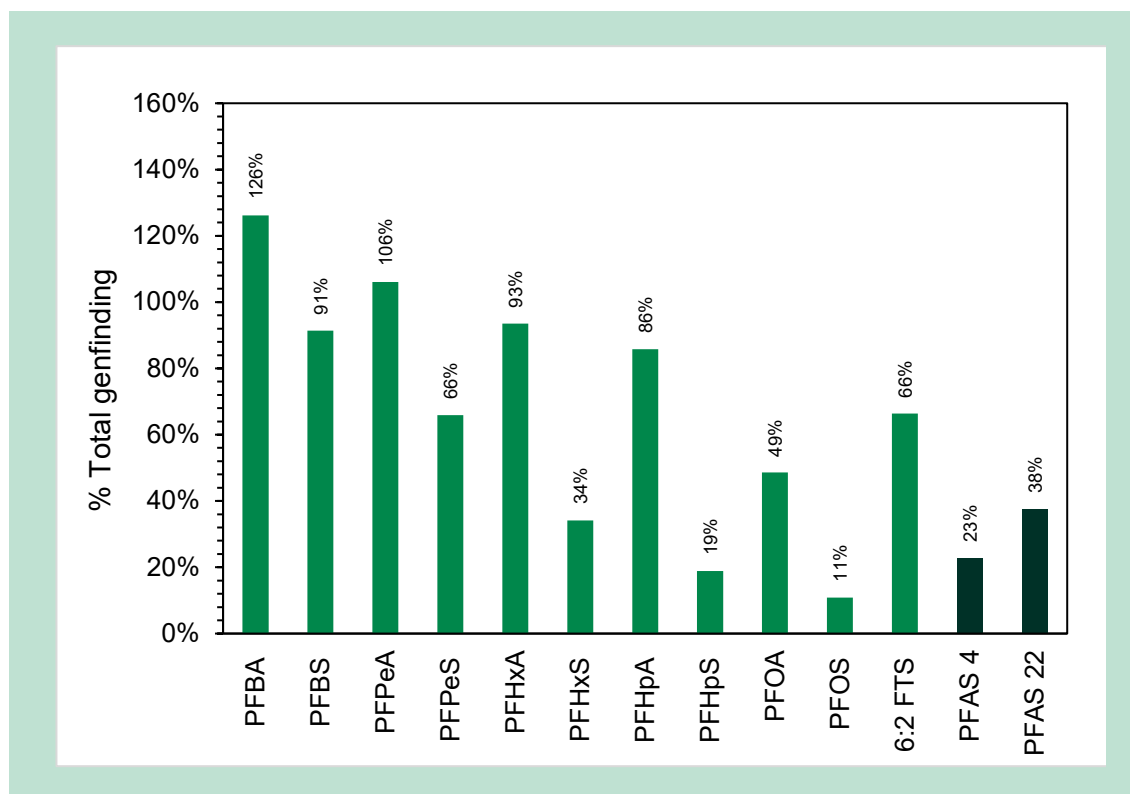
FIGUR 4 Procentvis fjernelse af individuelle PFAS-forbindelser ved 3-dags mætningsforsøg

7.2.2 Eluering af resin efter 3 dages mætning

Efter mætningsforsøget blev resin tilsat en elueringsvæske bestående af NaOH og ethanol i forsøget på at regenerere resinnet. Koncentrationen af PFAS22 i elueringsvæsken blev målt og genfindingen af de individuelle PFAS-forbindelser samt PFAS4 og PFAS22 kan ses i FIGUR 5. Genfindingen er et udtryk for hvor stor en del af det PFAS, der blev fjernet under mætningsforsøget, der er blevet frigivet til elueringsvæsken.

Her ses en klar tendens til at kortkædede forbindelser i højere grad blev elueret end langkædede forbindelser. Derudover var forbindelser med en carboxylsyre-gruppe nemmere at eluere end en sulfonsyre-gruppe. Begge dele stemmer overens med resultaterne fra FIGUR 4, hvor PFBA havde den laveste fjernelse og dermed den dårligste interaktion med resinnet. Denne dårlige interaktion med resinnet er medvirkende til at den største genfinding ses for netop PFBA. Genfindingen af PFBA og PFPeA er på mere end 100% hvilket kan skyldes at måleusikkerheden på PFAS22-målingerne fra Eurofins A/S er 30%.

Den totale genfinding for PFAS4 og PFAS22 er hhv. 23% og 38%. Den lave genfinding kan i begge tilfælde forklares ved at PFHxS og PFOS er de primære PFAS-forbindelser i afværgenvandet og at der kun blev frigivet hhv. 34% og 11% til elueringsvæsken. Dvs. at meget PFHxS og PFOS stadig er bundet til resinnet efter eluering.



FIGUR 5 Genfinding af individuelle PFAS-forbindelser, PFAS4 og PFAS22 efter eluering med NaOH og ethanol fra resin brugt til 3-dags mætningsforsøg

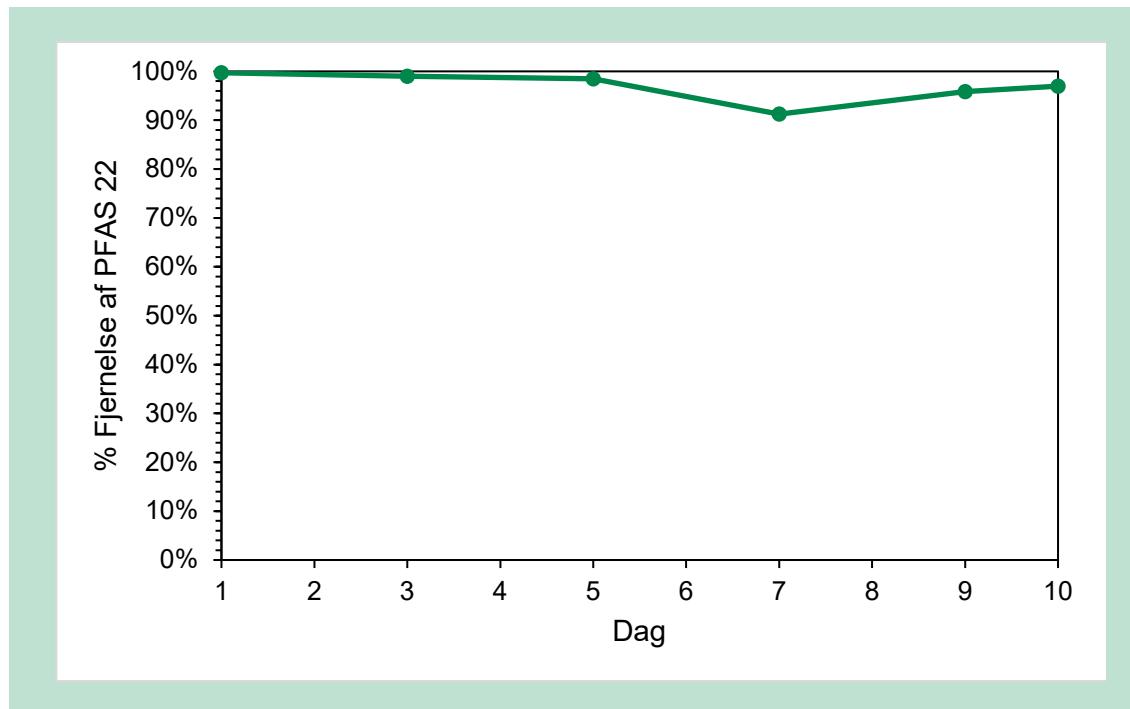
Koncentrationen af PFAS22 i elueringsvæsken var 4400 ng/L. En høj koncentration af PFAS er fordelagtigt at bruge til de kommende forsøg med destruktion af PFAS, da det vil sikre at måleresultaterne ikke er for tæt på detektionsgrænsen.

Derfor blev endnu et mætningsforsøg udført over 10 dage, med det formål at få bundet mere PFAS til resinnet og derved også få frigivet mere PFAS til elueringsvæsken.

7.3 Resultater fra 10-dags forsøg

7.3.1 Mætning af resin over 10 dage

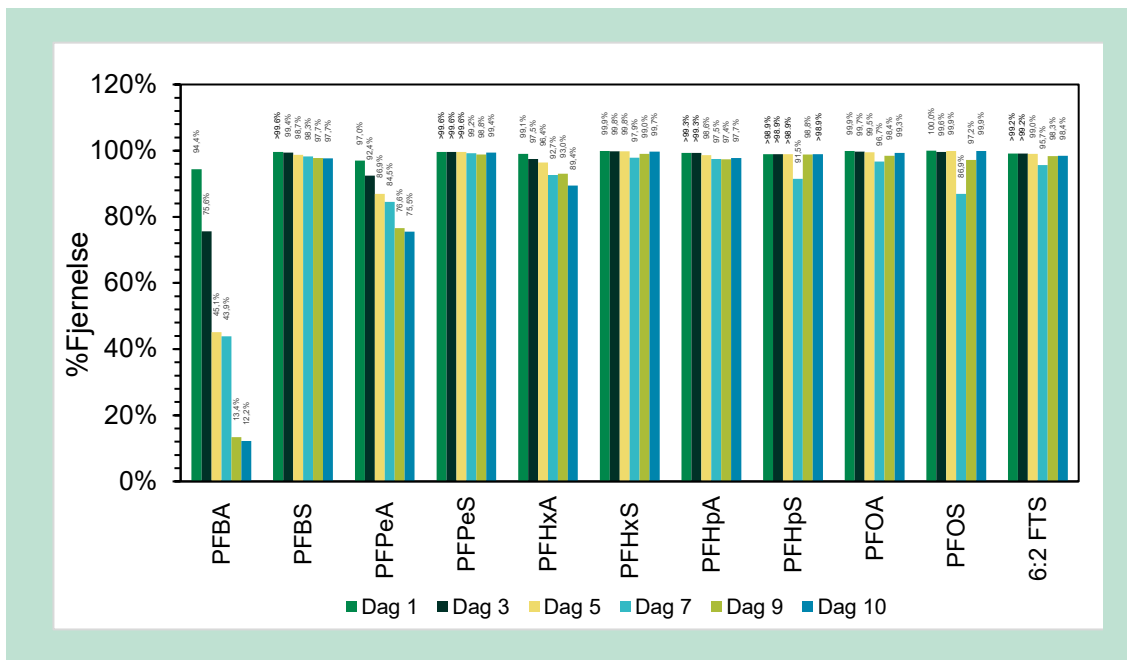
Under mætningsforsøget på 10 dage blev koncentrationen af PFAS22 målt på dag 1, 3, 5, 7, 9 og 10. Fjernelsesprocenterne kan ses i FIGUR 6. På dag 1 var fjernelsen af PFAS22 på 99,7% og faldt løbende til 97,0% på dag 10. På dag 7 var fjernelsen kun 91,3%, hvilket kan skyldes måleusikkerheden på 30%.



FIGUR 6 Procentvis fjernelse af PFAS22 ved 10-dags mætningsforsøg

Fjernelsen af de individuelle PFAS-forbindelser kan ses i FIGUR 7. Ligesom ved mætningsforsøget på 3 dage, var der generelt en god og stabil fjernelse af 6:2FTS, alle sulfonsyre-forbindelser og langkædede carboxylsyre-forbindelser med en fjernelsesprocent på helt op til 100% for PFOS på dag 1.

Kortkædede carboxylsyre-forbindelser (PFBA, PFPeA og PFHxA) havde lavere fjernelsesprocenter end de længere forbindelser og oplevede derudover et fald i fjernelsesprocent over de 10 dage. For PFBA var fjernelsen på dag 9 og 10 på hhv. 7,8% og 6,5%, hvilket tyder på at resinet er blevet så mættet, at det kun i meget lille grad kan fjerne PFBA.



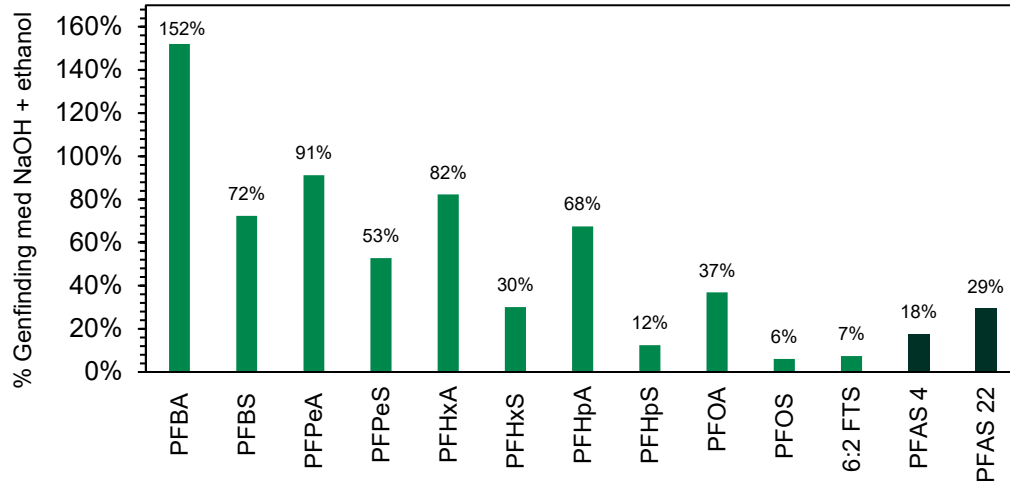
FIGUR 7 Procentvis fjernelse af individuelle PFAS-forbindelser ved 10-dags mætningsforsøg

7.3.2 Eluering af resin efter 10 dages mætning

Efter 10-dags forsøget blev resin tilsat en elueringsvæske bestående af NaOH og ethanol i forsøget på at regenerere resin. Koncentrationen af PFAS22 i elueringsvæsken blev målt og genfindingen af de individuelle PFAS-forbindelser samt PFAS4 og PFAS22 kan ses i FIGUR 8. Målingerne for PFAS22 blev kun foretaget på dag 1, 3, 5, 7, 9 og 10. For at beregne den totale mængde bundet PFAS til resin og dermed genfindingen, blev fjernelsen af PFAS på dag 2 regnet som et gennemsnit mellem dag 1 og 3, fjernelsen på dag 4 blev regnet som et gennemsnit mellem dag 3 og 5 osv.

Ligesom ved eluering efter 3-dags forsøget var genfindingen størst for kortkædede forbindelser og for forbindelser med en carboxylsyre-gruppe fremfor en sulfonsyre-gruppe. Det betyder igen, at PFBA var sværest at binde til resin og at det derfor blev frigivet bedst til elueringsvæsken. Denne gang var genfindingen af PFBA 152%. Den høje genfinding kan være præget af måleusikkerheder på op til 30% for hver analyse.

Genfindingen af PFAS 4 og PFAS 22 var hhv. 18% og 29%, hvilket er mindre end ved eluering efter 3-dags forsøget. Den generelt lave genfinding af PFAS kan skyldes at en god fjernelse af PFAS som set i FIGUR 6 er modstridende med en god regenerering af resin, da begge dele afhænger af, hvor godt PFAS bindes til resin. På trods af den lave genfinding var den absolutte koncentration af PFAS 22 i elueringsvæsken 15.225 ng/L efter 10 dages mætning, hvor det efter 3 dages mætning var 4400 ng/L. Den højere koncentration i elueringsvæsken efter 10 dage skyldes, at resin ikke har været fuldt mættet efter de 3 dage og derfor har haft kapacitet til at fjerne mere PFAS, som efterfølgende kunne elueres under regenerering.

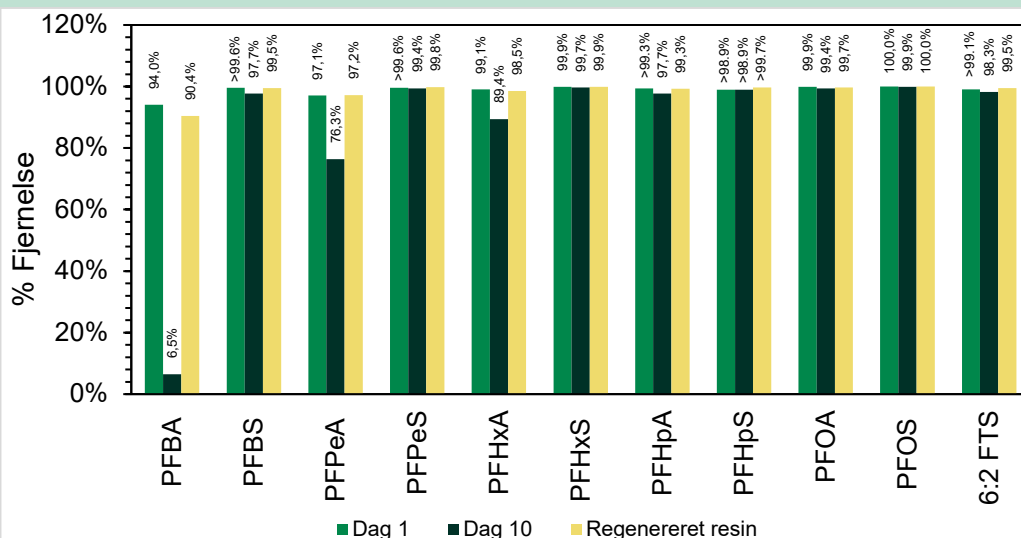


FIGUR 8 Genfindning af individuelle PFAS-forbindelser, PFAS4 og PFAS22 efter eluering med NaOH og ethanol fra resin brugt til 10-dags forsøg

7.3.3 Test efter eluering

Efter regenereringen af resinnet med NaOH og ethanol blev fjernelseeffektiviteten testet ved et nyt batchforsøg. Resultaterne herfra kan sammenlignes med fjernelseeffektiviteten for hhv. dag 1 og dag 10 fra mætningsforsøget og kan ses i FIGUR 9.

For 6:2FTS, sulfonsyre-forbindelser og langkædede carboxylsyre-forbindelser er fjernelseeffektiviteten for det regenererede resin stort set identisk med fjernelsen på dag 1 og 10 fra mætningsforsøget og er på mere end 97,7%. For PFBA, PFPeA og PFHxA er fjernelseeffektiviteten for det regenererede resin sammenligneligt med resultatet fra dag 1 og markant bedre end fjernelseeffektiviteten på dag 10. Det betyder at elueringen har medført en markant forbedring i performance ift. de kortkædede forbindelser og at resinnet tilnærmelsesvis er tilbage ved udgangseffektiviteten på fra dag 1.



FIGUR 9 Fjernelseeffektiviteten af individuelle PFAS-forbindelser på dag 1 og 10 fra mætningsforsøg og fra et batchforsøg med regenereret resin

8. Test af elektrokemisk celle til PFAS-destruktion

8.1 Metode og forsøgssetup

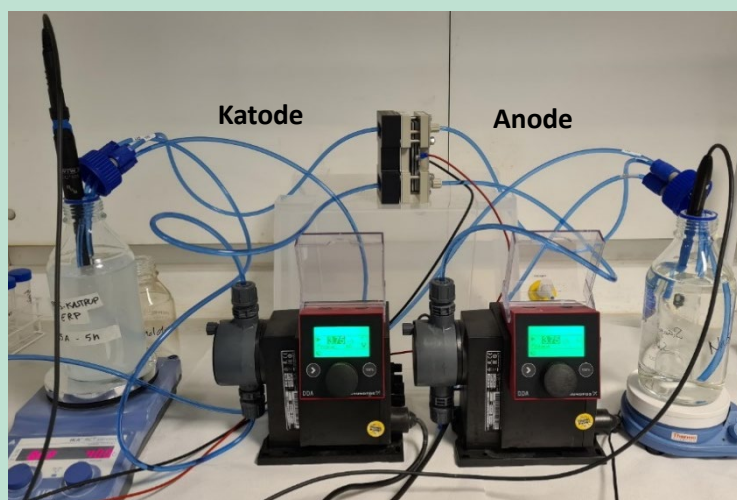
Til at teste destruktionen af PFAS ved elektrokemisk reduktion, blev en elektrokemisk celle i laboratoriestørrelse benyttet. Forsøgsopstillingen kan ses på FIGUR 10.

Elektrokemisk reduktion finder sted ved katoden i en elektrokemisk celle, når der påføres en spændingsforskel mellem anoden og katoden. Under den elektrokemiske reduktion overføres elektroner fra katodens overflade til stoffer i vandet, så nedbrydning af stofferne initieres. Det kan ske gennem direkte elektron-transfer til stoffer, som er adsorberet til katoden. Alternativt kan det foregå via indirekte elektron-transfer, hvor elektronen først overføres fra katoden til en mediator, som efterfølgende kan reagere med stofferne i vandfasen. /3/

Det er velkendt fra litteraturen at hydrerede elektroner har et højt reduktionspotentiale (-2,9 V) og derfor kan bruges til reduktion af PFAS. Det udnyttes fx i UV-avancerede reduktionsprocesser. /4/ De følgende forsøg vil undersøge om det også er muligt at reducere PFAS med elektroner dannet ved en elektrokemisk proces, da der er begrænset information om denne proces i litteraturen.

Den oprindelige plan var at teste destruktionen af PFAS i elueringsvæsken, men grundet begrænset prøvevolumen, blev der i første omgang lavet forsøg med det ubehandlede afværgvand fra Københavns Lufthavn.

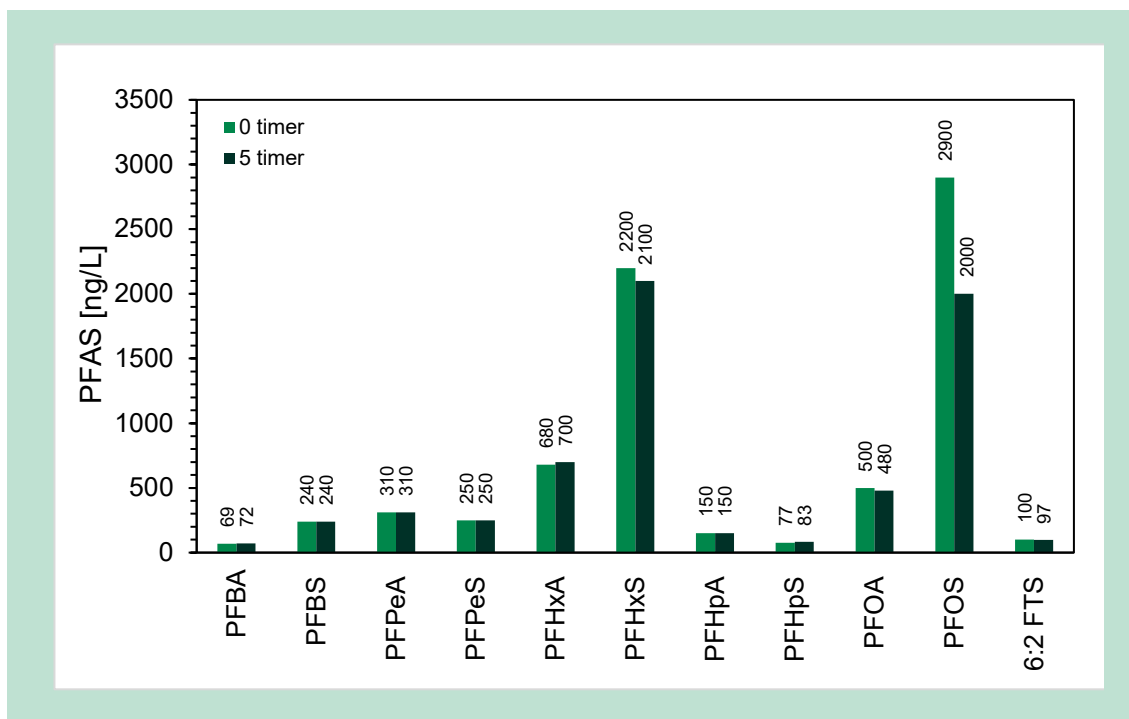
1 L afværgvand blev placeret på katodesiden til reduktion og 1 L sulfidopløsning blev placeret på anodesiden til oxidation. Strømforsyningen blev tændt og kørt ved konstant strømstyrke. Indledningsvist blev et blindforsøg lavet, hvor strømforsyningen var slukket mens vandet recirkulerede i 5 timer gennem den elektrokemiske celle. Efterfølgende blev to forsøg kørt ved 1 A og 1,5 A i hhv. 7,5 og 5 timer.



FIGUR 10 Forsøgsopstilling til elektrokemisk reduktion af PFAS

8.2 Resultater fra elektrokemisk destruktion

Blindforsøget blev lavet for at undersøge om PFAS kunne adsorberes til systemet og dermed resultere i en fjernelse af PFAS uden at det skyldtes den elektrokemiske reduktion. Prøve fra systemet blev udtaget til tiden 0 timer og 5 timer og sendt til PFAS22-analyse. Resultaterne kan ses i FIGUR 11 og viser at især PFOS (ca. 31%) adsorberes til systemet.



FIGUR 11 Koncentrationen af individuelle PFAS-forbindelser til tiden 0 timer og 5 timer i blindforsøget

For det elektrokemiske forsøg kørt ved konstant strømstyrke på 1 A, blev der udtaget prøve efter 0, 1, 2, 5 og 7,5 timer til analyse for PFAS 22.

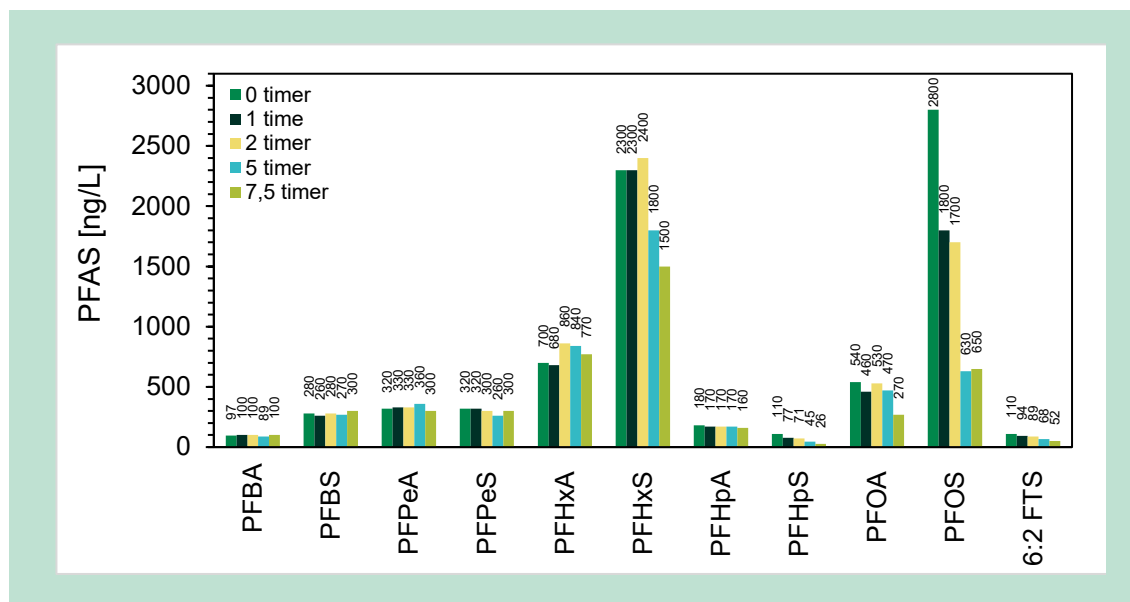
Sammenholdes målingerne '5 timer' og '7,5 timer' med målingen '0 timer', kan den procentvise nedbrydning af PFAS 4 og PFAS 22 beregnes. Denne nedbrydning kan korrigeres for adsorptionen, der blev fundet under blindforsøget. Dvs. at den korrigerede værdi fortæller hvor stor en fjernelse, der udelukkende kan tilskrives nedbrydning som følge af den elektrokemiske reduktionsproces. Resultatet kan ses i TABEL 3.

Efter 7,5 timer var nedbrydningen af PFAS 4 og PFAS 22 hhv. 39,3% og 30,8%. Under forsøget var energiforbruget 75,8 kWh/m³. Det skal dog bemærkes at processen er tiltænkt at skulle bruges til behandling af koncentreret elueringsvæske fra resinerne.

TABEL 3 Den procentvise nedbrydning af PFAS 4 og PFAS 22 ved elektrokemisk reduktion ved 1 A samt energiforbruget fra den elektrokemiske proces. Fjernelsesprocenten er korrigeret for at der sker adsorptionen til systemet

	5 timer	7,5 timer
PFAS4	30,4%	39,3%
PFAS22	23,1%	30,8%
Energiforbrug	55,1 kWh/m ³	75,8 kWh/m ³

På FIGUR 12 fremgår koncentrationen af de individuelle PFAS-forbindelser til tiderne 0, 1, 2, 5 og 7,5 timer. PFHxS, PFHpS, PFOA, PFOS og 6:2FTS fjernes over tid, men har stadig høje koncentrationer efter 7,5 timer. De kortere forbindelser har en konstant koncentration over tid. Det kan skyldes at de længere kæder nedbrydes ifølge DHEH-cyklussen /4/ hvor en CF₂-gruppe spaltes fra én ad gangen og at de kortkædede forbindelser derfor både dannes og nedbrydes under forsøget.



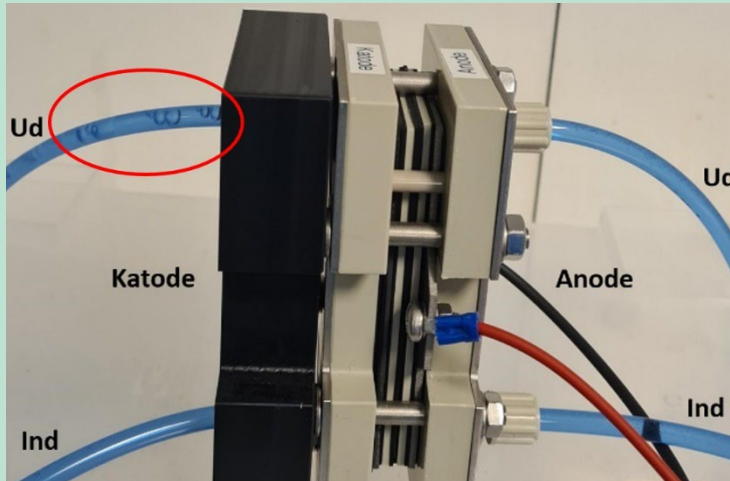
FIGUR 12 Koncentrationen af individuelle PFAS-forbindelser til tiden 0, 1, 2, 5 og 7,5 timer i forsøget kørt ved 1 A

For det elektrokemiske forsøg, kørt ved konstant strømstyrke på 1,5 A, blev prøver udtaget efter 0, 1, 2 og 5 timer. Som set i TABEL 4 var nedbrydningen af PFAS 4 og PFAS 22 på hhv. 30,9% og 23,0% efter 5 timer med et energiforbrug på 91,2 kWh/m³. Sammenlignes det med resultaterne efter 5 timer fra forsøget kørt ved en strømstyrke på 1 A, er nedbrydningsprocenterne identiske, mens strømforbruget er 66% højere når strømstyrken er høj.

Den samme nedbrydning af PFAS men det højere energiforbrug må betyde at processen har været mindre effektiv. Det kan skyldes at en høj strømdensitet kan medføre stor dannelse af H₂ på katodesiden, hvilket kan danne bobler. Boblerne vil forringe massetransporten af stof til katodens overflade og dermed begrænse nedbrydningen af PFAS./3/ Dannelsen af H₂ under forsøget kunne tydeligt ses i form af bobler i udløbet fra katoden (se FIGUR 13).

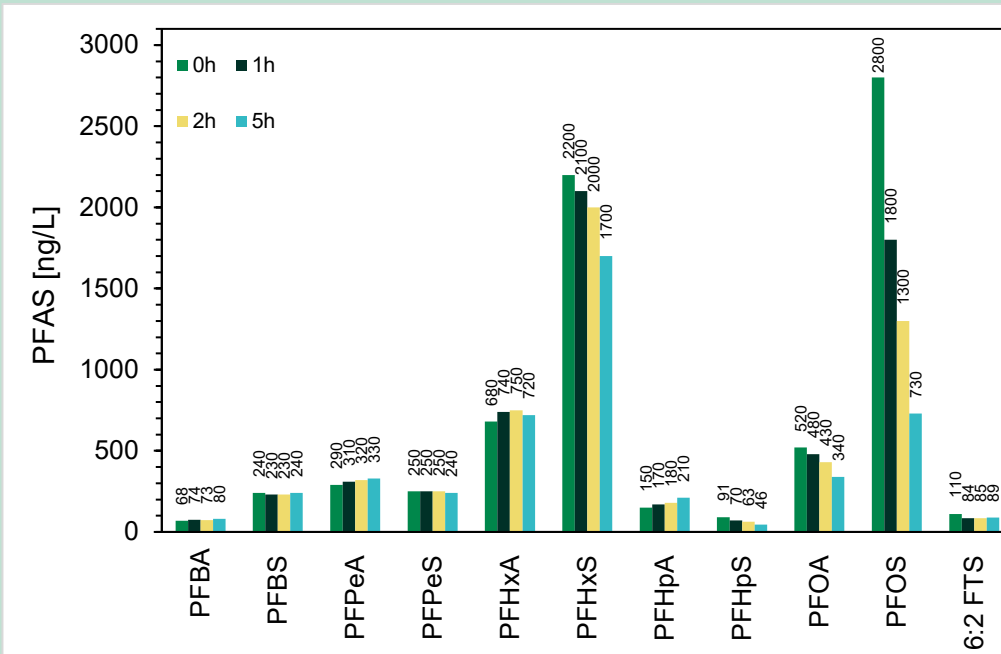
TABEL 4 Den procentvise nedbrydning af PFAS 4 og PFAS 22 ved elektrokemisk reduktion ved 1,5 A samt energiforbruget fra den elektrokemiske proces

	5 timer
PFAS4	30,9%
PFAS22	23,0%
Energiforbrug	91,2 kWh/m ³



FIGUR 13 Dannelsen af H₂-bobler ved katoden under den elektrokemiske proces

Nedbrydningen af individuelle PFAS-forbindelser til tiden 0, 1, 2 og 5 timer fra forsøget ved 1,5 A kan ses i FIGUR 14. Koncentrationen af PFHxS, PFHpS, PFOA og PFOS falder over tid mens koncentrationen af PFPeA og PFHpA stiger en smule. De øvrige kortkædede forbindelser er stort set konstante over tid, hvilket ligesom før kan skyldes at de dannes, når de længere forbindelser nedbrydes.



FIGUR 14 Koncentrationen af individuelle PFAS-forbindelser til tiden 0, 1, 2 og 5 timer i forsøget kørt ved 1,5 A

Alle elektrokemiske forsøg er blevet udført på ubehandlet afværgvand fra Københavns Lufthavn med henblik på at finde den mest optimale strømstyrke og derefter udføre et forsøg med

elueringsvæsken fra 10-dags mætningsforsøget. Resultaterne beskrevet i dette afsnit har dog vist en relativt ineffektiv fjernelse af PFAS ved elektrokemisk reduktion.

Ultraaqua A/S har tidligere haft gode erfaringer med nedbrydning af PFAS ved brug af en UV-avanceret reduktionsproces, og elueringsvæsken blev derfor brugt til et testforsøg med anvendelse af denne metode i stedet.

Inden forsøget blev ethanolen fordampet fra elueringsvæsken. Resultatet viste en nedbrydning af PFAS 22 på 68,1% på 2 timer og en nedbrydning af alle carboxylsyreforbindelser til under detektionsgrænsen. Den metode virker lovende og det er derfor hensigten i Ultraaqua at fortsætte arbejdet med destruktion af PFAS vha. UV-avanceret reduktion og ikke elektrokemisk reduktion.

9. Referencer

- /1/ A. Malovanyy et al. Rening av PFAS-förorenat vatten från avfallsanläggningar. IVL. Nr. B 2412. Marts 2021.
- /2/ Park, M., Daniels, K. D., Wu, S., Ziska, A. D., & Snyder, S. A. (2020). Magnetic ion-exchange (MIEX) resin for perfluorinated alkylsubstance (PFAS) removal in ground-water: Roles of atomic charges for adsorption. In *Water Research* (Vol. 181, p. 115897). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115897>
- /3/ Mousset, E., & Doudrick, K. (2020). A review of electrochemical reduction processes to treat oxidized contaminants in water. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 22, pp. 221–227). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.07.008>
- /4/ Banayan Esfahani, E., Asadi Zeidabadi, F., Zhang, S., & Mohseni, M. (2022). Photochemical/catalytic oxidative/reductive decomposition of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS), decomposition mechanisms and effects of key factors: a review. In *Environmental Science: Water Research & Technology* (Vol. 8, Issue 4, pp. 698–728). Royal Society of Chemistry (RSC). <https://doi.org/10.1039/d1ew00774b>

Forundersøgelse af PFAS-rensning med on-site ionbytning, regenerering og destruktio

Konventionel teknologi til rensning af forurenede grundvand/afværgvand for PFAS er typisk behandling med granulært aktivt kul (GAC) efterfulgt af engangsinbytter resiner (single-use resiner). PFAS opsamles på GAC og resiner og disse transporteres efter brug typisk til højtemperaturforbrænding (>1.200 °C). Hele denne konventionelle proces er klima- og miljøbelastende.

Projektets mål har været at udvikle PFAS-renseteknologi, der set ud fra et helhedsperspektiv, er mindre miljøbelastende end de konventionelle metoder. Projektets teknologiske princip er at anvende regenererbare resiner, som har en længere levetid end single-use-resiner, og som ikke skal sendes til destruktio når de er opbrugt. I stedet regenereres resinet ved en eluering, og eluatet med PFAS-forbindelserne opsamles til on-site destruktio. Destruktionen, med de-fluorering af PFAS-forbindelserne, er testet via avancerede reductive processer i en elektrokemisk reaktor.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk