



**Miljø- og
Ligestillingsministeriet**
Miljøstyrelsen

Oprensning af PFAS-forurenede jord ved smouldering

Miljøprojekt nr. 2283

December 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:
Kirsten Rügge

ISBN: 978-87-7038-683-8

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 og konklusioner	5
3.	Executive summary and conclusions	7
4.	Indledning	9
4.1	Baggrund	9
4.2	Formål	9
5.	Metode	10
5.1	Smouldering	10
5.2	Lokalitet	10
5.3	Kolonneforsøg	11
5.3.1	Eksperimentel opstilling	12
5.3.2	Forbrændingstest	13
6.	Resultater	14
6.1	Smouldering	14
6.2	Resultat af jordanalyser	15
6.3	Hovedkomponenter i emission fra kolonnen under smouldering	17
7.	Anbefalinger og overvejelser i forbindelse med implementering af fuldskala oprensning	19
8.	Referencer	21
	Bilag 1.Analyseresultater, tabeller	22
	Bilag 2.Analyserapporter	23
	Bilag 3.Rapport fra Savron	24

1. Forord

Denne rapport indeholder en gennemgang af forsøg med oprensning af PFAS-forurenet jord ved den termiske metode smouldering.

Projektet er gennemført under Miljøstyrelsens Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening 2023.

Projektet blev gennemført i perioden fra 1. januar 2024 til 12. juli 2024.

Projektet har haft en følgegruppe til projektet, som bestod af: Maiken Lundstad Nielsen fra Miljøstyrelsen og Kirsten Rügge fra COWI

COWI har i samarbejde med Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse (FES) udvalgt og udtaget PFAS-forurenet jord fra en tidligere brandøvelsesplads i Oksbøl. Jord er herefter sendt til firmaet Savron i Canada, hvor laboratorieforsøg med metoden "Smouldering" er gennemført.

Projektet er således et samarbejdsprojekt mellem COWI, FES og Savron (som ejes af Geosyntec Consultants).

Dansk rapport er udarbejdet af Morten Dreyer og Kirsten Rügge, COWI og kvalitetssikret af Jarl Dall-Jepsen, COWI.

2. Sammenfatning og konklusioner

PFAS består af en stor gruppe syntetisk fremstillede fluorstoffer, der har været brugt siden begyndelsen af 1950'erne. Stofferne er meget stabile og svært nedbrydelige. I Danmark analyserer vi i dag for 22 PFAS i jord og grundvand, som alle har vandopløseligheder i mg/l niveau, hvilket er relativt højt. De kan derfor udvaskes til vores grundvand. P.t. viser estimater fra de danske regioner, at op imod 15.000 lokaliteter har haft en aktivitet, der kan have resulteret i forurening med PFAS, som kan påvirke miljøet (Danske Regioner, 2022).

PFAS findes overalt, og analyserer vi en vandprøve, finder vi næsten altid PFAS, mens det er mere sjældent, at der påvises PFAS i jord. Indtil nu er der kun fundet enkelte lokaliteter, som udgør deciderede punktkilder, herunder enkelte brandøvelsespladser, f.eks. Forsvarets brandøvelsespladser i Oksbøl, Hvims og Flyvestation Ålborg, samt Vandel Flyveplads og Esbjerg Brandskole. Forureningen på disse lokaliteter kan påvises i den terrænnære jord. Det forventes, at der i løbet af de næste år vil blive påvist flere og flere kilder til PFAS-forurening i jord, og det er derfor vigtigt at være rustet til at kunne oprense disse forureninger, så de ikke spreder sig yderligere til vores grundvand (Miljøstyrelsen, 2022).

Formålet med projektet var at udvikle en billigere og mere bæredygtig metode til rensning af PFAS-forurenede jord end eksisterende metoder. P.t. er eneste mulige metoder afbrænding i forbrændingsanlæg og jordvask. Ved brug af metoden smouldering var det formålet at opnå fuld destruktion af PFAS-forbindelserne, herunder både kortkædede og langkædede forbindelser, så der ikke ved oprensningen dannes nye svært nedbrydelige affaldsfasen af PFAS, som skal bortskaffes på anden vis.

Ved smouldering igangsættes en "selvopretholdende" forbrændingsproces. Processen oprettholdes ved tilsætning af luft til jorden. Når først processen er initieret (antændt), bruges energien af de reagerende stoffer til at forvarme og initiere forbrænding af forurenende stoffer i tilstødende områder, hvorved en forbrændingsfront udbredes gennem den forurenede zone. PFAS-forbindelser kan dog ikke i sig selv opretholde en forbrænding som f.eks. oliekomponenter, og derfor iblandes jorden granulært aktivt kul (GAC), som ved lave koncentrationer kan generere de høje temperaturer (>900 °C), der kræves for at opnå PFAS-destruktion. Aktivt kul kan anvendes som rent stof eller som affaldsprodukt fra f.eks. brugte kulfiltre, der har været anvendt til rensning af f.eks. chlorerede opløsningsmidler. Sidstnævnte vil gøre metoden endnu mere bæredygtig. Man skal dog være opmærksom på, hvilken forurening, der findes på det anvendte GAC, så der ikke dannes andre persistente stoffer ved smouldering-processen.

Tilsætning af calciumoxid (CaO) har vist sig at kunne forbedre effektiviteten af den termiske destruktion af PFAS ved temperaturer tættere på 800°C og CaO er desuden i stand til at neutralisere produceret Flussyre (HF) ved at danne inert calciumfluorid (CaF₂).

PFAS-forurenede jord fra en tidligere brandøvelsesplads på Forsvarets øvelsesterræn i Oksbøl blev anvendt i et kolonneforsøg til destruktion af PFAS via smouldering. Jorden blev iblandet rent GAC og CaO.

Smouldering blev bekræftet ved dannelsen af forbrændingsgasser, dvs. kuldioxid (CO₂) og kulilte (CO) og reduktion af ilt (O₂). Den gennemsnitlige max-temperatur registreret på temperaturfølerne placeret forskellige steder i kolonnen var 955 °C med temperaturer fra 851 til 1159 °C.

Den forurenede jord blev analyseret for 40/22 PFAS. De PFAS, der forekom i de højeste koncentrationer i jorden før behandling omfattede perfluorooctansulfonsyre (PFOS), perfluordecansyre (PFDA), perfluordodecansyre (PFDoA) og 8:2 fluortelomersulfonsyre (8:2 FTS) i koncentrationer på 32, 24, 20 og 16 µg/kg. Alle analyserede PFAS-forbindelser blev, efter behandling ved smouldering, reduceret til under detektionsgrænsen, som var mellem 0,013 og 0,59 µg/kg.

HF-emissioner blev opsamlet og analyseret. Den totale masse fluorid (F⁻) påvist var ca. 0,559 mg F⁻. Sammenlignet med massen af organisk fluor påvist i jordprøven før behandling repræsenterer dette 227% af fluor som HF i emissionsgas. Denne høje relative genfindning af fluorid skyldes flere faktorer: 1) kilder til organisk F, såsom andre PFAS-forbindelser og/eller PFAS-precursorer til stede i jorden, som ikke påvises ved de udførte analyser; 2) naturligt forekommende uorganisk fluorid i jord.

Flygtige PFAS-emissioner blev opsamlet. Den samlede masse af PFAS, der blev påvist i emissionerne, omregnet til ækvivalent organisk fluor, var ca. 0,38 mg F. Sammenlignet med massen af organisk fluor baseret på de analyserede PFAS i jordprøven før behandling, repræsenterer dette en genfindning på 153% af flygtige PFAS i emissioner. Denne høje relative genfindning kan igen skyldes kilder til organisk F, såsom andre PFAS-forbindelser og/eller PFAS-precursorer til stede i jorden, som ikke påvises ved den de udførte analyser.

Smouldering blev observeret for den PFAS-forurenede jord, efter at være blevet blandet med lave koncentrationer af GAC og CaO. Oprensningseffektiviteten og hastigheden af varmefrontens udbredelse tyder på, at smouldering (STARx) med succes kan anvendes til behandling af PFAS-forurenede jord fra lokaliteten.

Det anbefales, at der udføres et pilotprojekt på lokaliteten for at indsamle yderligere data til fuldskala design, omkostningsberegning og drift af et STARx-system. Ligeledes er der andre faktorer, der skal overvejes før opskalering:

- Skal der anvende ny eller brugt GAC
- Opsamling af kondensat i større skala, der potentielt indeholder PFAS
- Anvendelse af CaO øger pH i jord, som potentielt skal justeres efter behandling
- Massebalancen af HF og PFAS i smouldering procesemissioner tyder på, at der er kilder til uorganisk fluorid og/eller andre PFAS-forbindelser og PFAS-precursorer til stede i jordprøven fra lokaliteten. Fremtidigt arbejde kunne forsøge at karakterisere dette fluorindhold og forbedre massebalancen.
- Undersøge den potentielle forekomst af residual (tilbageværende) PFAS og PFAS-precursorer i jorden under de eksisterende detektionsgrænser og evt. for andre stoffer end standard 40/22.

3. Executive summary and conclusions

PFAS consist of a large group of synthetically produced fluorinated substances that have been used since the early 1950s. The substances are stable and difficult to degrade. In Denmark, we currently analyse for 22 PFAS in soil and groundwater, all of which have water solubilities in mg/l level, which is relatively high. They can therefore be leached into our groundwater. Currently, estimates from the Danish regions show that up to 15,000 sites have had an activity that may have resulted in contamination with PFAS, which can affect the environment.

PFAS are found everywhere, and if we analyze a water sample, we almost always find PFAS while it is more rare for PFAS to be detected in soil. So far, however, only a few sites have been found that constitute a point sources, including a few fire drill sites, e.g. The Danish Defense fire training sites in Oksbøl, Hvims and Aalborg Air Station, as well as Vandel Airfield and Esbjerg Fire School. The contamination at these sites can be detected in the top soil. It is expected that over the next few years, more and more sources of PFAS contamination will be detected in soil, and it is therefore important to be able to clean up these contaminants so that they do not further contaminate our groundwater (Danish Environmental Protection Agency, 2022).

The purpose of the project was to develop a cheaper and more sustainable method for cleaning PFAS-contaminated soil than existing methods. At present, the only possible methods are incineration and soil washing. By using the method of smouldering, the aim was to achieve full destruction of the PFAS compounds, including both short-chained and long-chained compounds, so that no new hard degradable waste phases of PFAS are formed during the process, which must be disposed of in another way.

By smouldering, a "self-sustaining" combustion process is initiated. The process is maintained by the addition of air to the soil. Once the process is initiated (ignited), the energy of the reacting substances is used to preheat and initiate the combustion of contaminants in adjacent areas, thereby propagating a combustion front throughout the contaminated zone. PFAS compounds cannot support smoldering combustion in and of themselves like e.g. oil components can. Therefore, the soil is mixed with granular activated carbon (GAC), which at low concentrations can generate the high temperatures (<1000 °C) required to achieve full PFAS destruction. Active carbon can be used as a pure substance or as a waste product from, for example, used carbon filters that have been used for the chlorinated solvents. The latter will make the method even more sustainable. However, one must be aware of the contaminants present on the GAC used, so that no other persistent substances are formed during the smouldering process.

The addition of calcium oxide (CaO) has been shown to improve the efficiency of the thermal destruction of PFAS at temperatures closer to 800°C and CaO is also able to neutralize produced HF by forming inert calcium fluoride (CaF₂).

PFAS-contaminated soil from a former fire drill site on the Danish defense training ground in Oksbøl was used in a column experiment to investigate destruction of PFAS via smouldering. The soil was mixed with pure GAC and CaO.

Smouldering was confirmed by the formation of combustion gases, i.e. carbon dioxide (CO₂) and carbon monoxide (CO) and reduction of oxygen (O₂). The average temperature recorded in the experiment was 955 ± 53 °C with temperatures ranging from 851 to 1159 °C.

The contaminated soil was analyzed for 40/22 different PFAS-compounds. The main PFAS in the soil prior to treatment included perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluorododecanoic acid (PFDoA) and 8:2 fluorotelomeresulfonic acid (8:2 FTS) at concentrations of 32, 24, 20 and 16 µg/kg. All PFAS compounds analyzed were reduced below the detection limit after treatment by smouldering.

HF emissions were collected and analyzed. The total mass of fluoride (F⁻) detected was approximately 0.559 mg F⁻. Compared to the mass of organic fluoride in the soil sample before treatment, this represents 227% of fluorine as HF in emission gas. This high relative recovery of fluoride may be due to several factors: 1) sources of organic F, such as other PFAS compounds and/or PFAS precursors present in the soil, which are not detected by the analyses performed; 2) naturally occurring inorganic fluoride, often found in soil.

Volatile PFAS emissions were collected. The total mass of PFAS detected in the emissions, converted to equivalent organic fluorine, was approximately 0.38 mg F. Compared to the mass of organic fluoride in the soil sample prior to treatment, this represents a recovery of 153% of volatile PFAS in emissions. This high relative recovery may be due to sources of organic F, such as other PFAS compounds and/or PFAS precursors present in the soil, which are not detected by the analyses performed.

Smouldering was observed for the PFAS-contaminated soil, after being mixed with low concentrations of GAC and CaO. The remediation efficiency and speed of the smouldering spread suggest that smouldering (STARx) can be used to treat PFAS-contaminated soil from the site.

It is recommended that a pilot scale project is carried out at the site to collect additional data for the full-scale design, cost and operation of a STARx system. Likewise, there are other factors to consider before scaling up:

- › Should new or used GAC be used
- › Collection of condensate potentially containing PFAS, in a larger scale
- › The use of CaO increases the pH of soil, which potentially needs to be adjusted after treatment
- › The mass balance of HF and PFAS in smouldering process emissions suggests that there are sources of inorganic fluoride and/or other PFAS compounds and PFAS precursors present in the soil sample from the site. Future work could attempt to characterize this fluorine content and improve the mass balance.
- › Investigate the potential occurrence of residual PFAS and PFAS precursors in the soil below the existing detection limits and possibly for substances other than standard 40/22 different PFAS compounds.

4. Indledning

4.1 Baggrund

PFAS (per- og polyfluoralkylstoffer) består af en stor gruppe syntetisk fremstillede fluorstoffer, der har været brugt siden begyndelsen af 1950'erne. Stofferne er stabile og svært nedbrydelige. Derudover er de meget vandopløselige og kan derfor udvaskes til vores grundvand. P.t. viser estimater fra de danske regionerne, at op imod 15.000 lokaliteter har haft en aktivitet, der kan have resulteret i forurening med PFAS, som kan påvirke miljøet (Danske Regioner, 2022).

PFAS findes overalt og bliver en vandprøve analyseret, findes der næsten altid PFAS. Indtil nu er der dog kun fundet enkelte lokaliteter, som udgør deciderede punktkilder, herunder enkelte brandøvelsespladser, f.eks. Forsvarets brandøvelsespladser i Oksbøl, Hvims og Flyvestation Ålborg, samt Vandel Flyveplads og Esbjerg Brandskole i Region Syddanmark. Forureningen kan her påvises i den terrænnære jord. Det forventes, at der i løbet af de næste år vil blive påvist flere og flere kilder til PFAS-forurening i jord (Miljøstyrelsen, 2022), og det er derfor vigtigt at være rustet til at kunne oprense disse forureninger, så de ikke spreder sig yderligere til grundvandet. I USA påvises høje koncentrationer af PFAS i jorden på en lang række brandøvelsespladser, (Brusseau et al., 2020).

I dag kan det desuden være svært at finde en jordmodtager, som kan aftage jord fra en PFAS-forurenede lokalitet. Særligt, hvis koncentrationsniveauet ligger over jordkvalitetskriterierne på 0,4 mg/kg TS (sum 22 stk.), men under de koncentrationer (40 mg/kg TS), som jorden normalt skal indeholde for at blive modtaget som farligt affald til afbrænding hos Fortum i Nyborg.

Projektet skal derfor bidrage med at udvikle en bæredygtig metode, som kan rense PFAS-forurenede jord til accepterede kvalitetskriterier. P.t. er eneste mulige metoder afbrænding i forbrændingsanlæg og jordvask. Afbrænding er i visse tilfælde problematisk, idet de mest letflygtige PFAS-forbindelser kan undslippe med røggassen, inden de bliver destrueret ved forbrændingen. Jordvask er endnu kun på forsøgsstadiet og ikke veldokumenteret, desuden får man her en vandig affaldsfraktion med PFAS, som skal behandles efterfølgende.

4.2 Formål

- At udvikle en billigere og mere bæredygtig metode til rensning af PFAS-forurenede 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.

Det forventes, at de udførte laboratorieforsøg vil give et "proof of concept" for metoden til fuldstændig destruktion af PFAS-forbindelser. Desuden forventes forsøgene at kunne danne grundlag for en opskalering, så der efterfølgende kan udføres et pilotforsøg med on-site rensning af jord oplagt i miler på en PFAS-forurenede lokalitet, f.eks. en af Forsvarets brandøvelsespladser.

5. Metode

5.1 Smouldering

Smouldering er en proces, hvor forurenede jord oplægges i miler/varmetætte containere, og der igangsættes en selvopretholdende forbrændingsproces. Processen opretholdes ved tilsætning af luft til jorden. Når først processen er initieret (antændt), bruges energien af de reagerende stoffer til at forvarme og initiere forbrænding af forurenende stoffer i tilstødende områder, hvorved en forbrændingsfront udbredes gennem den forurenede zone, forudsat at der tilføres tilstrækkelig med luft, se <https://www.savronsolutions.com/starx/>.

I de fleste smouldering-projekter fungerer forureningen som brændstofkilde til selvopretholdelsen af forbrændingsprocessen. Da PFAS ikke er forurenende stoffer, der kan understøtte forbrænding i sig selv, er et hjælpebrændstof nødvendigt. Talrige hjælpebrændstoffer kan anvendes; imidlertid, vælges ofte frisk eller brugt granulært aktivt kul (GAC), som ved lave koncentrationer kan bruges til at generere de høje temperaturer, der kræves for at opnå PFAS-destruktion. Anvendes brugt GAC, f.eks. i form af affaldsproduktet fra kulfiltre, der har været anvendt til rensning af f.eks. chlorerede opløsningsmidler, vil dette gøre metoden endnu mere bæredygtig. Man skal dog være opmærksom på, hvilken forurening der findes på det anvendte GAC, så der ikke dannes andre persistente stoffer ved smouldering-processen.

På grund af sin høje termiske stabilitet kræver PFAS-destruktion temperaturer på over 1000°C, for at opnå fuldstændig destruktion af flussyre (HF) og for at minimere produktionen af kortkædede flygtige organiske fluorstoffer og kortere PFAS-kæder. Tilsætning af lave koncentrationer af calciumoxid (CaO) har vist sig at kunne forbedre effektiviteten af den termiske destruktion af PFAS ved temperaturer tættere på 800°C (Wang et al. 2015, Wang et al. 2013, Riedel et al. 2021). Termisk behandling af PFAS vil generere en række nedbrydningsprodukter, herunder flussyre (HF), kortkædede flygtige PFAS og andre produkter af ufuldstændig destruktion (PID'er). PFAS-forurenede jord indeholder ofte PFAS-precursorer eller kan have et naturligt uorganisk fluorindhold. Disse fluorkilder fanges ikke med de konventionelle PFAS-analyser. På grund af disse analytiske begrænsninger var en massebalance ikke et mål for dette projekt.

Mens dannelsen af HF og PID'er i procesemissioner er en god indikator for PFAS-destruktion, er HF en reaktiv gas, og PID'er kan kræve yderligere emissionsbehandling, enten ved bortskaffelse til f.eks. Fortum eller for GACs vedkommende evt. ved genbrug som brændstofkilde i en ny smouldering proces. Kontrol af frigivelsen af HF og PID'er forbedrer sikkerheden på stedet og udstyrets levetid i fuld skala. Forskning har vist, at implementeringen af calciumholdige mineraler såsom calciumoxid (CaO) begrænser dannelsen af HF og PID'er under termisk behandling og danner i stedet calciumfluorid (CaF₂) (Wang et al. 2015, Wang et al. 2013, Riedel et al. 2021).

5.2 Lokaltet

På øvelsesterrænet i Oksbøl har Forsvaret en tidligere brandøvelsesplads, som var indrettet på en tidligere møddingsplads, se FIGUR 1. Møddingspladsen har betonbund.

COWI har udtaget jord fra selve pladsen samt i umiddelbar nærhed heraf, da der ikke var tilstrækkelig med jord indenfor betonbunden. Jorden blev opsamlet i en 34 l tønde, som blev sendt til laboratoriet Savron i Canada.



FIGUR 1. Foto fra lokaliteten i Oksbøl.

5.3 Kolonneforsøg

Forsøget er udført på Savrons forsknings- og udviklingslaboratorie i Canada. Savron er eneudbyder af metoden med smouldering som oprensningsproces (STARx) og er ejet af firmaet Geosyntec. Savron har mange års erfaring med opstilling af laboratorieforsøg (treatability-forsøg), og Savron har desuden mange års erfaring med anvendelse af metoden til fuldskala-oprensning af tungere olieforureninger i USA. P.t. udfører Savron forsøg med oprensning af PFAS-forurenet jord i Alaska, hvor jorden behandles i 35 m³ containere.

Ved forsøget er der opsat kolonneforsøg med forurenet jord fra Forsvarets brandøvelsesplads i Oksbøl, se afsnit 5.2. Forsøget har inkluderet en forbrændingstest (kolonne-forsøg) for at evaluere prøven for følgende parametre:

- Antændelsestemperatur og behov for luft for at opnå selvopretholdende ulmende forbrænding (smouldering)
- Spidstemperatur
- Udbredelseshastighed af varmefronten
- PFAS-koncentrationer i jord før og efter forbrænding
- Hovedkomponenter i gasformige emissioner

Jord udtaget fra lokaliteten blev sendt til Savron i Canada. Til kolonneforsøget blev der udtaget ca. 3 kg jord. Jorden blev mikset og analyseret ved EPA Metode 1633 for 40 PFAS-forbindelser. Da tre af de PFAS-forbindelser (PFPeA, PFTrDS og PFUnDS), vi normalt analyserer for i

Danmark, ikke indgår i EPA's analysemetode, blev jordprøver desuden sendt til Danmark for akkrediteret analyse af de 22 PFAS-forbindelser, se afsnit 6.2 og Bilag 2.

Jord blev blandet med 50 g GAC pr. kg jord (dvs. 5% GAC). Dette forhold blev valgt ud fra (Duchesne et al. 2020), som viste, at denne koncentration af GAC vil producere temperaturer større end 1000°C, den temperaturtærskel, der kræves for termisk nedbrydning af PFAS.

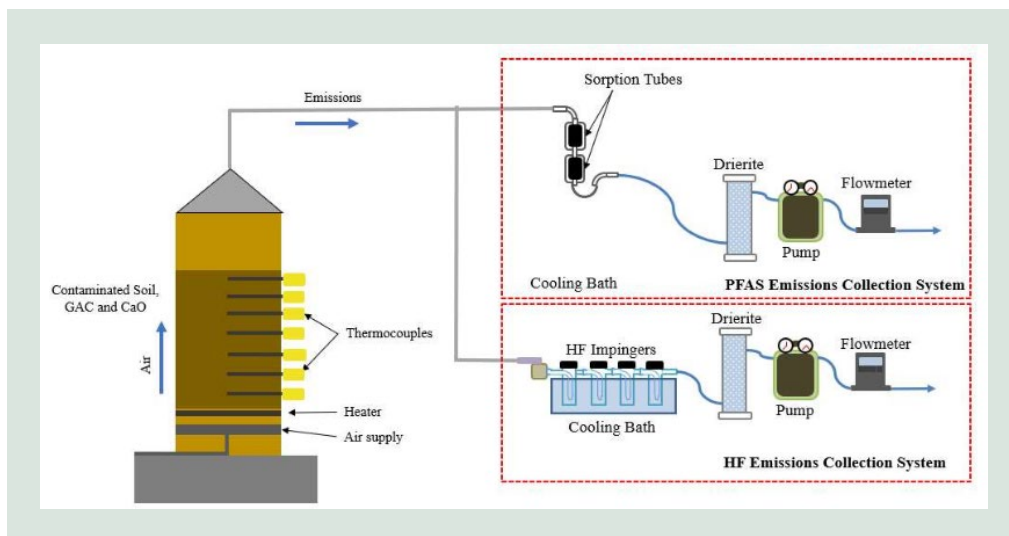
Jord blev desuden iblandet 10 g CaO pr. kg jord for dels at forbedre effektiviteten af den termiske destruktion af PFAS ved temperaturer tættere på 800°C og dels for at neutralisere produceret HF ved at danne inert calciumfluorid (CaF₂). Afrapportering fra Savron findes i Bilag 3.

5.3.1 Eksperimentel opstilling

Den eksperimentelle opstilling er vist i FIGUR 2. Kolonnen, der blev brugt i denne undersøgelse, havde et varmelegeme med et integreret luftfordelingssystem i bunden af kolonnen. Injektionsluft blev tilført til bunden ved hjælp af en luftkompressor og flowregulator. På toppen af kolonnen blev der placeret en hætte, der ledte emissioner gennem to separate opstillinger for at fange hhv. flygtige PFAS og HF. Ved smouldering opsamles emissionsgasser altid. I dette forsøg er emissionsgasser ikke behandlet, men man kunne f.eks. lede disse gasser gennem GAC, og efterfølgende genbruge denne GAC som energikilde i en ny forbrændingsproces.

PFAS-opstillingen bestod af to beholdere fyldt med GAC, beregnet til at fange flygtige PFAS. Efter behandling blev prøver indsamlet fra hvert rør og sendt til Royal Military College (RMC) til analyse.

HF-opstillingen bestod af fire beholdere placeret i serie. De midterste to beholdere blev fyldt med 0,1 N svovlsyreopløsning (H₂SO₄) beregnet til at fange HF og opløses som fluorid (F⁻) (modificeret EPA-metode 26). Første og sidste beholder i serien var tomme og fungerede som vandfælder. Efter testen blev prøver indsamlet og analyseret ved hjælp af en fluoridion-selektiv elektrode (ISE) sonde.



FIGUR 2. Eksperimentel opsætning af smouldering kolonneforsøg med PFAS forurennet jord og opsamling af emission af flygtige PFAS og HF.

5.3.2 Forbrændingstest

Der blev gennemført en forbrændingstest på den modtagne jord fra brandøvelsespladsen i Oksbøl (FIGUR 3). Forurenede jord blev mekanisk blandet med GAC og CaO i koncentrationer på henholdsvis 50 g/kg og 10 g/kg og fyldt i kolonnen. To blandede partier jord af ca. 3,18 kg (3 kg jord, 150 g GAC og 30 g CaO) blev fyldt i kolonnen i en højde på ca. 33 cm over varmespolen, med en 5 cm ren sandhætte placeret ovenpå for at fungere som kølelegeme. Varmelegemet blev brugt til at opvarme jorden og starte den ulmende forbrændingsproces. Når en antændelsestemperatur på 400 °C var nået, blev injektionsluften tændt og opretholdt ved en fast luftstrøm på 5 cm/s (eller 24 l/min).

Luft opsamles jf. beskrivelse ovenfor. Desuden sker opvarmning af kolonne/behandlingscelle som en varmefront, hvilket betyder, at der er koldt foran og evt. afdampet PFAS også vil standses i de koldere lag og blive behandlet, når varmen når der til. Der vil kun være varmt ca. 1 cm ad gangen og koldt foran, hvilket betyder, at evt. mobiliseret PFAS standses i de koldere lag foran.



FIGUR 3. a) Foto af tønde med jord udtaget fra tidligere brandøvelsesplads ved Oksbøl øvelsesteræn. b) Foto af jordprøve blandet med GAC og CaO.

6. Resultater

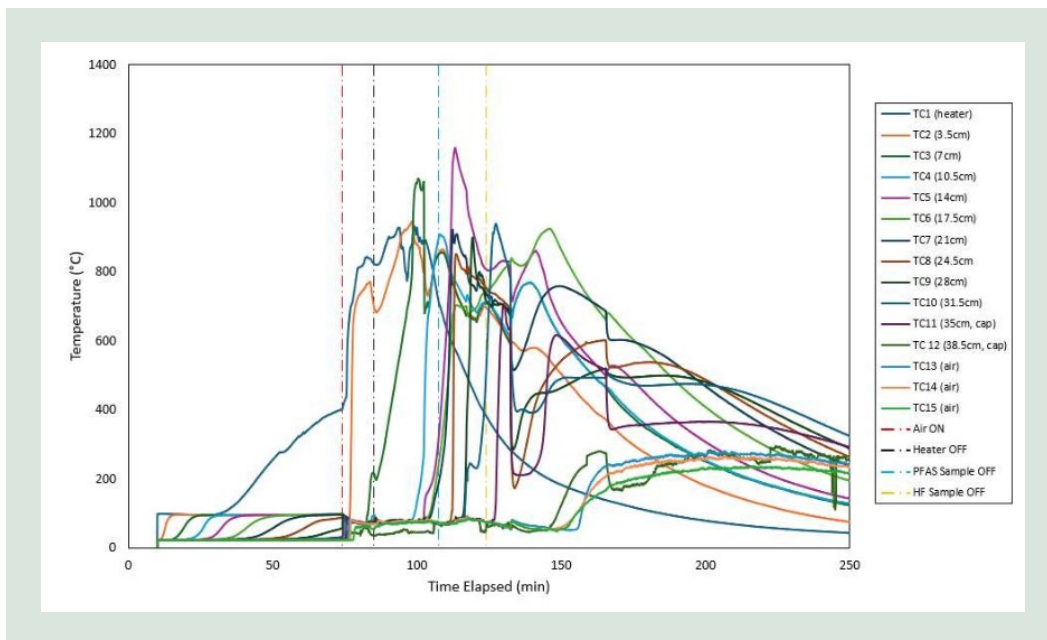
6.1 Smouldering

Som angivet i FIGUR 4 blev forbrændingen påbegyndt i kolonneforsøget efter en forvarmingsperiode på ca. 74 minutter. Indikation på smouldering blev set i bunden af kolonnen ved dannelsen af forbrændingsgasser, dvs. kuldioxid (CO₂) og kulilte (CO) og fald i ilt (O₂) i emissioner, som vist i FIGUR 5. Forbrændingstesten viste stærk selvopretholdende ulmende forbrænding; det vil sige, at temperaturerne på hver temperaturføler (TC) i kolonnen viste konsekvent fremadskridende toptemperaturer efter slukningen af varmelegemet ved t = 85 minutter (FIGUR 4). Når den ulmende front bevæger sig opad gennem kolonnen, viser TC i jorden en hurtig temperaturstigning efter en temperaturstigning fra det foregående TC nedenfor. Dette er tegn på en tynd forbrændingsfront, der bevæger sig opad fra bunden gennem jorden.

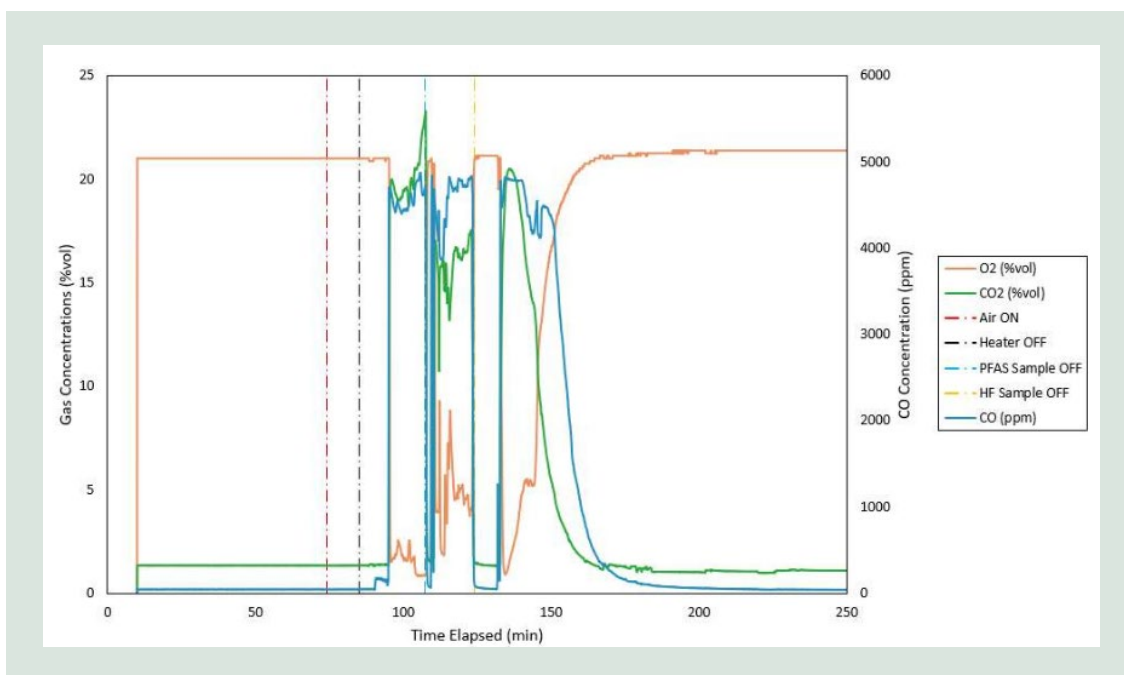
Den gennemsnitlige toptemperatur, der blev registreret for denne smouldering test, var 955 ± 53 °C med temperaturer fra 851 til 1159 °C. Hastigheden af varmemfronten blev anslået til være 1,04 cm/min (eller 0,62 m/t). Hastigheden af varmemfronten afhænger af jordegenskaber og massen af brændstof (i dette tilfælde GAC), der er til stede i jorden, og vil variere under naturlige feltforhold som en funktion af heterogenitet, vandindhold m.m. For at den ulmende forbrændingsproces (smouldering) kan forløbe, skal der tilføres ilt. Der kræves derfor en tilstrækkelig permeabel matrix (typisk siltsand eller grovere) for at lette luftinjektionen. Behandling af f.eks. leret jord kan lattes ved at iblande grovkornet jord for at øge permeabiliteten.

FIGUR 4 indikerer at flere TC'er stiger samtidigt under kolonneforsøget (TC5 -TC7). Dette kan tilskrives heterogenitet i jorden, der danner præferentielle luftstrømningsveje gennem jordmatrixen. Dette kan håndteres under feltimplemtering ved grundig blanding af jord, GAC og CaO. Det kan også skyldes tilstedeværelsen af organisk materiale i jorden, der afbrændes i den ulmende front, og derved danner hulrum, der skaber præferentielle strømningsveje for luft.

Tabel 1 til Tabel 5 i Bilag 1 indeholder en oversigt over alle jord- og emissionsprøver, der er indsamlet og indsendt til analyse.



FIGUR 4. Temperaturfølere (TC) og CEMs (Continuous Emissions Monitoring System) over tid.



FIGUR 5. Gaskoncentrationer og CEMs (Continuous Emissions Monitoring System) over tid.

6.2 Resultat af jordanalyser

Analyseresultaterne for jordprøver før behandling og efter behandling fremgår af Tabel 1-3 i Bilag 1.

Jordprøven til analyse før behandling blev udtaget fra den modtagne jord fra Oksbøl.

Efter forbrændingstesten fik kolonnen lov til at afkøle til omgivelsestemperaturer. Den rene sandhætte blev fjernet og jorden i kolonnen udgravet. Jorden i kolonnen sank ca. 6 cm under

smouldering processen, sandsynligvis på grund af afbrænding af organisk materiale og reduktion af vandindhold under behandlingen.

Jordprøven til analyse efter behandling blev udtaget fra midten af kolonnen, ca. 14 cm over varmelegemet.

De præsenterede analysedata for før og efter behandling omfatter koncentrationer af PFAS samt fysiske egenskaber såsom vandindhold, totalt organisk kulstof (TOC) og tørstof. Jordprøverne fra før og efter behandling blev analyseret for PFAS ved hjælp af EPA-metode 1633 (Tabel 1 i Bilag 1).

De PFAS, der forekom i de højeste koncentrationer i jorden før behandling omfattede perfluorooctansulfonsyre (PFOS), perfluordecansyre (PFDA), perfluordodecansyre (PFDoA) og 8:2 fluortelomersulfonsyre (8:2 FTS) i koncentrationer på 32, 24, 20 og 16 µg/kg. Massen af analyserede PFAS, der var til stede i kolonnen før behandlingen, når de blev omregnet til en ækvivalent organisk fluormasse, var ca. 0,25 mg.

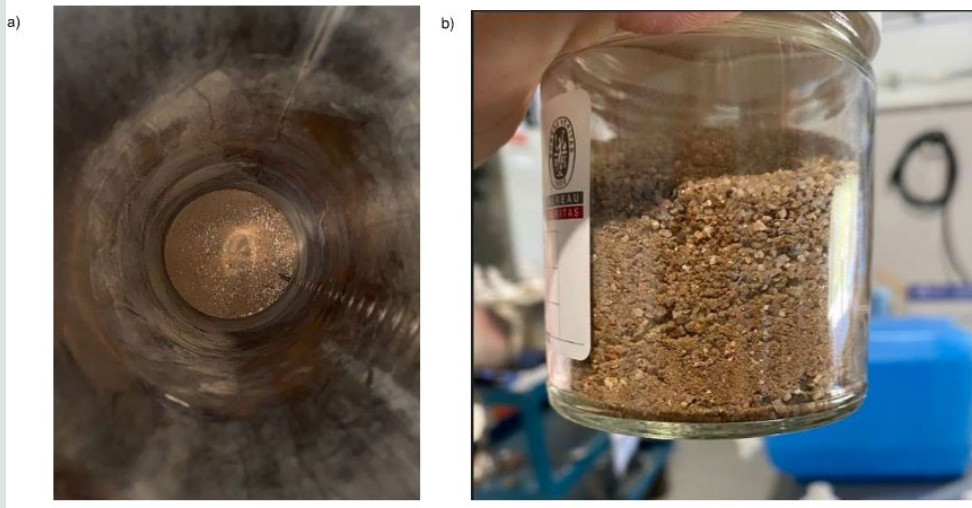
Alle PFAS, der blev analyseret for, blev reduceret til under detektionsgrænsen efter behandling (smouldering) med detektionsgrænser fra 0,013 til 0,59 µg/kg. Baseret på analyseresultaterne blev summen af analyserede PFAS i jorden før behandling, omdannet til ækvivalent organisk fluor, reduceret med >99% i jorden efter behandling.

Yderligere jordprøver fra før og efter behandlinger blev indsendt til ALS Denmark A/S til analyse af PFAS via DIN 38414-14:2011. Resultaterne af denne analyse fremgår af Tabel 2 i Bilag 1 samt af Bilag 2. Tilsvarende behandlingseffektivitet blev opnået for disse prøver, hvor alle de PFAS, der blev analyseret for i jordprøven, 40 stk. PFAS (EPA) eller 22 stk. PFAS (MST) efter behandling viste sig at være under detektionsgrænsen.

Det var ikke et formål med det oprindelige forsøg at etablere en fuld massebalance, men for at forstå processerne bedre, blev jordprøver efterfølgende udtaget fra den oprindelig jord til analyse for hhv. uorganisk F, organisk F og Top-assay (PFAS precursorer). Ved gennemgang af disse resultater kunne det konstateres, at der var et meget stort indhold af uorganisk F samt organisk F i form af precursorer og andre PFAS-forbindelser i jorden, som ikke blev detekteret ved analysen af jord for 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.

Der blev konstateret 18% vandindhold i jordprøven før behandling, hvor jordprøven efter behandling havde <1,0% vandindhold (Tabel 3 i Bilag 1). Der blev også konstateret en høj TOC-koncentration før behandling, mens det blev konstateret, at TOC i jord efter behandling var under detektionsgrænsen. TOC og vandindhold understøtter observationerne ovenfor, hvor højt indhold af organisk materiale og fugt kan danne hulrum under smouldering, hvilket genererer preferentielle strømningsveje for luft gennem jordmatrixen.

Fotos af jord før og efter behandling er vist i henholdsvis FIGUR 3 og FIGUR 6.



FIGUR 6. a) foto af kolonnen ved optagning af jord ca. 7-10,5 cm over varmelegemet. b) Jordprøve efter behandling.

6.3 Hovedkomponenter i emission fra kolonnen under smouldering

Koncentrationerne af CO, CO₂ og O₂ målt via et system til kontinuerlig emissionsovervågning (CEMs) er vist i FIGUR 5. HF og flygtige PFAS blev fanget på emissionsfælder skitseret i FIGUR 2.

Forbrændingsgasser dannet ved smouldering havde maksimale koncentrationer af CO₂ og CO på henholdsvis 23,3% og 4875 ppm (FIGUR 5). Minimum O₂-koncentrationer blev målt til 0,8%. Høje koncentrationer af forbrændingsgasser kombineret med høje temperaturer tyder på en stærk ulmende reaktion, der er karakteristisk for højenergibrændstoffer såsom GAC. På grund af en lækage i CEMs blev de første par minutter af behandlingen ikke fanget, men temperaturdata fra dette tidspunkt tyder på effektiv smouldering. Lækagen blev identificeret og repareret ca. t = 95 minutter, hvorefter CO og CO₂-data steg.

HF-emissioner blev fanget ved hjælp af en serie på fire emissionsfælder. Så snart injektionsluft blev indført i kolonnen for at antænde smouldering, blev HF-opstillingen tændt for at begynde prøveudtagning af emissionsgas. Emissionsgasser blev indsamlet i ca. 48 minutter. HF-opstillingen blev slukket, da kondensat brød igennem den 4. emissionsfælde og begyndte at strømme ind i fugtopsamlere (t = 124 minutter, FIGUR 4). Efter at testen var afsluttet, blev opløsningen i emissionsfælderne opsamlet og analyseret ved hjælp af fluorid ISE-sonde (Tabel 4 i Bilag 1). 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 høje relative genfindning af fluorid kan skyldes flere faktorer: 1) 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 2) naturligt forekommende uorganisk fluorid i jord. Fluor findes ofte naturligt i jord i koncentrationer på 200-1000 mg/kg (WHO 2002, Prabhu et al. 2023). Duchesne et al. (2020) så lignende resultater, hvor test med naturlig jord genfandt 577-2438% F som HF i emissionsgas.

Flygtige PFAS-emissioner blev fanget ved hjælp af to GAC-beholdere arrangeret i serie (FIGUR 2). Prøvetagningen begyndte, da injektionsluften blev tilsluttet for at antænde kolonnen og fortsatte i 32 minutter (t = 108 minutter). Prøvetagningen blev slukket, da kondensat brød igennem den anden GAC-beholder og over i fugtopsamlere. Efter testen var afsluttet, blev prøver indsamlet fra begge GAC-beholdere og analyseret for PFAS (Tabel 5 i Bilag 1). 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. Denne høje relative genfindning kan skyldes tilstedeværelsen af fluorerede præcursorer eller andre PFAS-komponenter, der typisk ikke er inkluderet i de udførte PFAS-analyser. Det skal bemærkes, at tidligere projekter har påvist effektiv fjernelse af PFAS fra jorden efter behandling ved smouldering i henhold til total organisk præcursor (TOP) assay og total organisk fluor (TOF) analyse (Savron, publicering under udarbejdelse). Lave koncentrationer af andre PFAS-komponenter (der ikke indgår i de udførte analyser) i jorden før behandling kan også bidrage til dette fænomen. Tilstedeværelsen af ikke-kvantificeret organisk eller uorganisk fluor i jordprøven før behandling udfordrer massebalancen i smouldering systemet. Af denne grund var en massebalance af fluor i smouldering systemet ikke et mål for dette projekt.

7. Anbefalinger og overvejelser i forbindelse med implementering af fuldskala oprensning

Selvopretholdende forbrænding, smouldering blev observeret for jorden, efter den var blevet blandet med lave koncentrationer af GAC og CaO. Oprensningseffektiviteten og hastigheden af varmefrontens udbredelse tyder på, at smouldering (STARx) kan anvendes til behandling af PFAS-forurenede jord fra lokaliteten.

Der blev anvendt kommercielt tilgængelig ny GAC som brændstofkilde til den selvopretholdende forbrænding. I fremtidigt arbejde kunne anvendelse af brugt GAC fra vandbehandling eller andre systemer på den pågældende lokalitet eller nærliggende lokaliteter overvejes som en mulighed for at behandle flere forurenende stoffer på samme tid med STARx samt for at minimere omkostninger til GAC. Man skal dog være opmærksom på, hvilken forurening der findes på det anvendte GAC, så der ikke dannes andre persistente stoffer ved smouldering-processen.

Flere vigtige parametre skal overvejes i opskaleringen af smouldering som PFAS-behandlings-teknologi. Typisk for lignende STARx-applikationer skal mængden af kondensat, der genereres under behandlingen, håndteres i større skala. Dette vil være en vigtig parameter for denne lokalitet, hvis den jord, der er indsamlet til denne undersøgelse, er repræsentativ for jordens vandindhold. Det skal bemærkes, at kondensat, der genereres under smouldering behandling i fuld skala, påvirkes af flere faktorer, herunder jordens vandindhold, nylig nedbør og omgivelsetemperaturer. Disse faktorer vil variere bredt baseret på stedets placering og lokale klima. Tidligere fuldskalaoprensninger har anvendt store fugtopsamlere og filtre til at fjerne kondensat fra procesemissioner. Dette kondensat skal analyseres og håndteres separat.

Brugen af CaO som tilsætningsstof ved smouldering har vist sig i høj grad at reducere mængden af HF og PID'er, der frigives ved emission. Tilsætningen af CaO eller andre alkaliske mineraler som tilsætningsstof vil ændre jordens pH-værdi og få konsekvenser for genanvendelse af behandlet jord. Jordens pH-værdi i behandlet jord kan justeres med tilsætningsstoffer eller tillades sænket via CO₂-udveksling med luft.

De høje temperaturer, der kræves til behandling af PFAS-forurenede jord, vil skabe betydelig belastning på de strukturelle elementer i et fuldskalaanlæg, men omhyggeligt materialevalg i designfasen vil afbøde disse potentielle problemer. Under drift skal der foretages omhyggelig inspektion af strukturelle elementer, der udsættes for høje temperaturer og termisk cyklus, for at sikre sikker og kontinuerlig drift.

Massebalancen af HF og PFAS i smouldering procesemissioner viser, at der er væsentlige kilder til uorganisk fluorid eller PFAS-precursorer og evt. andre PFAS-komponenter til stede i jordprøven fra lokaliteten, hvilket også efterfølgende blev verificeret med jordanalyser. Kilder til uorganisk fluorid såsom kryolit (Na₃AlF₆) eller fluorapatit [Ca₅(PO₄)₃F] kan være naturligt til

stede i jorden og kan øge den samlede genfindning af fluorid i HF-opstillingen (Prabhu et al. 2023). Organisk fluor, såsom andre PFAS og PFAS-precursorer, der ikke er omfattet af de anvendte PFAS-analysemetoder, kan også bidrage til denne høje genfindning af PFAS. Ved fremtidigt arbejde bør der altid forsøges etableret en massebalance TOF- eller TOP-assay kan bruges til at måle og omdanne precursorer til kvantificerbare PFAS. Total fluor analysemetoder, såsom partikelinduceret gammaemission (PIGE) spektroskopi eller røntgenfluorescens (XRF) spektrometri, kan anvendes på jord fra lokaliteten for at bekræfte tilstedeværelsen af uorganisk fluorid. På samme måde kunne det fremtidige arbejde undersøge den potentielle forekomst af residual (tilbageværende) PFAS og PFAS-precursorer i jorden under de eksisterende detektionsgrænser. En syntetisk bundfældnings- og udvaskningsprocedure (synthetic precipitate leaching procedure) kan anvendes til at bestemme tilstedeværelsen og mobiliteten af eventuelle residual PFAS efter behandling.

Tilstedeværelsen af precursorer og ikke-karakteriseret fluor i jord fra lokaliteten udfordrer massebalancen af STARx i dette projekt. Det er sandsynligt, at andre nedbrydningsprodukter og PID'er blev genereret under smouldering og ikke fanget via HF- og PFAS-analysen. Nylige laboratorieundersøgelser (Savron, publicering under udarbejdelse) har vist, at tilsætning af CaO reducerer mængden af disse emissioner betydeligt, men at der stadig konstateres spor heraf. Massen af HF og total fluor, der blev udledt under smouldering, blev reduceret med ca. 90 %, hvor CaO blev anvendt, sammenlignet med test af det samme materiale, hvor CaO ikke blev anvendt. Fremtidigt arbejde kunne forsøge at karakterisere PID'er, der genereres under smouldering, som ikke fanges ved hjælp af disse analytiske metoder.

Det anbefales, at der udføres et feltforsøg (pilotskala) for at indsamle yderligere data til fuldskala design, omkostningsberegning og drift af et STARx-system. Dette vil omfatte en vurdering af proces og behandlingshastigheder og optimering af driftsparametre (f.eks. bestemmelse af luftstrømningshastigheder, der er passende til fuldskalabehandling for at maksimere gennemstrømningen, eller tilføjelse af CaO for at begrænse emissioner af biprodukter). Nye analysemetoder til undersøgelse af PFAS-precursorer og uorganisk fluorid i jorden før og efter behandling kunne også implementeres i et sådant projekt.

8. Referencer

Alexandra L. Duchesne, Joshua K. Brown, David J. Patch, David Major, Kela P. Weber, and Jason I. Gerhard. Remediation of PFAS-Contaminated Soil and Granular Activated Carbon by Smoldering Combustion. *Environmental Science & Technology*. 2020 54 (19), 12631-12640. DOI: 10.1021/acs.est.0c03058

Fei Wang, Xingwen Lu, Xiao-yan Li and Kaimin Shih. Effectiveness and Mechanisms of Defluorination of Perfluorinated Alkyl Substances by Calcium Compounds during Waste Thermal Treatment. *Environmental Science & Technology*. 2015 49 (9), 5672-5680. doi: 10.1021/es506234b

Fei Wang, Kaimin Shih, Xingwen Lu, and Chengshuai Liu. Mineralization behavior of fluorine in perfluorooctanesulfonate (PFOS) during thermal treatment of lime-conditioned sludge. *Environmental Science & Technology*. 2013 47(6), 2621-2627. doi: 10.1021/es305352p

Theran P. Riedel, M. Ariel Geer Wallace, Erin P. Shields, Jeffrey V. Ryan, Chun Wai Lee and William P. Linak. Low Temperature Thermal Treatment of Gas-Phase Fluorotelomer Alcohols by Calcium Oxide. *Chemosphere* 2021 272. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129859

Subbaiah Muthu Prabhu, Mohammed Yusuf, Yongtae Ahn, Ho Bum Park, Jaeyoung Choi, Mohammed A. Amin, Krishna Kumar Yadav & Byong-Hun Jeon. Fluoride occurrence in environment, regulations, and remediation methods for soil: A comprehensive review. *Chemosphere* 2023, 324. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138333 International Programme on Chemical Safety, *Environmental Health Criteria 227: Fluorides*. World Health Organization, 2002.

Brusseu, M.L., Anderson, R.H., Guo, B. (2020). PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. *Sci. Total. Environ.* 740:140017. Epub 2020 Jun 6.

Danske Regioner 2022: regioner.dk/services/nyheder/2022/maj/regioner-der-skal-flere-pegetil-enorm-pfas-opgave-nu/

Miljøstyrelsen 2022. Opdateret oversigt over indmeldte brandøvelsespladser april 2022 - Miljøstyrelsen (mst.dk)

Bilag 1. Analyseresultater, tabeller

Bilag 2. Analyserapporter

Bilag 3. Rapport fra Savron

Oprensning af PFAS-forurenede jord ved smouldering

PFAS består af en stor gruppe syntetisk fremstillede fluorstoffer, der har været brugt siden begyndelsen af 1950'erne. Stofferne er meget stabile og svært nedbrydelige, og de kan udvaskes til vores grundvand. P.t. viser estimater fra de danske regioner, at op imod 15.000 lokaliteter har haft en aktivitet, der kan have resulteret i forurening med PFAS, som kan påvirke miljøet.

Indtil nu er der kun fundet enkelte lokaliteter, som udgør deciderede punktkilder. Forureningen på disse lokaliteter kan påvises i den terrænnære jord. Det forventes, at der i løbet af de næste år vil blive påvist flere og flere kilder til PFAS-forurening i jord, og det er derfor vigtigt at være rustet til at kunne oprense disse forureninger, så de ikke spreder sig yderligere til vores grundvand.

Formålet med projektet var at udvikle en billigere og mere bæredygtig metode til rensning af PFAS-forurenede jord end eksisterende metoder. Ved brug af metoden smouldering blev der stillet efter at opnå fuld destruktion af PFAS-forbindelserne, herunder både kortkædede og langkædede forbindelser, så der ikke ved oprensningen dannes nye svært nedbrydelige affaldsfraktioner af PFAS, som skal bortskaffes på anden vis.

Smouldering blev observeret for den PFAS-forurenede jord, efter at være blevet blandet med lave koncentrationer af granulært aktivt kul (GAC) og calciumoxid (CaO). Oprensningseffektiviteten og hastigheden af varmekontakts udbredelse tyder på, at smouldering (STARx) med succes kan anvendes til behandling af PFAS-forurenede jord.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk