

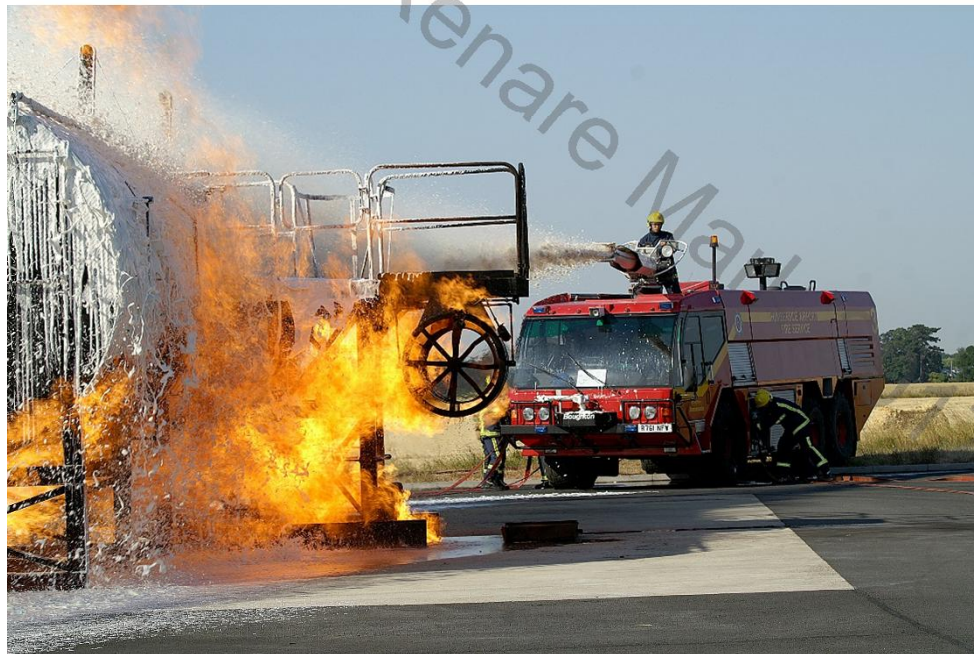
SWECO – Åtgärder PFAS

2 Februari 2016, Stockholm, Renare Mark, Myntkabinettet

Niklas Törneman



Åtgärdsstrategier och Åtgärdsmetoder för PFAS i jord och grundvatten *en översikt*



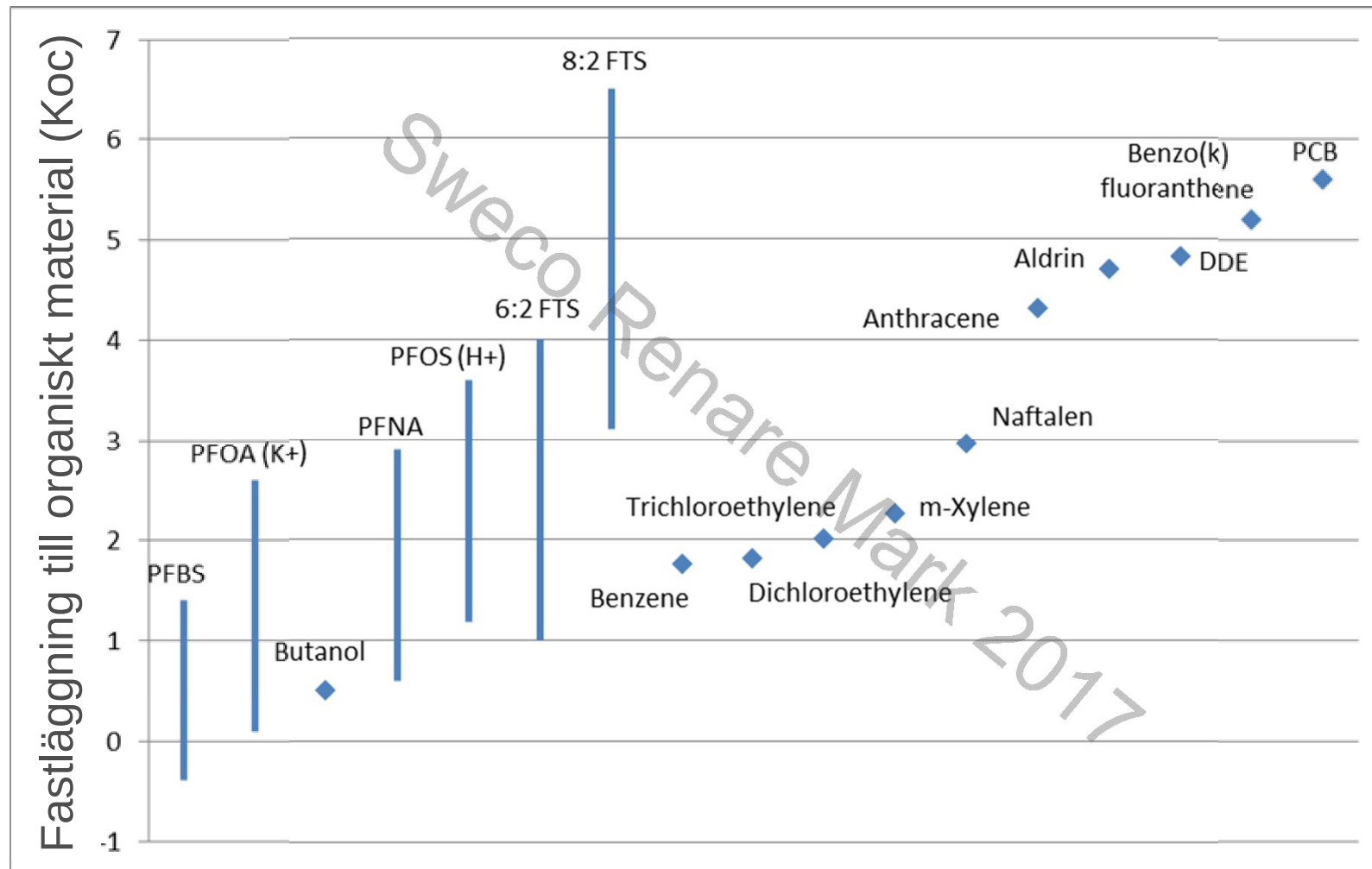
PFAS som ämnesgrupp

Sweco Renare Mark 2017

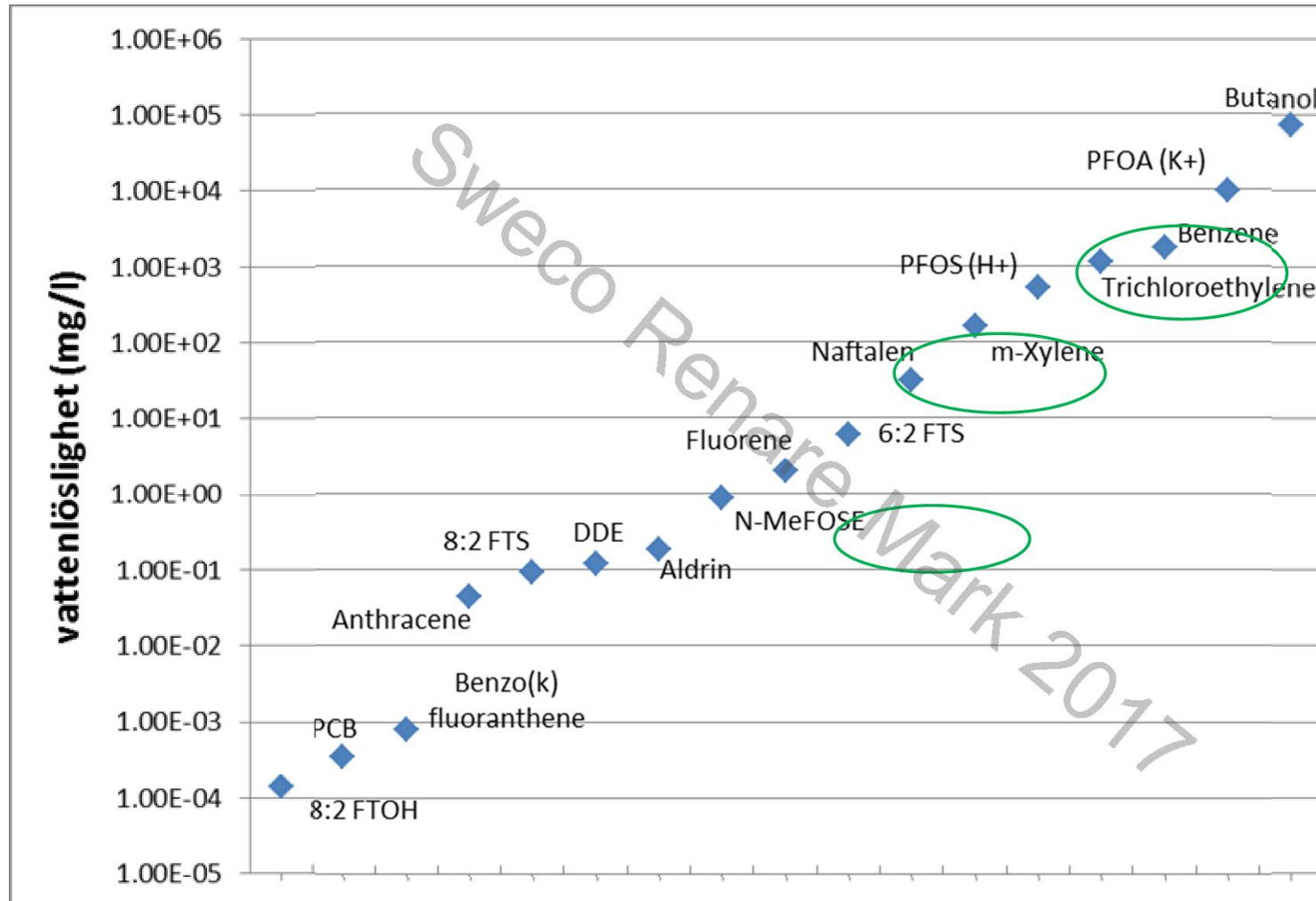
PFAS beteende i miljön

- à 1000 tals ämnen alla med olika (okända) egenskaper
- à Vissa PFAS (främst perfluorerade), mkt stabila och vattenlösliga à GV transport långa avstånd (km – mil)
- à Grundvattentransport i en Plym där kortkedjiga PFAS når längre, det sker alltså en differentiering i plymen
- à Hypotes: "källzon" med komplexa blandning av främst katjoniska PFAS utgör en "källa"
- à Kan man utforma effektiva lösningar utan att förstå hur ämnena beter sig i miljön?

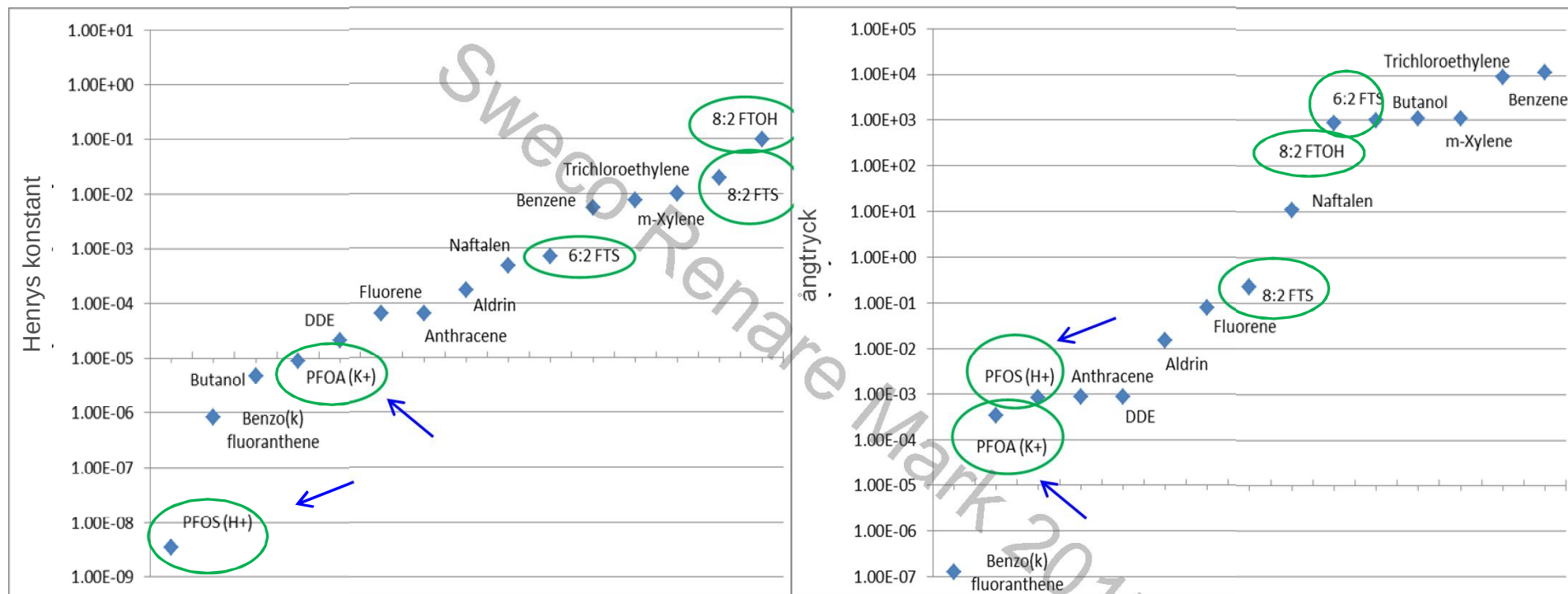
Stor grupp av ämnen med vitt skilda egenskaper



Stor grupp av ämnen med vitt skilda egenskaper



Stor grupp av ämnen med vitt skilda egenskaper



Vad är det vi åtgärdar?

PFAS = Poly- och perfluorerade alkylsubstanser

- *Åtgärder vi PFOS och PFOA?*
- *PFAS 11? (för vilka det finns åtgärdsgränser i dricksvatten)*
- *PFAS 22? (för vilka det finns kommersiella analyspaket)*
- *100 tals perfluorerade? – de mest persistenta*
- *1000 tals polyfluorerade? – mindre persistenta*

Oklart i nuläget

Varje projekt behöver fastställa vilka PFAS som skall åtgärdas

Strategier

Sweco Repetition Mark 2017

Varför åtgärda?

- *Fram till nu har PFAS setts som ett recipientproblem.*
- *Kan ändras med nya riktvärden för PFOS, speciellt markmiljö
à endast åtgärder riktade mot yttjord*
- *Recipient vanligen utgångspunkt för diskussion kring åtgärder,
även i detta föredrag*
- *Sanering av källzon reducerar alla typer av risker*

Vanliga strategier:

- 1. Ingen åtgärd**
- 2. Reduktion av källzon, t.ex. jord eller grundvatten vid BRÖP**
- 3. Långsiktig haltövervakning och/eller administrativa åtgärder**
- 4. Behandling av pumpat grundvatten/råvatten/dricksvatten**
- 5. Plymbehandling**

I nuläget också

- 6. Vänta till det finns en lämplig metod för källzon i kombination med 3-4**

Åtgärder i källzon eller behandling av grundvatten ?

- à Massreduktion i källzon – åtgärd vid ett tillfälle
- à In Situ behandling av plym – åtgärder vid ett eller flera tillfällen
- à Behandling av grundvatten som pumpas upp - fortsätter till halter är acceptabla

Valet mellan källzon och plym beror till viss del på :

- 1) Vilken risk skall åtgärdas – grundvattentransport och/eller (yt)jord på plats
- 2) Kostnadseffektivitet
- 3) Acceptabel tidsrymd för åtgärd
- 4) Störningar i verksamhet
- 5) Massbalans
- 6) Åtgärdens effektivitet

Exempel massbalans

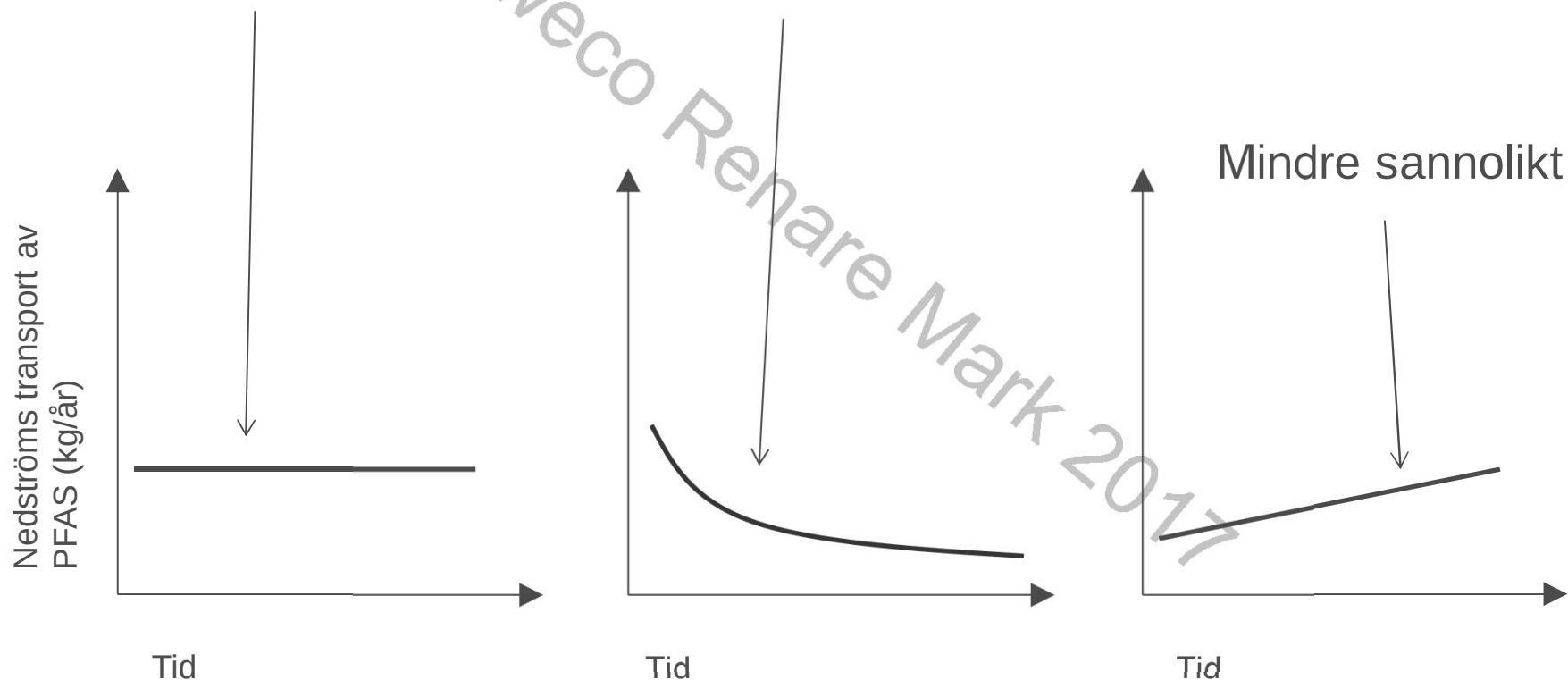
Plats	Mängd i källzon vid BRÖP (Jord) (Kg)	Transport nedströms (g/år)	Antal år innan all PFAS har lakat ut	Transport-matris
Norge, BRÖP 1	20 - 80	500	40 - 140	Ytvatten/torv vatten
Norge, BRÖP 2	1-3	5	200 - 600	Grundvatten
Bröp, Sverige	6-11	40	150 - 275	Grundvatten + Ytvatten
Hamilton, Kanada			200 - 500	Grundvatten + ytvatten

- Kan innebära lång behandlingstid för grundvatten.
- Talar för källzonreduktion eller plymbehandling
- Pumpning och behandling av grundvatten kan ändå vara strikt nödvändigt
- Pumpning och behandling dessutom en ställvis fungerande teknik

Ökar eller minskar halterna, viktig information för beslut

Antagande om ingen annan information finns

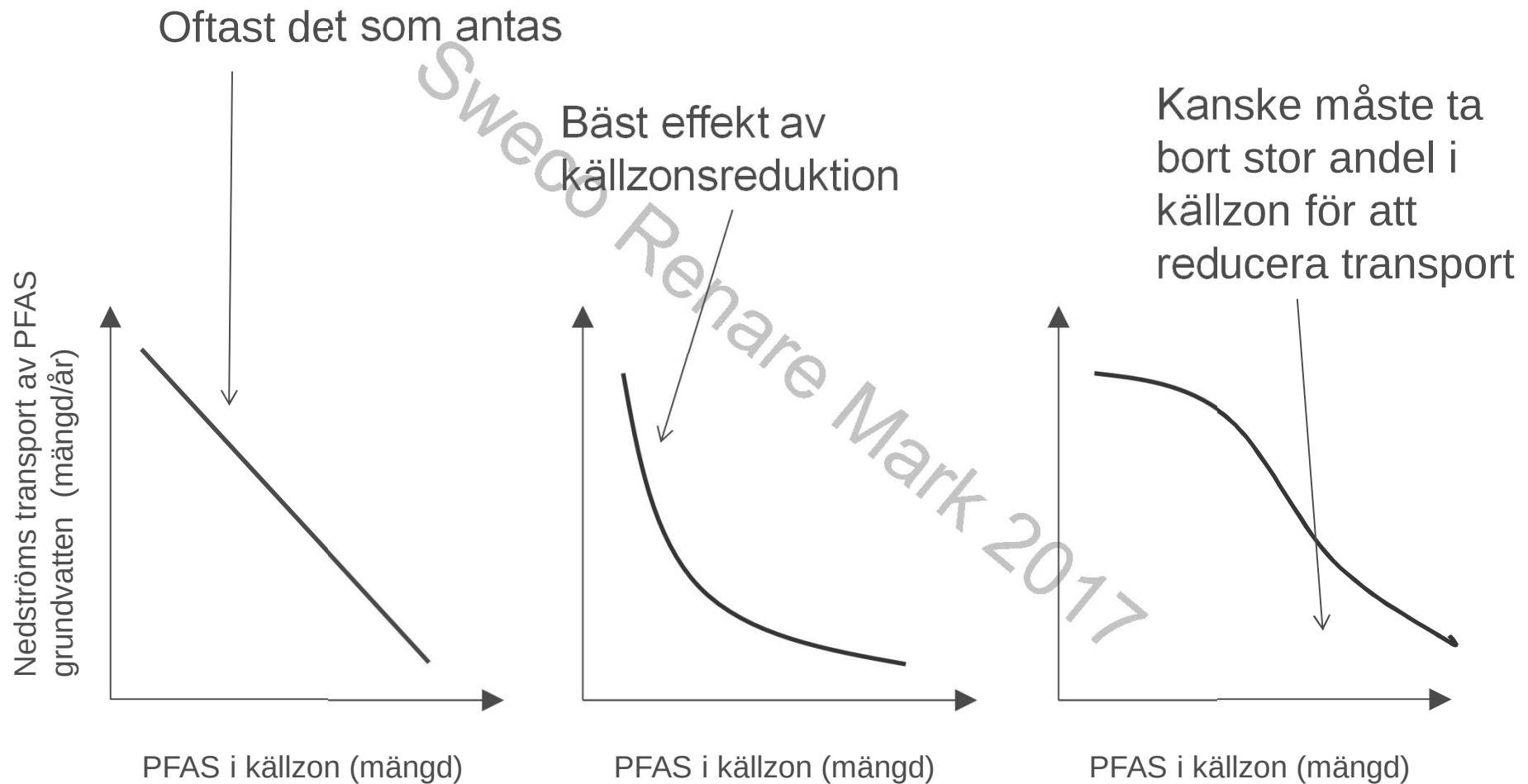
Har kurvan planat ut?



Långtidsmätning ger svaret

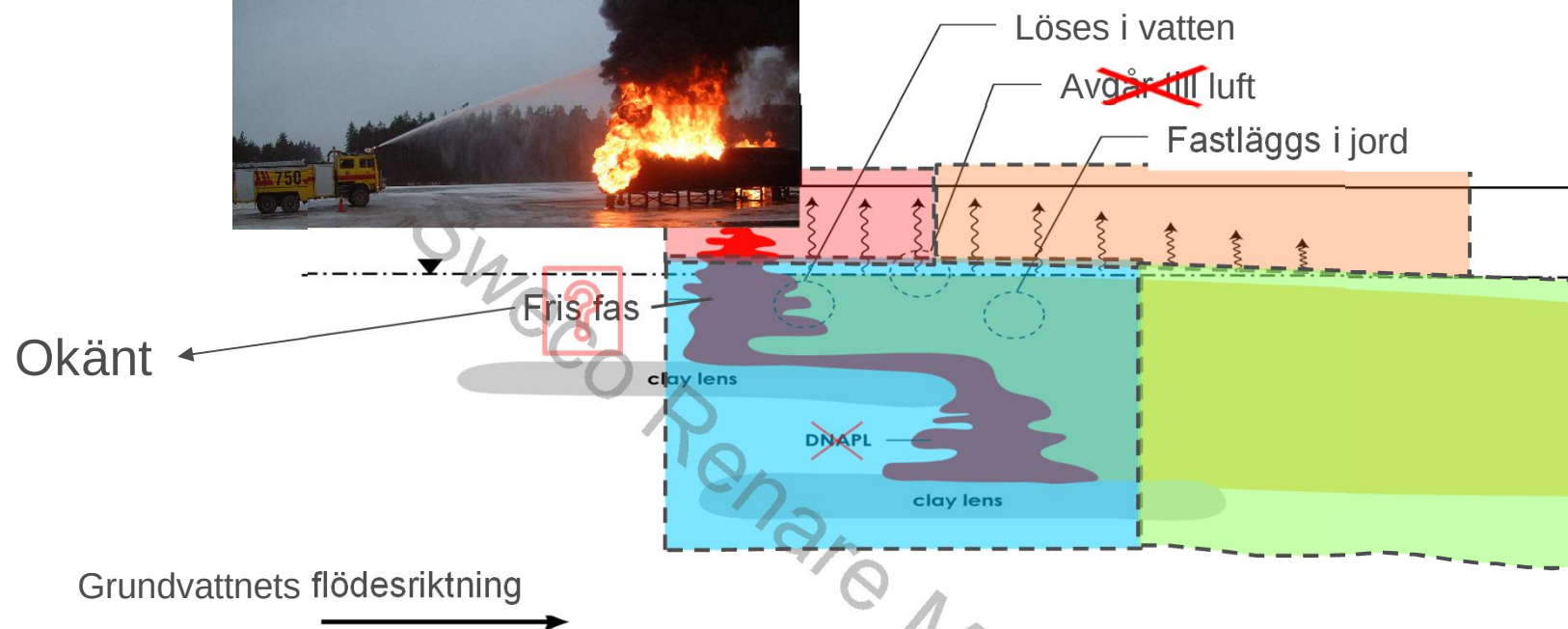
Vad ger källzonsreduktion för effekt?

Ingen som vet



Åtgärds tekniker

Sweco Reklam Mark 2017



Vart återfinns
PFAS =
behandlings-
matris

"Fri fas"

Porgas / luft

Jord

Grundvatten



(✓)

(✓)

✓

✓

(ü)

ü

ü

Grävsanering

Etablerad teknik för källområde

Omättad zon, men även till viss del under grundvattenytan

Tar bort alla PFAS

Flyttar problem till annan plats

Snabb och kostsam massreduktion



Deponering av uppgrävda massor

- Rening av lakvatten inte anpassad för PFAS, kräver troligen separata celler och separat lakvattenrening
- PFAS reduceras därför inte i deponier. Högre halter perfluorerade i utgående lakvatten.
- Avstämning med deponiägare visade generellt på en motvillighet att ta emot PFAS förorenade massor
- Någon/några mottagningsanläggningar tar dock emot PFAS förorenad jord (Sep 2016)
- Deponier identifierade som punktkällor till PFAS, och PFAS ingår i flera deponiers utsläppsvillkor. Antalet ökar.
- à Avfall Sverige projekt om PFAS påbörjas nu – en av frågorna gäller hantering/behandling av PFAS förorenad jord
- à I vilken grad kan vi i framtiden deponera PFAS förorenade massor och till vilken kostnad?

Grävsanering

Behandling av uppgrävda massor med jordtvätt

- ➡ Fullt möjlig och kostnadseffektiv teknik som testats i pilotskala i Sverige och Tyskland
- ➡ Fullskalig sanering med jordtvätt påbörjas i dagarna
- ➡ Inte lämpligt för leriga/siltiga massor och massor med högt innehåll av organiskt material
- ➡ Avskilt PFAS i vatten och slam kan behandlas/reduceras ytterligare med t.ex. filterteknik och/eller oxidation (både metoder har testats)

Inneslutning av uppgrävda massor på plats eller externt

- ➡ Platskrävande och omfattande arbete, men tekniskt möjligt.
- ➡ Fullständig inneslutning (högre krav än standarddeponi) har tillämpats i Storbritannien (Guernsey)
- ➡ Tillfällig eller permanent åtgärd? .

Stabilisering/immobilisering av uppgrävda massor på plats eller externt

- ➡ Immobilisering har testats i pilotskala, möjligen med framgång. CRCcare / Matcare samt Rembind.
- ➡ Flerårig uppföljning har inte rapporterats. Tekniken troligen inte redo för fullskalig användning, kräver väl utformat pilotförsök med långtidsuppföljning

Förbränning

- ➡ 900 – 1100 C

Pumpning och behandling

Etablerad teknik

Används numera sparsamt inom efterbehandlingsområdet - "rebound"

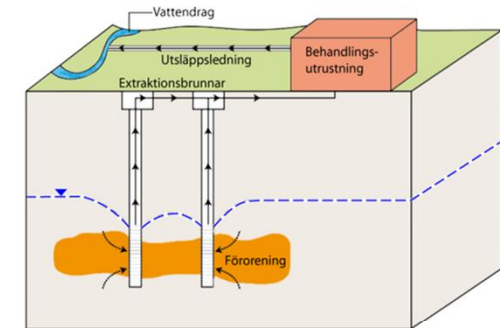
Främst plymbehandling

Låg störning av infrastruktur och verksamhet

Kostnadseffektivitet beror på grundvattenkvalitet och behandlingstid

Ofta inte slutgiltig åtgärd/sanering → skyddspumpning

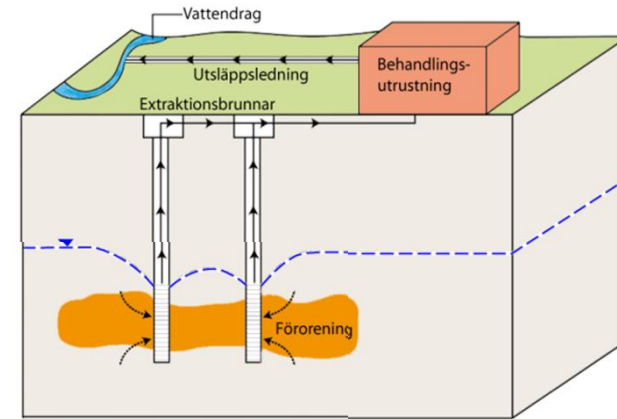
Potentiellt mycket lång behandlingstid (se massbalans)



➡ Aktivt kol filter vanligast

- § Kan vara väl fungerande, men GAC 20 – 100 ggr lägre sorption för PFAS jmf med BTEX
- § Olika behandlingseffektivitet: $PFBA < PFHxA < PFOA < PFOS < PFHxS$
- § Grundvatten ofta inte "råvattenkvalitet". Ger sämre reningseffektivitet och driftsekonomi, t.ex, Fe/Mn fällningar och DOC. Ökat antal regenereringar, större behov av förfiltrering etc. Bör beaktas vid val av strategi och vid projektering
- § Snabba genombrott ger behov av kortare provtagningsintervall. Beror troligen på att laddade ämnen i grundvatten konkurrerar med PFAS om bindningsplatser

Pumpning och behandling



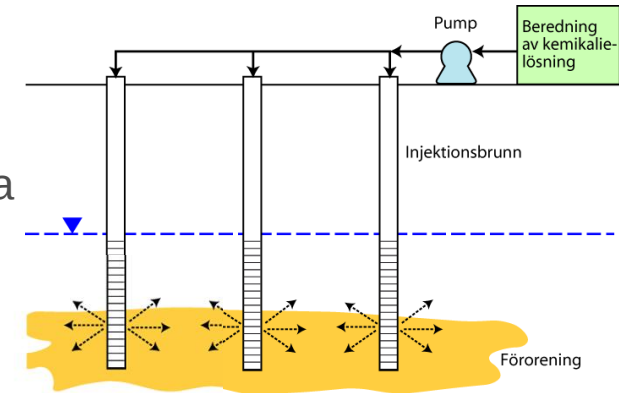
➡ Andra metoder för ex situ behandling av grundvatten

- § Nya filtermaterial har utvecklats och finns kommersiellt tillgängliga (ler-organiska material, jonbytarmassor, zeolit etc..)
- § Membranteknik (ultrafilter, nanofilter och omvänd osmos) och anjonbytesteknik fungerar, men betydligt mindre driftserfarenhet
- § Bioreaktor fungerar **inte**
- § Normal oxidation (klor, klordioxid etc.) fungerar **inte**. Ozonering kan möjligen fungera (motstående uppgifter)
- § Möjligen avancerade kemiska oxidationsmetoder (AOPs) t.ex. emulsioner av nano-ozonbubblor + väteperoxid, sonokemiska metoder, UV + jod/järn/titanoxid.
- § Mikrofiltrering fungerar troligen **inte**
- § Kemisk fällning, nya fällningsmedel har utvecklats för fällning av höga koncentrationer. Driftsekonomi etc. okänd.

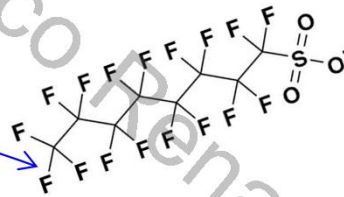
In Situ Kemisk Oxidation

En mycket stark oxidant tillsätts den förorenade matrisen (t.ex. via injektering) varvid C-F bindning bryts

Mestadels behandling av grundvatten i källområde och plym
"Etablerad" metodik. Entreprenörer finns i Norden och Europa
Begränsad störning av verksamheter och infrastruktur



Tillämplighet PFAS



q C-F bindning extremt stabil, kräver oxidanter med en oxidationspotential $> 2.9 - 3 \text{ eV}$ à nya oxidationsmetoder måste utvecklas

Flera huvudspår där man för närvarande går från labbskala till pilotförsök och möjligen fullskaliga åtgärder i grundvatten, t.ex. vid Schipol. Teknisk/naturvetenskaplig beskrivning saknas ofta av kommersiella skäl.

Perozonetm, Perozoxtm, ScisoRtm etc.....

Samma system kan användas för att behandla t.ex. både grundvatten som pumpas upp och grundvatten *in situ* i källområde.

Immobilisering och Barriärmetoder för grundvatten

Fastlägger PFAS i grundvattenplym, eller i en plym som strömmar genom en barriär

Rätt dimensionerad är det en engångsåtgärd

Kan vara mycket kostnadseffektivt

Kan placeras så att inverkan på verksamheter och infrastruktur är låg

Kräver omfattande geohydrologisk förståelse

Tillämplighet PFAS

- q Massbalans för PFAS fördelaktigt för denna metod då en endast en liten mängd PFAS i plym behöver stoppas.
- q GAC + Enzym + CaCO_2 har testats som ett barriärmaterial där PFAS "humifieras". Goda resultat på labbskala
- q "GAC" behandlat för injektering i akviferformationer har testats i labbskala. Tydligt positiva resultat, dock olika effektivitet för olika PFAS.
- q Långsiktig hållbarhet? PFOS bryts aldrig ner, om sorbent över tid reduceras blir denna en långsiktig sekundär källa

Övriga metoder

Elektrokemisk och katalytisk nedbrytning

Har fungerat på labbskala i komplexa jord/vatten matriser med höga halter löst organiskt kol. Uppskalning igångsätts 2016. Fokus även på nedbrytningsprodukter

Bionedbrytning

Perflourerade ämnen (t.ex. PFOA och PFOS) kan inte brytas ner mikrobiellt.

Bionedbrytning utesluttet som åtgärdsteknik

Däremot sker flertalet studier av s.k. exoenzymer som kan bryta C-F bindningen. Fokus på hur enzymer skall nå ut i förorenad matris.

Framtvingad sorption

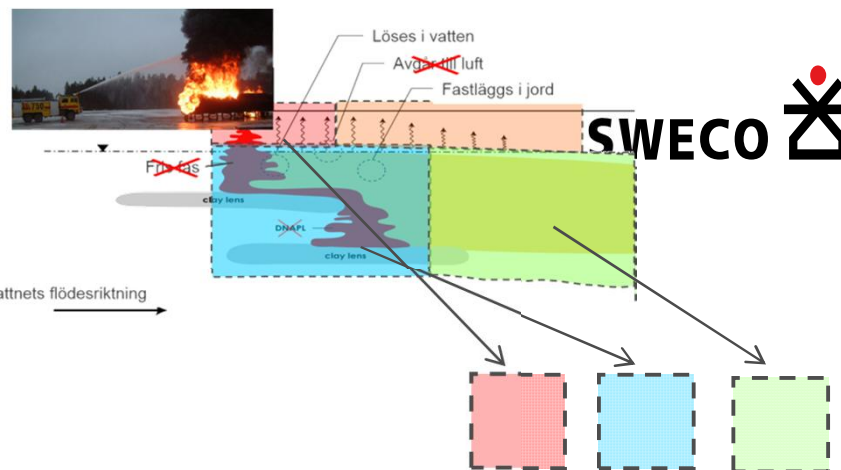
Katjoniska koagulanter (kommersiellt tillgängliga) har visat sig kraftigt öka sorption av PFAS till jordmatris vilket potentiellt kan leda till reducerad grundvattentransport. Uppskalning pågår.

Termiska metoder

Förbränning > 1000 C är dyrt men fungerar.

Termisk in situ behandling kan vara möjligt beroende på temperaturer som kan uppnås i formationen. Inga försök har genomförts.

Översiktlig utvärdering av åtgärstekniker



Utgrävning och deponering	Ja/Nej - PFAS kan vara ett deponiproblem	✓	ü	
Ex situ behandling av grundvatten	Ja/Nej - 10 till X*100 års behandlingstid. GAC ibland utmanande. Ej sanering av källa.		ü	ü
Fasförskjutning till luft/gas och uppsamling	Nej → ej tillräckligt flyktiga			
In situ Soil Flushing	Ja/Nej , kopplat till pumpning och ex situ behandling.		ü	
Utgrävning och jordtvätt	Ja/Nej , lämplighet beror på jordtyp	✓	ü	
Termisk behandling <i>in situ</i>	Teoretisk möjligt , inga studier	(✓)	(ü)	
Bionedbrytning	Nej → ej bionedbrytbara (exoenzymer undantag)			
In Situ Kemisk Oxidation/reduktion	Ja/Nej , inga fullskaliga bevis	(✓)	ü	(ü)
Stabilisering	Ja/Nej , inga fullskaliga bevis	ü	(ü)	
Barriärmetoder	Ja/Nej , inga fullskaliga bevis			ü

Övrigt

- Pilottest där flera metoders långsiktiga hållbarhet samt effekten av en källternsreduktion utvärderas
- Ultrakortkedjiga PFAS påträffats i höga halter vid flertalet BRÖP i USA [perfluoroetanesulfonat (PFEtS) och perfluoropropansulfonat (PFPrS)]
- Betongplattor läcker PFAS
- PFAS har hög inbindning till provtagningskärl