En avfallsanläggnings arbete

Metoder för hantering av PFAS i lakvatten

Kolbaserade adsorptionsmetoder

Anna Sorelius 2021-04-22

Anna.sorelius@nsr.se, 042-4001324

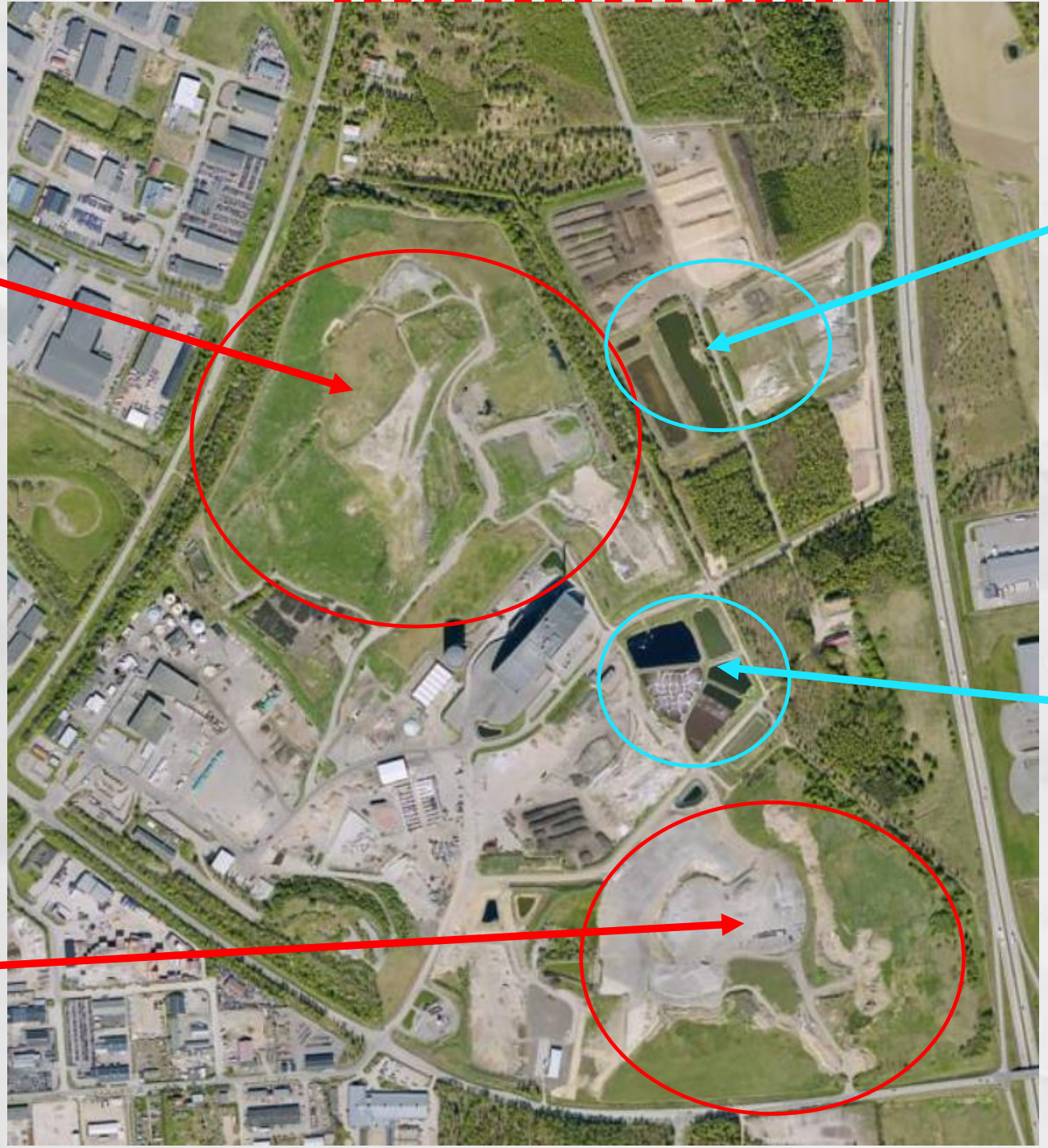
NSR AB

- Kommunägt avfallsbolag
- Ägs av kommunerna Helsingborg, Höganäs, Bjuv, Båstad, Åstorp och Ängelholm
- Deponier i Helsingborg (Filborna), Båstad (nyligen avslutade Svenstad), Åstorp (Nyvång) samt Höganäs.

FILBORNA AVFALLS-ANLÄGGNING, HELSINGBORG

- **En av Sveriges största deponier för hushållsavfall, (speciallösningar och dispenser efter förbud för deponering av organiskt avfall)**
- **Drygt 1 miljon m^3 avfall i Filborna deponi (+ Kemiras gipsdeponi)**
- **Start 1951, ingen brandövningsplats**
- **Kontinuerlig biologisk rening av lakvatten, sedimentation**
- **300 000 – 400 000 m^3 utgående vatten per år, recipient Öresund**

Filborna deponi



Säsongslagring vatten

Rening av vatten, KBR och sedimentation

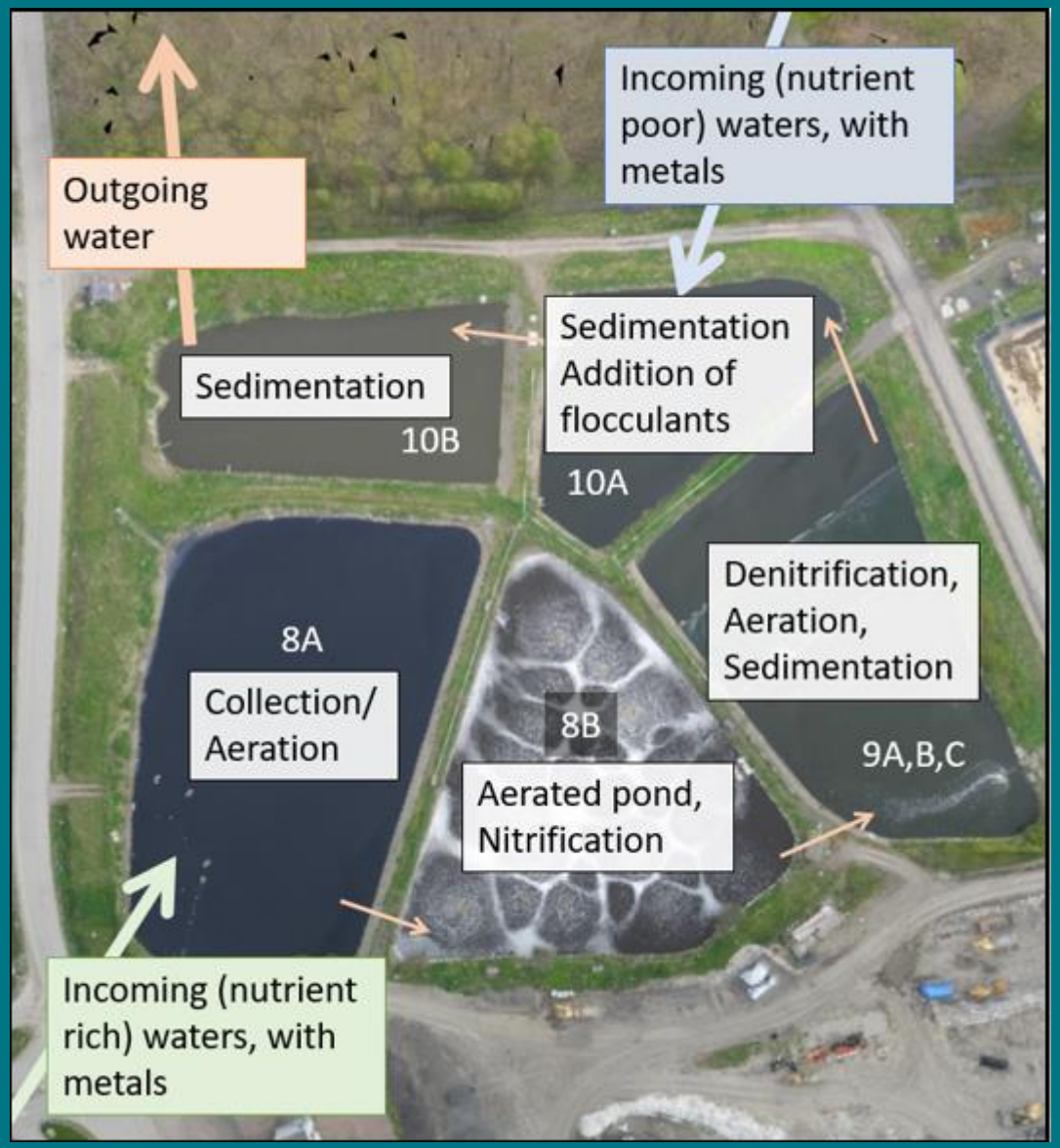
Rökille gipsdeponi (Kemira)

Reningssystem för vatten

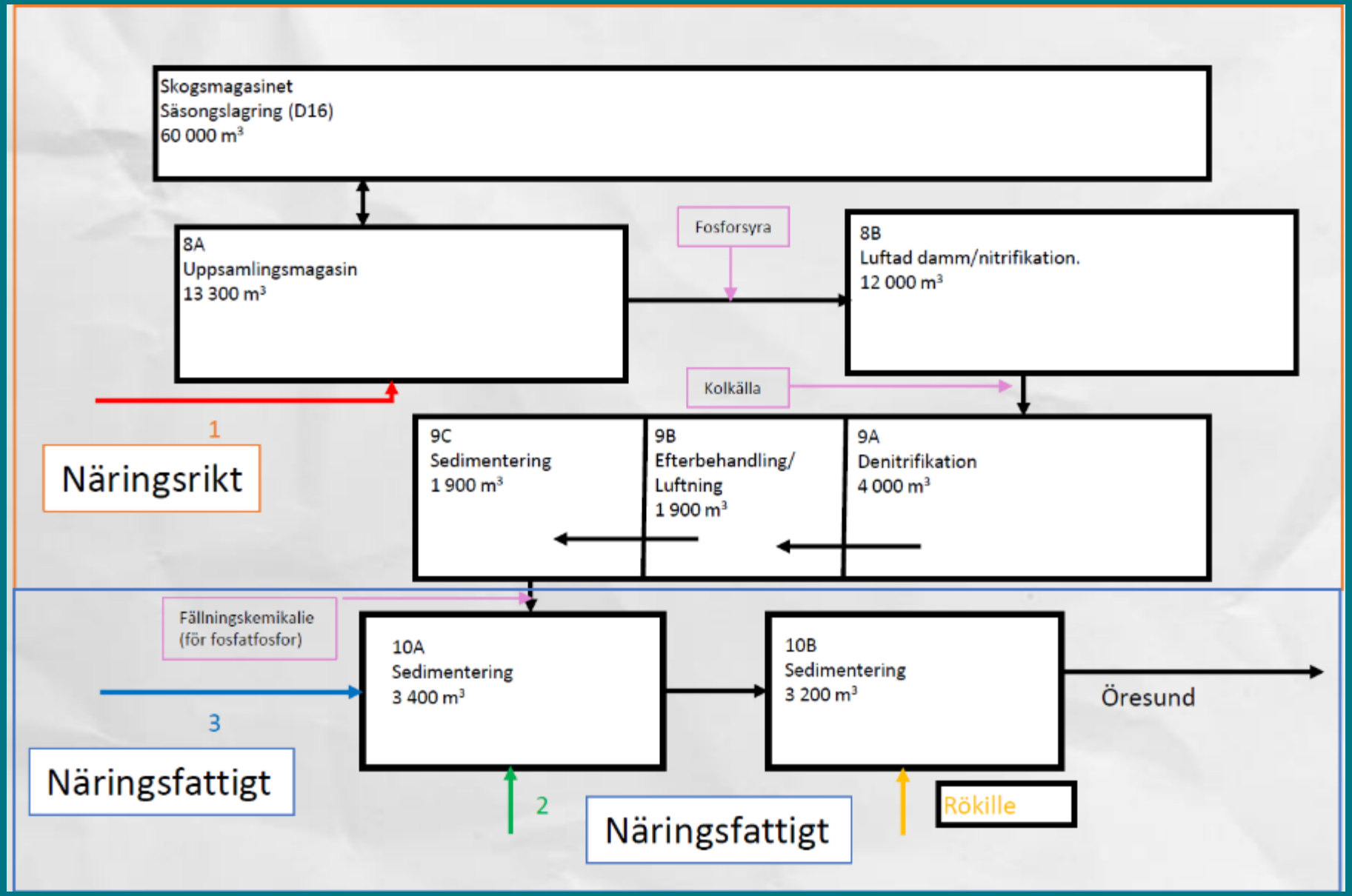
- KBR- Kontinuerlig biologisk rening
- Sedimentation
- Recipient: Direkt till Öresund

Vårt lakvatten:

- Höga TOC-halter (2019 ca 50 mg/l, utgående vatten)
- Metaller
- Näringsämnen



+ Rotzons-anläggning (Bladvass, anläggs 2021)


Skogsmagasinet
Säsongslagring (D16)
60 000 m³
8A
Uppsamlingsmagasin
13 300 m³
Fosforsyra
8B
Luftad damm/nitrifikation.
12 000 m³
Kolkälla
1
Näringsrikt
9C
Sedimentering
1 900 m³
9B
Efterbehandling/
Luftning
1 900 m³
9A
Denitrifikation
4 000 m³
Fällningskemikalie
(för fosfatfosfor)
10A
Sedimentering
3 400 m³
10B
Sedimentering
3 200 m³
Öresund
3
Näringsfattigt
2
Näringsfattigt
Rökille

Provpunkt 10A										
Årsmedelvärde	2016	2017	2018	2019	2020	2020 (april-dec)	Villkor 34 (M 4761-19) Tom 2021	Villkor 34 (M 4761-19) Fr o m 2022	P1 (M 4761-19)	U1 (M 4761-19)
TOC	131	154	68	56	43.2		90	50		
Totalkväve	52	61	29	22	28.8	25			30	15
Ammoniumkväve	28	39	22	15	13.4	9			25	4
BOD	121	174	47	44	18	7			50	10
Totalfosfor	3.7	3.8	2	1.5	1.28	1.1			2	0.5
Oljeindex	0.2	0.14	0.1	0.2	0.43		0.5	0.5		
Bly	2.5	2.5	1.8	5.9	2.77	2.5			6	3
Kadmium	0.12	0.08	0.07	0.1	0.08		0.2	0.2		
Koppar	19	12	18	24	25.6	26			35	20
Krom	10	11	7	7	5.91		15	15		

Damm 10 a

Årsmedelvärden
Jan-mars 2020 – störningar i systemet
U1 – Utredningsvillkor (mål)
P1 – Prövotidsvillkor (tillfälliga villkor)

PFOS-utredning 2014-2015 – identifiering av källor inom Filbornaanläggningen

12 vatten (lak- och dagvatten) undersöktes (1-3 prov)

1. Gamla deponin (ca 10000 ng/l)
2. Gamla deponin ej bioceller
3. BCR-celler (grundvattenrör 10000-20000 ng/l)
4. Nya deponin
5. Park och trädgårdsavfall
6. Slaggsortering Rökille
7. Kemianläggning (500-10000 ng/l
8. Pappersanläggningen
9. Yta med förorenad jord)
10. Sorteringsplattan industriavfall
11. Schaktytan (rena jordar, asfalt, tegel) (3000-7500 ng/l)
12. Samlingsledning

Rapport 2018:25

Avfall Sveriges Utvecklingssatsning
ISSN 1103-4092

PFAS PÅ AVFALLSANLÄGGNINGAR

SWECO

RAPPORT

PFAS utredning

UPPDRAGSNUMMER 13004289

RENING AV PFAS I LAKVATTEN PÅ NSR:S ÅTERVINNINGSANLÄGGNING HELSINGBORG

[PRELIMINÄR]

2017-11-13

Sweco Environment AB
VA process syd

Angelica Lidén
Christoffer Wärff

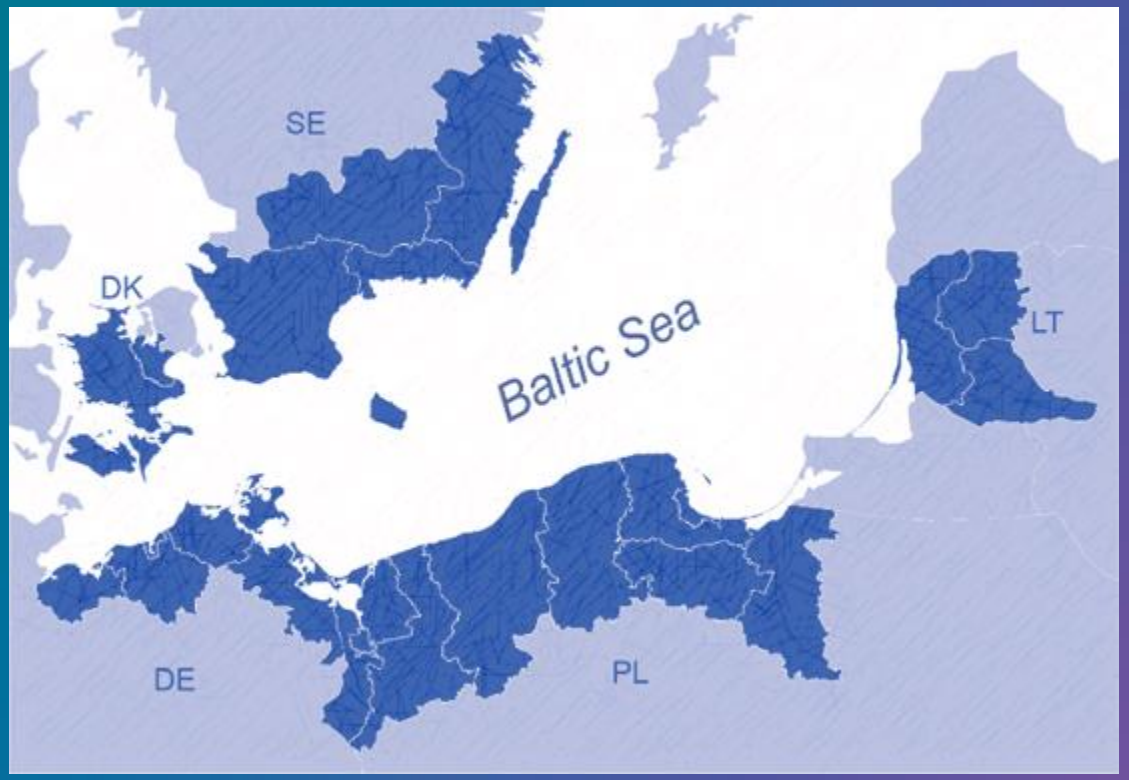
Granskad av Anders Kronvall

NSR

REVIVING BALTIC RESILIENCE

”Projektets huvudmål och motivation är att lyfta fram ett proaktivt tillvägagångssätt när man arbetar med miljöprojekt genom att visa framgångsrika proaktiva metoder och tekniker för att förhindra att farliga och oönskade partiklar når ut till Östersjön och samtidigt sprida kunskapen till ”South Baltic”-regionen genom att ha en gränsöverskridande strategi.”

”Fokus på praktiska erfarenheter, utbyte och dialog”



Interreg South Baltic

EUROPEAN UNION

European Regional Development Fund

NSR

NSRS DELPROJEKT

- Finns det en metod för rening av PFAS (av alla de som mer eller mindre framgångsrikt används på grundvatten) som även fungerar på ett mer komplext vatten, som lakvatten?
- Finns det metoder som är anpassade för olika typer av anläggningar?
- Hur (dåligt) fungerar konventionella metoder utan omfattande förbehandling?
- Hur bra känner vi vårt vatten med avseende på PFAS

Tidplan EU-projekt: 4 år, slut juni 2021. Alla praktiska moment är avslutade. Rapportering kvarstår men har påbörjats.
Budget: ***Total budget 3,2 miljoner kronor (varav NSR står för 800 000 kr).***

Reviving Baltic Resilience

Interreg South Baltic

EUROPEAN UNION

European Regional Development Fund

NSR

RBR - Tema kolfilter

Reviving Baltic Resilience

RBR FYTO

2018

Marknadsanalys avseende reningstekniker, upphandling

2019

Förberedelser, implementering, testkörning

Test 1
3 piloter

2020

Testkörning, regenereringtest

Utredning- Laqua hybridfiltret
Test 2 – Laqua som förbehandling

Förstudie (Salix), litteraturstudie

2021

Utvärdering och rapportering

Odlingsförsök
4 växtslag

Utvärdering och rapportering

Filborna avfallsanläggning – PFAS i vatten

- Säsongslagringsmagasin (lakvatten samt näringsrikt dagvatten).
- Medelvärde utgående vatten standardanalys: 3500 ng/l (n=5)
- Medelvärde TOP (Total Oxidizable Percursors): 6500 ng/l (n=5)

	Skogsmagasinet							8B
	2019-04-02	2019-04-02	2019-04-25	2019-04-25	2021-02-25	2021-02-25		dec-19
	Standard	TOP	Standard	TOP	Standard	TOP		
6:2 FTS	560	<100	570	<3,0	2100	94		7600
PFBA	300	1400	300	2000	310	1100		160
PFBS	160	110	110	110	130	130		75
PFDA	7,4	<100	7,2	11	<10	17		<10
PFHpA	210	820	200	520	230	350		170
PFHxA	430	1200	460	990	580	970		660
PFHxS	130	100	110	80	98	99		68
PFNA	13	<100	12	28	21	30		12
PFOA	300	340	280	360	270	1100		150
PFOS	180	190	180	100	140	160		140
PFPeA	460	3000	480	2300	610	1900		340
Sum PFAS 11	2800	-	2700	-	4500	-		9400
Sum PFAS 33	2900	7200	2900	6500	4500	6000		9500

Om vi bara gör en standardanalys på detta vatten missar vi 25- 60% av föroreningarna!

Väldigt mycket okända perkursorer i vattnet i Säsongslagringsmagasinet

Dessa bryts ner till PFPeA, PFHxA och PFBA PFHpA och PFOA

Annars dominerar Flourtelomerna och PFCA. (6.2 FTS, PFPeA, PFHxA samt i andra hand PFBA och PFOA)

Filborna avfallsanläggning – PFAS i vatten

- Utgående vatten (inkl vatten dagvatten och vatten från Rökille) efter reningsanläggning i drift
- Medelvärde ca 3500 ng/l

Ankomstdatum		2019-08-02		2019-08-06		2019-08-09		2019-08-16		
Provmärkning	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling		
Alla halter i ng/	Standard	TOP	Standard	TOP	Standard	TOP	Standard	TOP	medelhalt	medelhalt TOP
6:2 FTS	1700	1,3	1600	5	1500	5	720	5	1380	4
PFBA	210	680	210	820	210	800	210	560	210	715
PFBS	84	83	82	90	96	92	83	56	86	80
PFHpA	190	340	170	410	190	370	200	290	188	353
PFHxA	660	1200	690	1300	770	1300	680	950	700	1188
PFHxS	45	51	55	51	51	51	49	38	50	48
PFNA	11	14	5	17	5	18	11	22	8	18
PFOA	180	210	170	200	150	190	210	200	178	200
PFOS	51	50	40	29	52	36	55	29	50	36
PFPeA	450	1300	440	1500	530	1600	550	1200	493	1400
8:2 FTS	61	0,5	63	5	67	5	41	5	58	4
Summa PFAS	3700	3900	3500	4400	3600	4500	2800	3300	3400	4025

Utgående vatten

Domineras av 6:2 FTS följt av PFHxA, PFPeA

Skiljer lite mellan standard och TOP men inte lika mycket som för säsongslagringsmagasinet.

Om man bara gör standardanalys på detta vatten missar man ca 15 %.

Ca 30 % av vattnet är Rökillevatten...

Analys av PFAS11 - tillräckligt

Filborna avfallsanläggning – andra ämnen i utgående vatten

Kontrollprogram Laboratorieanalyser Eurofins

- TOC
- Tungmetaller
- Alunminium
- Järn
- Mangan
- PFAS33
- PFAS30 TOP

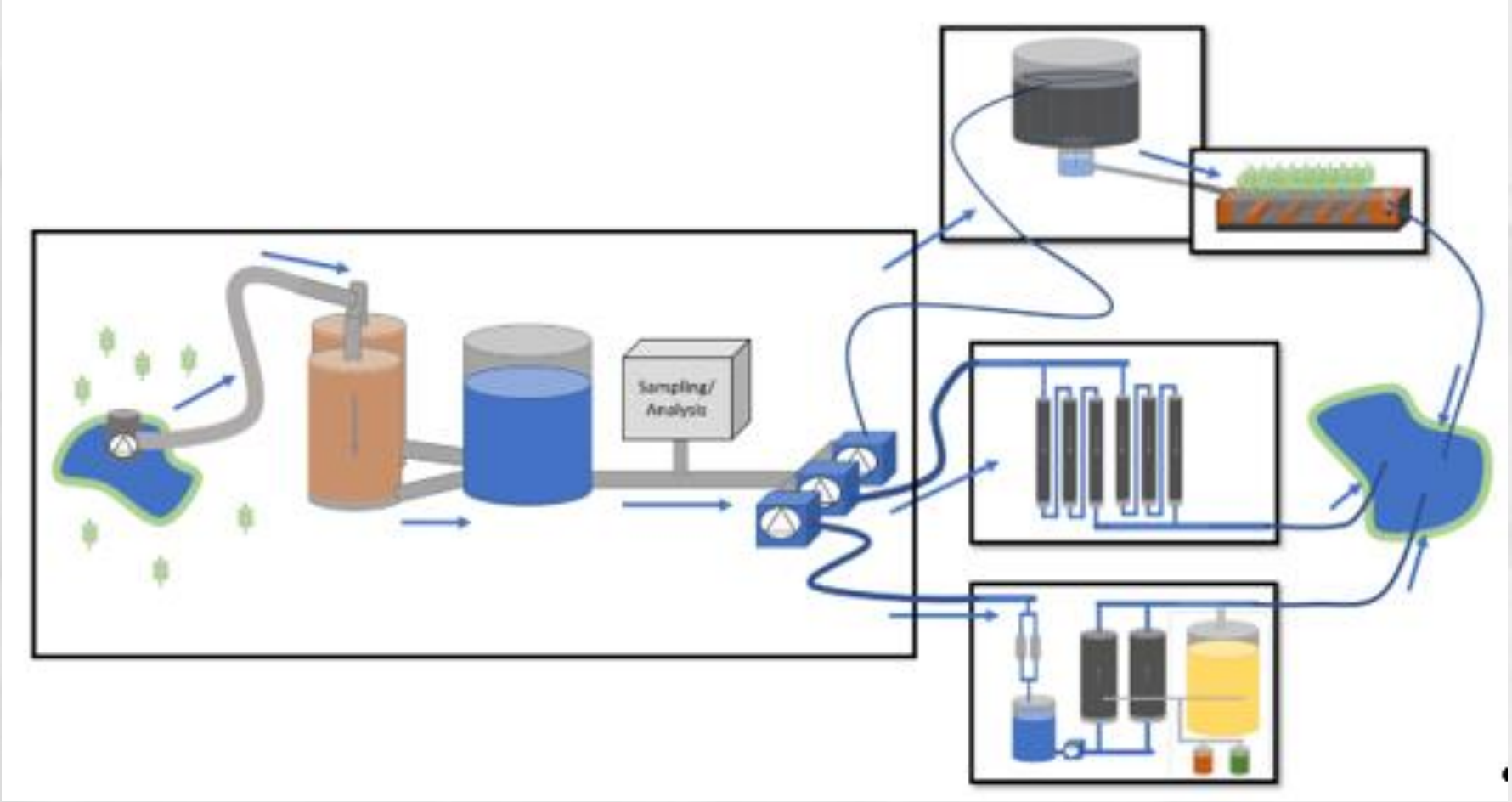
- (PFAS11)

Kontrollprogram Fältanalyser
- pH
- Temperatur
- Turbiditet
- $NH4^+$

Tre reningstekniker för rening av PFAS i lakvatten

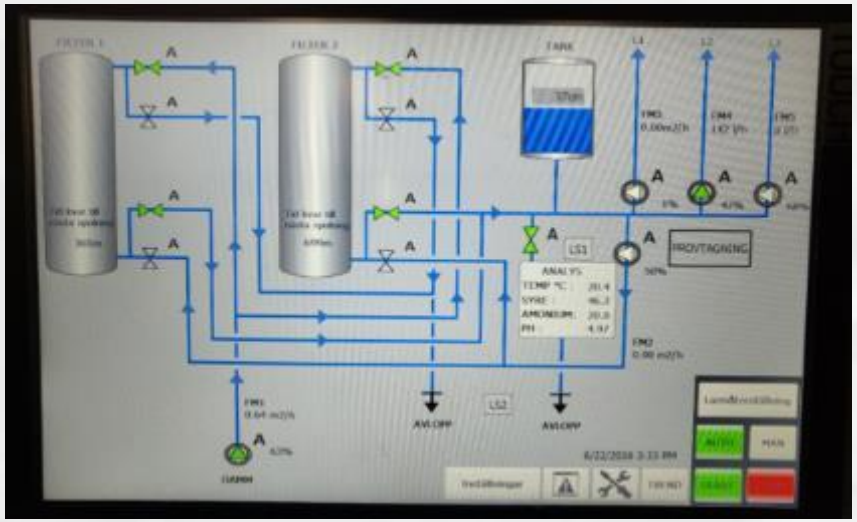
- Fokus på kolfilterlösningar
  - Lågteknologiskt filter
    - Laqua, tillverkat på anläggning delvis av material som finns på många avfallsanläggningar, kolaska och torv
      - Filter
      - Hybridfilter salixodling
  - Konventionellt filter
    - Cornelsen- GAC-filter
  - Högteknologiskt
    - Apateq - Grafenfilter möjligt att regenerera på plats

Pilotanläggning - översikt



Sandfilter från Eurowater

Högteknologiskt filter - Apateq (100 l/h)

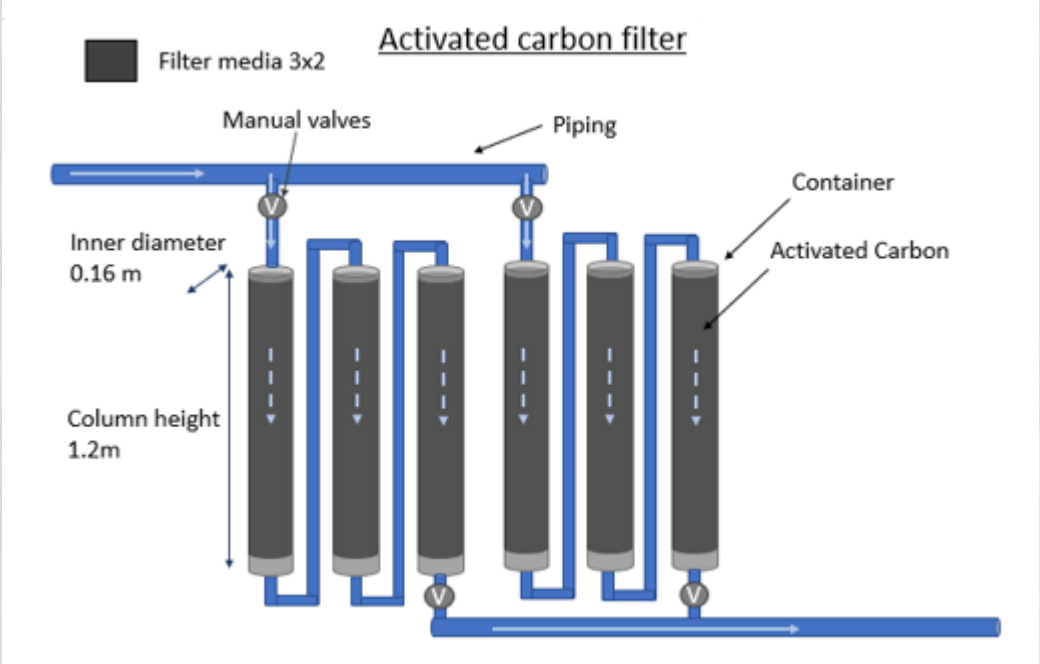


Resultat

- Mycket hög reningsgrad (ca 90%) under kort tid (3 dagar)
- Snabbt minskad effektivitet (redan efter 7 dagar knappt 30%)
- Problem med regenerering av filter
  - Tidskrävande
  - Ingen regenerering kunde påvisas
- Känsligt system (kanalisering i filtersubstratet, kanske pga ”hydraulic shocks or pressure changes”
- Inte troligt att följande faktorer påverkat adsorptionen:
- -Apateq
  - ”Competing adsorption of organics or metals,
  - Poor adsorption due to pH effects,
  - Fouling from suspended solids or precipitation of salts”

Konventionell teknik – Cornelsen (160 l/h)

- Konventionellt filter
  - Hög reningsgrad under kort tid (ca 80%)
  - Snabbt minskad effektivitet (redan efter 7 dagar knappt 30% vilket efter ca 2,5 vecka var nere på 11%)
  - Filter måste bytas
  - Möjligt att man skulle kunna förlänga tiden genom backspolning?



Lågteknologiskt filter – Laqua (160- 340 l/h)

- **Tidigare användningsområde:**

Tvätthallar, GDS-Hallar, Verkstäder, Dagvatten, Processvatten

		Kapacitet standard Laqua Filter							
							Normaltvätt= 200l		
Laqua Tvätt	Diameter m	Normal m3/dag	Normal m3 vecka	Normal m3/år	Byte** efter m3	Max volym m3/dag	Tvättar Dag	Tvättar Vecka	Tvättar År
1,9	1,86	0,7	4,8	238	475	1,6	8	24	1200
2,7	2,74	1,5	10,3	516	1 032	3,5	18	52	2 600
4,6	4,57	4,1	28,7	1 435	2 870	9,8	49	144	7 200
6,4	6,40	8,0	56,3	2 815	5 629	19,3	97	281	14 000
8,2	8,23	13,3	93,1	4654	9309	31,9	160	465	24 000

** Filterbyte när totalvolym uppnåtts eller vart 3år

- Volym filtermassa: Filter 1 - 21 m^3

Lågteknologiskt filter - Laqua

- Låg reningsgrad (runt 20%), tendens till utlakning med tiden
- Något bättre reningsgrad för PFOS (och PFOA) (Låga halter men ca 60% reningsgrad)
- Möjligt att använda som förfilter.
- Hybridfiltret ej möjligt att studera, har förorenats av skum…

Resultat test 1 – sandfilter som förfilter (start 19-07-30)

	Date	Volume (l)	Sum PFAS33	Sum PFAS33
			Reduction in % (standard analysis)	Reduction in % (TOP analysis)
Cornelsen	2019-08-02	7680	81	78
	2019-08-06	26880	31	-
	2019-08-09	38400	22	36
	2019-08-16	65280	11	9
Apateq	2019-08-02	4800	92	93
	2019-08-06	16800	31	-
	2019-08-09	24000	28	56
	2019-08-16	40800	21	21
Laqua	2019-08-02	16320	19	23
	2019-08-06	57120	11	23
	2019-08-09	98640	0	24
	2019-08-16	95520	0	21

Laqua:
Mycket tydligt reduktion av TOC, Al, Fe och Mn

Test 2
Laqua som förfilter

Resultat test 2 – Laqua som förfilter

65-146 m3 vatten behandlades med >80 % reningsgrad…

Flöde: Cornelsen 160 l/h
Apateq: 100 l/h

	Datum		Sum PFAS11	Sum PFAS11
		Volume (L)	Reduction in % (standard analysis)	Reduction in % (TOP analysis)
Start test	2020-03-23	0		
Cornelsen	2020-03-26	11520	97	
	2020-03-30	26880	89	
	2020-04-06	65280	82	
	2020-04-30	145920	30	
Apateq	2020-03-26	7200	63	
	2020-03-30	9600	41	-

300 000 kbm vatten
Kräver minst 200 filter

Resultat Cornelsen

- Lågteknologiskt filter
  - Låg reningsgrad men ändå noterad för PFOS (och PFOA) (Låga halter men ca 60% reningsgrad)
  - Hybridfiltret har förorenats av skum…
- Konventionellt filter
  - Hög reningsgrad under kort tid. Filter måste bytas, hög kostnad.
- Högteknologiskt
  - Mycket hög reningsgrad under kort tid. Problem med regenerering av filter (tidskrävande och ej så effektivt).

Slutsats: För att kolfilter ska kunna vara användbart måste det komplexa vattnet från en avfallsanläggning förbehandlas. Möjligt att lågteknologiskt filter kan användas som förbehandlingssteg.

Test fas II: Köra vatten från Laqua 1 genom Grafenfiltret samt GAC-filtret.

Start Laqua II (hybridfilter med Salix)

6 december 2019

Dåliga siffror för ett reningssystem !

- Mycket höga halter PFAS i det renade utgående vattnet
- Summa PFAS11 i Laqua II: 15000 ng/l
- Summa PFAS11 i Laqua I: 3200 ng/l
- Före behandling : 3900 ng/l

Fokus på PFAS i skum

Olika dagar…

Diskussion avseende arbetsmiljö,
Analys av blod mm.
Tack Kristina Jakobsson på AMM

alys	Resultat	Enhet	Mäto.	Metod/ref	
2 FTS (Fluortelomer sulfonat)	3200000	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FBA (Perfluorbutansyra)	170	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FBS (Perfluorbutansulfonsyra)	230	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FDA (Perfluordekansyra)	5100	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FHpA (Perfluorheptansyra)	20000	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FHxA (Perfluorhexansyra)	3200	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FHxS (Perfluorhexansulfonsyra)	73000	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FNA (Perfluornonansyra)	14000	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FOA (Perfluoroktansyra)	210000	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FOS (Perfluoroktansulfonsyra)	81000	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
FPeA (Perfluorpentansyra)	510	ng/l	27%	DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)
mma PFAS SLV 11	3600000	ng/l		DIN38407-42, UNEP Chemicals Branch 2015 mod.	a)*

PFAS i skumfas

PFAS i vattenfas

- 6:2 FTS - 7600 ng/l
- PFBA - 160 ng/l
- PFHxA – 660 ng/l
- PFPeA – 340 ng/l
- PFOS och PFOA ca 150 ng/l

NSR

Slutsatser RBR april 2021

- Ingen av kolfiltermetoderna är ett alternativ för NSR Filbornas lakvatten (blandat hushållsavfall, industriavfall)
- Filter med kolaska (Laqua) skulle kunna fungera som förfilter för vissa strömmar (ej för 300 000 m3 vatten).
- Effektiva och tillräckligt billiga förbehandlingsmetoder är ett problem – måste utredas mer?
- Regenerering av grafenfilter kunde inte studeras (Regenerering var en av de stora fördelarna med detta filter)
- Aktiv deponi – saker händer! (oväntade avfall, biologi t ex algblomning, skyfall). Robusta system krävs!

Slutsatser RBR april 2021

- Relevanta analyser för lakvattensignatur för hushållsavfall PFAS11, (PFAS33), TOP-analyser
- Stor variation i analyserna över tid, olika sammansättning i vattnet över tid (andel flourtelomerer och perkursorer?).
- Skumning är en potentiell spridningskälla och egenskap man bör dra nytta av
- Provtagningsförfarande är viktigt. Stratifiering i luftade vatten (högre halter PFAS i ytvatten)

PFAS – Fytoremediering- Biokol

Reviving Baltic Resilience

Kvalitativ studie

- Jord – 0,5 mg/kg PFAS11
- Blad– 2000 ng/g
  PFPeA, PFBA
- Stam – 100 ng/g
  6:2 FTS
- Rot – 400 ng/g
  6:2 FTS

Littraturstudie/ omvärldsanalys

STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT

Kvantivtativ studie

NSR

Utvärdering av SAFF – start juni 2020

Tack för uppmärksamheten!

Välkomna till NSR!

PFAS i näringsrikt vatten- damm 8 b (luftning)

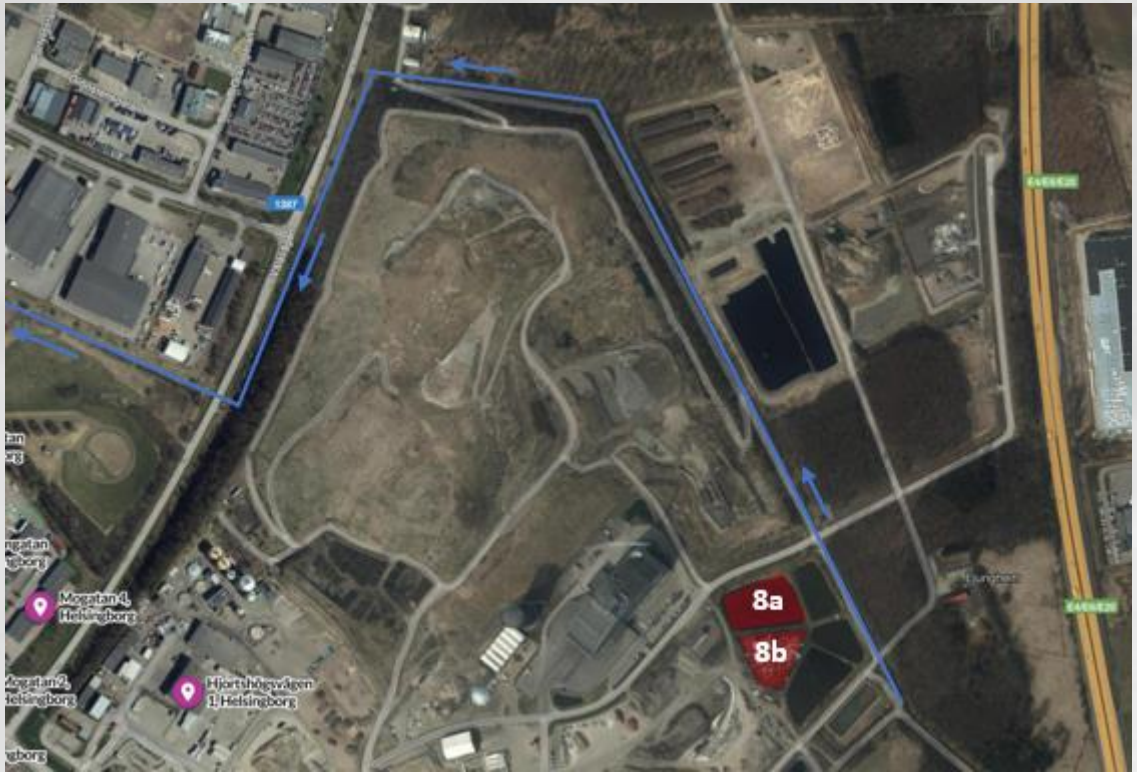
- 6:2 FTS - 7600 ng/l
- PFBA - 160 ng/l
- PFHxA – 660 ng/l
- PFPeA – 340 ng/l
- PFOS och PFOA ca 150 ng/l

PFAS i behandlat vatten – damm 10 a

Ankomstdatum		2019-08-02		2019-08-06		2019-08-09		2019-08-16		
Provmärkning	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling	1 - Före behandling		
	Ej TOP	TOP	Ej TOP	TOP	Ej TOP	TOP	Ej TOP	TOP	medelhalt	medelhalt TOP
PFBS (Perfluorbutansulfonsyra) - (ng/l)	84	83	82	90	96	92	83	56	86	80
PFHxS (Perfluorhexansulfonsyra) - (ng/l)	45	51	55	51	51	51	49	38	50	48
PFHxA (Perfluorhexansyra) - (ng/l)	660	1200	690	1300	770	1300	680	950	700	1188
PFHpA (Perfluorheptansyra) - (ng/l)	190	340	170	410	190	370	200	290	188	353
PFOA (Perfluoroktansyra) - (ng/l)	180	210	170	200	150	190	210	200	178	200
PFNA (Perfluornonansyra) - (ng/l)	11	14	5	17	5	18	11	22	8	18
6:2 FTS (Fluortelomer sulfonat) - (ng/l)	1700	1,3	1600	5	1500	5	720	5	1380	4
PFBA (Perfluorbutansyra) - (ng/l)	210	680	210	820	210	800	210	560	210	715
PFPeA (Perfluorpentansyra) - (ng/l)	450	1300	440	1500	530	1600	550	1200	493	1400
PFOS (Perfluoroktansulfonsyra) - (ng/l)	51	50	40	29	52	36	55	29	50	36
8:2 FTS (Fluortelomer sulfonat) - (ng/l)	61	0,5	63	5	67	5	41	5	58	4
Summa PFAS - (ng/l)	3700	3900	3500	4400	3600	4500	2800	3300	3400	4025

Närliggande ytvatten (ej recipient)

- Med anledning av höga halter PFAS i skum från de luftade dammarna har provtagning av vatten i Väla bäck genomförts.
- Avståndet från de luftade dammarna till bäcken är ca 60 m.



Summa PFAS11 i Väla bäck

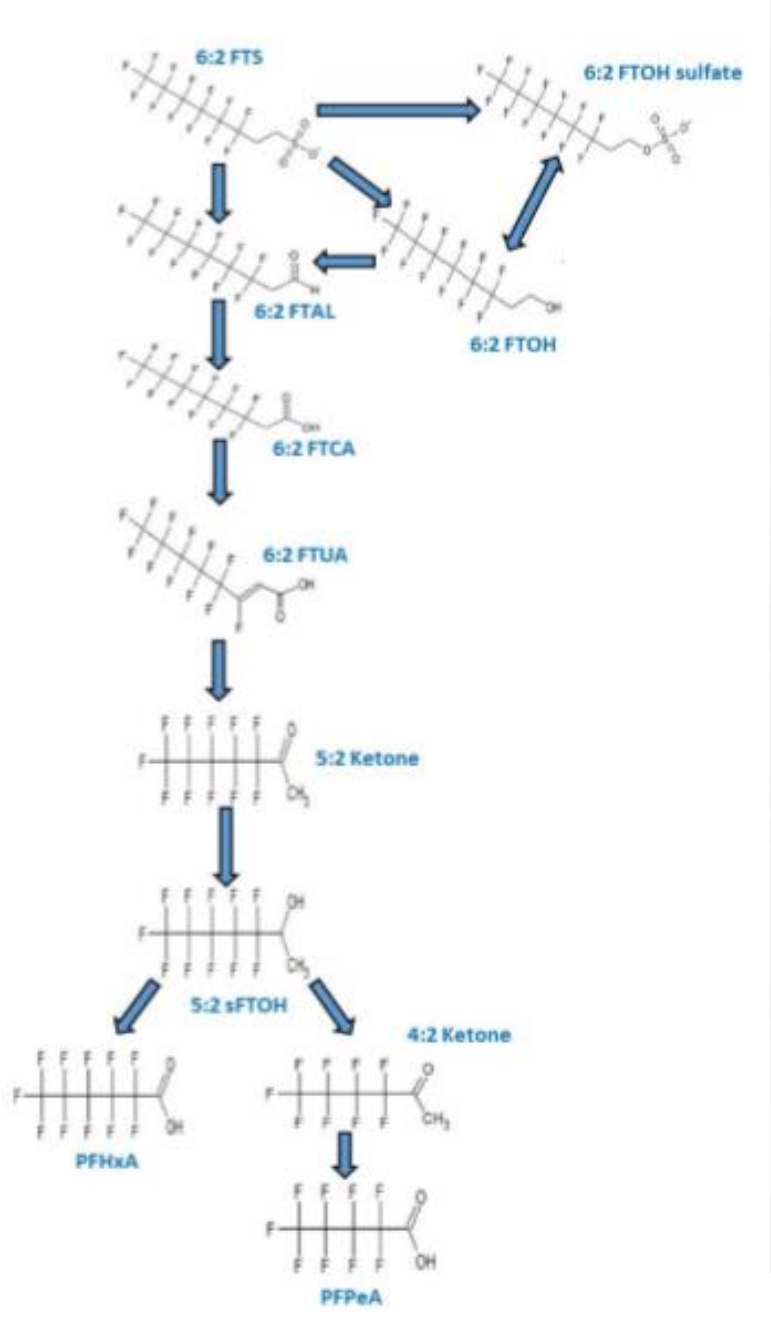
Dec 2019 (luftarna i drift)
Y0 (uppströms Filborna): 12 ng/l
Y2 (nedströms Filborna): 1000 ng/l

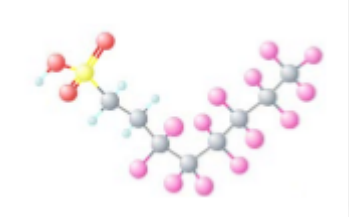
Jan 2020
Y0: 9 ng/l
Y2: 290 ng/l

Mars 2020
Y0: 31 ng/l
Y2: 320 ng/l

Flourtelomerer

- Utbyteskemikalier
  - T ex 6:2 FTS (6:2 fluortelomersulfonat) ersätter PFOS i metallindustrin
  - 6:2 FTS ersätter PFOS i den nya generationens brandsläckningsskum
  - 6:2 FTS fanns även i den gamla generationens AFFF
  - I nya generationens fluorbaserade brandsläckningsskum ingår också fluortelomeralkoholerna 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH





https://nasf.org/wp-content/uploads/2019/04/Summary-of-Toxicology-Studies-on-6-2-FTS-and-Detailed-Technical-Support-Documents.pdf

Nya generationens PFAS

Nya generationens PFAS (källa Eurofins)

- Ersättningsämne för PFOA:
- (A)DONA.
- PFAS-etrar: GenX (2,3,3,3-tetrafluor-2- (heptafluorpropoxi) propanoat (FRD-902; HFPO-DA)) GenX kallas tekniken är tekniken som används som ett processmedel vid framställning av fluorpolymerer, t.ex. PTFE (Teflon) istället för PFOA.
- Etersulfonsyran 6:2 Cl-PFESA (F-53B) med en kloratom. (homologerna 4:2 och 8:2)

Liksom PFOS är PFECHS (Perfluor-4-etylcyklohexansulfonat) en perfluorinerad C8-sulfonat, vars huvudsakliga användningsområde är som korrosionsskydd i hydrauloljor, men det är också möjligt att andra applikationer finns

Ultrakorta PFAS (2-3 kolatomer)

- Ultrakorta PFAS identifierats i yt-, grund- och avloppsvatten. T ex PFPrS (perfluoropropansulfonsyra). PFHxSA (perfluorhexansulfonamid) är en analog förening till PFOSA och en precursor till PFHxS.