

JULI 2024  
REGION SYDDANMARK

# RENSNING AF PFAS- FORURENET GRUNDVAND

AFSLUTNINGSRAPPORT



JULI 2024  
REGION SYDDANMARK

# RENSNING AF PFAS- FORURENET GRUNDVAND

AFSLUTNINGSRAPPORT

PROJEKTNR.

A246723

DOKUMENTNR.

13

VERSION

1.0

UDGIVELSESDATO

11-07-2024

BESKRIVELSE

Afslutningsrapport

UDARBEJDET

KIRU/BTBA/  
HAHA/BJWE/ZW

KONTROLLERET

MBRO

GODKENDT

KIRU



# INDHOLD

1	Sammenfatning	7
2	Indledning	9
2.1	Formål	9
2.2	Metode	9
2.3	Finansiering	10
2.4	Projektorganisation	10
3	Udførte undersøgelser	13
3.1	Fase 1, Litteraturgennemgang	13
3.2	Fase 2, Laboratorietest	13
4	Resultater	16
4.1	Litteraturgennemgang	16
4.2	Resultater, WP1	16
4.3	Resultater, WP2	24
5	Konklusion	40
6	Perspektivering	42
7	Tidslinje	44
8	Offentliggørelse af resultater	45



# 1 Sammenfatning

Den indledende litteraturundersøgelse blev udført af Geosyntec. De vigtigste egenskaber ved biokul (BC), der har vist sig at påvirke PFAS-sorption (deres evne til at prækoncentrere PFAS fra vandfasen) og efterfølgende nedbrydning ved avancerede oxidationsprocesser (AOP) blev opsummeret. Følgende fire typer af biokul blev anbefalet til test i laboratoriet: Hvedehalm, biogas-fermentat, træ og ben. Desuden blev høj pyrolysetemperatur (f.eks. >700 °C) anbefalet til fremstilling af biokul i den efterfølgende test.

Københavns Universitet (KU) udførte laboratorieforsøg med screening af biokul til PFAS-sorption og som reaktiv støtte til AOP. Forsøgene blev udført på de fire forskellige biokul, der blev anbefalet i litteraturstudiet, og på deres modificerede udgaver (repyrolyse og tilsætning af nitrogen og jern). I alt 13 forskellige udgaver af biokul blev testet. Eksperimenter viste, at benkul, især benkul tilsat jern (Fe), var den bedste sorbent (bedst sorberende) blandt de testede kandidater. Repyrolyse (ved 850 °C) kunne yderligere forbedre sorptionen. De biokul, der klarede sig dårligst, var de kommercielt tilgængelige biokul, navnlig biokul fra biogas.

Sammenlignet med syntetisk vand (DI) viste det sig, at naturligt grundvand reducerede sorptionen af PFAS-forbindelser til biokul, formentlig forårsaget af dets indhold af naturligt organisk stof og bicarbonat, der konkurrerer om sorptions-sites på biokullet.

Mens KU udførte screeningen af biokul, forhåndsscreenede Aarhus Universitet flere andre typer af biokul, herunder hvedestrå, majsstrå, risstrå, risskaller og kamelia oleifera skaller (skaller fra kinesisk plante) for PFAS-sorption. Som følge af den høje PFOA-sorptionskapacitet af biokul fra hvedestrå og camellia oleifera skaller blev en række fotokatalysatorer baseret på de to biokul syntetiseret med jern-, indium- og galliumtilsatte titan-nanorør (TNTs@BC). Indium-tilsatte TNTs@WBC (biokul af hvedestrå) viste sig at være den bedste fotokatalysator til PFOA-nedbrydning af de testede kandidater.

AU fremstillede også fotokatalysatorer til nedbrydning af PFAS ud fra det rene benkul fra KU. AU testede ikke det Fe-tilsatte benkul (den bedste i KUs test), da Fe ville have en negativ indvirkning på syntesen af TNT-baserede

fotokatalysatorer. TNT med det rene benkul, TNTs@BBC, viste sig at være den næstbedste fotokatalysator, når den var tilsat In, understøttet af betydelig og hurtig defluorerung af PFAS-forbindelser i DI.

AU anvendte disse to fotokatalysatorer til forsøg med naturligt grundvand og opnåede gode nedbrydningsresultater (nedbrydningsgrad ca. 50% for de 7 testede PFAS). Imidlertid var defluoreringsgraden lav (målt ud fra dannelse af fluor), hvilket indikerer dannelse af kortkædede PFAS-mellemprodukter og ufuldstændig defluorerung.

Årsagerne til begrænset defluorerung i grundvandsmatrixen skal undersøges yderligere for at forbedre mulighederne for opskalering af teknologien til rensning af PFAS-forurennet grundvand.

## 2 Indledning

PFAS (per- og polyfluoralkylstoffer) består af en stor gruppe syntetisk fremstillede fluorstoffer, der har været brugt siden begyndelsen af 1950'erne. PFAS har været brugt i alt fra fødevareemballage, brandslukningsskum til overfladebehandling og imprægnering af tekstiler, tæpper og i maling samt mange andre anvendelser/kilder. Stofferne er stabile og svært nedbrydelige. Derudover er de meget vandopløselige og kan derfor ende i vores grundvand. PFAS er under mistanke for at være kræftfremkaldende og i stand til at påvirke immunsystemet selv på meget lavt niveau, og stofferne udgør derfor et stort sundheds- og miljømæssigt problem. P.t. viser beregninger fra regionerne, at op imod 15.000 lokaliteter har haft en aktivitet, der kan have resulteret i forurening med PFAS, som kan påvirke miljøet.

I dag er der kun begrænset viden om, hvordan man rensr grundvandet til drikkevandsstandard, når grundvandet er blevet forurenet med PFAS-forbindelser, og der er derfor brug for udvikling på dette område.

Dette projekt er udført jf. ansøgning til Region Syddanmarks Udviklingspulje, 2023 /1/ og fremsendt projektbeskrivelse /2/.

### 2.1 Formål

Formålet med dette projekt er at udvikle en billigere og mere bæredygtig metode til PFAS-rensning af grundvand og evt. spildevand end de p.t. eksisterende metoder.

Metoden stræber desuden efter 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 håndteres/bortskaffes på anden vis.

### 2.2 Metode

Metoden sigter mod fuld nedbrydning af PFAS-forbindelser ved hjælp af en kombination af opkoncentrering af forbindelserne fra grundvand og derefter fuldstændig destruktion ved en avanceret oxidationsproces (AOP).

Til opkoncentrering af PFAS-forbindelserne anvendes et affaldsprodukt (f.eks. hvedestrå, benmel, sukkerroemelasse eller træ), der omdannes til biokul, hvilket er billigere og mere bæredygtigt end traditionelt aktivt kul. De opkoncentrerede PFAS-forbindelser kan herefter nedbrydes ved fotonedbrydning med UV-lys på en "cost-effektiv" måde. Efter PFAS-forbindelserne er blevet nedbrudt, er det muligt at regenerere og genbruge fotokatalysatoren i flere cyklusser.

"Proof of concept" demonstreret i dette projekt vil give et afgørende første skridt og et stærkt grundlag for fuldstændig fjernelse af PFAS i grundvands- og drikkevandsbehandlingsanlæg og opfylde målet om nul fluor-forurening. Det er derfor et lovende og miljøvenligt udviklingsprojekt til at opbygge et koncept for rensning af PFAS-forurenet grundvand.

Desuden forventes forsøgene at kunne danne grundlag for en opskalering, så der efterfølgende kan udføres et pilotforsøg med rensning på en PFAS-forurenet grund, f.eks. en brandøvelsesplads i Region Syddanmark.

Den udviklede metode vil give rådgivere og regionerne en "cost-effektiv" og bæredygtig metode til effektiv destruktion af PFAS i miljøet.

Forsøg er udført på hhv. Københavns Universitet, KU og Aarhus Universitet, AU, hvilket har sikret et målrettet og højt fagligt niveau. Deltagelse af Geosyntec har sikret, at også viden fra USA er inddraget.

## 2.3 Finansiering

COWI-fonden har d. 5. december 2022 bevilget midler til følgende aktiviteter:

- > Litteraturstudier af hhv. biokul og avancerede oxidationsprocesser (AOP). Dette for at sikre, at der ikke overses kendt viden.
- > Design og afprøvning af forskellige biokul samt afprøvning af 2 stk. kommercielt tilgængelige biokul.
- > Afprøvning af "TNT@biochar nano-tubes", efterfulgt af fotonedbrydning (AOP) på 4 stk. udvalgte PFAS-komponenter (PFOA, PFOS, PFBA, og PFBS).

Region Syddanmark har d. 19. december 2022 via "Den Syddanske Udviklingspulje 2023" bevilget supplerende midler til følgende udvidelser af projektet:

- > Anvendelse af forurenede grundvandsprøver til sorptions-studier med biokul
- > Anvendelse af forurenede grundvandsprøver til nedbrydningsstudier med AOP
- > Karakterisering af PFAS og geokemi i grundvandsprøver og undersøgelse af mulig interferens
- > Producere biokul med forbedrede anionbytter-egenskaber, som vil være mere optimale i forhold til anvendelse på forurenet grundvand
- > Udvidelse af antallet af testede PFAS-komponenter (PFPeA, PFHxA, 6:2 FTS)

## 2.4 Projektorganisation

COWI er projektejer. Derudover deltager følgende parter:

- > Geosyntec Consultants Inc.
- > Københavns Universitet, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Sektion for Miljøkemi og Fysik
- > Aarhus Universitet, Center for Vandteknologi, Institut for Bio & Kemiteknologi

## 2.4.1 Deltagernes rolle

### COWI har:

- > sammen med Geosyntec sikret, at projektet holdt sig på sporet og der blev udviklet en praktisk anvendelig metode
- > bidraget til den indledende litteraturundersøgelse og bidraget til forsøgsplanerne for laboratorieforsøgene
- > udtaget grundvandsprøver fra to lokaliteter i Region Syddanmark
- > koordineret mellem projektdeltagerne
- > bidraget til løbende opfølgning og justeringer
- > været ansvarlig for endelig afrapportering
- > været ansvarlig for vidensdeling ved præsentation af projektet

### Geosyntec har:

- > sammen med COWI sikret, at projektet holdt sig på sporet og der blev udviklet en praktisk anvendelig metode
- > bidraget til den indledende litteraturundersøgelse og bidraget til forsøgsplanerne for laboratorieforsøgene
- > bidraget til løbende opfølgning og justeringer
- > bidraget til endelig rapportering af resultaterne

### Københavns Universitet, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Sektion for Miljøkemi og Fysik har:

- > bidraget til den indledende litteraturundersøgelse og stået for forsøgsplanerne for laboratorieforsøgene på KU
- > produceret en række biokul, herunder jerntilsatte benkul ved pyrolyse efterfulgt af faststofkarakterisering
- > udført laboratorieforsøg til screening af biokul for PFAS-sorption og som reaktiv støtte til AOP
- > bidraget til løbende opfølgning og justeringer
- > bidraget til endelig rapportering af resultaterne
- > skrevet en videnskabelig artikel

### Aarhus Universitet, Center for Vandteknologi, Institut for Bio & Kemiteknologi har:

- > bidraget til den indledende litteraturundersøgelse og stået for forsøgsplanerne for laboratorieforsøgene på AU
- > konstrueret p-type In eller Ga tilsat TNTs@BC til destruktion af C-F-bindinger

- > udført laboratorieforsøg, der testede AOP for fuldstændig destruktion af PFAS
- > bidraget til løbende opfølgning og justeringer
- > bidraget til endelig rapportering af resultaterne
- > skrevet en videnskabelig artikel

#### Følgegruppe

COWI har inddraget Region Syddanmark som følgegruppe på projektet, og der har været afholdt i alt 3 statusmøder samt en workshop.

Region Syddanmark har endvidere udpeget de to lokaliteter, Vandel Lufthavn i Vandel og Pasopvej i Svendborg, hvorfra der er udtaget grundvandsprøver til laboratorietest.

## 3 Udførte undersøgelser

Projektet har været opdelt i to faser:

Fase 1: Litteraturgennemgang; Screening og udvælgelse af biokul til sorption af PFAS og efterfølgende nedbrydning ved en Advanced Oxidation Process (AOP)

Fase 2: Laboratorietest, bestående af to arbejdsplaner (WP1 & WP2).

- > WP1: Screening af biokul for PFAS-sorption og som reaktiv støtte til efterfølgende nedbrydning ved AOP (Forsøg på Københavns Universitet)
- > WP2: Design af p-type In eller Ga tilsat TNTs@Biokul til destruktion PFAS ved AOP (Forsøg ved Aarhus Universitet)

### 3.1 Fase 1, Litteraturgennemgang

I Fase 1 udarbejdede Geosyntec i samarbejde med projektteamet en litteraturgennemgang, der fokuserede på følgende to emner:

- PFAS-sorption på biokul
- Koblet sorption på biokul og AOP-nedbrydning

Formålet med litteraturgennemgangen var at give et fokuseret resumé af de vigtigste egenskaber ved biokul, der har vist sig at påvirke PFAS-sorption og efterfølgende nedbrydning ved AOP (dvs. en opkoncentrings- og destruktionsstrategi). Resultatet af denne gennemgang blev inddraget i designet af Fase 2 med laboratorietest udført på KU og AU for at identificere, forberede og optimere biokul til PFAS-sorption og destruktion.

### 3.2 Fase 2, Laboratorietest

#### 3.2.1 Arbejdsplan 1 (WP1)

For sorptionsdelen blev egenskaber for biokul (BC), der er betydningsfulde for binding af både kort- og langkædede PFAS, identificeret. Det blev også testet, i hvilket omfang sorptionen kan forbedres ved at tilføje anionudvekslingssteder til BC. Elektronmediationskapacitet og BC-defektstrukturer forventes at være vigtige for radikaldannelse, mens BC-finstruktur kan være vigtig for radikal stabilisering og dermed for effektiv defluorering og mineralisering af PFAS under den fotooxidative proces (WP2). Der er fokus på BC'er fremstillet af nitrogenrige substrater, og som fortrinsvis dannes ved pyrolyse ved temperaturer over 800 °C, da disse BC'er er kendt for at katalysere forurenende oxidation gennem radikale veje. I dag kanaliseres mange kræfter og betydelige investeringer ind i kommerciel produktion af BC'er. Derfor blev der ud over laboratoriesyntetiserede BC'er også inkluderet kommercielle BC'er i arbejdet.

Følgende opgaver blev udført under WP1:

Identificeret den bedste BC for PFAS-sorption og efterfølgende PFAS-oxidation ved AOP. For sorptionsdelen identificerede Københavns Universitet BC-egenskaber, der er kritiske for binding af både kort- og langkædede PFAS.

Testet, i hvilket omfang sorption kan forbedres ved at tilføje anionbyttersites til BC.

Fremstillet 3 biokul ved pyrolyse af forskellige kilder til biokul ved 850 °C; Den specifikke udvælgelse af kandidater til biokul fulgte litteraturgennemgangen. Yderligere to BC'er blev fremstillet ved tilsætning af jern (Fe) og nitrogen (N<sub>2</sub>) til biokullene før pyrolyse.

Sorption af de syv PFAS-modelforbindelser (PFOA, PFOS, PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA og 6:2FTS) blev testet for hver af BC'erne i batchforsøg med det formål at kvantificere sorptionen (isotermer).

Brugt persulfat som proxy for radikal oxidation og defluorering af PFAS, som er beskrevet i WP2. For de tre bedste BC'er fra WP1 blev der udført batchforsøg, hvor hastigheden og omfanget af PFAS-mineralisering blev overvåget.

De indledende tests blev udført på laboratorierent deioniseret vand (DI) tilsat modelforbindelserne (PFAS). Koncentrationsniveauerne af PFAS-forbindelserne til den indledende screening var i mg/l-niveauet og blev kvantificeret ved HPLC (High-performance liquid chromatography). LC-MS (Liquid chromatography-mass spectrometer) blev anvendt til bestemmelse af PFAS-forbindelser til arbejdet med sorptionsisotermer i µg/l-niveau. Ionkromatografi blev anvendt til at kvantificere fluor, mens mineralisering blev bestemt ved TOC-analyse.

Da den generelle kemi i naturligt grundvand kan være forskellig fra DI-vand (f.eks. alkalinitet, indhold af organisk stof, klorid og jern), blev også naturligt grundvand fra to PFAS-forurenede lokaliteter, Vandel og Pasopvej, testet. Lokalteten i Vandel er en tidligere lufthavn med brandøvelsesplads, og lokaliteten på Pasopvej i Svendborg er et tidligere garveri.

### 3.2.2 Arbejdspakke 2 (WP2)

I arbejdspakke 2 (WP2) blev der udarbejdet TNTs@BC baseret på bæredygtige BC- og kommercielle TiO<sub>2</sub>-partikler gennem en hydrotermisk metode.

Af tidsmæssige årsager begyndte Aarhus Universitet at lave indledende laboratoriarbejde, inden det fik det biokul, der blev udviklet og udvalgt på KU. Arbejdet omfattede test af flere forskellige tilgængelige biokul, herunder hvedestrå, majsstrå, risstrå, risskaller og camellia oleifera-skaller (skaller fra en kinesisk plante).

På baggrund af tidligere arbejde antog AU, at tilstedeværelsen af Indium (In) eller Galium (Ga) tilsat TNTs@BC kunne lette elektronoverførslen og undgå elektronhulsrekombination for forbedret fotokatalytisk aktivitet.

Følgende opgaver blev udført under WP2 for at teste og optimere defluoreringsgraden:

TNT-BC blev først fremstillet baseret på bæredygtige BC og kommercielle TiO<sub>2</sub>-partikler gennem en hydrotermisk metode.

Sorptionsgraden og kapaciteten af In eller Ga tilsat TNTs@BC blev testet gennem batchforsøg. I denne fase blev kun PFOA (0,5 mg/l) testet med henblik på screening af biokul.

Fotonedbrydning af PFOA (0,5 mg/l) blev undersøgt gennem batchtests. Da der blev observeret ekstremt lav defluoreringsgrad i naturligt grundvand, var de sorptive fotokatalysatorer stadig dækket af PFAS og deres nedbrydningsprodukter efter fotonedbrydning, hvilket resulterede i mislykket regenerering af materialet. Derfor blev regenereringstestene ikke udført.

Biokul blev karakteriseret ved en række instrumenter (XRD, FTIR, EIS,) til screening af katalysatorerne. Disse oplysninger sammen med sorptions- og fotonedbrydningsresultaterne blev brugt til at optimere biokulsyntesen og forstå, hvordan biokulegenskaber relaterer til sorptionskapaciteten og fotokatalytisk aktivitet.

Sorptions- og fotonedbrydningstestene med syv udvalgte PFAS i både DI-vand og naturligt grundvand fra en forurenede grund i Region Syddanmark er gennemført for at evaluere matrixeffekten og udvikle en strategi for opskalering.

## 4 Resultater

### 4.1 Litteraturgennemgang

Litteraturgennemgangen /3/ viste, at PFAS-sorption med biokul er blevet grundigt undersøgt, mens der er begrænset viden om PFAS-nedbrydning af biokulbaserede fotokatalysatorer. Baseret på undersøgelser af biokulbaseret fotokatalytisk nedbrydning af andre typer organiske forureninger ser det imidlertid ud til, at sorption og fotokatalyse deler nogle lignende egenskaber, når det kommer til pyrolysetemperatur. Højere pyrolysetemperatur ser ud til at øge både PFAS-sorption og katalytiske aktiviteter af biokul. Derfor blev høj pyrolysetemperatur (f.eks. > 700 °C) anbefalet til fremstilling af biokul i den efterfølgende test. Højere temperaturer kan forbedre sorptionen af kortkædede PFAS, men virkningerne på fotokatalytiske aktiviteter skal evalueres parallelt. Derudover blev det påvist i litteraturen, at forskellige tilsætninger (f.eks. jern og nitrogen) under eller efter pyrolysen effektivt kunne forbedre PFAS-sorption og/eller katalytiske aktiviteter.

Baseret på overvejelser om kommerciel tilgængelige biokul i Danmark og teamets tidligere erfaring blev følgende fire typer af biokul anbefalet at blive testet i laboratoriet:

- > Hvedestrå: Kommercielt tilgængelig i Danmark
- > Biogas-fermentat: Kommercielt tilgængelig i Danmark
- > Træ: Tilgængeligt i Danmark
- > Benmel: KU har tidligere haft succes med at bruge kul lavet af benmel til destruktionen af chlorerede opløsningsmidler. Tilgængeligt i Danmark

### 4.2 Resultater, WP1

I det følgende beskrives resultaterne opnået under laboratorieforsøg (WP1) udført af Københavns Universitet (KU).

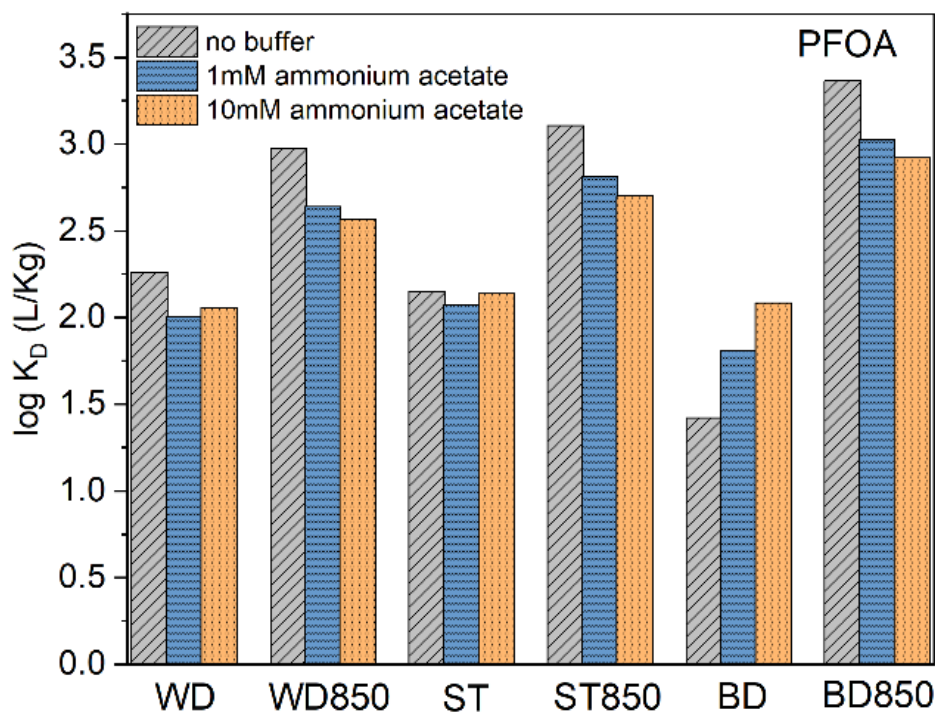
Med hvedestrå og biogas-fermentat var der allerede kommercielle biokul tilgængelige (fra firmaet Stiesdal). Disse biokul bliver imidlertid fremstillet ved lavere temperatur og har derfor ikke de ideelle egenskaber til PFAS-sorption og fotokatalytisk aktivitet. Disse biokul blev repyrolyseret ved højere temperaturer (850 °C). Benkul blev også udsat for repyrolyse ved højere temperaturer, hvor også jern og/eller nitrogen blev tilsat for at forbedre sorption og fotokatalytiske aktiviteter.

PFAS-sorptionsforsøg PFAS-sorptionsforsøg blev udført med de fire biokul-typer (træ, hvedestrå, biogas-fermentat og benmel) og deres modificerede udgaver (repyrolyse, nitrogen og jerntilsatte biokul), se Tabel 4.1. I alt 13 forskellige biokul/modifikationer heraf blev testet.

Tabel 4.1 Testede biokul og modifikationer heraf.

Number	Name	Feedstock	Gas condition	Heating condition	Mixtures
1	WD	Commercial wood biochar	-	-	-
2	WD850	Repyrolyzed-wood biochar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
3	ST	Commercial straw biochar	-	-	-
4	ST850	Repyrolyzed - straw biochar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
5	BD	Commercial biogas digestate biochar	-	-	-
6	BD850	Repyrolyzed- biogas digestate biochar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
7	BN	Bone powder	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
8	BN850	Acid- washed (1M HCl )bonechar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	-
9	BN850-Fe	Acid- washed (1M HCl )bonechar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl <sub>3</sub> (60mL, 1mol/L)
10	BN850-N	Acid- washed (1M HCl )bonechar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	Threefold urea (wt 1:3)
11	BN850-Fe/N-1	Acid- washed (1M HCl )bonechar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl <sub>3</sub> (60mL, 1mol/L) and onefold urea (wt 1:1)
12	BN850-Fe/N-2	Acid- washed (1M HCl )bonechar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl <sub>3</sub> (60mL, 1mol/L) and twofold urea (wt 1:2)
13	BN850-Fe/N-3	Acid- washed (1M HCl )bonechar	N <sub>2</sub> (200mL/min)	850°C for 1 hour (150°C/h)	FeCl <sub>3</sub> (60mL, 1mol/L) and threefold urea (wt 1:3)

PFOA blev valgt som PFAS-modelstof til screening af biokul. Buffereffekt blev også undersøgt, og enkeltpunkts log K<sub>d</sub>-værdier blev sammenlignet mellem alle sorbenter (biokul og modifikationer heraf) for at finde det mest lovende biokul, Figur 4.1.

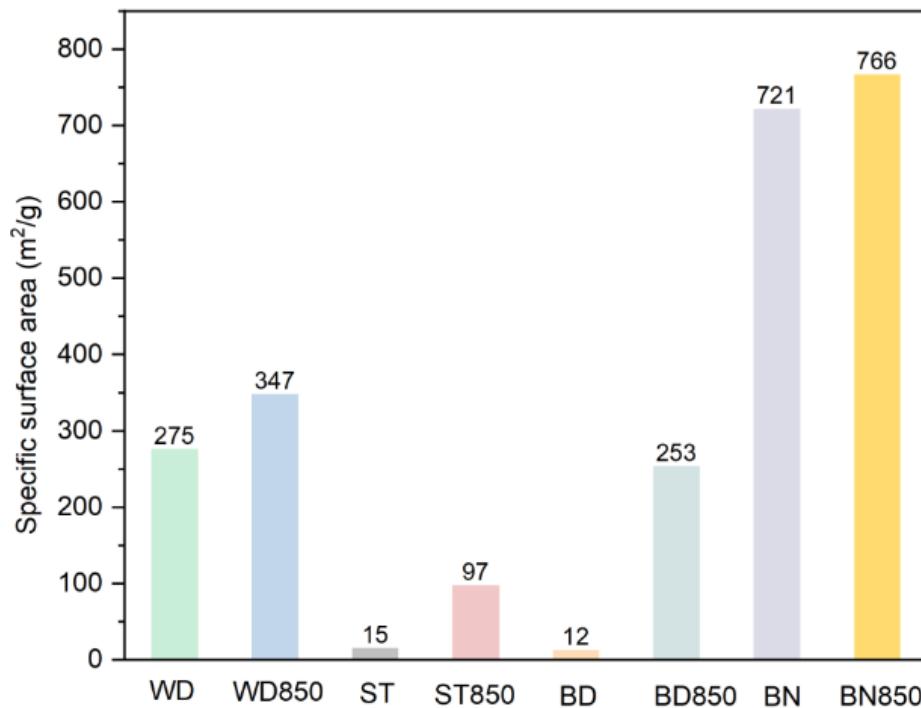


Figur 4.1 Effekt af buffer opløsning (pH 7) på enkeltpunkts K<sub>d</sub> værdier for forskellige biokul.

Overfladeareal

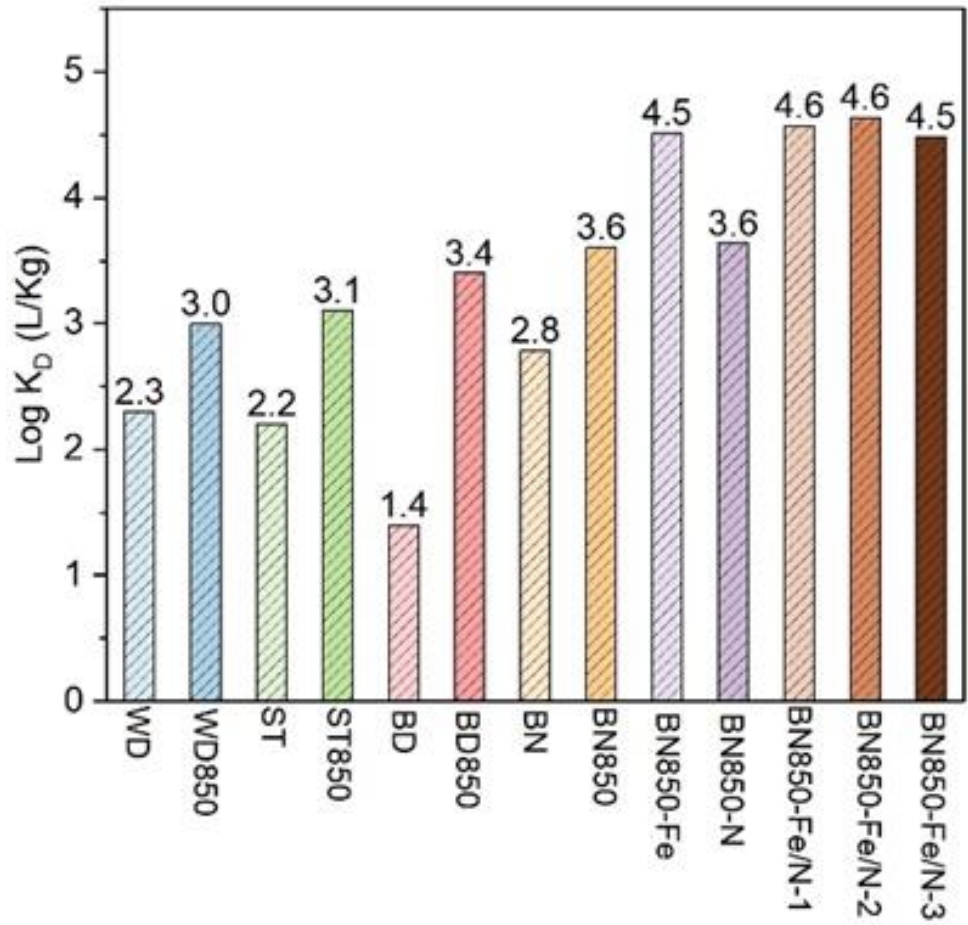
KU fandt at benkul, især den Fe-tilsatte type, var det bedste biokul til PFOA-sorption. Sammenlignet med andre biokul har benkul det største specifikke

overfladeareal (721 m<sup>2</sup>/g), som vist i Figur 4.2. Dette resultat indikerede, at benkul eller dets modificerede udgaver kan have højere kapacitet til PFOA-sorption end de andre testede biokul. Det specifikke overfladeareal og sorptionskapaciteten øges efter repyrolyse. Det stigende overfladeareal fører imidlertid ikke til øget sorption, som det fremgår af de resultater, der præsenteres senere.

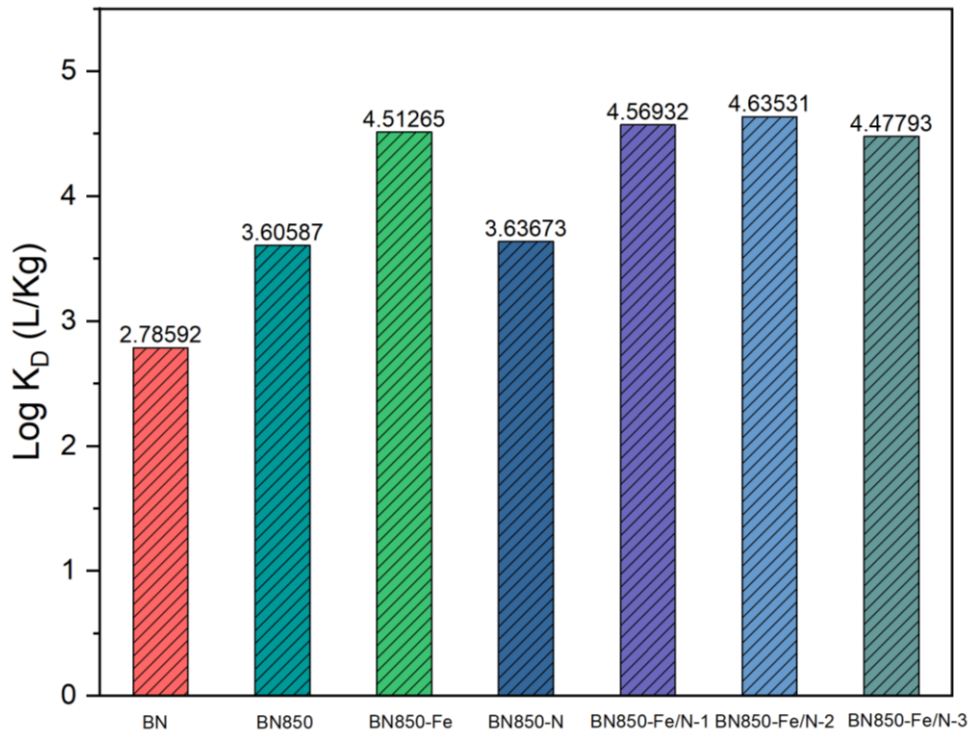


Figur 4.2 Specifikke overfladearealer af forskellige biokul, hvor: WD: Træ, ST: Hvedestrå, BD: Biogas fermentat, BN: Benkul. Biokul betegnet XX850 blev genpyrolyseret ved 850 °C, mens alle andre biokul blev brugt som modtaget.

Som vist i Figur 4.3 og Figur 4.4 var fordelingskoefficienten  $K_d$  (L/kg) for jern- og nitrogen tilsat benkul (BN850-Fe/N-2) den højeste ( $\log K_d=4,64$ ), hvilket indikerer, at BN850-Fe/N-2 har den bedste PFOA-sorption. Benkul tilsat Fe havde lidt lavere  $K_d$  ( $\log K_d = 4,51$ ) end BN850-Fe /N-2, men benkul tilsat nitrogen viste tilsvarende  $K_d$  som den rene benkul ( $\log K_d = 3,6$ ). Dette resultat indikerede, at Fe-tilsætning havde en signifikant effekt på sorption, mens N-tilsætning ikke havde det.



Figur 4.3 Enkelpunkts-fordelingskoefficienter ( $K_d$ ) for PFOA-sorption bestemt ved batchforsøg med 1 g/l biokul og PFOA-koncentrationer i området 20-100 mg/l.



Figur 4.4 Enkeltpunkts  $K_d$ -værdier for PFOA på benkul og modificeret benkul.

#### De stærkeste biokul

Efter denne indledende screening, der pegede på benkul og jerntilsat benkul som de stærkeste PFAS-sorbenter, blev fire biokul undersøgt mere detaljeret. Disse var benkul (BN, produceret ved 850 °C), syrebehandlet benkul (BM) samt syrebehandlet biokul fremstillet af biogas-fermentat (BD), alle tilsat jern (5 g materiale + 50 ml 0,37 M  $FeCl_3$ ), tørret og pyrolyseret ved 850 °C, der producerede BN-Fe, BM-Fe og BD-Fe. Disse biokul såvel som den rene benkul (BN) blev grundigt karakteriseret, og både sorptionskinetik og sorptionsisotermer blev bestemt. Sorption viste sig at være relativt hurtig, og derfor blev sorptionsisotermer fastlagt efter reaktion med PFAS-opløsningerne i 48 timer. Sorptionsisotermer blev produceret i indledende koncentrationer på 2 - 250  $\mu g/l$ . Efter sorption blev opkoncentrering af PFAS udført under anvendelse af fastfaseekstraktion (SPE). Sorptionsisotermer blev bestemt og lineært tilpasset.

#### Kemisk sammensætning

Grundstofsammensætningen såvel som andre partikelegenskaber af de undersøgte biokul fremgår af tabel 4.2.

Tabel 4.2 Grundstofsammensætningen såvel som andre partikelegenskaber af de undersøgte biokul.

Biochar	Element content (%)					Element ratio		SSA <sup>a</sup> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pore size <sup>a</sup> nm	SSA <sup>b</sup> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pore size <sup>b</sup> nm
	C	H	O	N	Fe	C/O	C/H				
<b>BN</b>	65.3	1.6	19.0	8.8	-	3.4	40.6	626.2	4.3	459.3	0.37
<b>BN-Fe</b>	54.2	1.2	15.7	5.6	13.5	3.4	47.1	185.5	5.1	210.4	0.39
<b>BM-Fe</b>	42.0	1.1	18.3	5.0	17.3	2.3	37.2	8.2	6.9	60.9	0.39
<b>BD-Fe</b>	53.4	0.9	13.0	1.0	8.2	4.1	58.7	7.4	7.4	72.6	0.39

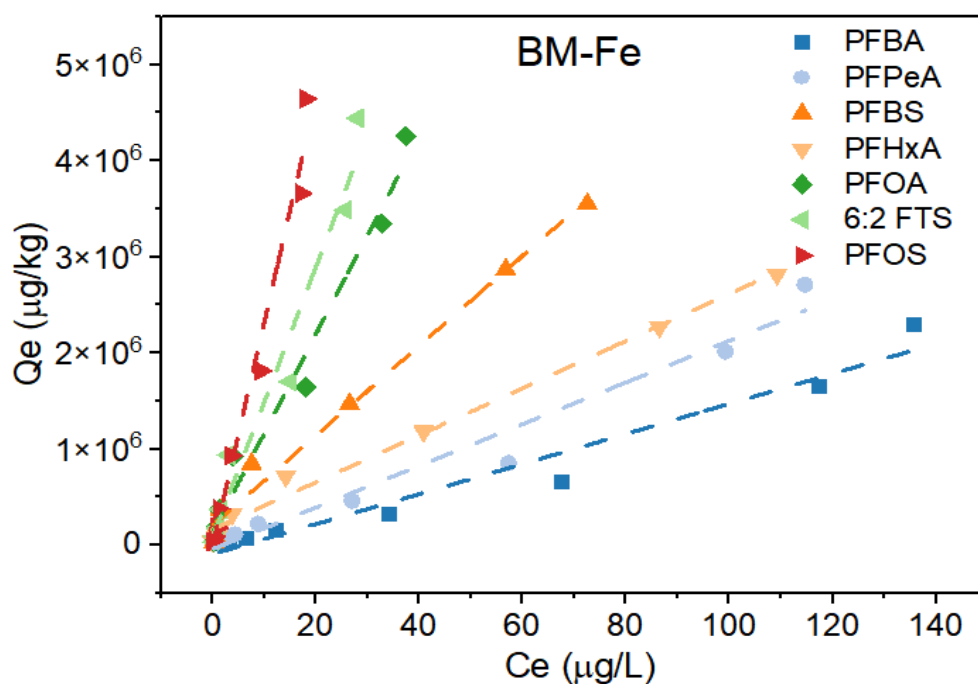
<sup>a</sup> SSA (pores > 1.4 nm) and mean pore size determined by means of N<sub>2</sub> sorption/desorption.

<sup>b</sup> SSA (pores > 0.4) and mean pore size determined by means of CO<sub>2</sub> sorption/desorption.

Den rene benkul (BN) har et meget højere specifikt overfladeareal end den jern-tilsatte benkul. Porestørrelserne bestemt ved N<sub>2</sub>- eller CO<sub>2</sub>-sorption varierer ikke meget. Jernindholdet varierer fra 8 til 17 masse% for den jern-tilsatte benkul.

### Sorption

Eksempel på sorptionsisotermer fremgår af Figur 4.5. Som det ses, er sorptionsisotermerne lineære, og derfor er K<sub>d</sub>-værdierne konstante over det undersøgte koncentrationsområde. Alle K<sub>d</sub>-værdier for de syv PFAS-forbindelser fremgår af Tabel 4.3.



Figur 4.5 Sorptionsisotermer for en blanding af de 7 testede PFAS-komponenter til BM-Fe og den lineære tilpasning af isotermerne.

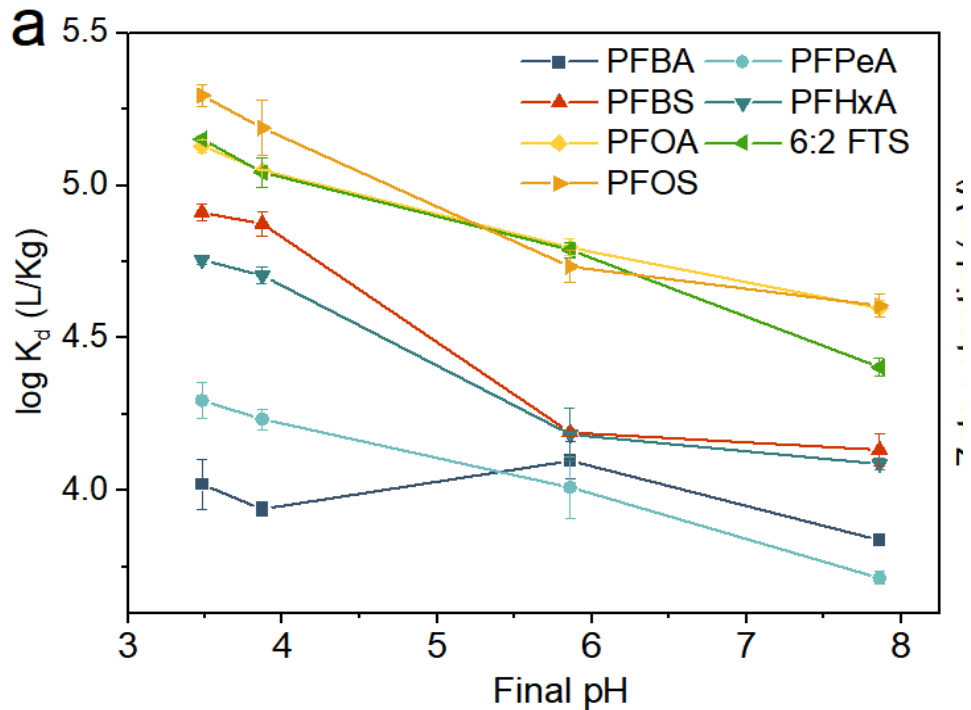
Tabel 4.3 Logaritmiske  $K_d$ -værdier for de 7 PFAS-forbindelser afledt af lineære sorptionsisotermer i det nedre ug/l-koncentrationsområde. Sammenligning i blandede PFAS-systemer (alle PFAS i samme blanding) med enkelte PFAS-systemer.

Compound	C number	BN		BM-Fe		BN-Fe		BD-Fe		
		Log $K_d$ (L/Kg)	$R^2$	Log $K_d$ (L/Kg)	$R^2$	Log $K_d$ (L/Kg)	$R^2$	Log $K_d$ (L/Kg)	$R^2$	
PFAS in multi-solute system	PFBA	C4	3.36	0.90	4.19	0.95	4.28	0.98	3.49	0.97
	PFBS	C4S	4.27	0.97	4.67	0.99	5.02	0.98	4.23	0.95
	<u>PFPeA</u>	C5	4.29 <sup>a</sup>	0.85	4.33	0.96	4.51	0.99	3.54	0.97
	<u>PFHxA</u>	C6	4.08	0.96	4.39	0.99	4.72	0.96	4.08	0.96
	PFOA	C8	4.31	0.98	5.01	0.97	5.15	0.97	4.32	0.96
	6.2 FTS	C8S	4.54	0.98	5.15	0.96	5.15	0.95	4.40	0.95
	PFOS	C8S	5.02	0.88	5.37	0.98	5.21	0.96	4.94	0.98
PFAS in single-solute system	PFOA	C8	-	-	5.06	0.95	-	-	-	-
	PFBA	C4	-	-	4.25	0.99	-	-	-	-
	PFBS	C4S	-	-	4.88	0.98	-	-	-	-

Det fremgår af Tabel 4.3 at BN-Fe har den største sorption. Jerntilsætning til benkul øger sorptionen, især for de kortkædede PFAS-forbindelser. Jerntilsat benkul klarede sig bedre end jerntilsat biokul fra biogas-fermentat. Som forventet stiger  $K_d$ -værdierne med PFAS-kædelængden og med en klar tendens til højere  $K_d$ -værdier for sulfonsyre-PFAS sammenlignet med carboxylsyre-PFAS. Interessant nok viser  $K_d$ -værdierne ingen sammenhæng med det specifikke overfladeareal af benkul, hvilket viser, at andre end hydrofobe kræfter binder de anioniske PFAS-forbindelser. Sorptionskapaciteten af Fe-tilsat biokul tilskrives primært elektrostatiske interaktioner med PFAS. Log  $K_d$ -værdier på  $> 5$  er meget høje i forhold til, hvad der ses i litteraturen.

pH

pH har ligeledes en udtalt effekt på sorptionen, Figur 4.6. Med stigende pH bliver ladningen på biokul stigende negativ med en frastødende virkning på de anioniske PFAS, hvilket forårsager mindre sorption. Sorption forventes derfor at være højere i surt end i basisk grundvand. Til disse eksperimenter blev BM-Fe brugt i stedet for BN-Fe. Dette blev valgt da i) BM-Fe er næsten lige så stærkt sorbent som BN-Fe, og ii) BM-Fe er meget mere bæredygtigt, da det kun har brug for pyrolyse én gang. Tværtimod fremstilles BN-Fe ved først at fremstille benkullet og derefter behandle dette benkul med Fe og derefter foretage pyrolysen igen.

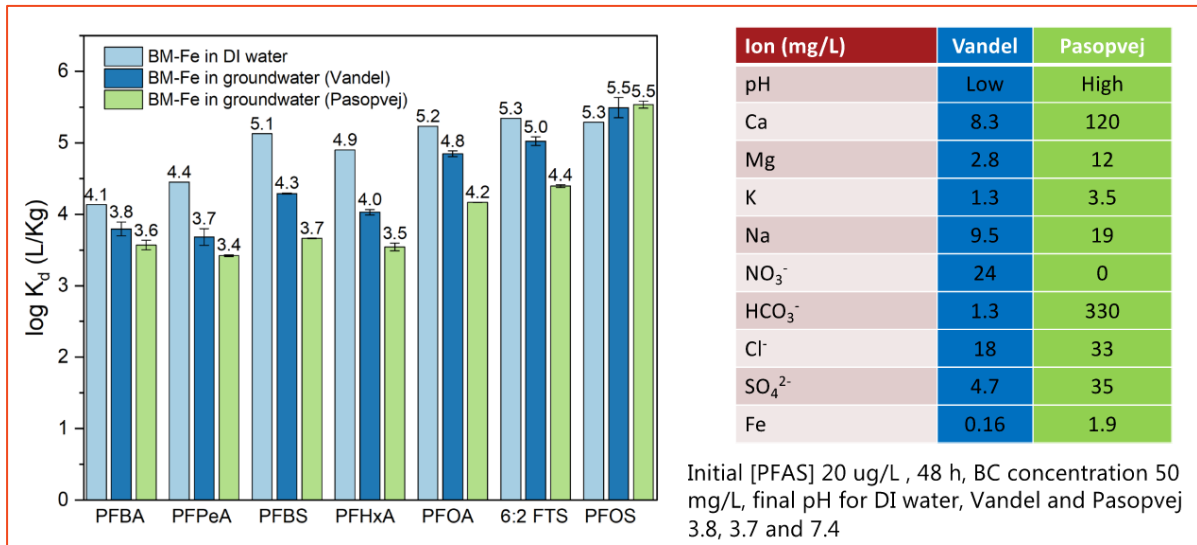


Figur 4.6 Effekt af pH på PFAS-sorption til BM-Fe (PFAS-koncentration 20 µg/l).

Interferensen fra almindelige kationer ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), anioner ( $\text{HCO}_3^-$ ) og naturligt organisk materiale (fulvinsyre) på sorptionsprocessen blev testet. Alle opløste stoffer reducerede sorptionen, og i størst grad  $\text{HCO}_3^-$  og fulvinsyre med op til 10 ganges reduktion af  $K_d$  med  $\text{HCO}_3^-$  stigende fra 0 til 10 mM eller fulvinsyre stigende fra 0 til 5 mg/l.

#### Naturligt grundvand

Endelig blev PFAS-sorption til BM-Fe med naturligt grundvand fra to forskellige lokaliteter, surt og basisk grundvand undersøgt, Figur 4.7. Grundvandsmatrixen reducerer bindingen af PFAS til benkul. Der er en del variation med typen af PFAS, men uden nogen klar effekt af PFAS-kædelængden. I værste fald, som det ses for PFBS, falder  $K_d$ -værdien med en faktor >10, og med størst effekt for det basiske grundvand. Derfor reducerer grundvandsmatrixen, inklusive pH, sorption i alle tilfælde.



Figur 4.7 Sorption af de 7 testede PFAS-forbindelser til BM-Fe i naturligt grundvand fra to forurenede lokaliteter i Region Syddanmark (Vandel og Pasopvej).

### 4.3 Resultater, WP2

KU fandt at benkul, specielt Fe-tilsat benkul var det bedste biokul til opkoncentrering af PFAS-forbindelser fra vand. Rent benkul blev leveret til AU i oktober 2023.

AU testede ikke det Fe-tilsatte benkul, fordi Fe vil påvirke syntesen af TNT-baserede fotokatalysatorer. AU gennemførte sorptions- og nedbrydningstest med den rene benkul.

Bemærk, biokullet fremstillet af pyrolyseret benmel (kaldet BN ovenfor) er navngivet BBC i det følgende.

Test af benkul-syntetiserede fotokatalysatorer (TNTs@BBC)

Sorptionen og nedbrydningen af 0,5 mg/l PFOA med fotokatalysatorer syntetiseret ud fra benkul (TNTs@BBC) blev testet. Alle eksperimenter blev dupliseret. De eksperimentelle resultater viste det fotokatalytiske materiale syntetiseret ud fra benkul havde en god defluoreringsgrad. Dens sorptionsevne for PFOA var imidlertid ikke så god (21% mod 100% på biokul fra hvedestrå), Tabel 4.4.

Planen var at teste de syv PFAS-forbindelser (PFBA, PFBeA, PFBS, PFHxA, PFOA, 6:2 FTS og PFOS). På grund af analytiske problemer blev PFHxA erstattet med GenX).

Sorptionen af 7 PFAS i grundvandsprøver fra to forurenede lokaliteter i Region Syddanmark (Vandel og Pasopvej) var også mindre effektiv med benkul end med biokul fra hvedestrå, bortset fra for PFOA, Tabel 4.5 og Tabel 4.6. Denne uoverensstemmelse kan tilskrives de blokerede porer af TNT'er, som understøttes af BET- og SEM-analyser. Specifikt var det specifikke overfladeareal af TNTs@BBC syntetiseret i forholdet 1:1 betydeligt lavere end for ren benkul, Tabel 4.7. SEM-billeder afslørede, at nogle af porerne i benkul var fyldt med TNT'er efter tilsætning, som afbildet i Figur 4.8. Dette fænomen fører sandsynligvis til

reduceret sorption af PFOA på benkul. Fra analysen af elektrokemisk impedansspektroskopi (EIS), ser det ud til, at In tilsætning ikke forbedrede elektronledningsevnen for de benkuls-baserede fotokatalysatorer, da dens elektrokemiske impedansrespons ( $Z''/Z'$ -forhold) er lavere end rent benkul, BBC. Et stort  $Z''/Z'$ -forhold indikerer dårlig ledningsevne, hvilket ikke er gunstigt for elektronoverførselsprocessen.

Tabel 4.4 Sorption og fotonedbrydning af PFOA ved In/TNTs@BBC (initial koncentration af PFOA = 0,5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3).

	Adsorption % (24h)	C / C <sub>0</sub> %	Defluorination %		
			2h	4h	6h
PFOA	20.92±1.66	46.13±9.66	12.79	32.63	60.98

Tabel 4.5 Sorption og fotonedbrydning af de 7 udvalgte PFAS ved In/TNTs@BBC i grundvand fra Vandel (initial koncentration af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3).

Pollutant name	Adsorption % (24h)	C / C <sub>0</sub> %	Defluorination %		
			2h	4h	6h
PFOA	22.02±1.02	62.63±0.44	0.88±0.01	2.96±0.14	3.52±0.07
PFOS	95.92±2.40	--			
PFBA	1.44±0.21	59.40±0.18			
PFBS	17.17±0.00	54.36±9.93			
GenX	1.00±0.72	65.95±0.63			
PFPeA	1.04±0.27	56.66±0.50			
6:2FTS	45.96±2.83	49.88±1.04			

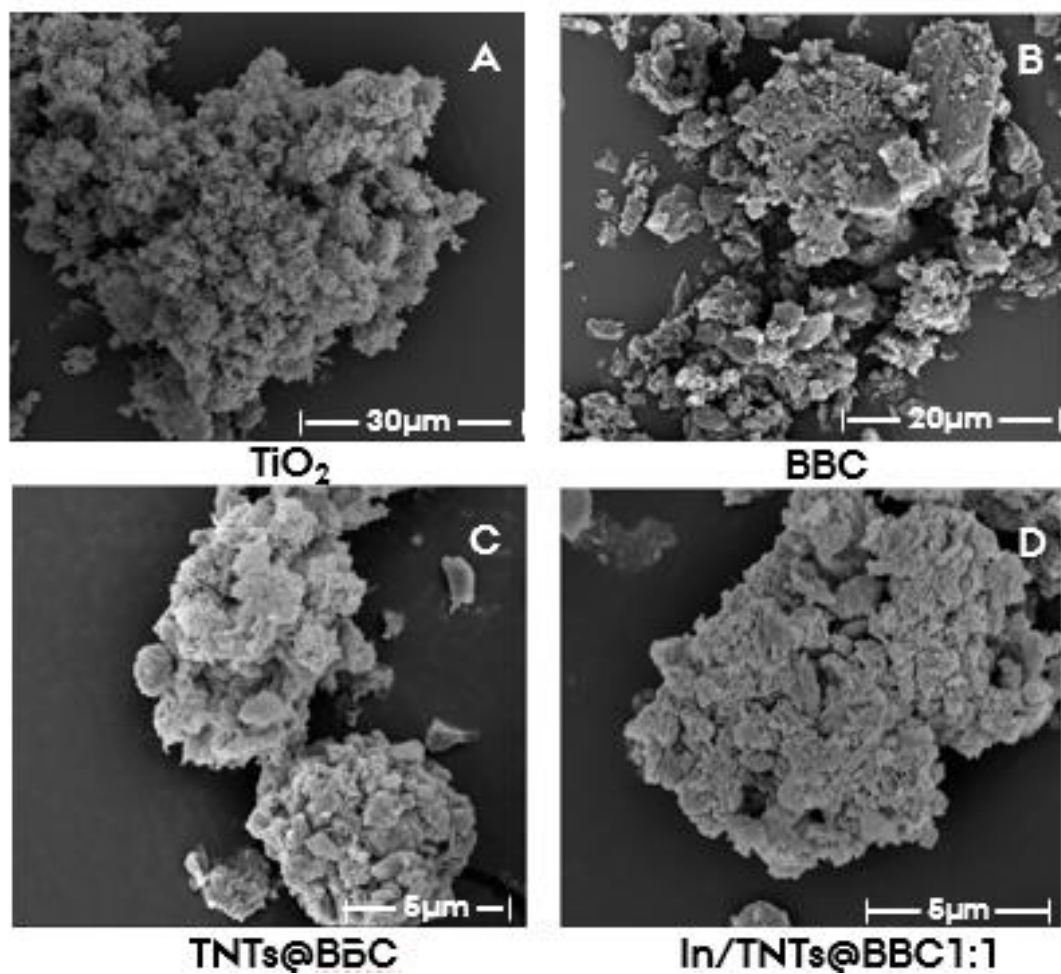
Tabel 4.6 Sorption og fotonedbrydning af de 7 udvalgte PFAS ved In/TNTs@BBC i grundvand fra Pasopvej (initial koncentration af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3).

Pollutant name	Adsorption % (24h)	C / C <sub>0</sub> %	Defluorination %		
			2h	4h	6h
PFOA	38.93±0.13	55.25±2.10	0.74±0.05	1.07±0.14	4.27±0.89
PFOS	99.53±0.02	--			
PFBA	2.04±1.57	61.52±2.18			
PFBS	7.36±5.59	49.47±2.93			
GenX	4.21±1.86	67.16±1.80			
PFPeA	6.79±0.77	61.81±1.01			
6:2FTS	62.21±1.52	44.86±0.27			

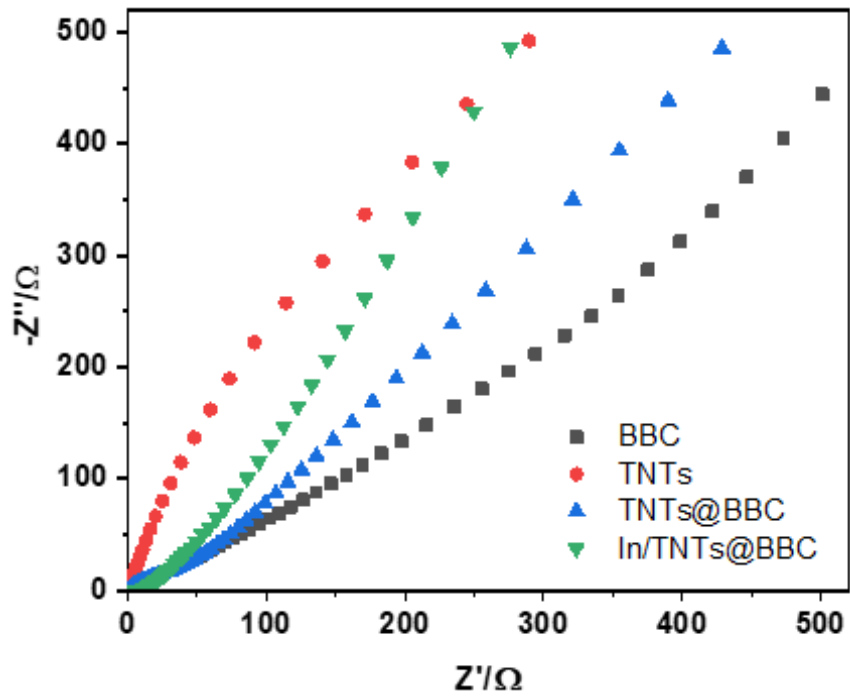
Tabel 4.7 Specifikt overfladeareal (SSA) for forskellige benkuls-typer.

Name	SSA (m <sup>2</sup> /g)
BBC	592.39
TNTs@BBC1:1	246.84
In/TNTs@BBC1:1	297.41

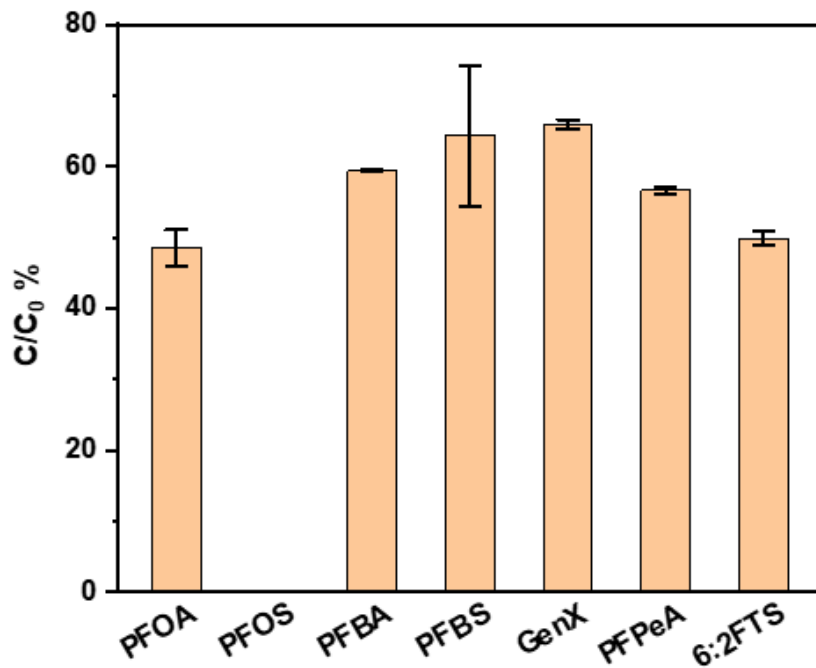
Nedbrydningen (C/C<sub>0</sub> %) af udvalgte PFAS er op til 60% på benkulsbaserede fotokatalysatorer, Figur 4.10 og Figur 4.11 i naturligt grundvand, men defluoreringsgraden er mindre end 5 %, Tabel 4.5 og Tabel 4.6. Dette svarer til nedbrydningen på biokulbaserede fotokatalysatorer baseret på hvedestrå.



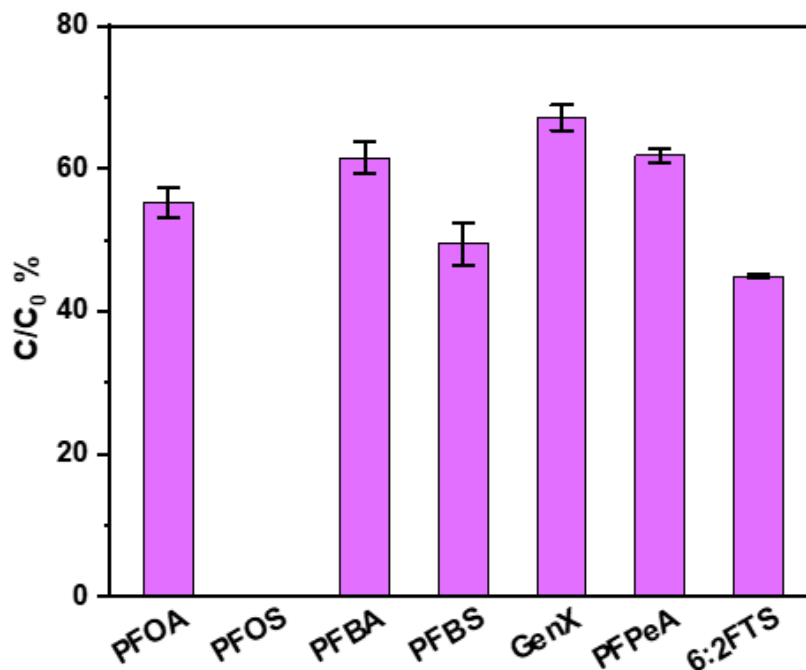
Figur 4.8 EM-analyse for  $\text{TiO}_2$  (a), pyroliseret benkul (BBC) (b), TNTs@BBC (c) og TNTs@BBC (d).



Figur 4.9 Elektrokemisk impedansspektroskopi (EIS) af forskellige BBC-baserede prøver.



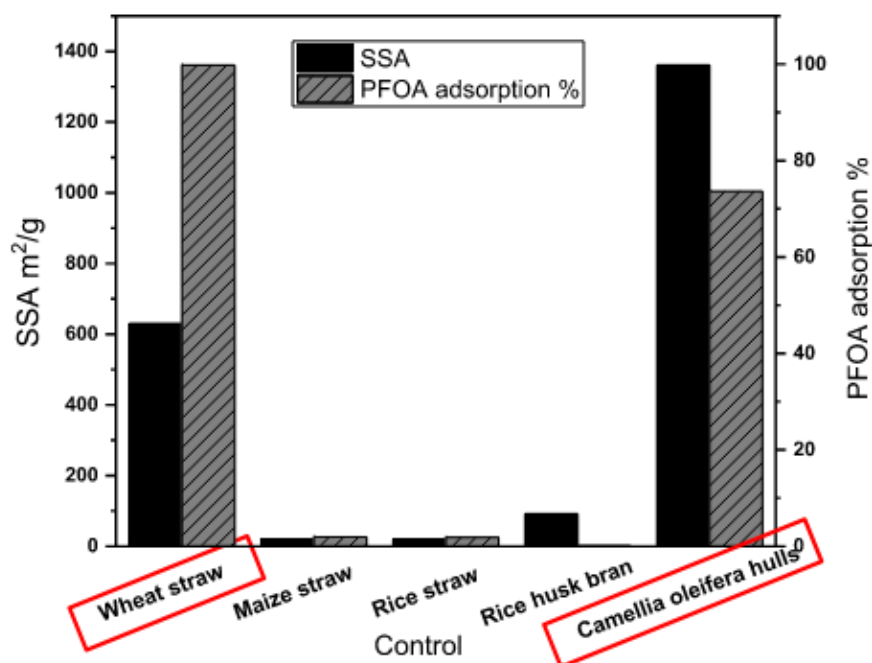
Figur 4.10 PFAS-nedbrydning i grundvand fra Vandel (initial konc. af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ± 0,3) (Bemærk: PFOS-data viser abnormalitet i LCMS-analyse på grund af instrumentproblemer).



Figur 4.11 PFAS-nedbrydning i grundvand fra Pasopvej (initial konc. af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3) (Bemærk: PFOS-data viser abnormalitet i LCMS-analyse på grund af instrumentproblemer).

#### Indledende screening af forskellige biokul

Af tidsmæssige årsager begyndte Aarhus Universitet at udføre indledende laboriearbejde, inden det fik det biokul, der blev udvalgt på KU. Arbejdet omfattede test af flere forskellige tilgængelige biokul, herunder hvedestrå, majsstrå, risstrå, risskaller og camellia oleifera skaller (skaller fra kinesisk plante). Resultatet af BC-screeningen er vist i Figur 4.12. To biokul fra hhv. hvedestrå og camellia oleifera skaller med de højeste specifikke overfladearealer (SSA'er) og bedste PFOA-sorption blev derfor udvalgt til fotokatalysatorsyntesen. Begge udvalgte biokul blev aktiveret under høje temperaturer (600-850 °C) i rørvne, og deres SSA'er blev målt ved hjælp af en BET-analysator.



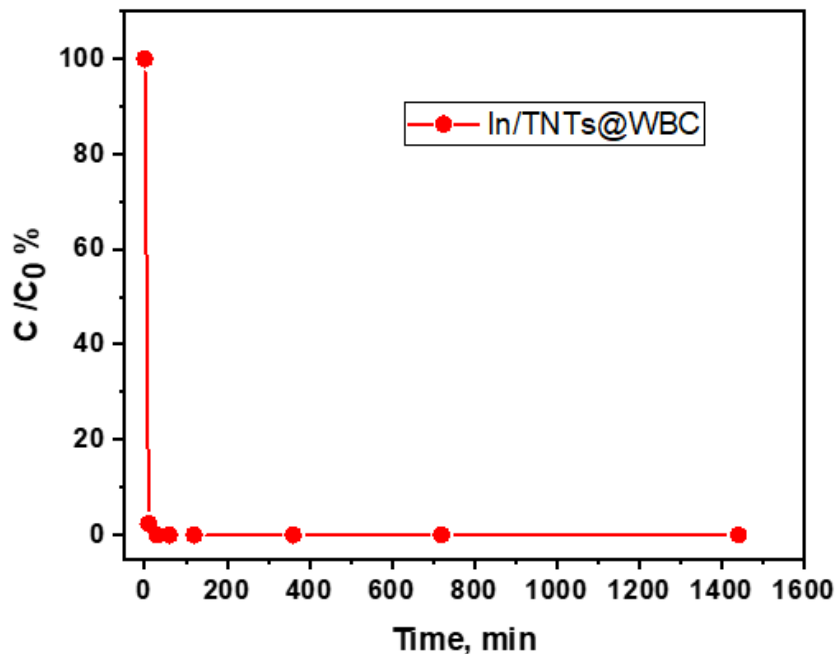
Figur 4.12 Resultat af BC-screening (initial koncentration af PFOA = 0,5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, opløsningsvolumen = 40 ml og pH = 7,0 ± 0,3).

Fotokatalysatorer med varierende TNT og tilsat forskellige metaller blev syntetiseret og evalueret for deres sorptionskapacitet over for PFOA, som vist i Tabel 4.8. Blandt dem viste indiumtilsat TNTs@WBC (biokul af hvedestrå) sig som signifikant bedre som fotokatalysator til PFOA-nedbrydning, som bekræftet ved batchfotokatalytiske kinetiske tests.

Tabel 4.8 Syntese af forskellige fotokatalysatorer og deres defluoreringsgrader for PFOA.

Raw materials	Photocatalyst Number	TNTs /Carbon ratio	Metal additions%	UV time (h)	PFOA Defluorination %
Wheat straw	In/TNTs@WBC1:1	1:1	2	6	68.07
	In/TNTs@WBC1:2	1:2	2	4	33.50
	In/TNTs@WBC1:1	1:1	3	6	38.00
	Ga/TNTs@WBC1:1	1:1	2	6	14.73
	Ga/TNTs@WBC1:2	1:2	2	6	17.31
	Fe(II)/TNTs@WBC1:2	1:2	2	4	12.17
	Fe(III)/TNTs@WBC1:2	1:2	2	4	10.01
Camellia oleifera hulls	TNTs@WBC1:2	1:2	2	4	10.42
	In/TNTs@CBC1:1	1:1	2	6	0
	In/TNTs@CBC1:2	1:2	2	4	8.08
	Ga/TNTs@CBC1:1	1:1	2	6	0
Activated carbon	Ga/TNTs@CBC1:2	1:2	2	6	0
	In/TNTs@AC1:2	1:1	2	6	23.95
	Ga /TNTs@AC1:2	1:1	2	6	40.10
Bone meal	Fe(II)/TNTs@AC1:2	1:2	2	6	42.17
	In/TNTs@BBC1:1	1:1	2	6	60.98

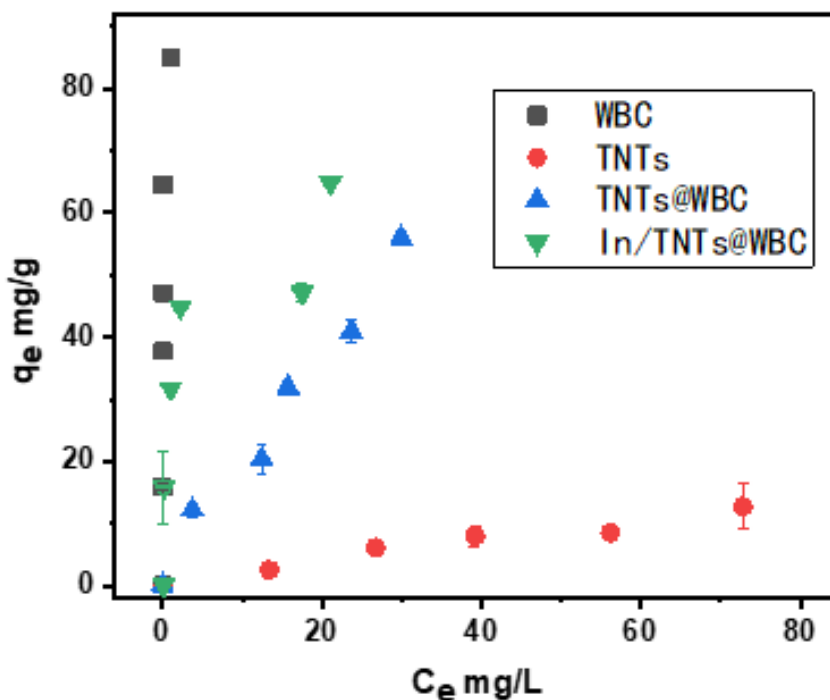
PFOA-sorptionskinetikforsøg blev udført under anvendelse af In/TNTs@WBC. Som illustreret i Figur 4.13 blev over 97 % af PFOA (0,5 mg/l) hurtigt sorberet inden for 10 minutter under anvendelse af en koncentration på 1 g/l af In/TNTs@WBC. Dette viser den effektiviteten af In/TNTs@WBC for PFOA fra vand ved kort hydraulisk opholdstid.



Figur 4.13 PFOA-sorptionskinetik (initial koncentration af PFOA = 0,5 mg/l, In/TNTs@WBC1:1 konc. = 1,0 g/l, opløsningsvolumen = 40 ml og pH = 7,0 ± 0,3).

Sorption

Sorptionsisotermiske eksperimenter blev udført for at undersøge sorptionsevnen for WBC, TNT'er, TNTs@WBC og In/TNTs@WBC for PFOA, Figur 4.14. TNT'er uden biokul udviste minimal PFOA-sorption. Den maksimale sorptionskapacitet ( $Q_{max}$ ) for de biokulbaserede materialer fulgte denne rækkefølge: WBC (85,91 mg/g) > In/TNTs@WBC (67,84 mg/g) > TNTs@WBC (56,01 mg/g). Rent biokul (WBC) fra hvedestrå viste den højeste sorptionseffektivitet. På trods af at de indeholdt næsten 50% TNT'er, udviste In/TNTs@WBC og TNTs@WBC stadig betydelig PFOA-sorptionskapacitet. Tilsætning af en lille mængde In reducerede ikke biokullets sorptionskapacitet, men førte snarere til en stigning i biokullets sorptionskapacitet, hvilket er i overensstemmelse med resultaterne af det specifikke overfladeareal, der er påvist i Tabel 4.12, dvs. en lille stigning i det specifikke overfladeareal efter tilsætning.



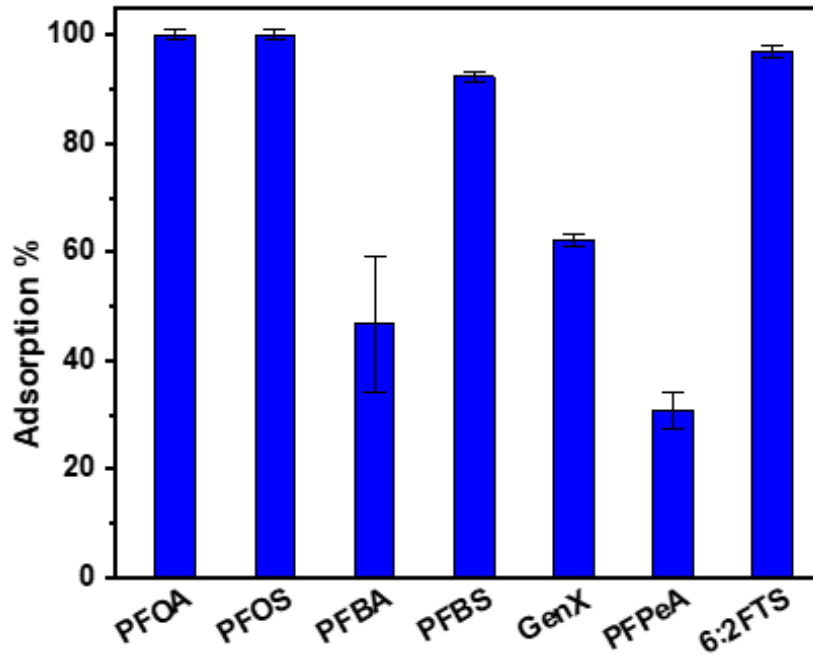
Figur 4.14 PFOA sorptionsisotermer for BC, TNTs, TNTs@BC og In/TNTs@BC (konc. PFOA = 0.1–100 mg/l, konc. af biokul = 1.0 g/l, opløsningsvolumen = 40 ml og pH = 7.0 ±0.3).

Ved at kombinere de foreløbige resultater af benkul og biokul baseret på hvedestrå (WBC) besluttede AU at gå efter sidstnævnte i de efterfølgende PFAS-sorptions- og nedbrydningstest.

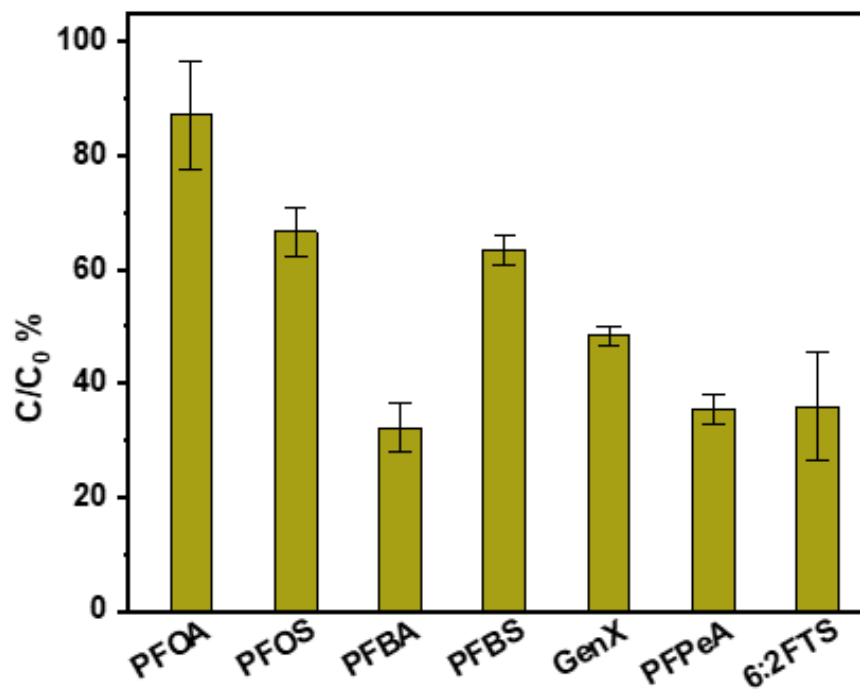
In/TNTs@WBC fotokatalysatorer var effektive til sorption af de 7 testede PFAS, som vist i Tabel 4.9. Den laveste sorption forekom for PFPeA (30,7%), efterfulgt af PFBA (46,7%) og GenX (62,2%). Sorptionsgraden var over 90% for de øvrige 4 PFAS, Figur 4.15 . På samme måde afhænger nedbrydningen, Figur 4.16 og defluorering, Figur 4.17 af forskellige PFAS også af kulstofkædelængden og funktionelle grupper. Generelt sorberes og nedbrydes langkædede PFAS bedre end kortkædede PFAS. Ligeledes er PFSA'er (sulfonsyrer) mere modstandsdygtige over for fotokatalytisk nedbrydning end PFCA'er (carboxylsyrer). GenX og 6:2FTS nedbrydes endnu dårligere end PFSA'er i de udførte eksperimenter.

Tabel 4.9 Resultatet af PFAS-batchforsøg i syntetisk opløsning (initial konc. af PFAS = 0,5 mg / L, konc. af biokul = 1,0 g / L, pH = 7,0 ±0,3). C/C<sub>0</sub>% indikerer PFAS' nedbrydningsgrad.

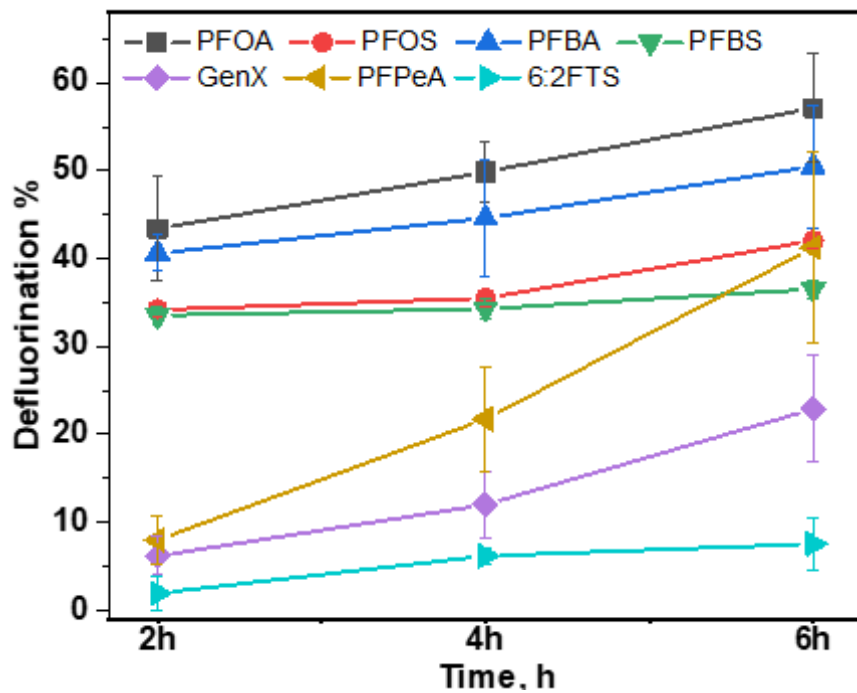
	Adsorption % (24h)	C / C <sub>0</sub> %	Defluorination %		
			2h	4h	6h
<b>PFOA</b>	100±0.00	87.11±9.54	43.40±5.90	49.84±3.44	57.14±6.13
<b>PFOS</b>	100±0.00	66.63±4.42	34.19±0.93	35.50±0.93	42.06±0.93
<b>PFBA</b>	46.67±11.55	32.22±4.18	40.60±2.06	44.59±6.62	50.50±7.00
<b>PFBS</b>	92.31±0.00	63.46±2.72	33.54±0.00	34.29±1.05	36.52±0.00
<b>GenX</b>	62.22±0.21	48.40±0.63	6.17±2.20	12.00±3.85	22.89±6.05
<b>PFPeA</b>	30.74±3.43	35.39±2.67	7.98±2.70	21.74±5.96	41.23±10.81
<b>6:2FTS</b>	96.97±0.13	35.99±9.55	1.92±0.54	6.16±0.00	7.53±3.04



Figur 4.15 PFAS-sorption i syntetisk opløsning (DI) (initial konc. af PFAS = 0,5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3)



Figur 4.16 PFAS-nedbrydning i syntetisk opløsning (initial konc. af PFAS = 0,5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3). C/C₀% angiver PFAS-nedbrydningsgraden.



Figur 4.17 PFAS-defluorering i syntetisk opløsning (initial konc. af PFAS = 0,5 mg / L, konc. af biokul = 1,0 g / L, pH = 7,0 ±0,3).

Test med naturligt grundvand

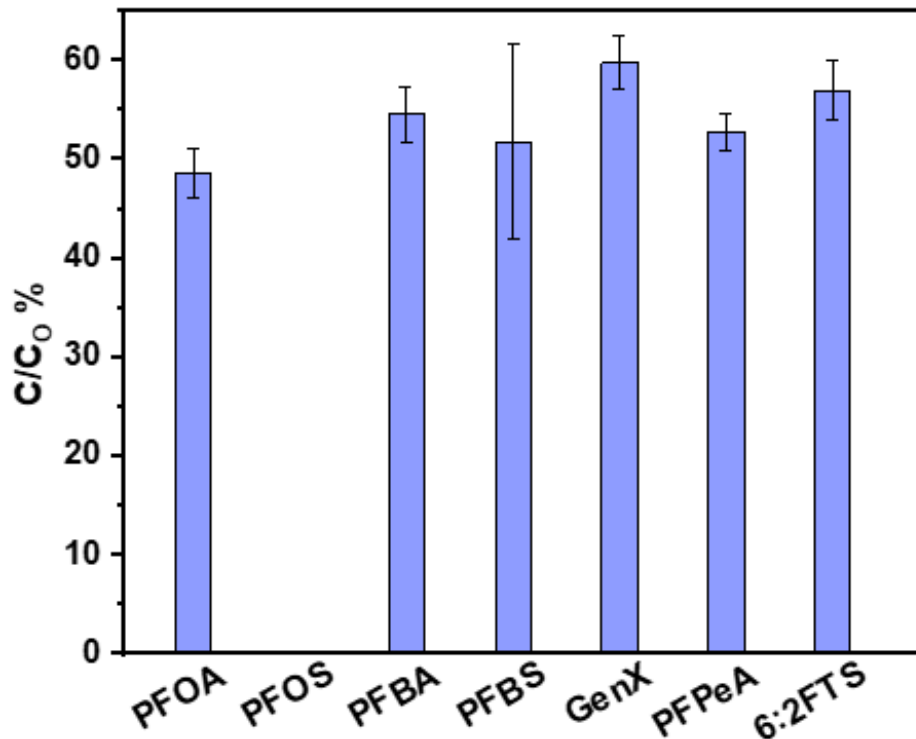
Sorptions- og nedbrydningstest blev derefter udført med naturligt grundvand fra to forurenede lokaliteter i Region Syddanmark (Vandel Lufthavn i Vandel og Pasopvej i Svendborg), Tabel 4.10 og Tabel 4.11 (PFOS-data viser abnormitet i LCMS-analyse på grund af instrumentproblemer). Mens nedbrydningen stadig var omkring 50%, Figur 4.18 og Figur 4.19, faldt defluoreringsgraden til under 5% i naturligt grundvand. I In/TNTs@WBC-systemet forbruges fotogenererede huller eller elektroner let af de uorganiske og organiske forbindelser i grundvandet, hvilket resulterer i en begrænset mængde reaktive sites, der er tilgængelige for de effektive defluoreringsreaktioner. På grund af disse ekstremt lave defluoreringsgrader, blev regenereringstestene ikke udført.

Tabel 4.10 Resultater af PFAS-sorption og fotonedbrydning i grundvand fra Vandel (initial konc. af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3).

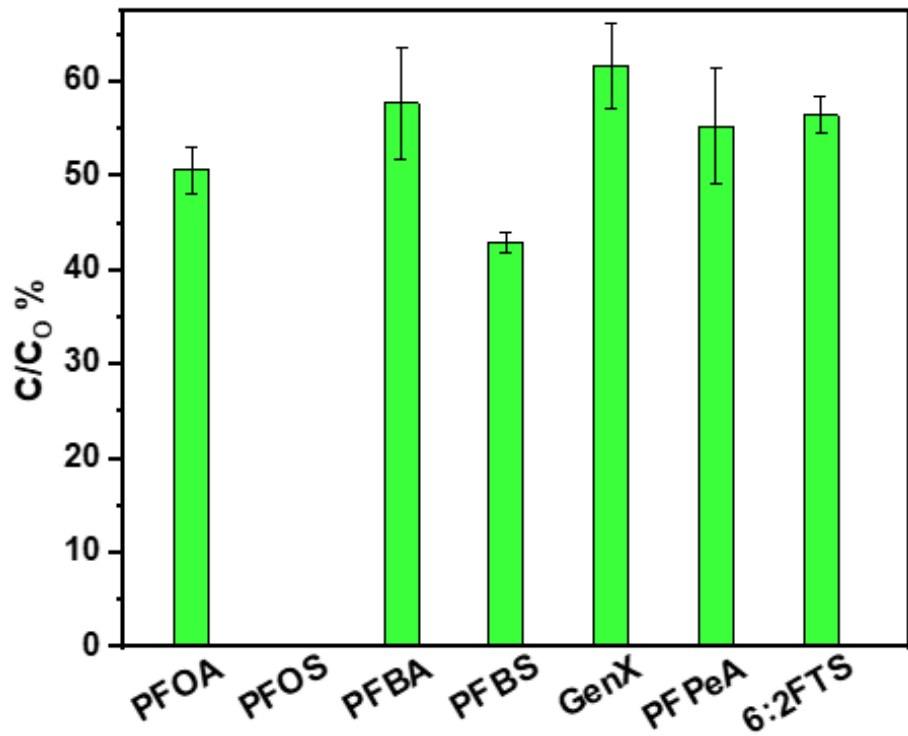
Pollutant name	Adsorption % (24h)	C / C <sub>0</sub> %	Defluorination %		
			2h	4h	6h
PFOA	96,39±1,24	48,51±2,53	0,54±0,19	0,94±0,06	1,17±0,15
PFOS	100±0,00	--			
PFBA	3,54±0,66	54,50±2,77			
PFBS	34,76±12,33	51,69±9,86			
GenX	22,84±3,76	59,74±2,70			
PFPeA	2,90±0,36	52,76±1,86			
6:2FTS	99,38±0,21	56,94±2,93			

Tabel 4.11 Resultater af PFAS-sorption og fotonedbrydning i grundvand fra Pasopvej (initial konc. af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3).

Pollutant name	Adsorption % (24h)	C / C <sub>0</sub> %	Defluorination %		
			2h	4h	6h
PFOA	96.64±1.53	50.59±2.50	0.24±0.04	1.06±0.12	2.62±0.46
PFOS	100.00±0.00	--			
PFBA	3.19±1.49	57.69±5.95			
PFBS	34.11±8.32	42.87±0.99			
GenX	19.40±8.80	61.58±4.52			
PFPeA	8.06±3.09	55.25±6.14			
6:2FTS	99.41±0.23	56.38±1.98			

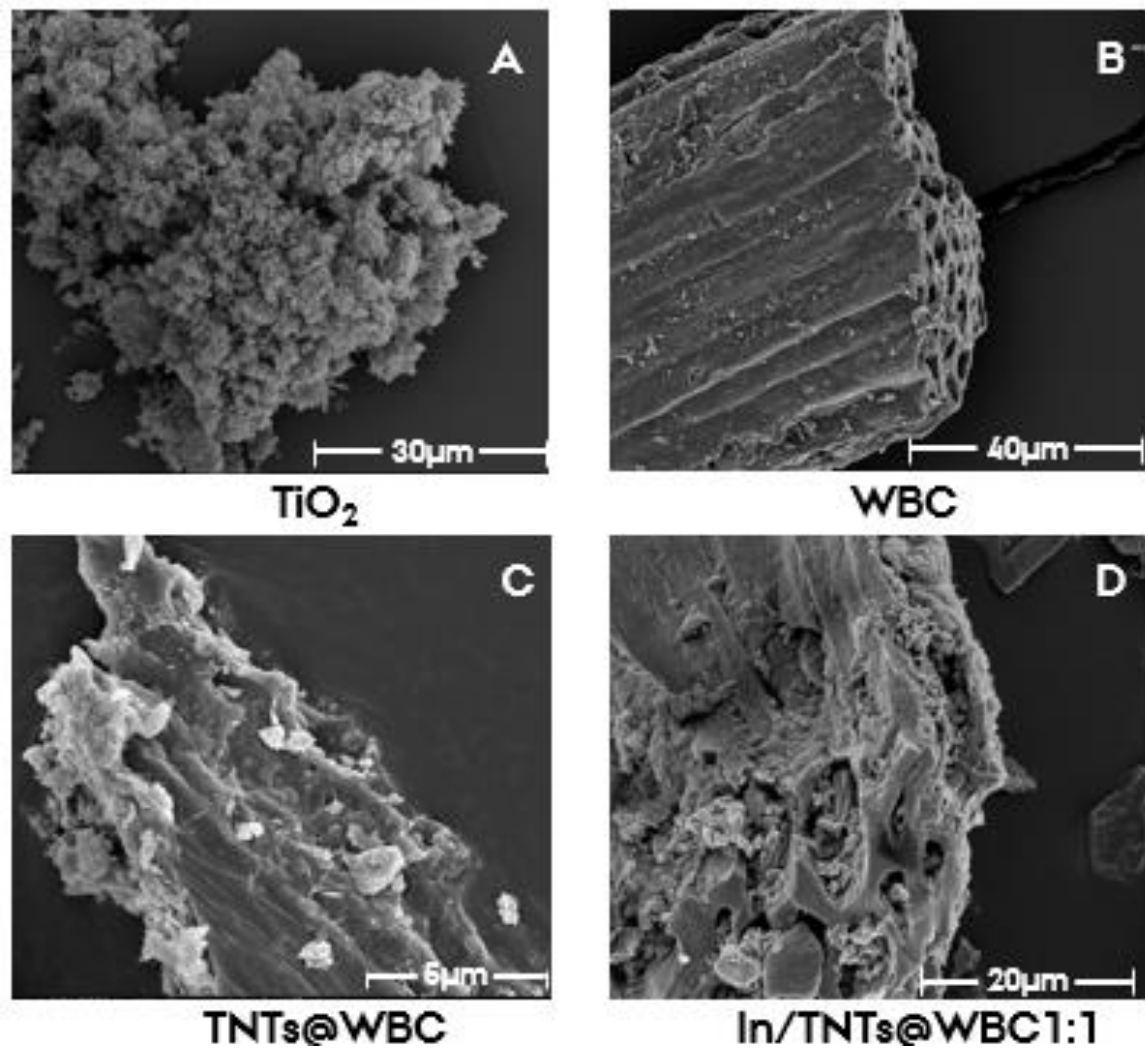


Figur 4.18 PFAS-nedbrydning i grundvand fra Vandel (initial konc. af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3) (PFOS-data viser abnormalitet i LCMS-analyse på grund af instrumentproblemer).



Figur 4.19 PFAS-nedbrydning i grundvand fra Pasopvej (initial konc. af PFAS = 5 mg/l, konc. af biokul = 1,0 g/l, pH = 7,0 ±0,3) (PFOS-data viser abnormalitet i LCMS-analyse på grund af instrumentproblemer).

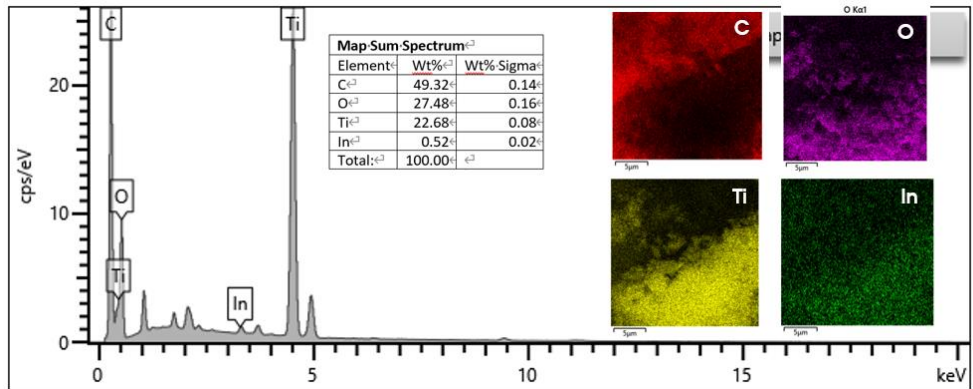
Efterfølgende blev de forskellige biokul-typer karakteriseret vha. forskellige analysemetoder (SEM/EDS, TEM, BET, FTIR, XPS, EPR, EIS), m.v.



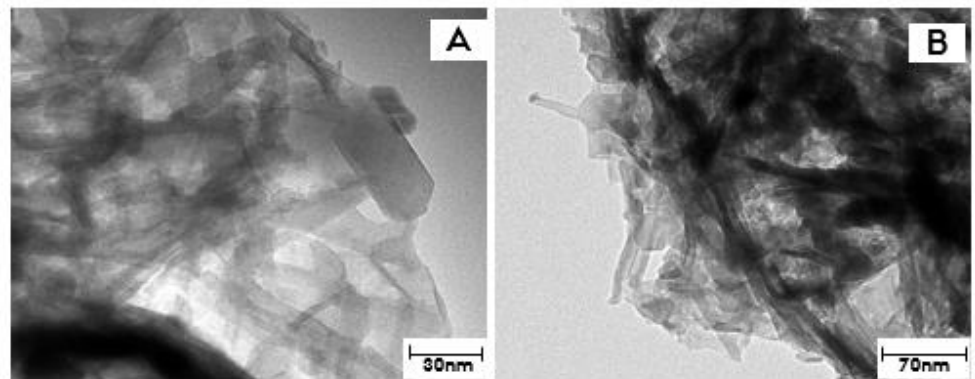
Figur 4.20 SEM-billeder af  $\text{TiO}_2$  (a), biokul fra hvedestrå (b), TNTs@BC (c) og In tilsat TNTs@BC (d).

Morfologien og mikroskopisk struktur

Morfologien og den mikroskopiske struktur af In/TNTs@BC blev karakteriseret. SEM-billedet af  $\text{TiO}_2$ , Figur 4.20A viste en bomulds-lignende struktur, og biokul af hvedestrå (WBC) opretholdt den rørformede struktur, Figur 4.20B. Fra Figur 4.20C-D blev spredningen af TNT-partikler observeret på overfladen af WBC. Til-sætning af metallisk In og opvarmningen til høje temperaturer gør materialets overflade mere ensartet, Figur 4.20D. Samtidig bekræftede EDS-spektrene, Figur 4.21 fem hovedelementer (C, O, Na, In og Ti) på overfladen af In/TNTs@BC, hvilket indikerer, at In blev overført med succes på overfladen af TNTs@BC.



Figur 4.21 Den tilsvarende EDS-kortlægning af C-, O-, Ti- og In-elementer i In/TNTs@BC.



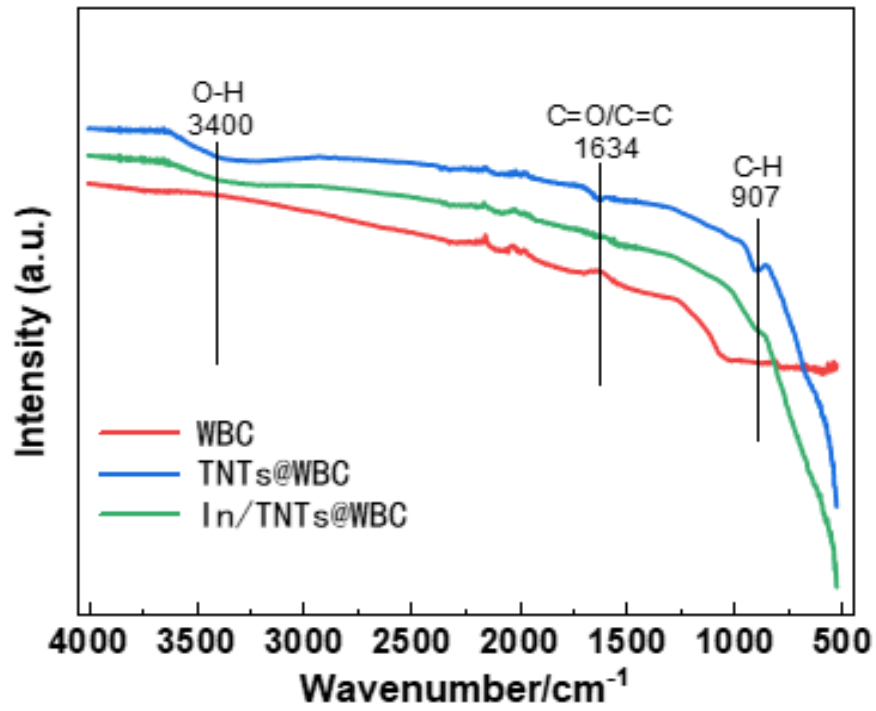
Figur 4.22 TEM billeder af In/TNTs@WBC i forskellige opløsninger (størrelse).

TEM-billederne

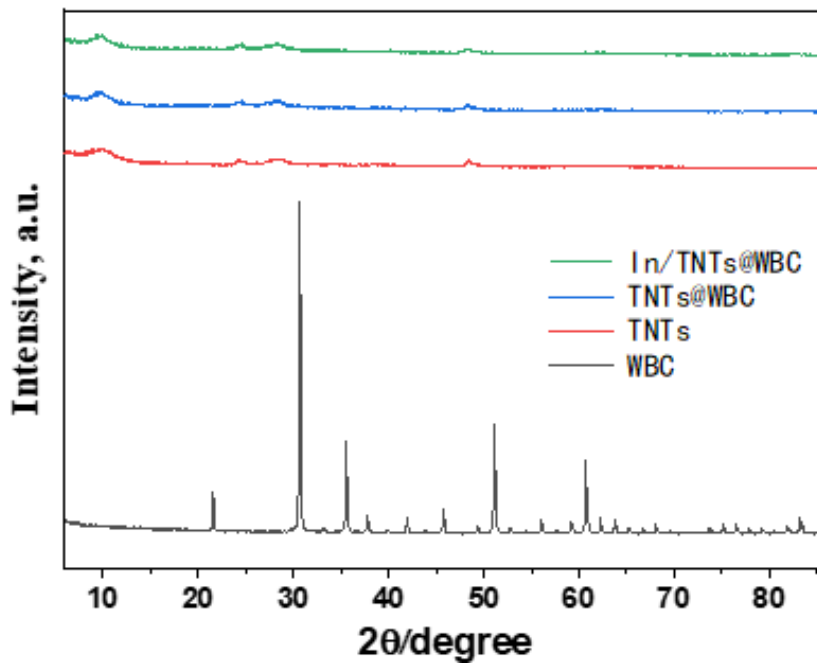
TEM-billederne viser, at klyngerne af TNT'er fremstod som et sammenvævet netværk, der spredte sig, Figur 4.22. Fra BET-analysen, Tabel 4.12 var det specifikke overfladeareal for TNTs@BC mindre end for rent biokul. De overflade-funktionelle grupper, Figur 4.23, krystallinsk struktur, Figur 4.24 og elektronledningsevne, Figur 4.25 blev også analyseret.

Tabel 4.12 Specifikke overfladearealer af forskellige prøver.

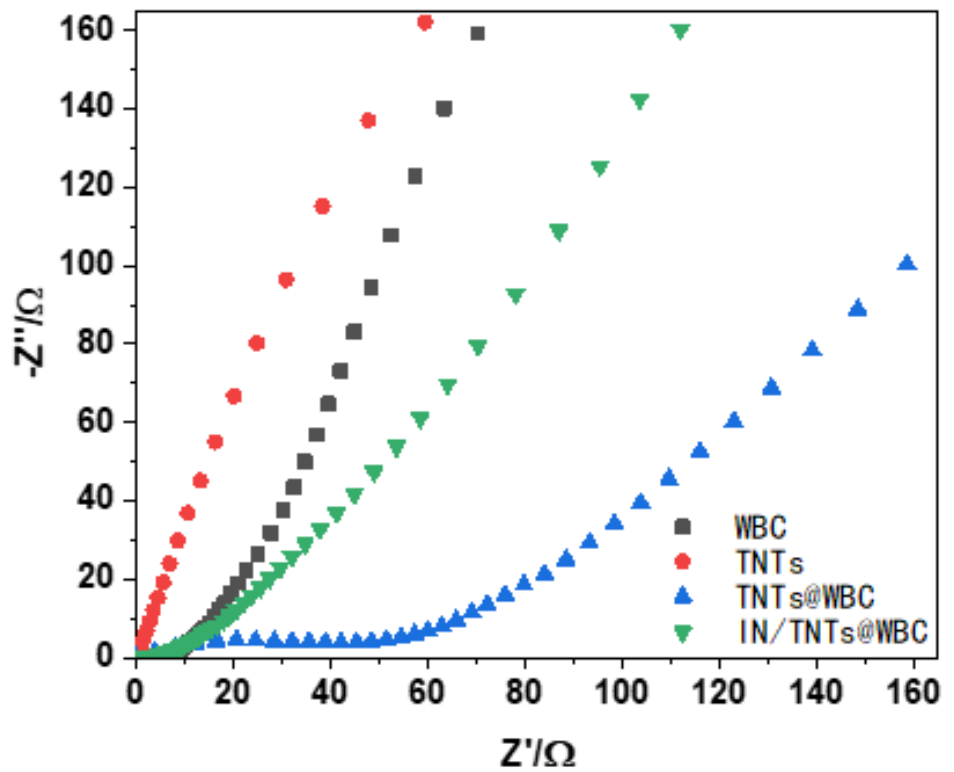
Name	SSA (m <sup>2</sup> /g)
WBC	930.02
TNTs@WBC1:1	837.97
In/TNTs@WBC1:1	873.38



Figur 4.23 FTIR for forskellige prøver.

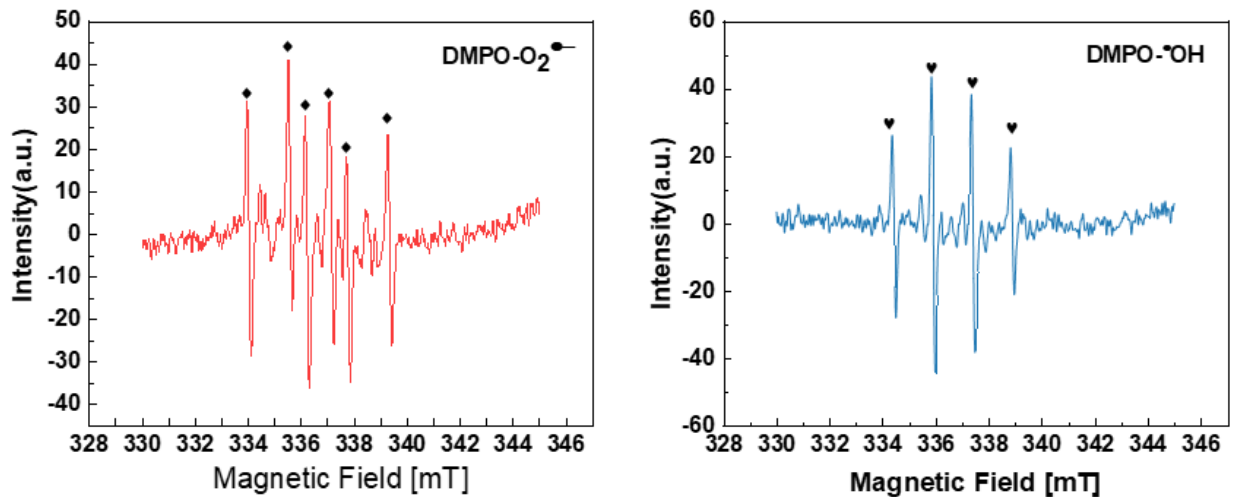


Figur 4.24 XRD-mønstre for forskellige prøver.



Figur 4.25 EIS for forskellige prøver.

EPR-spektrene, Figur 4.26 verificerede tilstedeværelsen af superoxidradikaler og hydroxylradikaler i systemet for PFAS-nedbrydning.



Figur 4.26 EPR-signaler for TNTs@WBC under 254 (nm).

## 5 Konklusion

Indledende screening på KU omfattede 4 typer af biokul produceret ved pyrolyse ved 850 °C. Biokul blev udvalgt på baggrund af litteraturgennemgangen. De producerede biokul bestod af hvedestrå, træ, biogas-fermentat og benmel. Hvedestrå og biogas-fermentatet var kommercielt tilgængelige lavtemperaturbiokul.

Benkul, især Fe-tilsat benkul, var den mest effektive i forhold til sorption (opkoncentrering fra vandfasen) blandt de biokul KU evaluerede. De biokul, der klarede sig dårligst, var de kommercielt tilgængelige biokul, navnlig biokul fra biogas.

Sorption til de kommercielle biokul blev forbedret med en faktor > 5 efter re-pyrolyse ved 850 °C. De Fe-tilsatte benkul (850 °C) havde typisk en til to størrelsesordener bedre sorption end de andre biokul pyrolyseret ved samme temperatur.

I alt 13 forskellige biokul eller modifikationer heraf blev undersøgt i detaljer. Alle biokul nåede sorptionsligevægt inden for 24 timer. Sorptionsisotermer i ug/l-området var alle lineære. De mest effektive biokul var benkul tilsat jern og re-pyrolyseret. Den jerntilsatte benkul var næsten lige så god og repræsenterer en mere omkostningseffektiv løsning (enkelt pyrolysetrin). Log  $K_d$ -værdier op til 5 blev observeret, hvilket viste Fe-tilsat benkul som en overlegen sorbent for PFAS. Interessant nok viste sorption ingen sammenhæng med biokuls specifikke overfladeareal.

Forbedret PFAS-sorption ved Fe-tilsat benkul blev tilskrevet de inkorporerede jernoxider, som gør overfladen mindre negativt ladet sammenlignet med de ikke-Fe-ændrede former, som det ses ved stigning i biokullets PZC (Point of Zero Charge).

Sorption af de syv PFAS-forbindelser blev testet for hver af biokullene ved batchforsøg med det formål at kvantificere sorptionskoefficienten ( $K_d$ ) og sorptionskinetikken. PFAS-sorptionen stiger med stigende kædelængde, og der sås højere værdier for sulfonsyre PFAS sammenlignet med carboxylsyre PFAS.

Almindelige kationer og anioner i grundvand viste sig at reducere sorptionsgraden, typisk med en faktor 5 - 10. Tilsvarende faldt sorptionsgraden med stigende pH. For sorption i grundvand faldt sorptionsgraden med en faktor op til 10 sammenlignet med sorptionsgraden bestemt i rent laboratorievand (DI).

KU testede defluoreringsgrader efter tilsætning af persulfat, men uden at kunne påvise fluor. Derfor blev denne metode ikke yderligere undersøgt.

TNTs@BC baserede fotokatalysatorer viste lovende sorption og nedbrydning af PFAS.

Blandt de 16 fotokatalysatorer, der blev syntetiseret i AU-laboratoriet, udviste In-tilsat TNTs@WBC (hvedestrå) den højeste defluoreringsgrad for PFOA, efterfulgt af In-tilsat TNTs@BBC (benkul). In/TNTs@WBC (hvedestrå) udviste lidt

højere PFOA-nedbrydning, men signifikant bedre sorption end In/TNTs@BBC (benkul).

Langkædede PFAS sorberede bedre (100%) end kortkædede PFAS.

PFCA (carboxylsyrer-PFAS) kunne bedre nedbrydes ved fotonedbrydning end PFSA (sulfonsyrer-PFAS).

Naturligt forekommende stoffer i grundvandet påvirkede ikke sorptionen, men reducerede nedbrydningen og gav en ekstremt lav defluoreringsgrad. I betragtning af en så lav defluoreringsgrad kan "opkoncentrer-og-nedbryd" -strategien ikke realiseres.

Den ufuldstændige defluorering betyder, at overfladen af de sorptive fotokatalysatorer stadig er dækket af PFAS efter fotonedbrydning, hvilket resulterer i mislykket regenerering af materialet. Derfor blev regenereringstestene ikke udført.

Yderligere undersøgelser er nødvendige for at forbedre defluoreringsgraderne, især i grundvandsmatrixen. Dette vil også gøre regenerering af fotokatalysatorerne mulig.

Samlet set viste nedbrydningsforsøgene, at de kortkædede PFAS-forbindelser stadig er en udfordring for nedbrydningen.

Også dannelsen af nye kortkædede PFAS under oxidationsprocessen viste sig at være en udfordring.

For at optimere metoden skal den kombineres med andre teknikker, f.eks. ultralyd, men dette er mere energiforbrugende.

## 6 Perspektivering

Nedbrydning af PFAS i miljøet er fortsat en samfundsmæssig udfordring. Den ekstremt stærke kulstof-fluorbinding kombineret med ekstremt lave grænseværdier udgør den største teknologiske udfordring, som miljøindustrien nogensinde har stået over for. De eksisterende teknologier til destruktion af PFAS er for det meste afhængige af intens energitilførsel for at nedbryde disse stoffer, hvilket kræver betydelige kapitalinvesteringer og medfører høje langsigtede drifts- og vedligeholdelsesomkostninger.

For at opnå en mere omkostningseffektiv og bæredygtig destruktion af PFAS udviklede og testede dette projekt en ny fotokatalysator understøttet af biokul, et grønt kulstofrigt materiale afledt af biomasseaffald. Behandlingsprocessen anvender en "opkoncentrer-og-nedbryd" strategi, hvor biokul tjener som en stærk sorbent til at sorbere og opkoncentrere PFAS fra vandig opløsning, og fotokatalysatoren producerer stærke reaktive former af ilt til nedbrydning af opkoncentreret PFAS. Denne tilgang har til formål at give et mere bæredygtigt og omkostningseffektivt alternativ til at løse PFAS-udfordringerne.

Dette var et kort 1-årigt projekt for at etablere et "proof of concept". I betragtning af de gode sorptions- og nedbrydningsresultater i syntetisk opløsning (DI-vand) har vi vist at konceptet virker. De lave defluoreringsgrader opnået i naturligt grundvand er imidlertid en meget vigtig information, vi fik fra dette projekt, hvilket indikerer, at forbehandling af grundvand er nødvendig før nedbrydnings-trinnet. På denne måde vil "opkoncentrer og nedbryd" -strategien kunne realiseres.

Biokul er bæredygtige materialer, og den fotokatalytiske nedbrydning tilføjede ingen kemikalier, behandlingsprocessen kræver ikke høj temperatur og tryk osv. Derfor betragtes metoden som meget bæredygtig og værd at forbedre yderligere.

KU identificerede benkul og især benkul tilsat Fe til at have en meget høj sorption af de testede PFAS-forbindelser. Samtidig blev det klart påvist, at kommercielle lavtemperatur-biokul ikke er nær så effektive, da de har alt for lav sorption af PFAS. Der er derfor behov for et fremtidigt arbejde med de ikkekommercielt tilgængelige biokul.

Selvom In/TNTs@BC udviste lovende sorption- og fotonedbrydning, er der stadig nogle kritiske problemer, der skal løses for at realisere "koncentrer-og-nedbryd" konceptet. Følgende perspektiver kan tages i betragtning for at opskalere teknologien:

- > Identificere metoder til forbehandling af grundvandet før opkoncentrerings- og nedbrydningstrinnet.
- > TNTs@BC baserede fotokatalysatorer viser lovende sorption og nedbrydning af PFAS. Det kan effektivt koncentrere både lang- og kortkædede PFAS til efterfølgende fotonedbrydning og opnå 60% defluorerung i syntetisk

opløsning. Yderligere forbedring af defluoreringsgraden er dog nødvendig, for at komme tættere på den fulde destruktion af PFAS-forbindelser som til sigtet.

- > Yderligere forbedring af defluoreringsgraden er også nødvendigt for at regenerere fotokatalysatoren og praktisere "koncentrer-og-nedbryd" -strategien.

Fremtidige undersøgelser med hensyn til de fotokatalytiske reaktioner/materialer er nødvendige for yderligere at forbedre defluoreringsgraderne, især i grundvandsmatrixen, f.eks. øge UV-lysintensiteten, designe flowreaktor for at øge masseoverførslen og forberede biokul-overfladen for at forbedre sorption og reaktion.

## 7 Tidslinje

I midten af oktober 2023 var Chen Wang fra KU på besøg på AU i samarbejdsøjemed. Chen Wang medbragte også benkul, det biokul som KU havde udviklet, så dette kunne blive testet på AU.

Den oprindelige tidsplan var at afslutte laboratorieaktiviteterne i december 2023 og rapporteringen i marts 2024. På grund af en flytning af laboratoriet på AU blev tidsplanen udskudt med 3 måneder, dvs. til juni 2024.

Der er afholdt fire statusmøder med Region Syddanmark, hvor de er blevet orienteret om status på projektet og de løbende resultater.

Den 22. januar 2024 blev der afholdt en workshop om PFAS-oprensning på Aarhus Universitet. Workshopen omfattede en laboratorierundvisning og gennemgang af status på projektet. Herudover blev muligheder for forbedring af metoden diskuteret.

## 8 Offentliggørelse af resultater

Chen Wang fra Københavns Universitet er ved at skrive en artikel baseret på sorptionseksperimenterne: "Strong sorption of PFAS by iron-modified bonechar: insights into the role of iron oxide" /4/.

Lu Peng fra Aarhus Universitet er ved at skrive en artikel i et high-impact tidskrift, fx Water Research, Chemical Engineering Journal m.fl. om de nye In/TNTs@BC fotokatalysatorer til PFAS-nedbrydning. En foreløbig titel "Remediation of PFAS in groundwater using a photo-regenerable composite of In-doped TNTs@BC" /5/.

Et abstract af Bo Tegner Bay (COWI) til præsentation af projektet på AquaConSoil 2023 konferencen blev accepteret og udvalgt til det videnskabelige program /6/. Desværre kunne Bo ikke deltage i konferencen på grund af et rejseforbud på grund af helbredsproblemer. Præsentationen blev derfor trukket tilbage.

Kirsten Rügge præsenterede projektet på ATV's vintermøde i marts 2024 /7/.

Der vil blive udarbejdet en artikel til bladet; "Vand og Jord" om emnet.

Det overvejes også, om resultaterne kan offentliggøres i en slags populær online videnskabstidsskrift, f.eks. "Videnskab.dk".

Et abstract vil blive sendt til Battelle-konferencen. Dette er en international konference med normalt mere end 1500 deltagere. Næste mulighed er 2025.

## 9 Referencer

- /1/ Den Syddanske Udviklingspulje til rent vand og jord (2022). Projektidé. Ansøgning udarbejdet af COWI oktober 2022 (til 2023 pulje).
- /2/ Region Syddanmark (2022). Rensning af PFAS-forurenet grundvand. Projektbeskrivelse udarbejdet af COWI december 2022 (til 2023 pulje).
- /3/ COWI 2023. Literature Review on PFAS Sorption by Biochar. Final memorandum. Udarbejdet af Geosyntec april 2023.
- /4/ Wang, C, Hansen H.C.B and Strobel, B.W. (2024). *Strong adsorption of PFAS by iron-amended bonechar: Insights into the role of iron oxide*. In prep.
- /5/ Peng, L and Wei, Z. (2024). Remediation of PFAS in groundwater using a photo-regenerable composite of In-doped TNTs@BC. In prep.
- /6/ Bay, B.T., Rügge, K., Wang, J., Fan, D., Hansen, H.C.B., Strobel, B.W., Wei, Z., Weth, E.B., Ottosen, A.T. and Mortensen, K.B. (2023). *Development project on complete destruction of PFAS in groundwater*. Abstract accepted for oral presentation at the AquaConSoil 2023 conference. Unfortunately, Bo was not able to take part at the conference because of a ban on travel due to health issues. The presentation was therefore withdrawn.  
[AquaConSoil 2023 » AquaConSoil](#)
- /7/ Rügge, K and Bay, B.T., (2024). Fuldstændig nedbrydning af PFAS i grundvand – Er det Muligt? Presentation ved ATV vintermøde i marts 2024. [Vintermøde | ATV Jord og Grundvand \(atv-jord-grundvand.dk\)](#)