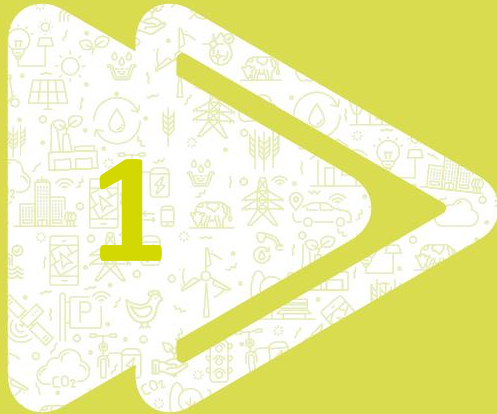




TOUR D'HORIZON ET PERFORMANCES DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES PFAS POUR LE MILIEU SOUTERRAIN

GRS VALTECH



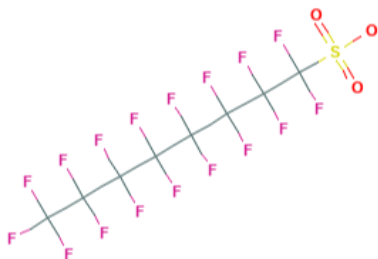
WHAT'S THE PROBLEM

GRS VALTECH

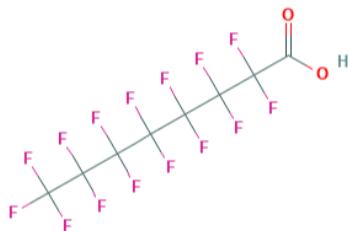


Une famille nombreuse

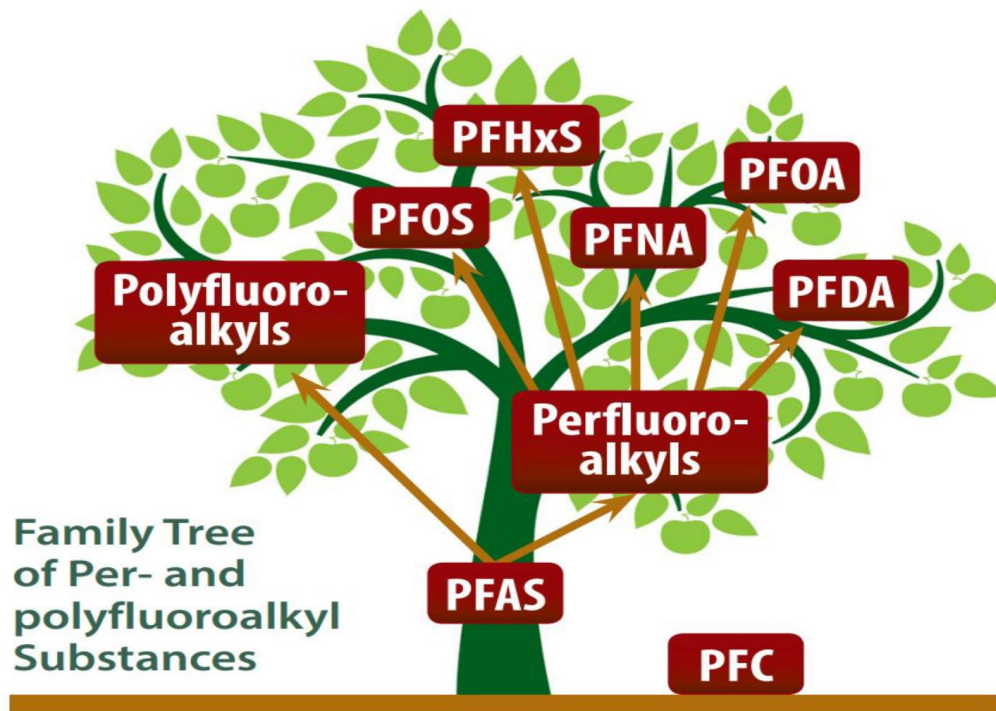
- Plus de 4000 molécules
- Des fonctionnalités assez diverses



PFOS



PFOA (C8)



Les utilisations

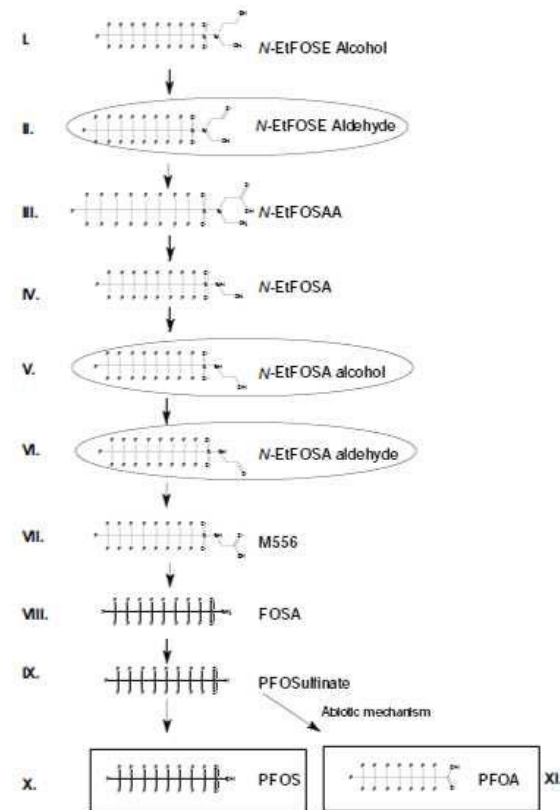
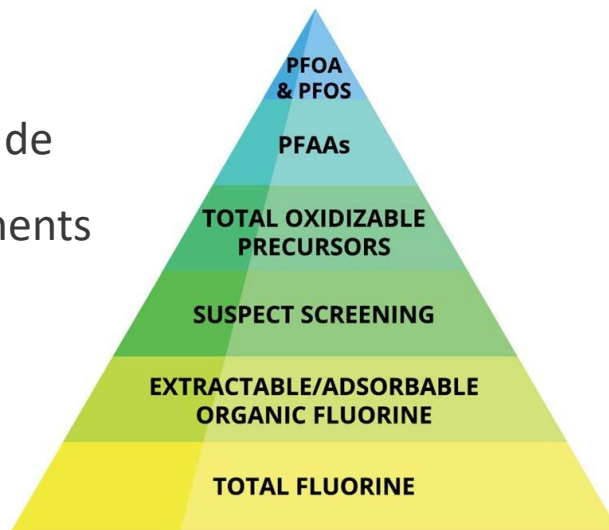


Comportements & Toxicologies

- « **Forever chemicals** » les substances terminales sont quasi indestructibles une fois dans l'environnement et se retrouvent dans toutes les matrices
- Très solubles (inversement proportionnel à la taille de la chaîne)
- Bioaccumulation (ours polaire, poissons, humains)
- Dérèglement du système hormonal, perturbateur endocrinien, cancer des reins , foie, testicules, thyroïde, perte de cheveux, dents,...

Analyses

- Les précurseurs ne sont pas forcément bien analysés
- Besoin d'indicateurs globaux
- Précautions sur les opérations de prélèvements et conditionnements d'échantillons
(on cherche des µg voire ng)



AT A GLANCE

GRS VALTECH

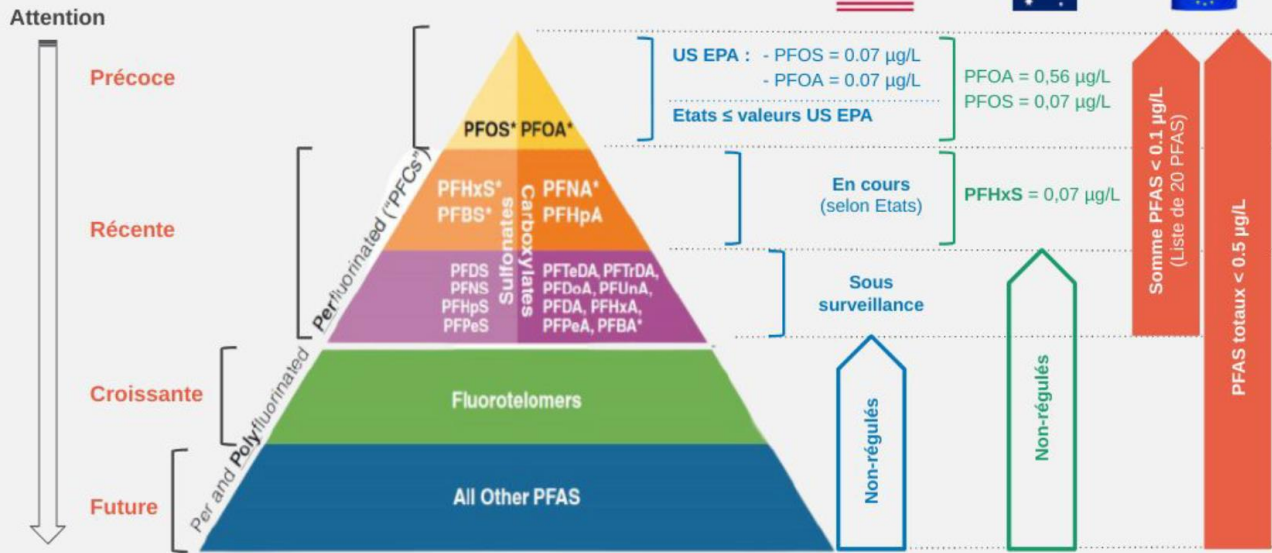
La réglementation

Attention in terms of health and environment

Drinking water regulation

Attention en termes de santé environnement

Réglementation EAU POTABLE



- PFOS et PFOA toujours produit en Chine , Inde et Russie
- De nouvelles molécules (parfois plus courtes) sont substituées sans régulation :
 - ✓ GenX / ADONA = PFOA
 - ✓ PFBS = PFOS

➤ Actions et références VEOLIA (plus de 20 projets en cours)



VNA / Krüger inc
Water, sludge, landfill
leachates

VWT MPPE /IDRAFLOT, Krüger
GRS Valtech, UK, Eau France
Water, soils, Haz Waste, sludge,
landfill leachates, GAC regeneration,
storage, incineration

VANZ
Water, soils, Haz Waste
Incineration



.....

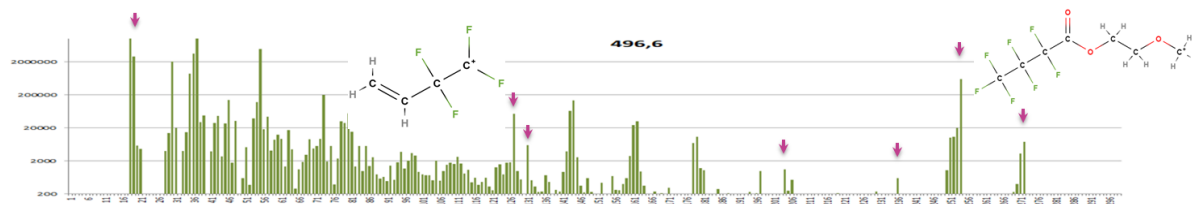
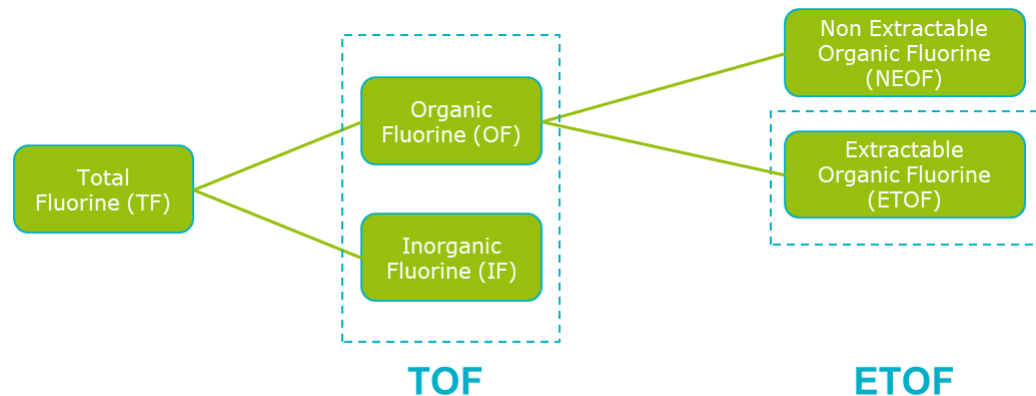
Evaluer

.....

GRS VALTECH

Comment mesurer

- Analyses internes DEST VEOLIA qualitatives semi quantitatives (Base de données de plus de 4000 molécules - micropolluants)
- Indicateurs globaux
- Spectrométrie de masse
- Chromatographie liquide, ...





Comment prélever

- Eliminer les risques de contamination (risques : lingettes, post it , tyvek, cosmétiques, restauration rapide, ...)
- Gant nitrile sans poudre
- Vêtements coton (sans traitement)
- Tuyau Silicone (sans PTFE ou téflon)
- Flaconnage PEHD ou PP (pas de verre ni PEBD)
- Emballage des flacons dans des sacs hermétique PE (type ziploc) – pas de contact direct avec des blocs réfrigérants



.....

L'EAU : UNE PRIORITE !

.....

GRS VALTECH



Quelles technologies ?



- Prétraitements
- Adsorption (Charbon Actif, Résines, Zéolithes, autres ...)
- Absorption (MPPE)
- Filtration (osmose inverse, nanofiltration)
- Oxydation customisée

Semi-éprouvé

Eprouvé

Eprouvé

Eprouvé

Semi-éprouvé



Exemple : eaux souterraines

- Conductivité : 2,39 mS/cm
- Eau claire présentant des particules jaune-orangée ferreuses
- Hydrogénocarbonates : 370 ppm (compétiteurs pour le CA et résines avec les PFAS)
- Caractéristiques des PFAS : mélange de longues (C12) et courtes chaines (C4)
- Somme des PFAS > 18,69 µg/L
- Objectif de traitement : Somme des 20 PFAS 0,1 µg/L (valeur réglementaire pressentie pour la transcription française)



Exemple : eaux souterraines – les molécules

		Formule chimique	Nombre de carbones	MW (g/mol)	Log K
Carboxylates d'alkyls perfluorés (PFCA)					
Acide Perfluorodécane	PFDA	CF ₃ -(CF ₂) ₈ -COO-	10	513	3.3
Acide Perfluorododécanoïque	PFD0A	CF ₃ -(CF ₂) ₁₀ -COO-	12	613	
Acide perfluoroheptanoïque	PFHpA	CF ₃ -(CF ₂) ₅ -COO-	7	363	
Acide perfluorohexanoïque	PFHxA	CF ₃ -(CF ₂) ₄ -COO-	6	313	
Acide perfluoro-n-butoïque	PFBA	C ₃ F ₇ COOH	4		
Acide perfluorononanoïque	PFNA	CF ₃ -(CF ₂) ₇ -COO-	9	463	2.6
Acide perfluorooctanoïque	PFOA	CF ₃ -(CF ₂) ₆ -COO-	8	413	1.47
Acide perfluoropentanoïque	PFPeA / PFPA	C ₄ F ₉ COOH	5		
Acide perfluoroundécanoïque	PFUnA	CF ₃ -(CF ₂) ₉ -COO-	11	563	3.5
Sulfates d'alkyls perfluorés (PFSA)					
Acide perfluorodécanesulfonique	PFDS	CF ₃ -(CF ₂) ₉ -SO ₃ -	10	599	
Acide perfluorohexanesulfonique	PFHxS	CF ₃ -(CF ₂) ₅ -SO ₃ -	6	399	0.97
Acide perfluorobutanesulfonique	PFBS	CF ₃ -(CF ₂) ₃ -SO ₃ -	4	299	
Acide perfluorooctanesulfonique	PFOS	CF ₃ -(CF ₂) ₇ -SO ₃ -	8	499	2.1 Anses
Autres composés PFC					
Perfluorooctanesulfonamide	FOSA	CF ₃ -(CF ₂) ₇ -SO ₂ -NH ₂	8	499	4.1

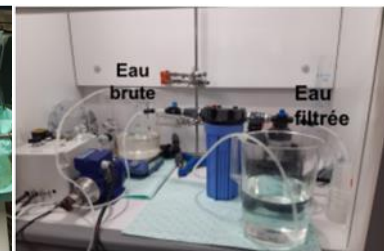


Exemple : eaux souterraines – les concentrations

Nom du PFAS	Requis pour révision DCEP 2020		Nombre de carbones	LOQ	Unité	Résultats
PFCA						
perfluorobutanoic acid	x	PFBA	4	0,010	µg/L	0,95
perfluoropentanoic acid	x	PFPA-PFPeA	5	0,010	µg/L	4,9
perfluorohexanoic acid	x	PFHxA	6	0,010	µg/L	2,7
perfluoroheptanoic acid	x	PFHpA	7	0,010	µg/L	1,4
perfluorooctanoic acid	x	PF0A	8	0,010	µg/L	0,45
perfluorononanoic acid	x	PFNA	9	0,010	µg/L	0,039
perfluorodecanoic acid	x	PFDA	10	0,010	µg/L	< LOQ
perfluoroundecanoic acid	x	PFUnDA	11	0,010	µg/L	< LOQ
perfluorododecanoic acid	x	PFDoDA	12	0,010	µg/L	< LOQ
PFSA						
perfluorobutanesulfonic acid	x	PFBS	4	0,010	µg/L	0,033
perfluoropentanesulfonic acid	x	PFPeS	5	0,010	µg/L	0,027
perfluorohexanesulfonic acid	x	PFHxS	6	0,010	µg/L	0,11
perfluoroheptanesulfonic acid	x	PFHpS	7	0,010	µg/L	0,013
perfluorooctanesulfonic acid	x	PFOS	8	0,010	µg/L	0,17
perfluorodecanesulfonic acid	x	PFDS	10	0,010	µg/L	< LOQ
perfluorooctanesulfonamide		PFOSA	8	0,010	µg/L	< LOQ
7H-dodecafluoroheptanoic acid		HPFHpA	7	0,010	µg/L	< LOQ
2H,2H-perfluorodecanoic acid		H2PFDA	10	0,010	µg/L	< LOQ
2H,2H,3H,3H-perfluoroundecanoic acid		H4PFUnA	11	0,010	µg/L	< LOQ
1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonic acid		H4PFOS	8	0,010	µg/L	7,9
Somme des PFAS					µg/L	> 18,69

➤ Exemple : eaux souterraines – les essais

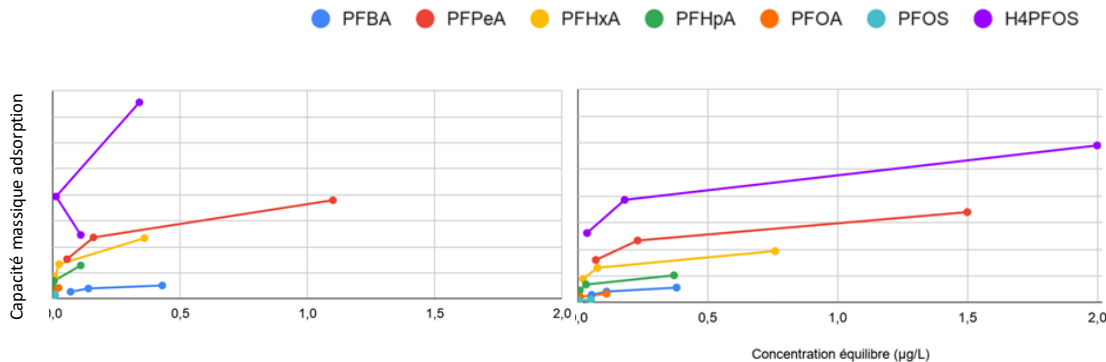
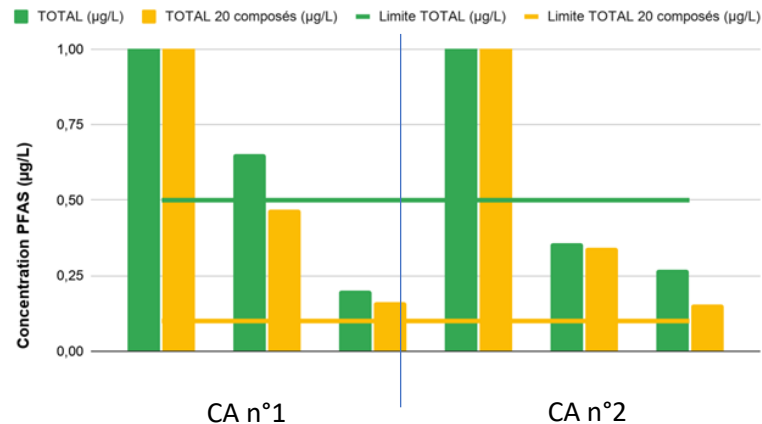
- Dégradation chimique et biologique reconnue comme peu efficace pour permettre d'atteindre les seuils requis et avec suffisamment de fiabilité :
 - ↳ Choix de solutions éprouvées (Rex VEOLIA US et AUS)
- Filtration Sorbants : JAR TEST
- Mise en contact pendant 24h de CA et Résines
- 3 doses de média testées
- Deux charbon actif testés
- Trois résines testées
- Filtration Membranaire : test cellule avec essai de préfiltration





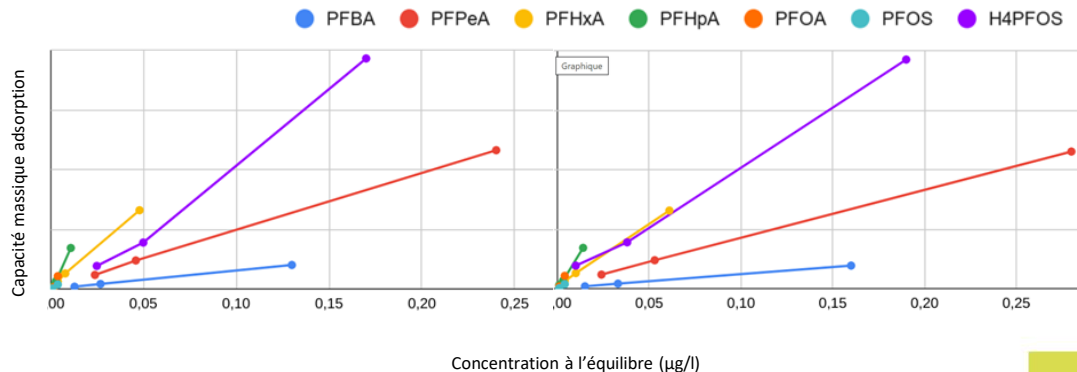
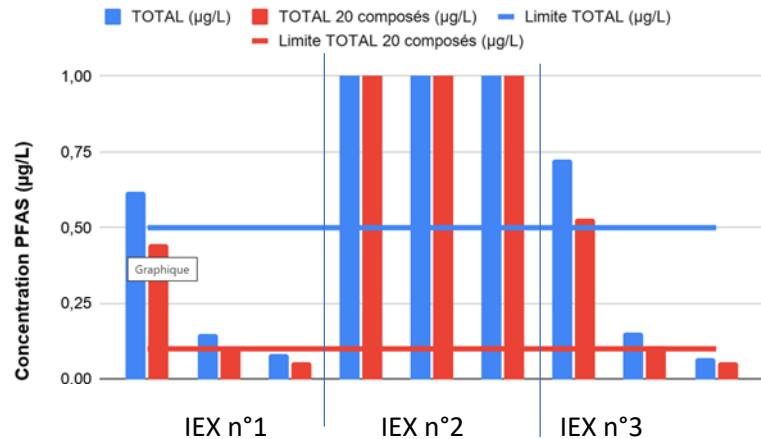
Essais Charbon Actif

- Abattement de COT et hydrogénocarbonates :
 les sites actifs sont limités pour les PFAS
- Abattement en PFAS important
- Dose max testée s'approche de la valeur seuil (0,1 µg/L) :
 0,162 et 0,154 µg/L selon le type de CA
- Capacité utile du CA assez faible
 vs autres applications (Seuil de rejet plus haut et Kd plus élevés pour d'autres molécules) mais comparable à d'autres solvants polaires.
- Sélectivité selon molécules



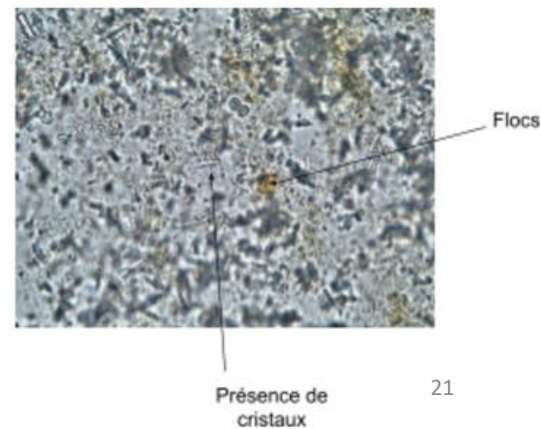
Essais Résines

- Abattement de COT et hydrogénocarbonates :
les sites actifs sont limités pour les PFAS
- Abattement en PFAS important
- Dose max testée respecte la valeur seuil (0,1 µg/L)
pour les deux types de résines
- Sélectivité selon molécules
- Les deux charbons et les deux résines
montrent une performance très
similaire dans l'abattement des PFAS.



➤➤ Essais Osmose Inverse

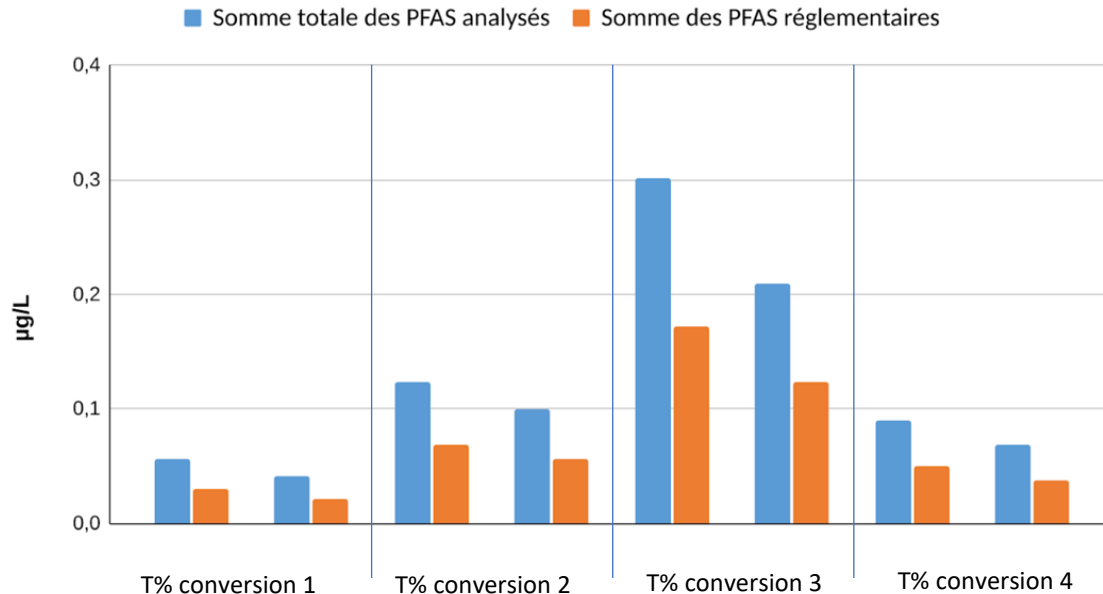
- Etude de pré-traitement des particules ferrique pour éviter le colmatage – Fe (II) s'oxyde en Fe (III) après pompage – préfiltration sûrement nécessaire
- Essai sur pilote automatisé – ajout de réactifs (contrôle précipitation CaCO_3 et biofilm)
- Les performances sont très bonnes :
- somme des 15 PFAS des 20 demandés pour la réglementation est de $0,038 \mu\text{g/L}$ ($< 0.1 \mu\text{g/L}$) dans le perméat moyen pour le taux de conversion max





Essais Osmose Inverse

Somme totale des PFAS analysés et somme des PFAS réglementaires sur les différentes fractions du perméat récupérées



Essais – bilan comparatif

- **2 résines avec très bonnes performances dans l'abattement des courtes et longues chaînes.**
 - ✓ Abattement totalité PFAS étudiés (dose intermédiaire) : 99,2%, (delta 92,3%-99,8% selon molécules).
 - ✓ Concentration PFAS (somme des PFAS inclus DCEP ($< 0,1 \mu\text{g/L}$) : 0,096 - 0,1 $\mu\text{g/L}$ respectivement.
- **Charbons actifs quasi identiques en terme de bonne performance dans l'abattement des courtes et longues chaînes**
 - ✓ Abattement de la totalité des PFAS étudiés (dose max) : 98,9 à 98,6%, (delta 92,3%-99,7% selon molécules).
 - ✓ Concentration des PFAS (somme des PFAS inclus DCEP ($< 0,1 \mu\text{g/L}$) : 0,158 - 0,15 $\mu\text{g/L}$ respectivement.
- **Rétention des molécules en surface et formation d'agrégats lors de l'adsorption et l'échange d'ions**
 -  Jar Tests sous estime les taux d'abattement
- **Pré-traitement / filtration membranaire – Très bonne performance et bon taux de conversion,**
tot15 PFAS des 20 demandés est de 0,05 $\mu\text{g/L}$ (Total PFAS analysés 0,09 $\mu\text{g/L}$) pour le t% de conversion max atteint

Essais - Bilan

- Ces résultats ne permettent pas de qualifier avec précision la performance réelle (en dynamique) de chaque techno. Il est nécessaire de faire des essais complémentaire en dynamique (idéalement sur site), pour apprécier plus précisément une différence de performance par abattement et volume total à traiter (capacité utile).
- Le choix pertinent repose aussi maintenant sur des données projet (eq CAPex /OPex) :
 - ✓ Bilan de masse
 - ✓ Débit / Volume
 - ✓ Durée
 - ✓ Seuil et modalités de rejet (ReUse ?)
 - ✓ Gestion des médias et / ou concentrats (Déchets)
 - ✓ Contraintes opérationnelles
 - ✓ Approche financière



Rex traitements d'eaux (monde)

- Prétraitements nécessaires et améliorent les performances
- Il n'y a pas que des PFAS dans l'eau et il y a aussi souvent d'autres polluants à traiter : être en capacité de proposer des solutions intégrées qui répondent à l'ensemble des objectifs
- La technologie universelle n'existe pas, il est souvent nécessaire de raisonner en assemblage de technologies



.....

LES SOLS : COUPER LE ROBINET !

.....

GRS VALTECH



Quelles technologies

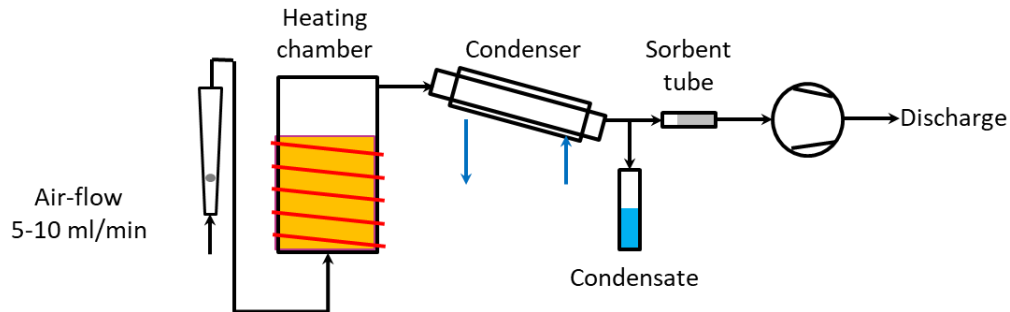
- Lavage (In situ, on site, off site) + traitement secondaire eaux et boues
- Désorption thermique (In situ, on site, off site) + post combustion et traitement finition
- Incinération
- Enfouissement + gestion lixiviats et /ou stabilisation

Lavage

- Polluants très soluble dans l'eau
- Granulométrie doit être compatible (t% de $< 63\mu\text{m}$ pas trop important)
- Traitement secondaire des eaux et des boues



In situ Thermal Desorption (lab test)



Heating time	Treatment temperature	Analysis
7 days	250 °C	Soil, condensate, sorbent tubes
7 days	350 °C	Soil, condensate, sorbent tubes
7 days	500 °C	Soil, condensate, sorbent tubes
14 days	400 °C	Soil

In situ Thermal Desorption

PFAS compound	concentrations in µg/kg	Untreated	Soil 250°C	Soil 350°C	Soil 500 °C
Perfluorooctane sulfonamide (FOSA) / TOPA		120 / -	110 / -	< 5 / -	< 5 / -
2-(N-ethylperfluoro-1-octane sulfonamido)-ethanol (N-EtFOSE) / TOPA		7.1 / -	< 5 / -	< 5 / -	< 5 / -
N-ethylperfluoro-1-octane sulfonamide (N-EtFOSA) / TOPA		7.1 / -	< 5 / -	< 5 / -	< 5 / -
N-ethyl-perfluorooctanesulfonamidoacetic acid (N-EtFOSAA) / TOPA		41 / -	< 10 / -	< 10 / -	< 10 / -
Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) / TOPA		2600 / 3000	1200 / 2400	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluoropentanesulfonic acid (PFPeS) / TOPA		3100 / 2800	1500 / 1900	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) / TOPA		46000 / 36000	22000 / 32000	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS) / TOPA		6200 / 3000	4000 / 5600	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) / TOPA		100000 / 120000	120000 / 160000	5.7 / 6.3	< 5 / < 5
Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS) / TOPA		370 / < 30	56 / 530	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorobutanoic acid (PFBA) / TOPA		1600 / 3600	210 / 480	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluoropentanoic acid (PFPeA) / TOPA		1500 / 3800	210 / 380	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorohexanoic acid (PFHxA) / TOPA		8100 / 18000	180 / 2100	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA) / TOPA		1200 / 920	96 / 56	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorooctanoic acid (PFOA) / TOPA		4700 / 3900	260 / 150	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorononanoic acid (PFNA) / TOPA		21 / < 30	< 5 / < 5	< 5 / < 5	< 5 / < 5
Perfluorodecanoic acid (PFDA) / TOPA		11 / < 30	< 5 / < 5	< 5 / < 5	< 5 / < 5

In situ Thermal Desorption

PFAS compound	concentrations in µg/kg	Untreated	Soil 400°C for 2 weeks
Perfluorooctane sulfonamide (FOSA) / TOPA		610 / -	<0.1 / -
2-(N-ethylperfluoro-1-octane sulfonamido)-ethanol (N-EtFOSE) / TOPA		0.16 / -	<0.1 / -
N-ethyl-perfluorooctanesulfonamidoacetic acid (N-EtFOSAA) / TOPA		1.8 / -	<0.1 / -
Fluortelomersulfonate (6:2 FTS) / TOPA		100 / -	<0.1 / -
Fluortelomersulfonate (8:2 FTS) / TOPA		48 / -	<0.1 / -
Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS) / TOPA		1.3 / <2	<0.1 / <2
Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) / TOPA		100 / 65	0.1 / <2
Perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS) / TOPA		5.3 / <2	<0.1 / <2
Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) / TOPA		8100 / 3900	0.58 / <2
Perfluorodecanesulfonic acid (PFDS) / TOPA		6.8 / <4	<0.1 / <4
Perfluorobutanoic acid (PFBA) / TOPA		3.2 / 450	<0.1 / <10
Perfluoropentanoic acid (PFPeA) / TOPA		11 / 530	<0.1 / <4
Perfluorohexanoic acid (PFHxA) / TOPA		11 / 920	<0.1 / <2
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA) / TOPA		16 / 260	<0.1 / <2
Perfluorooctanoic acid (PFOA) / TOPA		32 / 970	<0.05 / <2
Perfluorononanoic acid (PFNA) / TOPA		8.1 / 73	<0.1 / <4
Perfluorodecanoic acid (PFDA) / TOPA		6.6 / 54	<0.1 / <4

In situ Thermal Desorption

- Abattement important > 99.99% au delà de 350°C
- Concentrations résiduelles < 1 µg/kg après 2 semaines à 400 °C
- Une température de 350 °C est requise car il n'y a pas d'effet à 250 °C sur le PFOS
- Selon les composés, il y a des cinétiques d'évaporation et /ou dégradation diverses (précurseurs notamment). Les acides carboxyliques se comportent différemment des acides sulfoniques
- Les chaînes courtes sont bien volatilisées et mesurées dans les gaz



Désorption thermique directe (Valoterra –essais)

Désignation d'échantillon	Unité	S350	S450	S550	SB
Matière sèche	% mass MS	100	99,9	99,9	79,1
PFBA	µg/kg	23	< 0,1	0,15	1,2
PFPeA	µg/kg	18	< 0,1	< 0,1	3,8
PFHxA	µg/kg	42	< 0,1	< 0,1	12
PFHpA	µg/kg	5,8	< 0,1	< 0,1	2,6
PFOA linear	µg/kg	19	< 0,1	< 0,1	26
PFNA	µg/kg	0,16	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PFDA	µg/kg	0,53	< 0,1	< 0,1	3,3
PFUnDA	µg/kg	0,2	< 0,1	< 0,1	0,36
PFDoDA	µg/kg	0,25	< 0,1	< 0,1	0,28
PFTTrDA	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PFTeDA	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,15
PFHxDA	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PFODA	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PFBS	µg/kg	0,93	< 0,1	< 0,1	0,67
PFPeS	µg/kg	2,2	< 0,1	< 0,1	1,6
PFHxS	µg/kg	51	0,1	< 0,1	44
PFHpS	µg/kg	2,6	< 0,1	< 0,1	2,5
PFOS linear	µg/kg	1800	8,7	0,43	2600
PFDS	µg/kg	7,3	< 0,1	< 0,1	13
4:2 FTS	µg/kg	0,16	< 0,1	< 0,1	0,11
6:2 FTS	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
8:2 FTS	µg/kg	26	< 0,1	< 0,1	62
10:2 FTS	µg/kg	3	< 0,1	< 0,1	3,9
PFOSA	µg/kg	7,3	< 0,1	< 0,1	130
N-MeFOSA	µg/kg	0,12	< 0,1	< 0,1	1,8
N-MeFOSAA	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,1
N-EtFOSAA	µg/kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5,6
8:2diPAP	µg/kg	< 1	< 0,1	< 0,1	< 1
PFOA linear	µg/kg	19	< 0,1	< 0,1	26
PFOA branched	µg/kg	0,69	< 0,1	< 0,1	0,93
PFOA total	µg/kg	20	< 0,1	< 0,1	27
PFOS linear	µg/kg	1800	8,7	0,43	2600
PFOS branched	µg/kg	66	< 0,1	< 0,1	82
PFOS branched total	µg/kg	1900	8,7	0,43	2700

➤ Désorption thermique directe (Valoterra –essais)

- Essais en labo concluants
- Une température de 450 °C est requise, compte tenu du temps de séjour dans le sécheur
- Essais complémentaires prévus en réel dans le procédé avec mesure des teneurs dans les eaux de lavages pour valider la totale destruction
- Post combustion 950 °C avec traitement de finition (lavage + filtration CA) – garantie des rejets



ET AU BOUT DE LA
CHAINE !

GRS VALTECH

L'adsorption & la filtration c'est la solution ?

- Que ce soit pour les eaux où les gaz et effluents produits par des transfert de phases, les filtrations permettent de piéger les PFAS mais il y a un déchet secondaire à gérer : c'est le vrai sujet !!!
- Les capacités réelle de régénération sont en cours de validation. En effet, il faut garantir d'un part la bonne extraction des polluants et ne pas remettre en circulation des résidus (contamination croisées)
- Les médias peuvent être directement considérés comme des déchets (changement de modèle économique) idem pour les concentrats et membranes



POUR EN FINIR IL FAUT DETRUIRE !

- Les Rex d'incinération encore en cours d'acquisition, montrent l'importance de la température pour garantir une totale destruction (1000 – 1100 °C)
- Les technos de destruction directes (liquides) ne sont pas suffisamment éprouvées (efficacité, sous produits, co – polluants ?)
- La fixation / stabilisation permet de résoudre à court terme le sujet, mais pas à long terme (réversibilité, compétiteurs avec meilleur Kd)
- Le stockage sécurise mais quid du potentiel traitement éternel des lixiviats



Merci de votre attention



Retrouvez
nous !

Matthieu HIRRIEN matthieu.hirrien@grsvaltech.fr

Responsable Cellule Design, Développement et Expertise | Etudes, Ingénierie et Réalisations

GRS VALTECH | Traitement des Sites et Sols Pollués | Traitement des Biogaz et des Lixiviats | Etudes, Ingénierie et Réalisations



www.grsvaltech.fr Mob. +33 (0)6 09 71 68 60 / 112, chemin de Mure | 69780 St-Pierre-de-Chandieu | FRANCE