

# ***CATALYZED HYDROGEN PEROXIDE (CHP process)***

**Traitement d'une pollution COHV pure (DNAPL) en milieu urbain**



**INTERSOL Lyon**  
**Mercredi 27 mars 2013**

Guillaume Garcia – +33 (0)6 81 58 59 48



- **ERT / Geo-Cleanse Int. : notre approche ISCO**
- **Généralités ISCO / cas du « Catalyzed Hydrogen Peroxide »**
- **Etude de cas : traitement d'une zone source DNAPL en milieu urbain**
  - Contexte et conditions du site
  - Bench test
  - Pilot test : design, exécution and résultats
  - Full Scale
  - Conclusions



## ● Historique :

- 1972 Laboratoire VAN VOOREN
- 1996 Création du Groupe DIVOLI
  - ✓ Forage et études géotechniques
  - ✓ Ingénierie Géotechnique et Environnement
  - ✓ Infographie environnementale & saisie de données
- 2005 formation de **ERT**

## ● Chiffres Clés :

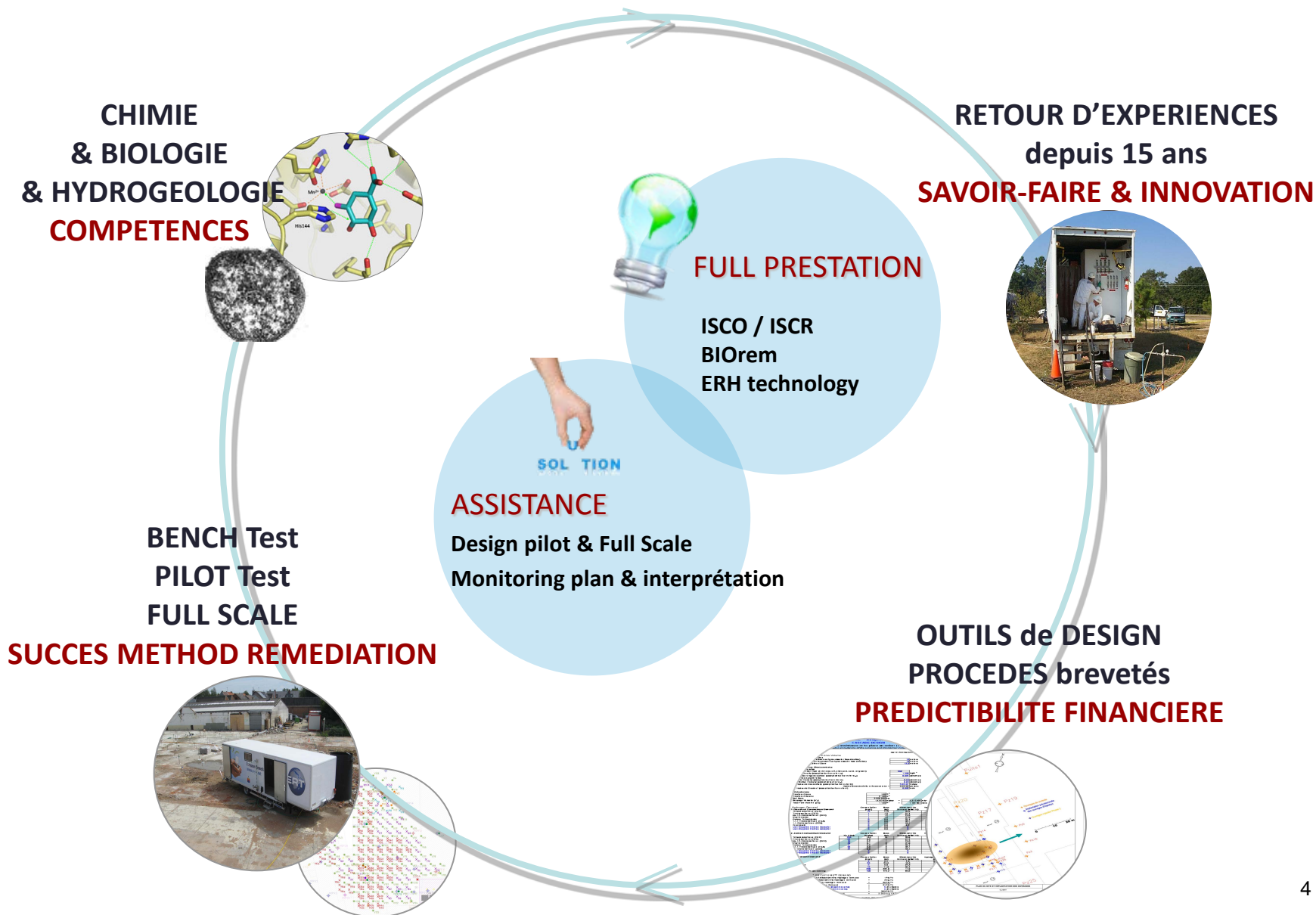
- CA 10 M€
- 110 employés

## ● ERT – Activité de Remediation

- **Bioremediation** aérobie (Stimulox™/Oxygel™) et anaérobie (CAP18™)
- **In Situ Chemical Oxidation / Reduction** (ISCO / ISCR)
- **Electrical Resistance Heating** (ERH) : ET-DSP™ (Electro-Thermal Dynamic Stripping Process).





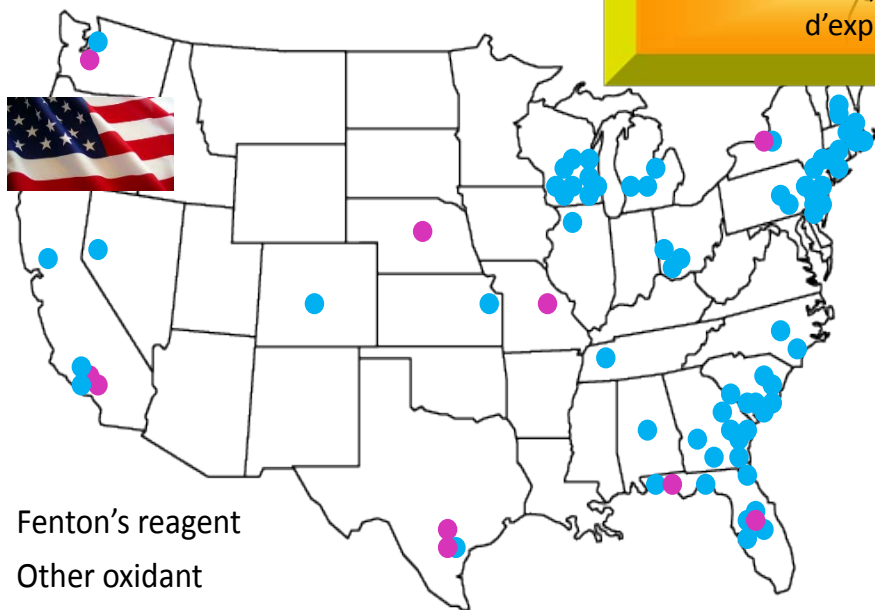




## Un partenariat exclusif depuis 2005



**I.S.C.O.**  
**Transfert de technologies**  
Connaissances, Innovations, retours  
d'expériences, ...





● Localisation : *USA – New Jersey*

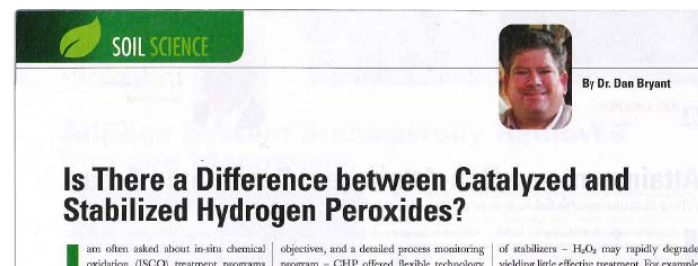
● Créée en 1995 – 20 pers - 150 références

● Compétences scientifiques reconnues:

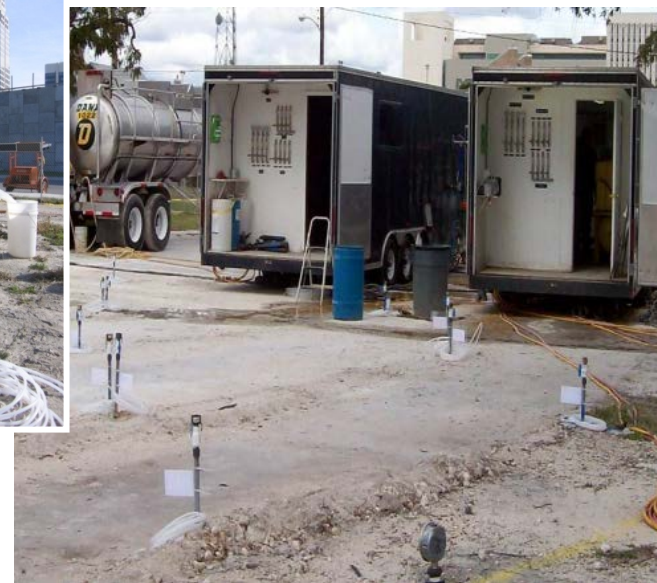
- Publications scientifiques régulières  
(Dr. J. Wilson & Dr. Dan Bryant)
- Comité d'expertise pour l'EPA

● GCI® process : les premières mondiales

- Injection puits fixes – monitoring “real time”
- Couplage ISCO / bioremediation anaérobie
- Traitement pollution L & D NAPL
- Usines à Gaz : 2 sites dépollués 100% ISCO
- Polluant “explosifs”
- Superoxide catalysts (*chemical reductants*)



Orlando, Florida



NSB Kings Bay, Georgia

**GCI est à la pointe de la technologie ISCO.**

*Un état d'esprit : innovation incrémentale*



# Qu'est ce que "In Situ Chemical Oxidation"?

- L'**art** de réaliser le **contact** entre la pollution et l'oxydant.
- L'art de mesurer précisément la **quantité suffisante d'oxydant** à utiliser pour atteindre les objectifs.
- **Opérer** les injections de **manière sécurisée**: santé, environnement et géotechnique.
- Une technologie **très puissante** pour atteindre **rapidement** les résultats et notamment lors de pollutions complexes et récalcitrantes.
- Du matériel installé sur site sur une **courte période** : **pas d'exploitation long terme** d'unité de traitement.
- **Maitrise du délai** de réalisation sur site.

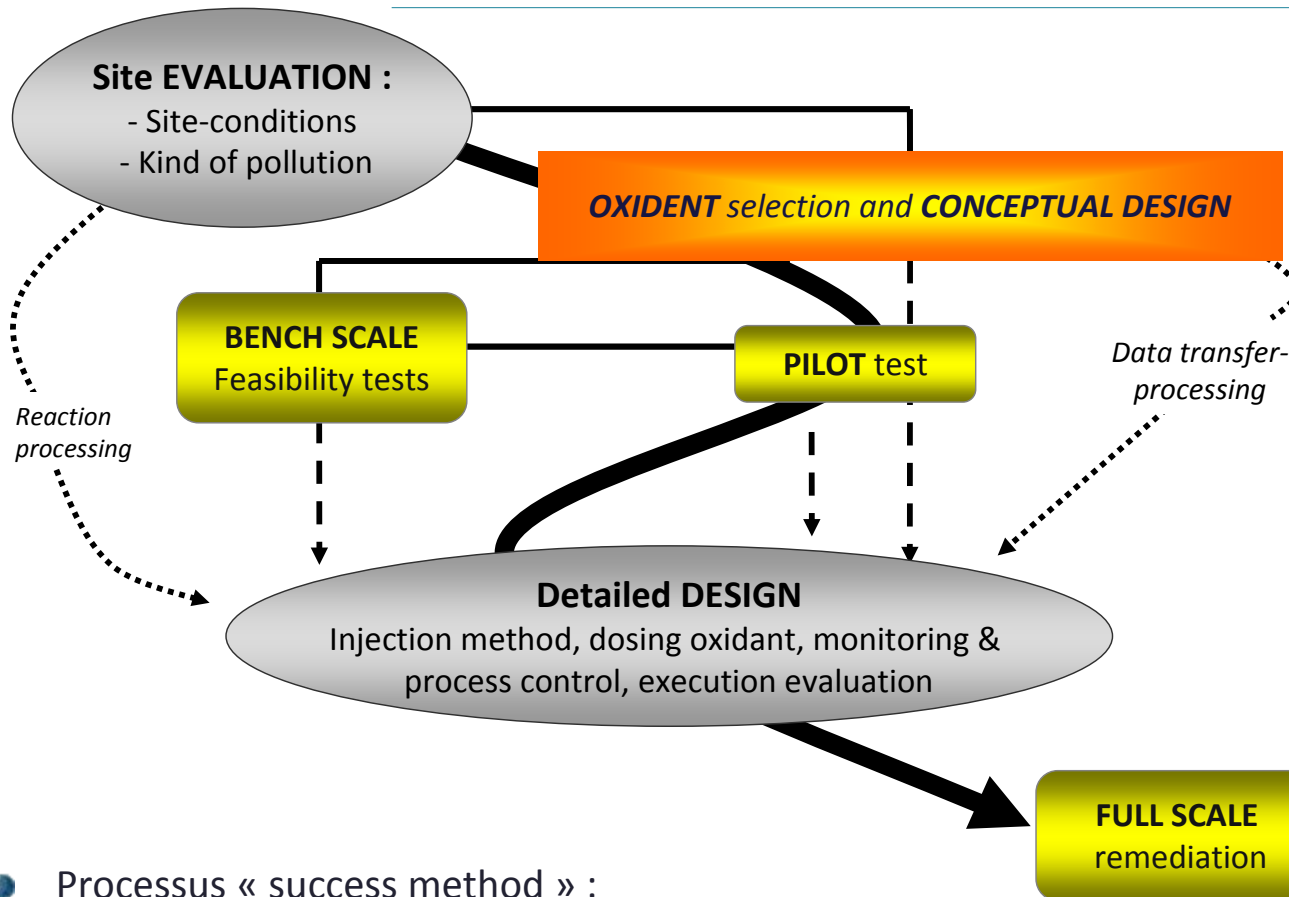


Parait facile de mise en oeuvre ....

**En réalité, nécessite beaucoup de retours d'expériences !**



# Notre approche “ISCO process”



OXIDANT DEMAND CALCULATION SHEET

SITE NAME: Input Site Name Here PREPARED BY: Input Your Name and Company Here DATE PREPARED: Input Date Here

**CATALYZED HYDROGEN PEROXIDE (FENTON'S REAGENT)**

1. Total Contaminant Mass

Contaminant	Mass (kg)	Mass (lb)	Mass (oz)
Total BTEX (PCE, TCE, DCE, VC)	0.0	0.0	0.0
Total BTEX (TCA, DCA, CA)	0.0	0.0	0.0
Total BTEX + LNAPL	0.0	192.845.0	6.8
Total PAH + PAH NAPL	0.0	0.0	16

2. Stoichiometric Oxidant Mass Calculations

2.1. Oxidant Mass Ratio

Oxidant Mass Ratio	Recommend	Recommend	Recommend
0.0	Recommend 0	Recommend 4	Recommend 10
1.0	Recommend 10	Recommend 10	Recommend 10
2.0	Recommend 20	Recommend 20	Recommend 20

2.2. Peroxide Demand

Peroxide Demand	Recommend	Recommend	Recommend
0.0	Recommend 0	Recommend 4	Recommend 10
1.0	Recommend 10	Recommend 10	Recommend 10
2.0	Recommend 20	Recommend 20	Recommend 20

3. Per Injector Minimum Mass Calculations

Number of Injectors = 171

3.1. Peroxide Basis

Peroxide Basis	Recommend	Recommend	Recommend
0.0	Recommend 0	Recommend 4	Recommend 10
1.0	Recommend 10	Recommend 10	Recommend 10
2.0	Recommend 20	Recommend 20	Recommend 20

3.2. Peroxide Basis

Peroxide Basis	Recommend	Recommend	Recommend
0.0	Recommend 0	Recommend 4	Recommend 10
1.0	Recommend 10	Recommend 10	Recommend 10
2.0	Recommend 20	Recommend 20	Recommend 20

3.3. Peroxide Basis

Peroxide Basis	Recommend	Recommend	Recommend
0.0	Recommend 0	Recommend 4	Recommend 10
1.0	Recommend 10	Recommend 10	Recommend 10
2.0	Recommend 20	Recommend 20	Recommend 20

## Processus « success method » :

- Limiter les incertitudes
- Atteinte des objectifs
- Anticipation du budget

## Outils de dimensionnements :

- Polluant mass calculation
- Demande en oxydant...
- Paramètres hydrodynamiques : diffusion, ROI, ...

**NO “Pump & Pray” approach...**



## Les critères de sélection d'un oxydant

- Pouvoir oxydant en fonction :
  - ✓ Nature de la pollution
  - ✓ Etat de la pollution (libre, dissoute, adsorbée, ...)
- Effets collatéraux : exothermie, gaz, sécurité, impact sur la biodégradation ...
- Vitesse de réaction
- Durée de vie dans le milieu
- Besoin d'activateur
- Cout du réactif (permanganate >> peroxyde)

## Chaque oxydant possède des avantages & inconvénients

Contaminant	Peroxide	Persulfate	Permanganate
Chlorinated VOC DNAPL	Good	Poor	Fair
Dissolved Chlorinated VOCs	Fair	Poor	Good
Petroleum LNAPL	Good	Good	Poor
Dissolved BTEX	Fair	Good	Poor
Gasworks NAPL	Good	Fair	Poor

Other Characteristics	Peroxide	Persulfate	Permanganate
Low permeability	Fair	Fair	Good
Couple with anaerobic bio	Good	Poor	Fair
Couple with aerobic bio	Good	Good	Fair
Couple with NAPL extraction	Good	Fair	Poor
Soil mixing applications	Poor	Good	Good
Fracturing applications	Poor	Poor	Good

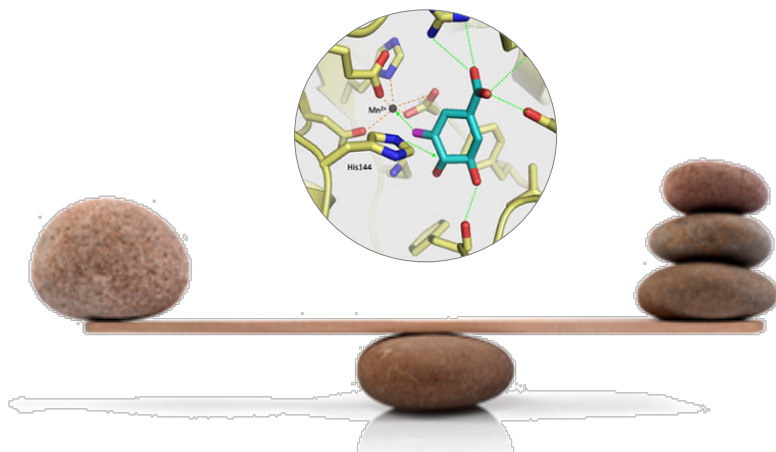
Good  
 Fair  
 Poor

Faire un choix :

**Le meilleur oxydant pour une application donnée**



# Cas spécifique du Peroxyde (CHP)



Catalyzed Peroxide (Fenton's reagent) reactions:



## Spécifications :

- Large spectre d'oxydation /non sélectif
- Adapté zones sources concentrées : réduction de 80 à 95% de la masse pollution
- Très efficace et rapide (<1 minute)
- Couplage avec traitement de finition Bio anaérobie
- Applicable en zone non saturée
- Applicable sur composés organiques :
  - ✓ dissous /adsorbés / pures (NAPL)
  - ✓ Ethenes, ethanes, petroleum products, coal tar, creosote, energetics, pesticides
- Conditions optimales pH<5
  - ✓ Fer  $\text{Fe}^{2+}$  reste en solution
  - ✓ Bicarbonates absents (compétition sur radical  $\text{OH}\cdot$ )
- Pas de formation « sous-produits » :  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$
- Réactifs en excès se dégrade naturellement ( $\text{O}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Création d'un hyper réducteur : superoxyde (Chlorométhanés)

## Limites :

- Géologie riche en MO intrinsèque (Tourbes)
- Perméabilité faible ( $K < 10^{-6}$  m/s)
- Fortes alcalinité ( $\text{CaCO}_3 > 400$  mg/l)
- pH basique (>8) + effet tampon du sol important
- Faibles concentrations de pollution : ratio efficacité/coût médiocre
- Accessibilité site à la zone « source » : grille « puits »
- Pollution surfacique (< 1 m sous le sol)



# Cas d'étude : Pollution COHV DNAPL

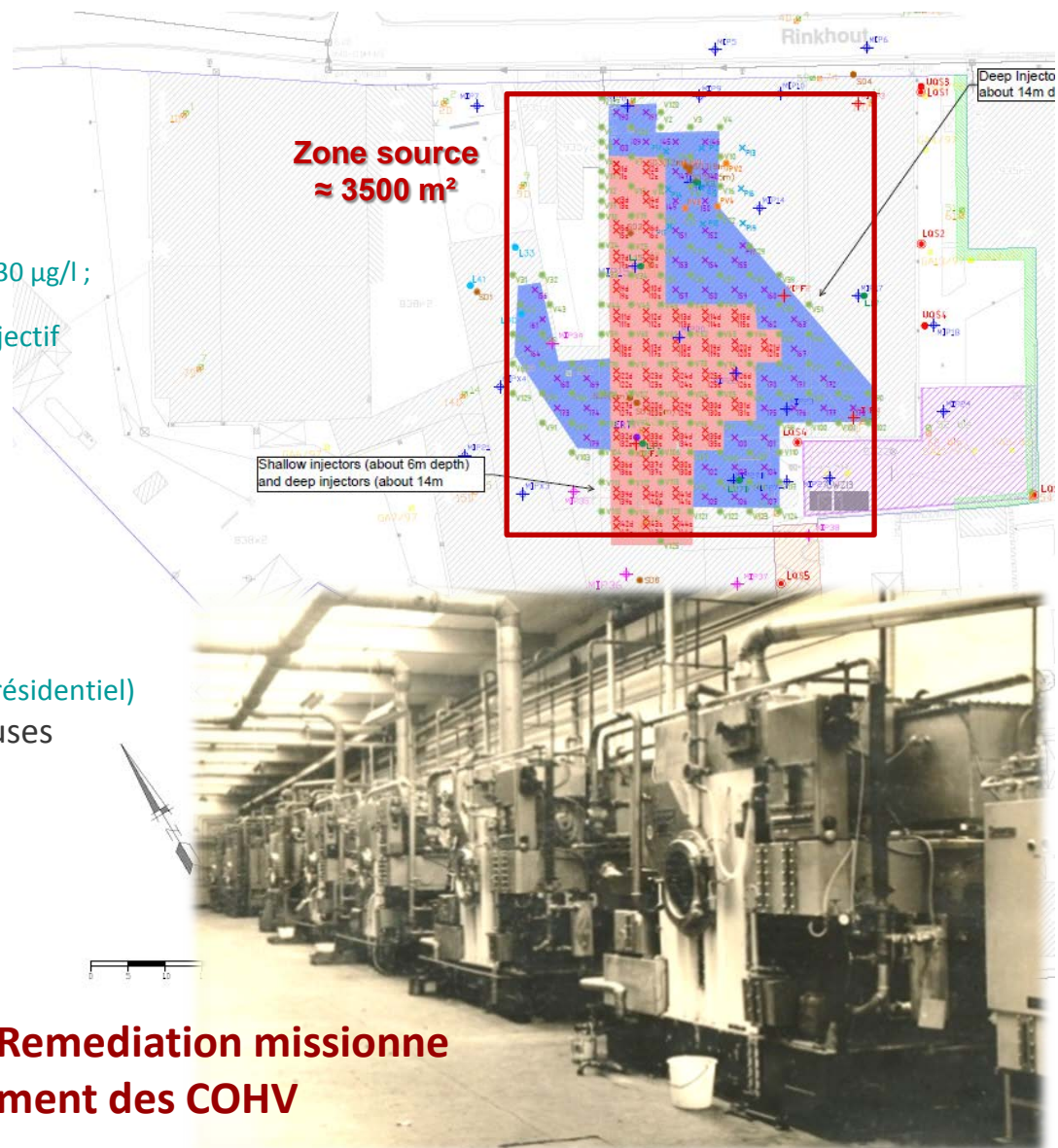
## Contexte et conditions du site

### Contexte :

- Ancienne Blanchisserie industrielle
- Région nord de Flandre
- Milieu urbain : centre ville / habitations
- Objectifs de dépollution (OVAM):
  - ✓ Zone source : [PCE] < 785 µg/l ; [TCE] < 2130 µg/l ; [DCE] < 1918 µg/l ; [VC] < 28 µg/l
  - ✓ Aval hydraulique (résidentiel) : pas d'objectif

### Conditions spécifiques du site:

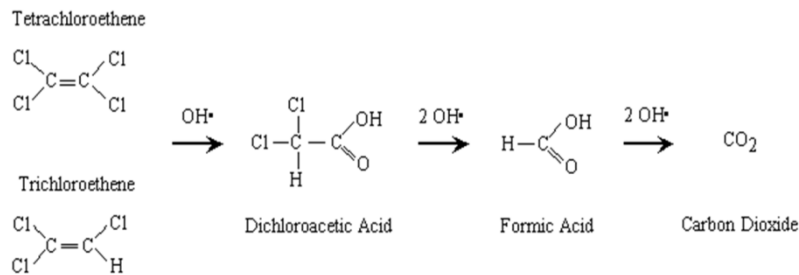
- Zone source /Pollution : COHV (PCE)
  - ✓ 60 % de la zone impactée par DNAPL
  - ✓ Teneurs adsorbées > 100 000 mg/Kg
  - ✓ 2 niveaux DNAPL (lentilles limoneuses) :
    - Shallow zone : - 5 m de profondeur
    - Deep zone : - 13 m de profondeur
  - ✓ Panache de pollution dissout hors site (résidentiel)
- Géologie: sables fins et lentilles limoneuses
- Hydrogéologie:
  - ✓ Piézométrie : 1,5 m de prof.
  - ✓ Perméabilité :  $10^{-5}$  m/s
  - ✓ Substratum : - 14 m de prof.



**Après 4 années de P&T, SITA Remediation missionne ERT pour le traitement des COHV**



## Tetrachloroethene and Trichloroethene Oxidation Pathway



Laboratoire E.R.T.

## Démarche et objectifs

- **Géochimie** : pH, redox (sur site), O<sub>2</sub>, Fer, COT, oxydabilité, bicarbonates, TAC, balance ionique...
- **Capacité tampon** du milieu (Buffering) : cinétique du retour à l'équilibre
- **Catalyst** : choix de l'acidification optimale
- Tests géotechniques si échantillons carottés.
- Granulométrie chaque strate

**Prélèvement d'un échantillon représentatif en zone non contaminée (Blanc)**

Fig 2-1: Titration of Slurry – Core zone

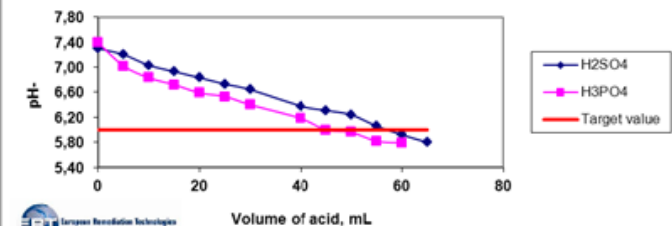
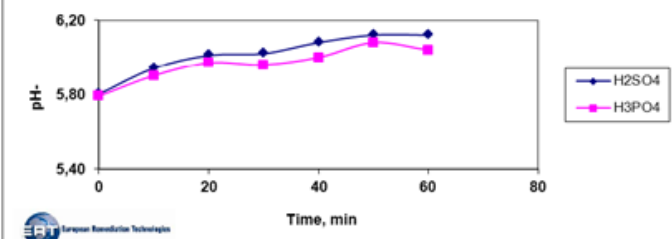


Fig 2-2: Buffering Capacity





## Couplage technique : CAPISCO

### ● Résultats Bench Test

- Geologie et Geochemie favorable à l'ISCO (fer présent naturellement)
- Tenue de l'acidification ok
- Buffering capacity : retour à l'équilibre au bout d'1 à 2 heures

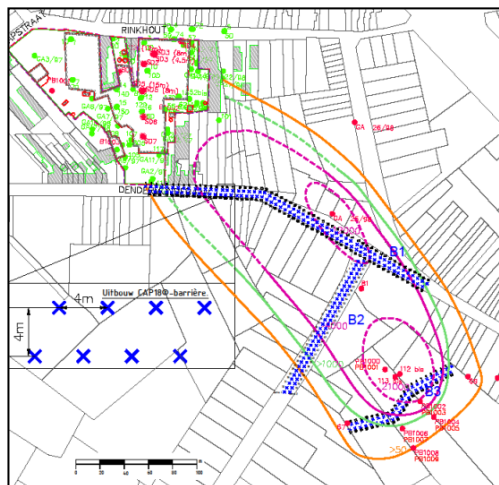
Les résultats d'investigations et du Bench test confirment la faisabilité ISCO via  
**CHP process**

### ● ZONE SOURCE : ISCO

- Zone Source : élimination de la phase DNAPL
- Abattement des teneurs adsorbés et dissoutes : atteinte des objectifs

### ● ZONE PANACHE : BIOremediation anaérobie stimulée

- Injections d'huiles de Soja « CAP18-ME »
- Curtain design : 3 barrières d'injection direct push
- Activation biodégradation > 6 ans avec 1 seule injection





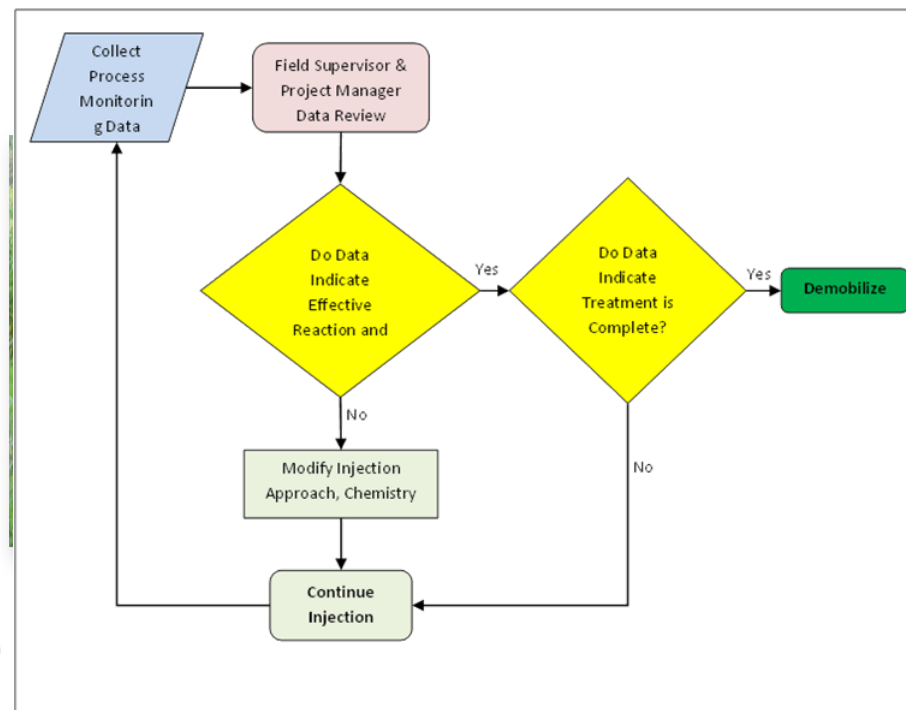
## Pilot Test : démarche et objectifs

- Relevés géologiques / analyses pollution
- Confirmer les **ROI** des injections
- **Rendement** de l'oxydation sur le polluant
- **Débits** et **formulation** des réactifs d'injection,
- Critères de dimensionnement FullScale : **offre engageante et forfaitaire**
- **Traiter la pollution** sur la zone pilot test

## GCI® process

- Maillage « ouvrage d'injection » (5 x 5 m)
- Précision du niveau d'injection (crépine max 1 m)
- Equipements résistants à la chaleur
- « Vent » wells : degazage et monitoring
- « Sweep » injection : encerclement de la pollution
- **Process monitoring** = Clé du succès
  - ✓ 1 équipe 100 % présente durant les injections
  - ✓ Analyse journalières « Eaux » : pH, Fer, peroxyde, PID headspace, température, ...
  - ✓ Analyse journalières « Gaz » : CO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> / PID
  - ✓ Ajustement Formulation réactif et débit en temps réel

Figure 3-4. Daily Process Monitoring and Injection Optimization Flow Chart



### Groundwater Sampling

- Frequency: Daily (mornings)
- Analytes: pH, iron, hydrogen peroxide, PID headspace, temperature

### Offgas Sampling

- Frequency: Approximately 2-3 hour intervals during work day
- Analytes: Carbon dioxide, oxygen, PID

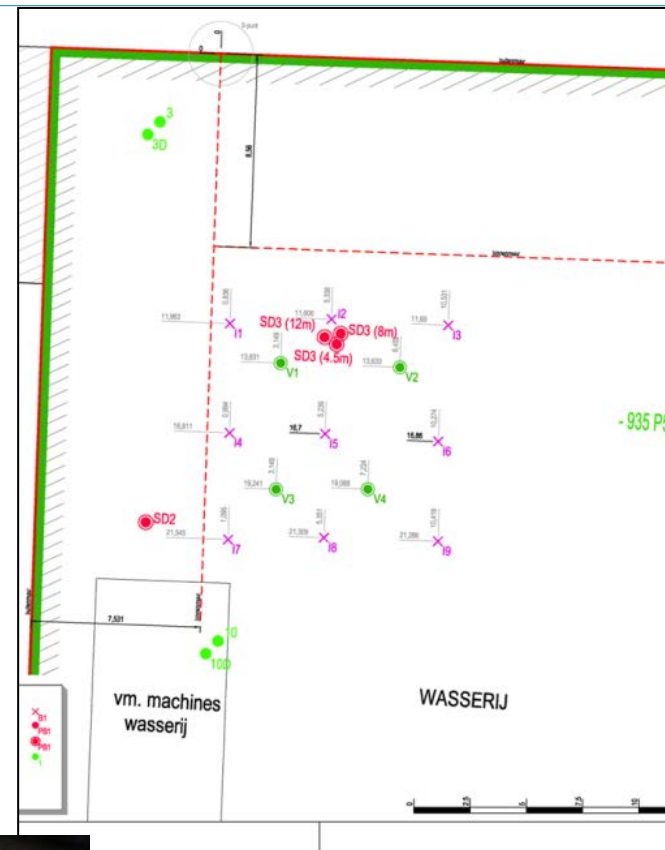
### Systems Monitoring

- Frequency: Continuous
- Types: Leaks, pressure, normal & safe operation of equipment



## ● Pilot Test : Design et protocole

- Zone définie **100 m<sup>2</sup>** avec présence DNAPL
- 9 puits d'injections + 8 « Vent » wells
- Espacement entre injecteurs : **5 m**
- 1 niveau d'injection à **5 m** de profondeur
- Début du pilot test : fin avril 2009
- Durée du pilot : **13 jours**
- Quantité de Peroxyde : **50 m<sup>3</sup> à 12%**



**DNAPL**



## ● Principaux résultats

- Tenue du pH < 5 facilement
- Concentration en Fer autour de 1 mg/l avant injection peroxyde
- ROI injection > à 5 m
- Pression d'injection faible : bonne perméabilité (< 100 mbar)
- Retour à l'équilibre (pH) : 27 jours

## ● Performance monitoring

- Abattement > 90 % teneurs adsorbées
- Absence DNAPL
- Teneurs dissoutes :
  - ✓ 81% : prélèvement 5 jours après Inj.
  - ✓ 86% : prélèvements 10 jours après Inj.
  - ✓ 72 % : prélèvements 30 jours après Inj.

## ● Process monitoring : Suspicion de DNAPL en profondeur

Fig 3-1. Soil Sample VOC Results

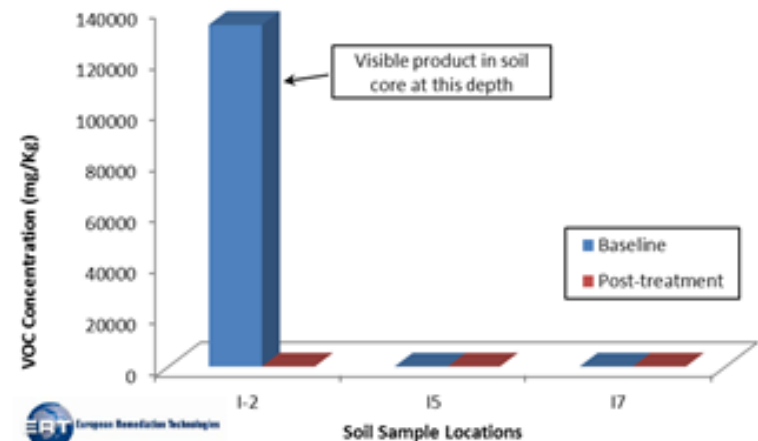
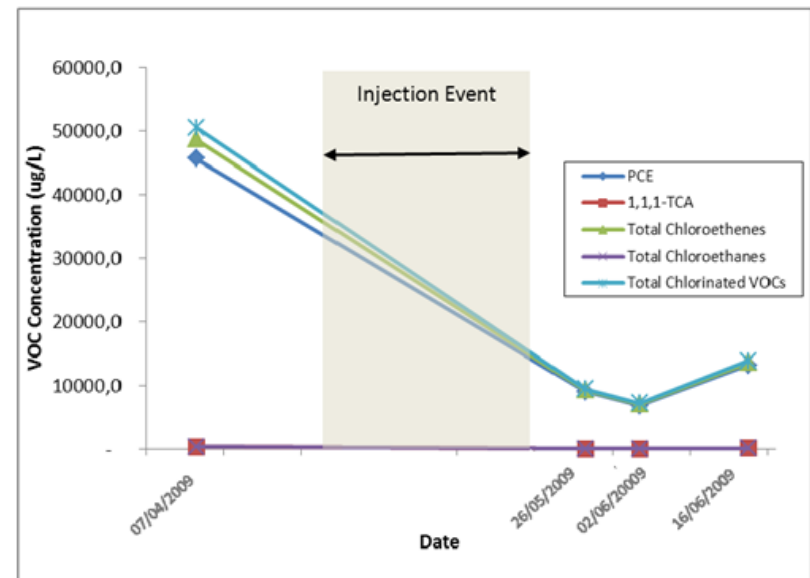


Fig 3-3: Site-wide Average VOC Results



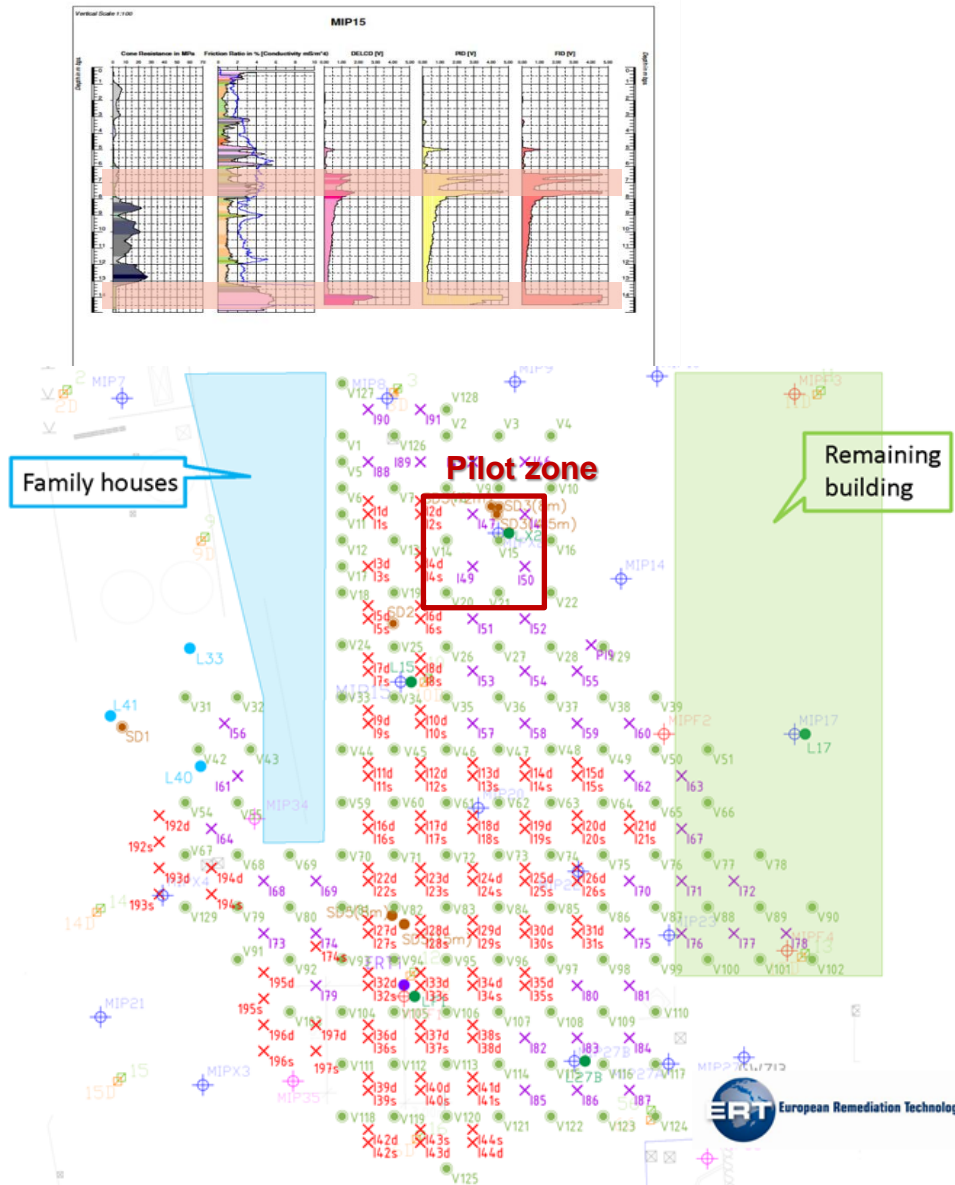


## Campagne MIP :

- 2 profondeurs de fortes concentration DNAPL
- Corrélation avec la géologie : lentilles sableuses (CPT)
- Cartographie 3D de la distribution des COHV = dimensionnement précis de la dépollution

## Full Scale Design

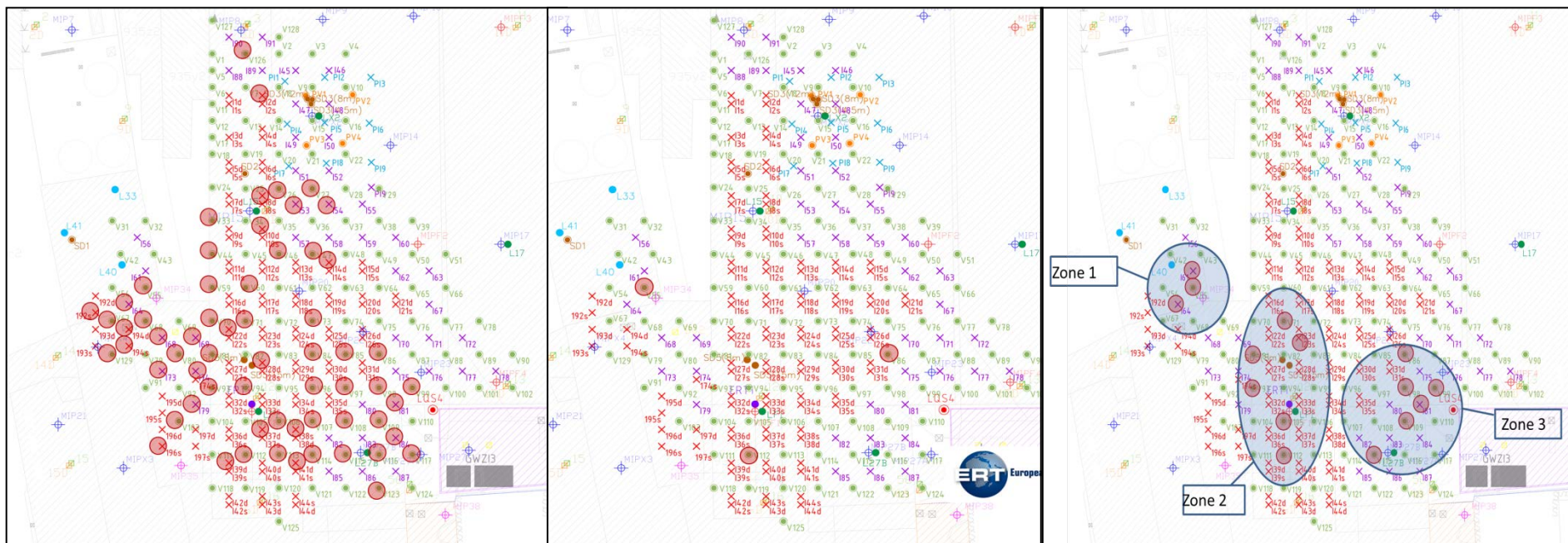
- Ajustement du dimensionnement :
  - ✓ 51 injecteurs : shallow zone treatment / 6 m de prof.
  - ✓ 97 injecteurs : deep zone treatment / 13 m de prof.
  - ✓ 128 VENT wells : 14 m (100% crépiné)
- Budget limité : objectif 100 % absence DNAPL
- 2 injections prévues : anticipation d'une injection de finition 1 an plus tard (DNAPL largement présents)





## Résultats

- Un total de 120 jours d'injection : 8/08/2011 au 11/03/2012 (2 période de congés incl.)
- 100 m<sup>3</sup> de peroxyde à 50 % injectés
  - ✓ 90 m<sup>3</sup> sur la zone deep
  - ✓ 10 m<sup>3</sup> sur la zone shallow
- Dosage d'injection : 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- pH tenu < 5 pendant les injections
- Température de l'eau : de 14°C à 25°C pendant l'injection



**Avant Injection : 63 puits DNAPL**

**Mars 2012 : arrêt injection**

**Décembre 2012**



## ● Analyse Gaz issu du CHP = signal Arrêt des injections

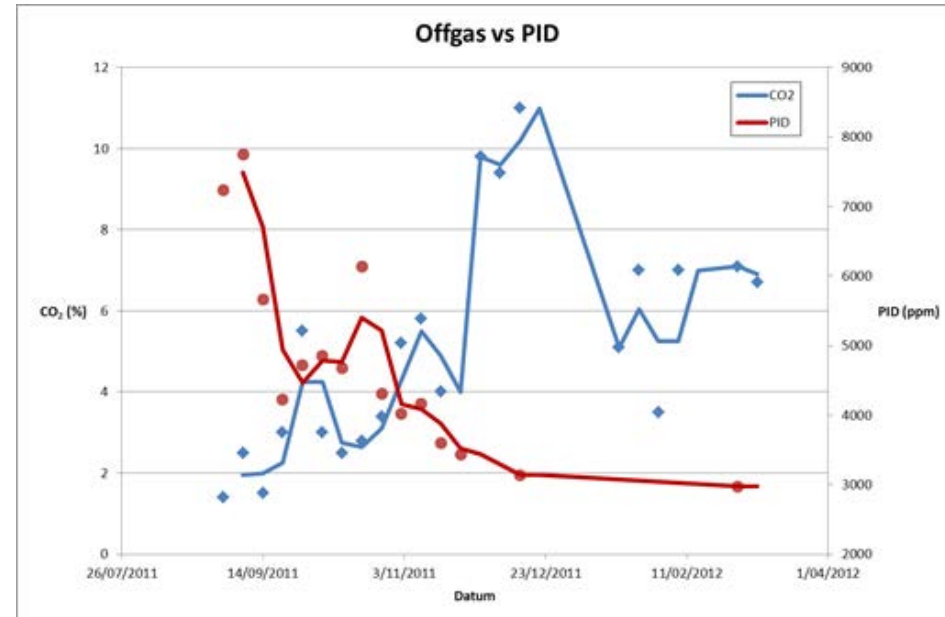
- Taux de CO<sub>2</sub> baisse durablement
- Taux de O<sub>2</sub> augmente (décomposition naturelle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

## ● Performance monitoring

- Prélèvements sous gaines sur 3 points de la zone source
  - ✓ Avant injection
  - ✓ Après injection (+ 1 an)
- Teneurs COHV adsorbées
- 70 à 99 % d'abattement

## ● Injection de finition

- Prévue et anticipée
- 45 m<sup>3</sup> d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Durée des injections : 45 jours prévus (début avril 2013 à mi mai 2013)
- **VISITES Possibles**



PCE-concentrations in soil samples			
	Before treatment (mg / kg ds)	After treatment (mg / kg ds)	Reduction (%)
L15	280	21	92,5
LX2	350	74	79,1
L27B	350	0,28	99,9



# Full Scale Photographies





# Full Scale Photographies







Au final 100 % de la pollution DNAPL sera traitée sur l'ensemble de la zone source

**Seulement 1,5 année de traitement**

**Budget GLOBAL : 1,4 M€**



