

# L'activation de Klozur<sup>®</sup> Persulfate pour créer voies oxydatives et réductrices

Intersol 2016

*Philippe Denecheau*, Brant Smith and Mike Mueller

PeroxyChem

March 17, 2016

# Outline

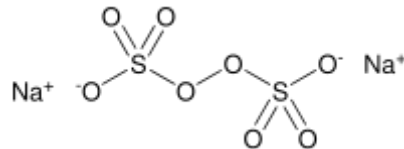
---

- Présentation du Klozur<sup>®</sup> Persulfate
- Discussion sur les Méthodes d'Activation
- Présentation sommaire de l'Activation par voie Organique
- Etudes de Cas

# Présentation du Klozur<sup>®</sup> Persulfate

Le Klozur<sup>®</sup> Persulfate est :

- De composition basée sur la molécule de Persulfate de Sodium



- Un oxydant puissant utilisé pour la destruction de contaminants dans les sols et les eaux souterraines
- Un composé agressif et d'action rapide avec durée d'action étendue (semaines à mois) et peu à pas de dégagement de chaleur ni de gaz
- Applicable à une large gamme de contaminants organiques
- Très soluble dans l'eau (charge massique d'injection très élevée pour cet oxydant)



Field solubility of  
more than 500 g/L  
possible

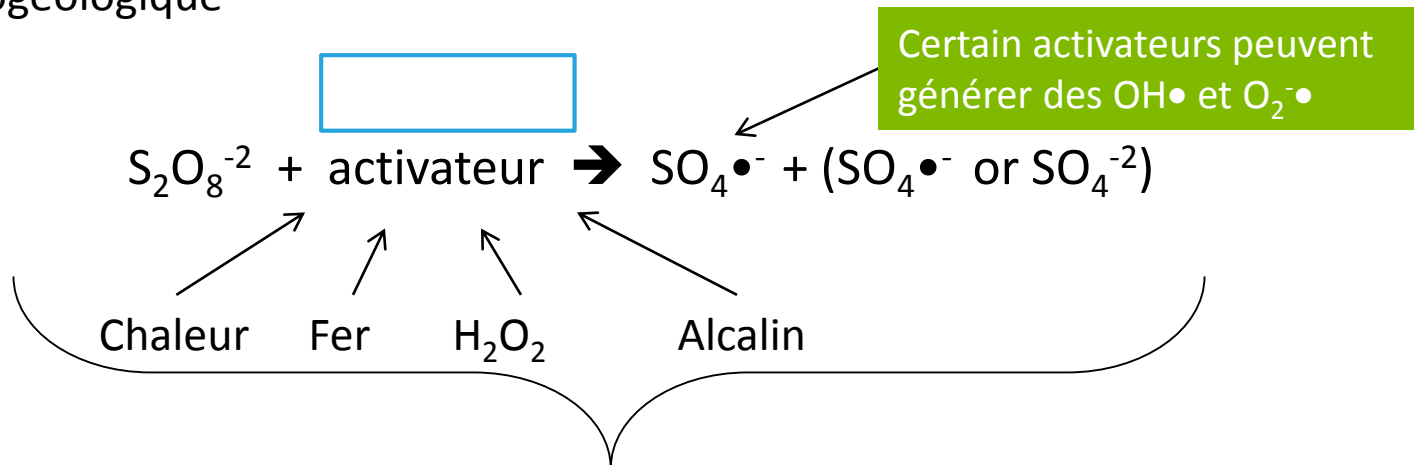
***L'achat du Klozur<sup>®</sup> Persulfate de PeroxyChem comprend le produit et les droits de mise en oeuvre de ce produit, dont les inventions sont protégées par des brevets à couverture mondiale.***

# Données Chimiques

Les cinétiques de l'anion Persulfate sont généralement trop lentes pour la plupart des contaminants. Il est donc nécessaire d'activer le persulfate pour générer des **radicaux du sulfate**.

## Le Persulfate Activé :

- ➔ Produit des radicaux ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$  à fort potentiel Redox) plus puissants et cinétiquement plus rapides
- ➔ **PeroxyChem recommande toujours l'utilisation d'un activateur**
- ➔ Le choix du mode d'activation dépend du contaminant, du contexte géologique et hydrogéologique



# Pourquoi Activer?

- Formation de radicaux qui sont des :
  - Oxydants plus puissants ( $\text{SO}_4\bullet$  and  $\text{OH}\bullet$ ) que le persulfate,
  - Réducteurs ( $\text{O}_2\bullet^-$ ),
  - Nucléophiles ( $\text{O}_2\bullet^-$  et  $\text{HO}_2^-$ ),
  - Ces composés sont cinétiquement plus rapides,

Oxidant	Standard Reduction Potential (V)	Reference
Hydroxyl radical ( $\text{OH}\bullet$ )	2.59	Siegrist et al.
Sulfate radical ( $\text{SO}_4\bullet^-$ )	2.43	Siegrist et al.
Ozone	2.07	Siegrist et al.
Persulfate anion	2.01	Siegrist et al.
Hydrogen Peroxide	1.78	Siegrist et al.
Permanganate	1.68	Siegrist et al.
Chlorine ( $\text{HOCl}$ )	1.48	CRC (76th Ed)
Oxygen	1.23	CRC (76th Ed)
Oxygen	0.82	Eweis (1998)
Fe (III) reduction	0.77	CRC (76th Ed)
Nitrate reduction	0.36	Eweis (1998)
Sulfate reduction	-0.22	Eweis (1998)
Superoxide ( $\text{O}_2\bullet^-$ )	-0.33	Siegrist et al.
ZVI	-0.45	CRC (76th Ed)

# Produits Dégradés par ISCO

## Exemples de Contaminants détruits par le Klorur Persulfate

(note : tous les réactifs ISCO ne traitent pas la totalité des composés listés)

### Chlorinated Solvents

PCE, TCE, DCE  
TCA, DCA  
Vinyl chloride  
Carbon tetrachloride  
Chloroform  
Chloroethane  
Chloromethane  
Dichloropropane  
Trichloropropane  
Methylene chloride

### Others

Carbon disulfide  
Aniline  
1,4-Dioxane

### TPH

BTEX  
GRO  
DRO  
ORO  
creosote

### Oxygenates

MTBE  
TBA

### Perflourinated

Freon  
PFOS  
PFOA  
PFBA

### Chlorobenzenes

Chlorobenzene  
Dichlorobenzene  
Trichlorobenzene

### Phenols

Phenol  
Chlorophenols  
Nitrophenols

### PAHs

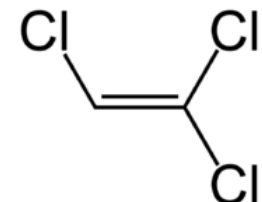
Anthracene  
Benzopyrene  
Styrene  
Naphthalene  
Pyrene  
Chrysene  
Trimethylbenzene

### Pesticides

DDT  
Chlordane  
Heptachlor  
Lindane  
Toxaphene  
MCPA  
Bromoxynil

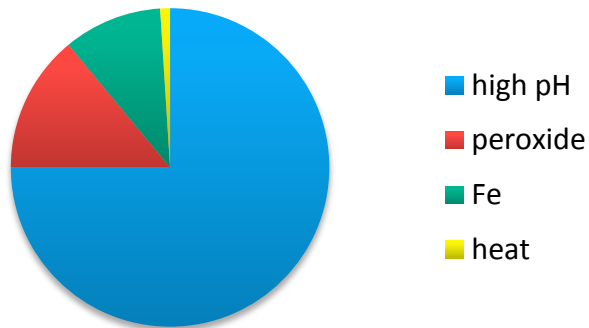
### Energetics

Trinitrotoluene (TNT)  
Dinitrotoluene (DNT)  
RDX



# Choix de l'Activateur

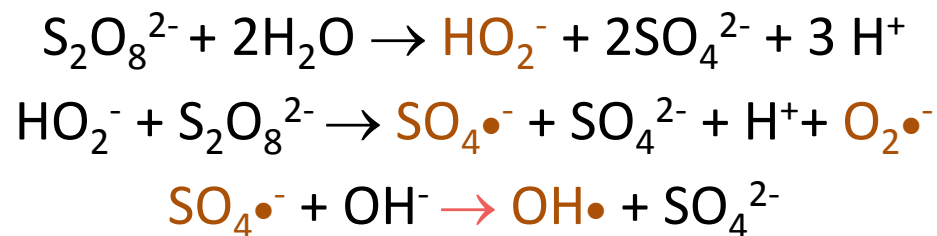
Estimated Activator Usage



- Activation du Persulfate en milieu Alcalin
  - Convient à la plupart des applications
  - Génère : Oxydants, Réducteurs et Nucléophiles ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ),
- Activation du Persulfate avec du Fer-Chelate
  - Radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )
  - Ethènes Chlorés et Hydrocarbures
  - Faible masse de contaminants
- Chaleur
  - Génère, selon la température : Oxydants, Réducteurs et Nucléophiles ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ )
  - Sites complexes
  - Phase de polissage après traitement thermique
- Peroxyde d'Hydrogène
  - Génère : Oxydants, Réducteurs et Nucléophiles ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ),
  - Sites nécessitant de fortes et rapides réactions combinant le peroxyde d'hydrogène puis le persulfate de sodium

# Activation en Milieu Alcalin

- Le persulfate est actif quand  $\text{pH} > 10.5$ . La réaction forme des composés oxygénés transitoires de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , and  $\text{HO}_2^-$
- Réactions du Persulfate avec l'eau en milieu alcalin (Furman et al., ES&T, 2010):



(note:  $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$   $\text{pK}_a = 11.7$ )

- Plus le milieu est alcalin, plus la conversion du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  en  $\text{OH}^{\bullet}$  est élevée (à  $\text{pH} > 10,5$ , le radical hydroxyle est prédominant)
- 2:1 ratio molaire ( $\text{OH}^-$ :Persulfate)



# Activation avec Peroxyde d'Hydrogène

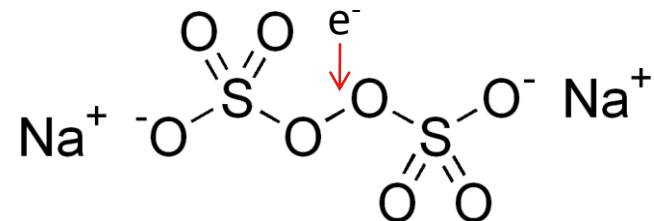
- Activation Peroxyde d'Hydrogène :



- Application classique en ratios de 1:1 à 10:1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Persulfate)
  - 5:1 Ratio le plus commun
  - Reaction plus importante en présence de métaux de transition

# Activation avec Fer-Chelate

- Similaire au Réactif Fenton :



- Chélation du Fer nécessaire pour conserver le Fe (III) en solution
  - Formation de précipités solides si pas chélaté à pH>3
- Teneurs en Fer recommandées : 150 mg/L à 600 mg/L

# Activation par Chaleur

- L'oxydation apparaît avec la formation du radical sulfate.



- Températures recommandées :  
35 °C à 50 °C
  - 35 °C à 40 °C généralement utilisées
- Voies Réductives observées avec augmentation de température :
  - Carbon tetrachloride ~35 °C
  - 1,1,1-TCA ~45 °C

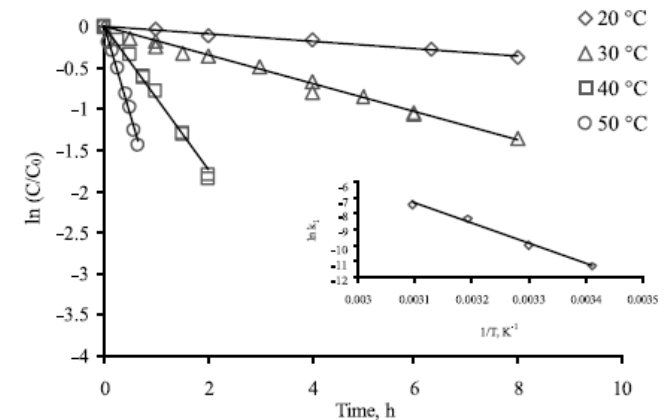


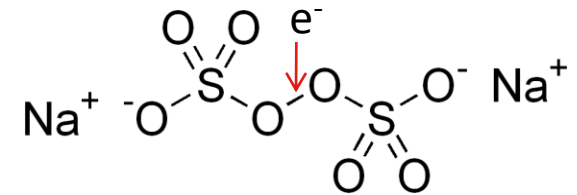
Fig. 2. Effect of temperature on the oxidation of MTBE by persulfate. Inset: plot of  $\ln k_1$  vs  $1/T$  for  $E_a$  estimation using the Arrhenius equation.  $[\text{MTBE}]_0 \sim 0.06$  mM;  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 \sim 31.5$  mM; pH  $\sim 7$ ;  $I \sim 0.06$  M.

Huang et al (2002) Chemosphere, 413-420

Souvent utilisé comme  
phase de polissage après  
un traitement thermique

# Nouvelle méthode d'Activation – Activation Organique

- Les molécules organiques agissent comme donneur d'électrons au Persulfate



- Toutes les molécules organiques ne conviennent pas pour cette action
- Globalement similaire à l'activation au Fer Chélate
  - Mécanisme de transfert d'un électron
  - Typiquement seulement radical sulfate

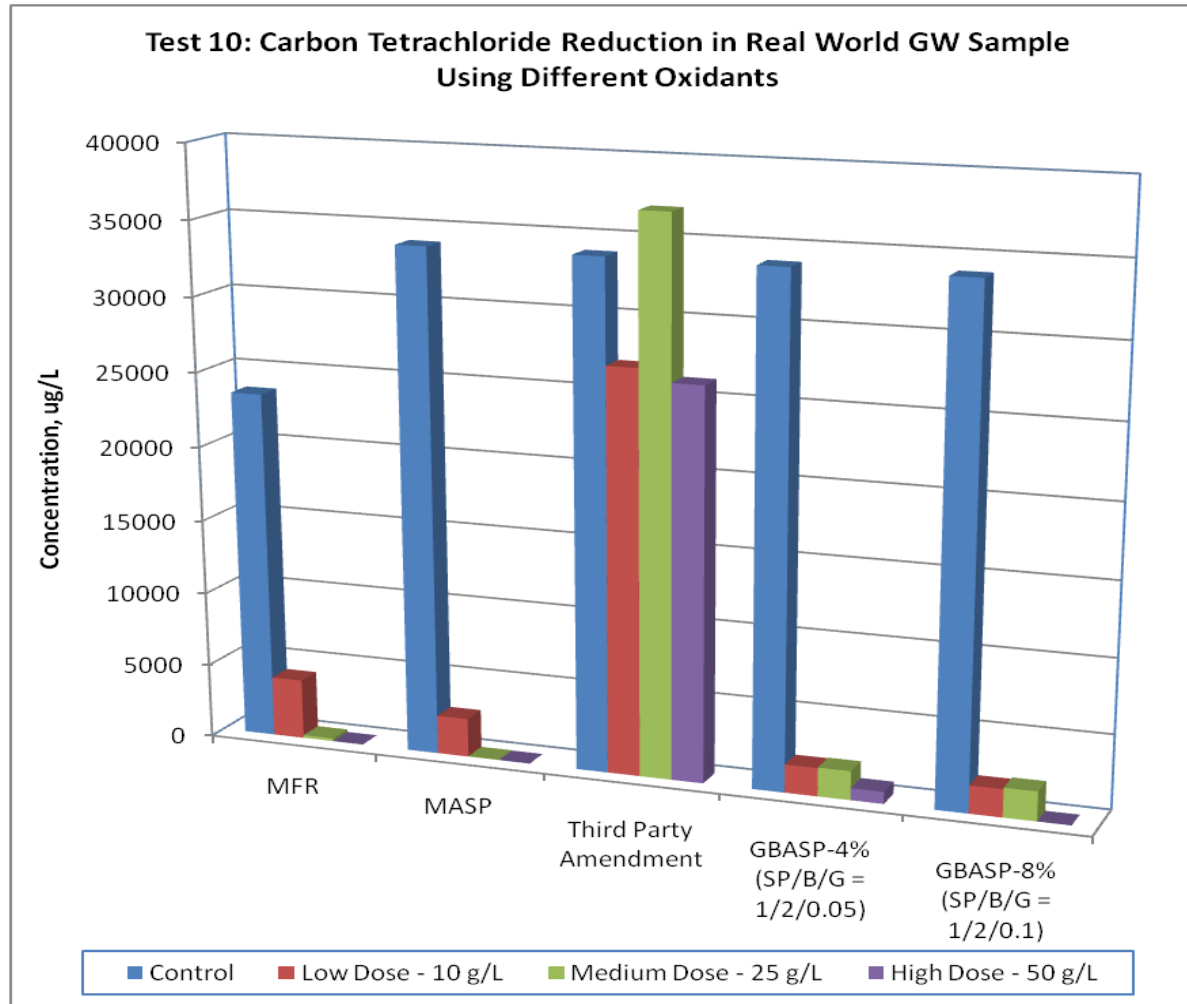
Brevets en cours pour cette  
Technologie

# Activation Organique

- Peut permettre un meilleur contrôle du taux d'activation
- Possibilité de consommer complètement persulfate dans laps de temps donné
- Possibilité de voies Réductrices sous très fortes conditions alcalines
  - P.ex : Donne accès au traitement de contaminants tels que 1,1,1-TCA et tetrachlorure de carbone.

Brevets en cours pour cette  
Technologie

# Test par tierce partie pour traitement d'un site contaminé au Tetrachlorure de Carbone

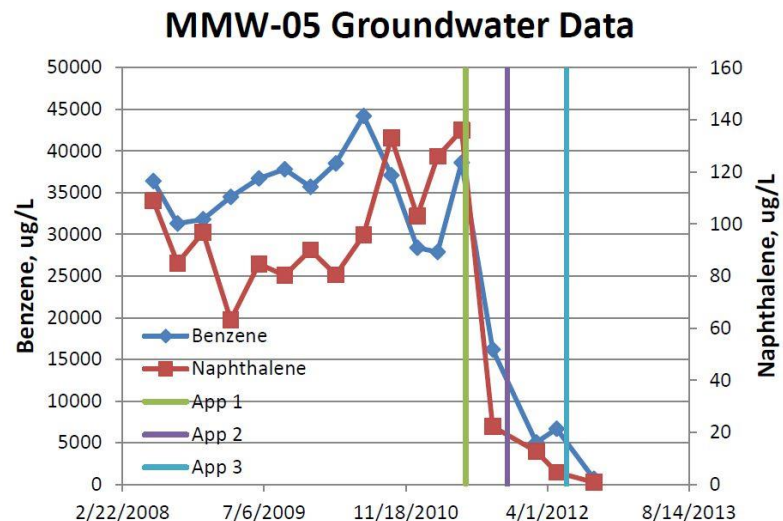


- MFR – Chelated iron and hydrogen peroxide (aka Modified Fenton's Reagent - MFR)
- MASP\* – MFR with persulfate. (\*Modified Activated Sodium Persulfate)
- GBASP – Organic and alkaline activated persulfate

# MGP Site in Illinois, USA

- Contaminant:
  - ~17,000 mg/Kg TPH
  - ~45,000 µg/L Benzene
  - ~140 µg/L Naphthalene
- Remedial goals:
  - TPH to less than 9,000 mg/Kg
  - Reduce benzene in groundwater by greater than 90 percent
- Applied 21,000 kg of AAP to site over 3 applications
  - 32 g Klozur per Kg soil (3%)

- Results:
  - Less than 2,500 mg/Kg TPH
  - Benzene in groundwater reduced by greater than 98 percent
  - State of Illinois issue a **No Further Action** letter



# Active Industrial Site

- PCE, 1,1,1-TCA, and 1,4-dioxane (DNAPL source)
- AAP does not produce gas during treatment
- Treated with two applications totaling 31,000 Kg Klozur®
  - 25 g Klozur per Kg soil
- Remedial goal of less than 1 mg/L for each contaminant

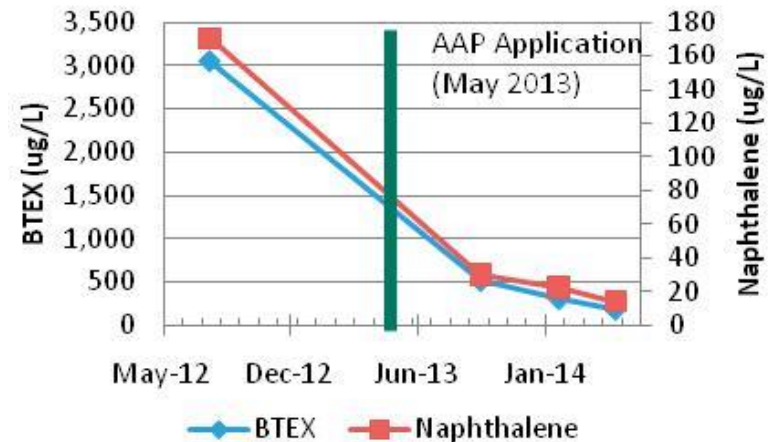
Contaminants	Average Contaminant Concentrations (µg/L)			
	Baseline	Post 1st Application	Post 2nd Application	Total Percent Reduction
PCE	11,987	4,819	113	99.1
1,1,1-TCA	8,736	5,698	64	99.3
1,4-Dioxane	410	1,029	165	59.8





# BTEX/Naphthalene Site in NYC

- Site in Manhattan beneath the active construction of a 30+ story high rise
- Contaminant:
  - ~1,400 mg/Kg GRO + DRO
  - ~3,000 µg/L Benzene
  - ~140 µg/L Naphthalene
- Successful bench test
- Assess chemical compatibility with building substructures.
- Applied 33,044 kg Klozur (33 supersacks) of AAP to site
  - 6 injection days
  - 17 g Klozur per Kg soil
  - 22,860 kg of 50 percent NaOH solution



- Results
  - Groundwater reduced by 92 to 95 percent after 9 months
  - GRO + DRO on soils reduced by 99.2 to 99.9 percent.
  - NY DEC has **closed the site**

# Résumé

- Le Persulfate Activé est une Technologie de Dépollution très efficace
- Le Persulfate peut être activé par :
  - Alcalinité (pH > 10.5)
  - Fer – chélate
  - Chaleur
  - Peroxyde d'Hydrogène
  - Organiques (prochaine conference à venir)
- *Rappel : Issue de nombreuses années de recherche et développement par PeroxyChem, la Technologie de traitement des sites et sols pollués par le Persulfate est protégée par des Brevets Internationaux.*

# Questions

---

- **Mike Mueller**

- Business Development Manager, EMEA | Soil & Groundwater Remediation
- **P** +43 (0)5238.53262 | **M** +43 (0)664.180.3060 | **E** [mike.mueller@peroxychem.com](mailto:mike.mueller@peroxychem.com)

- **Brant Smith**

- Technical Applications Manager | ISCO
- **P** 603.793.1291 | [brant.smith@peroxychem.com](mailto:brant.smith@peroxychem.com)

- **Philippe Denécheau**

- Authorized French Commercial Representative | Soil & Groundwater Remediation
- **M** +33 6 19 95 09 03 | [philippe.denecheau@peroxychem.com](mailto:philippe.denecheau@peroxychem.com)