

Solutions pour Sites Complexes:

Combinaison de l'Oxydation Chimique In Situ (ISCO) avec la Stabilisation/Solidification In Situ (ISS)

- Revue des Technologies
 - Solidification-Stabilisation In Situ
 - Oxydation Chimique In Situ
- Applications Combinées
 - Synergies and Bénéfices
- Mélange de Réactifs
 - Cibler les objectifs de dépollution du site
- Strategies et Applications
- Résumé



Solidification-Stabilisation In Situ (ISS)

- **Immobilisation ou forte réduction de migration** du contaminant
- Diminue la conductivité hydraulique des sols ($<10^{-6}$ cm/s)
- La Résistance du sol à la Compression est maîtrisée par le type et le dosage des réactifs
- Mise en oeuvre via soil mixing/mélange

L'ISS est
particulièrement utilisée
pour immobiliser des
contaminants dans des
sols fortement impactés
par des hydrocarbures
(MGP sites, etc)

- L'Oxydation Chimique In situ (ISCO)
 - Puissante technologie de traitement par dégradation
 - Application par injection, recirculation, amendement (remblais), et sol mixing

L'ISCO fonctionne par établissement d'un contact entre une masse suffisante de persulfate activé et la masse de contaminants

- Persulfate Activé par voie alcaline
 - Des milliers d'applications réussies
 - Voies de destruction par oxydation et réduction
 - Traitement de panaches complexes
 - Minimise la corrosion des équipements en acier de soil mixing, injection
 - Peu à pas de dégagements de chaleur/gaz

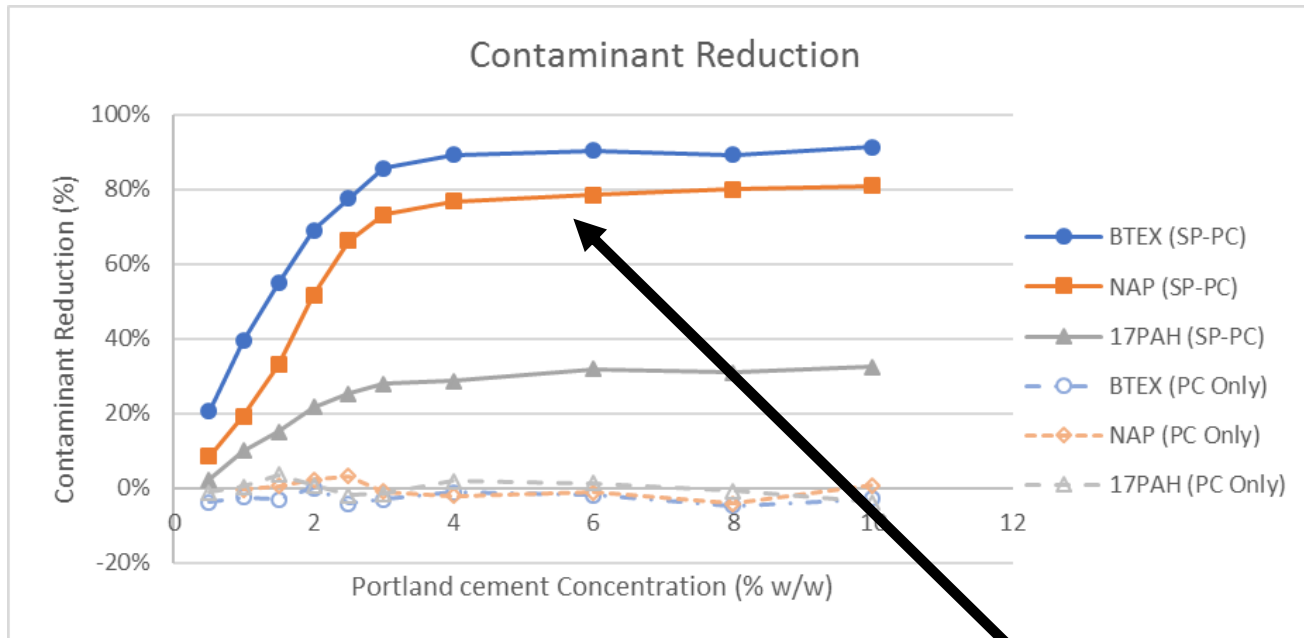
- ISCO et ISS ont déjà été combinés sur de nombreux sites
- Exemple: 2008 Turtle Bayou (URS-AECOM)
 - COCs: BTEX, cVOCs et PAHs
 - Klozur SP, chaux hydratée, et ciment Portland
 - 345,000 kgs Klozur SP
 - Objectifs atteints
 - ISCO: 84% à 97% d'abattement
 - ISS: Sols stabilisés

Wiley and Block, (2010) D-021, "Chemical Oxidation Using Sodium Persulfate at a Superfund Site in Texas," Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA

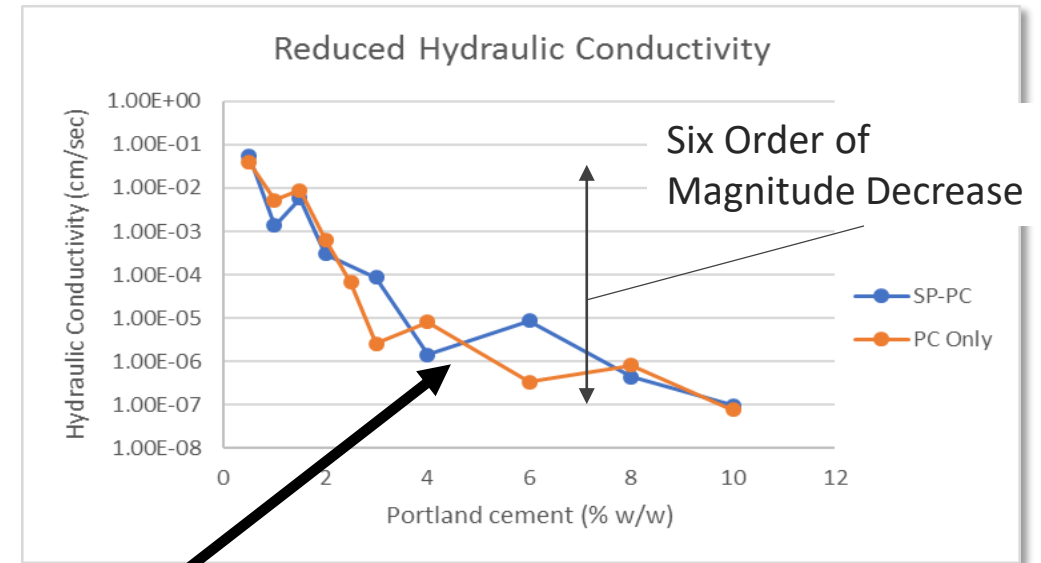
Srivastava et al (2016), J. Environ Chem. Engineering, 4, 2857-2864

- Sols fortement contaminés
 - >36,900 mg/Kg HCT
 - ~6,800 mg/Kg BTEX
 - ~13,400 mg/Kg Naphthalène (Nap)
 - ~16,900 mg/Kg 17 HAPs (hors Nap)
- Klozur SP : Ciment Portland (PC) ratio (1:2 w/w)
 - CaO dans le PC facilite l'activation du persulfate
- ISCO :
 - Persulfate sous-dosé pour le traitement des HCT
 - Traitement préférentiel des Hydrocarbures solubles

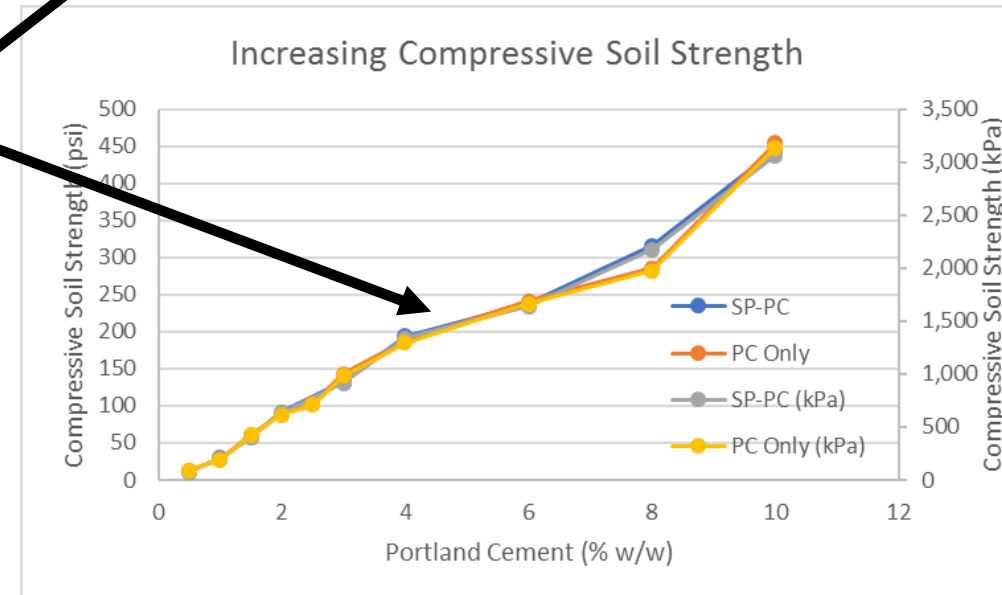
Srivastava et al (2016), J. Environ Chem. Engineering, 4, 2857-2864



ISCO



ISS



Combiner ISCO et ISS peut améliorer chaque technologie

ISCO :

1. L'alcalinité des réactifs de l'ISS participe à l'activation du Klorur SP
2. Après traitement par ISCO via soil mixing, des améliorations géotechniques des sols peuvent être obtenues avec de faibles quantités de réactifs ISS.

ISS :

3. La destruction des contaminants par ISCO peut améliorer leur stabilisation par ISS
 - Favorise les processus de cimentation
 - Moins de contaminant à stabiliser = plus faibles concentrations sur éluats
4. Moins de masse globale de réactifs entraîne moins de sol déplacé
5. Meilleure capacité à équilibrer la conductivité hydraulique et la résistance du sol à la compression
6. Destruction et immobilisation des contaminants dans une seule application de mélange de sol (traitement combiné)
 - Economie en temps et en coût global du projet

Réactifs ISS

- Ciment Portland (~65% CaO)
- Hydroxyde de Calcium $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$
- Oxyde Calcium (CaO)
- Cendres volantes (Class C & F)
- Laitier de haut-fourneau
- Poussières de four à chaux
- Poussières de four à ciment
- Pozzolanes
- Bentonite

La plupart des réactifs de l'ISS peuvent activer le Klozur SP par voie alcaline

Réactifs du Klozur persulfate activé

- Klozur SP (oxydant)
- Activation alcaline *. Un ou plusieurs des réactifs suivants:
 - 25% NaOH (typique pour injections)
 - Hydroxyde de Calcium $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$
 - Oxyde de Calcium (CaO)
- Activation par la chaleur
 - L'hydratation de CaO degage de la chaleur

* PeroxyChem LLC ("PeroxyChem") est détentrice des brevets U.S. No: 7,576,254 et équivalents à l'étranger. L'achat des Klozur[®] persulfates de PeroxyChem's inclue une licence d'utilisation limitée par l'acheteur, sans coût additionnel.



- Mise en oeuvre de l'ISCO par soil mixing sans ISS peut avoir des conséquences indésirables sur les caractéristiques des sols
- De faibles quantités de réactifs ISS peuvent améliorer les caractéristiques des sols en post- application
 - Classiquement: environ 0.5 à 1.5% de ciment Portland.

General Relationship between Soil Consistency and Unconfined Compressive Strength				
Consistency	Unconfined Compressive Strength (UCS) Ranges			
	psi		kPa (KN/m ²)	
	Low	High	Low	High
Very soft	0	3	0	24
Soft	3	7	24	48
Medium	7	14	48	96
Stiff	14	28	96	192
Very Stiff	28	56	192	383
Hard	>56		>383	

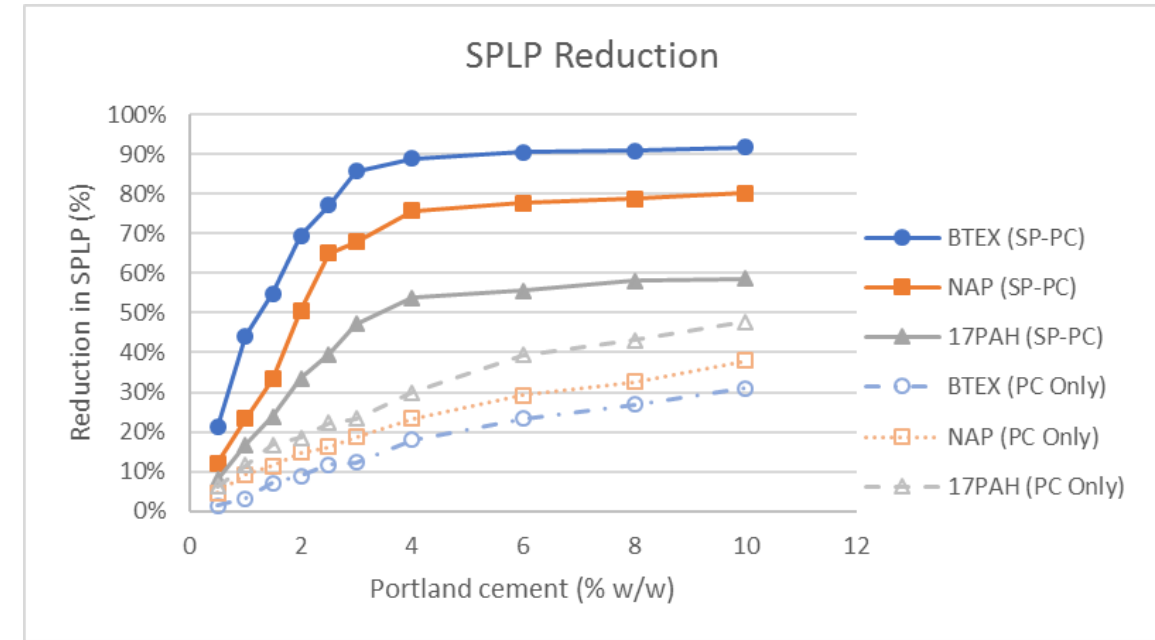
Typical target range for “workable” soils
(150-350 kPa)



Apport ISCO pour ISS: Concentrations sur éluats



- Réduction teneur sur éluats
 - Une réduction plus élevée des teneurs sur lixiviats avec Klozur SP et ciment Portland que ciment Portland seul
 - ISCO réduit préférentiellement les contaminants les plus solubles
 - Le ciment Portland seul ne réduit préférentiellement que les concentrations sur éluats des composés les moins solubles (HAP)



SPLP (synthetic precipitation leaching procedure)

Srivastava et al (2016), J. Environ Chem. Engineering, 4, 2857-2864



Apport ISCO pour ISS: Amélioration Processus de Cimentation



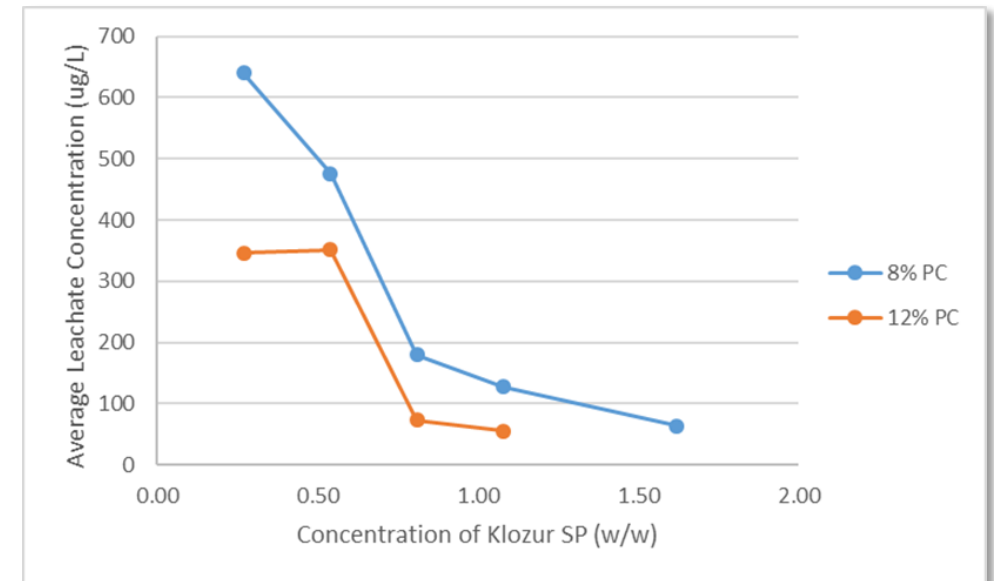
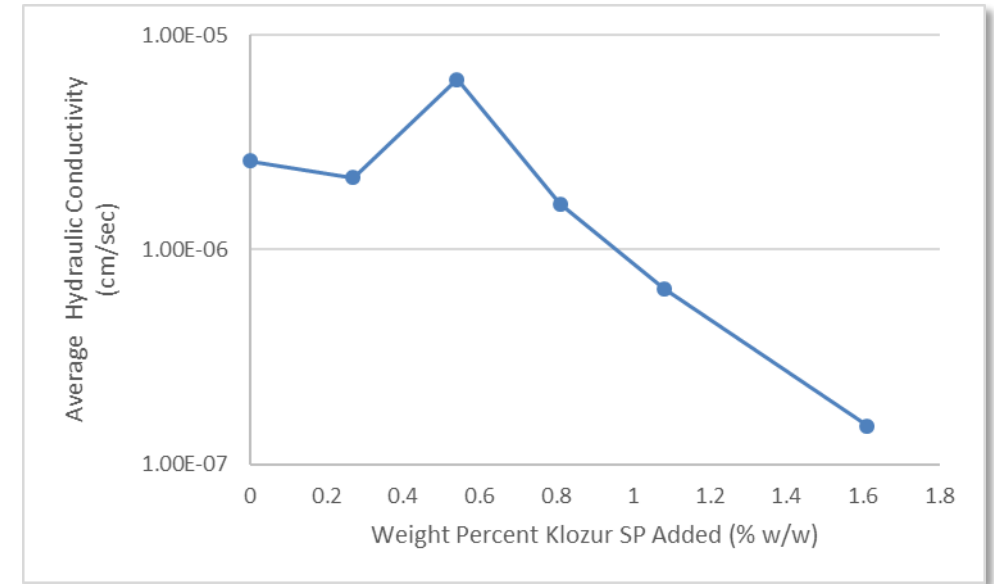
- Les contaminants organiques peuvent affecter le processus de cimentation
 - Les sols couverts d'huiles cimentent peu
- Par oxydation d'une quantité significative d'organiques, l'ISCO favorise la cimentation

Sols fortement contaminés:

- Le ciment Portland (CP) = Conductivité hydraulique et portance du sol

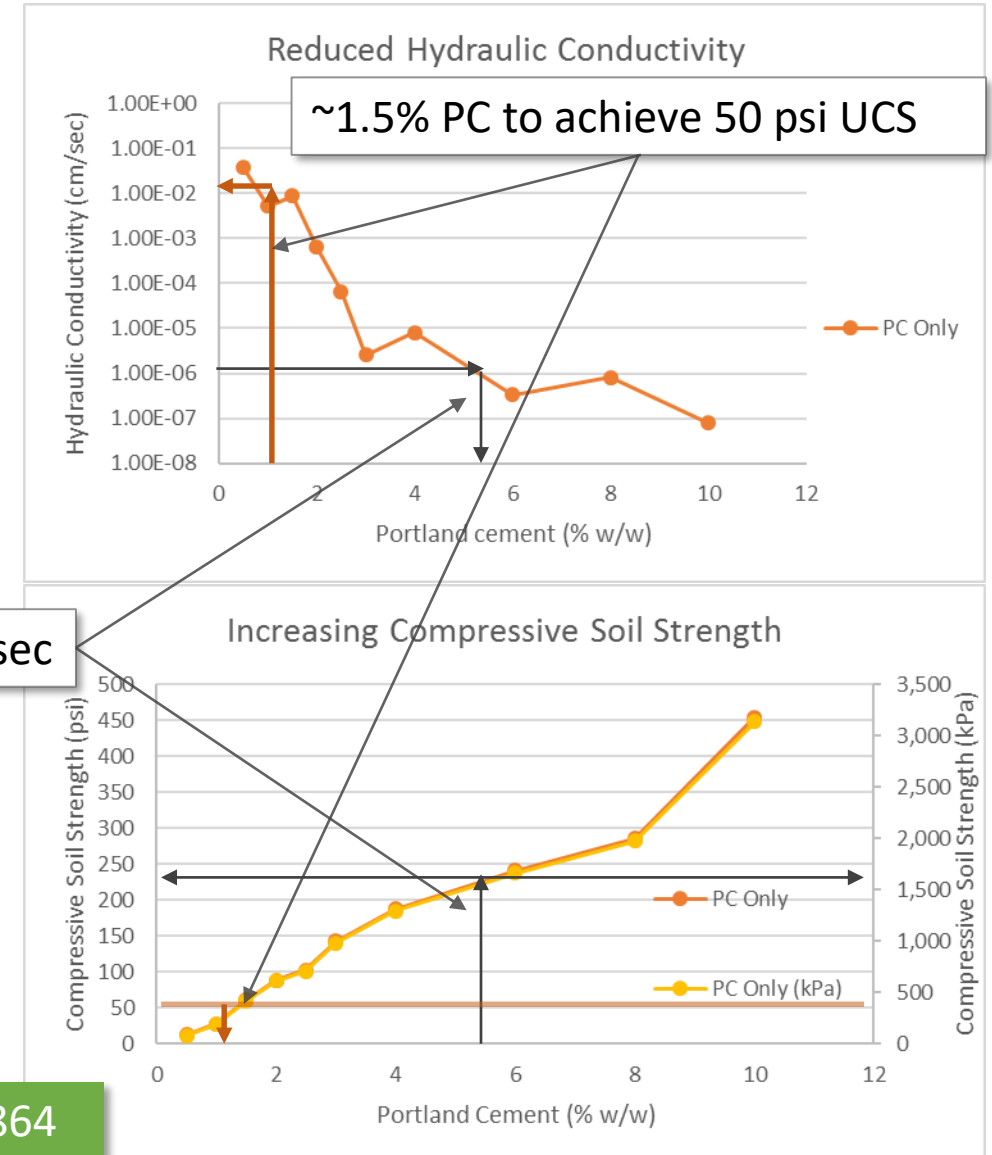
Sols moins contaminés:

- Klozur SP et CP = Conductivité hydraulique





- Plusieurs objectifs d'utilisation de l'ISS, par exemple:
 - Conductivité Hydraulique ($< 10^{-6}$ cm/sec)
 - Portance du sol (généralement 200-400 kPa)
- La maîtrise des objectifs de perméabilité et de portance peut être difficile si utilisation de l'ISS seul
- ISS avec ISCO
 - Possibilité de varier les ratios et dosages d'ISS et de persulfate pour atteindre les objectifs de perméabilité et portance.



- Objectifs de traitement avec ISS
 - Stabilisation/Solidification in-situ des Contaminants
- ISS+ISCO utilise les mêmes :
 - Réactifs ISS
 - Ciment Portland, etc
 - Méthodes d'application
 - Soil mixing
- La seule différence est l'addition de 0.5% à 3.0% de Klozur SP (sodium persulfate)
- Plus-Value apportée par Klozur SP
 - Meilleure performance-coût plus faible
 - Plus faible masse de réactifs
 - Meilleur contrôle des caractéristiques de sol après application
 - Conductivité Hydraulique
 - Portance des sols
 - La destruction des contaminants par ISCO minimise les risques et la lixiviation à long terme

- Objectif de traitement
 - Destruction des contaminants
- ISCO mis en oeuvre avec les mêmes:
 - Réactifs
 - Klozur SP
 - Chaux hydratée, 25% NaOH, etc
 - Modes d'application (avec ISS)
 - Soil mixing
- La seule différence est l'addition de 0.5% -1.5% ciment Portland

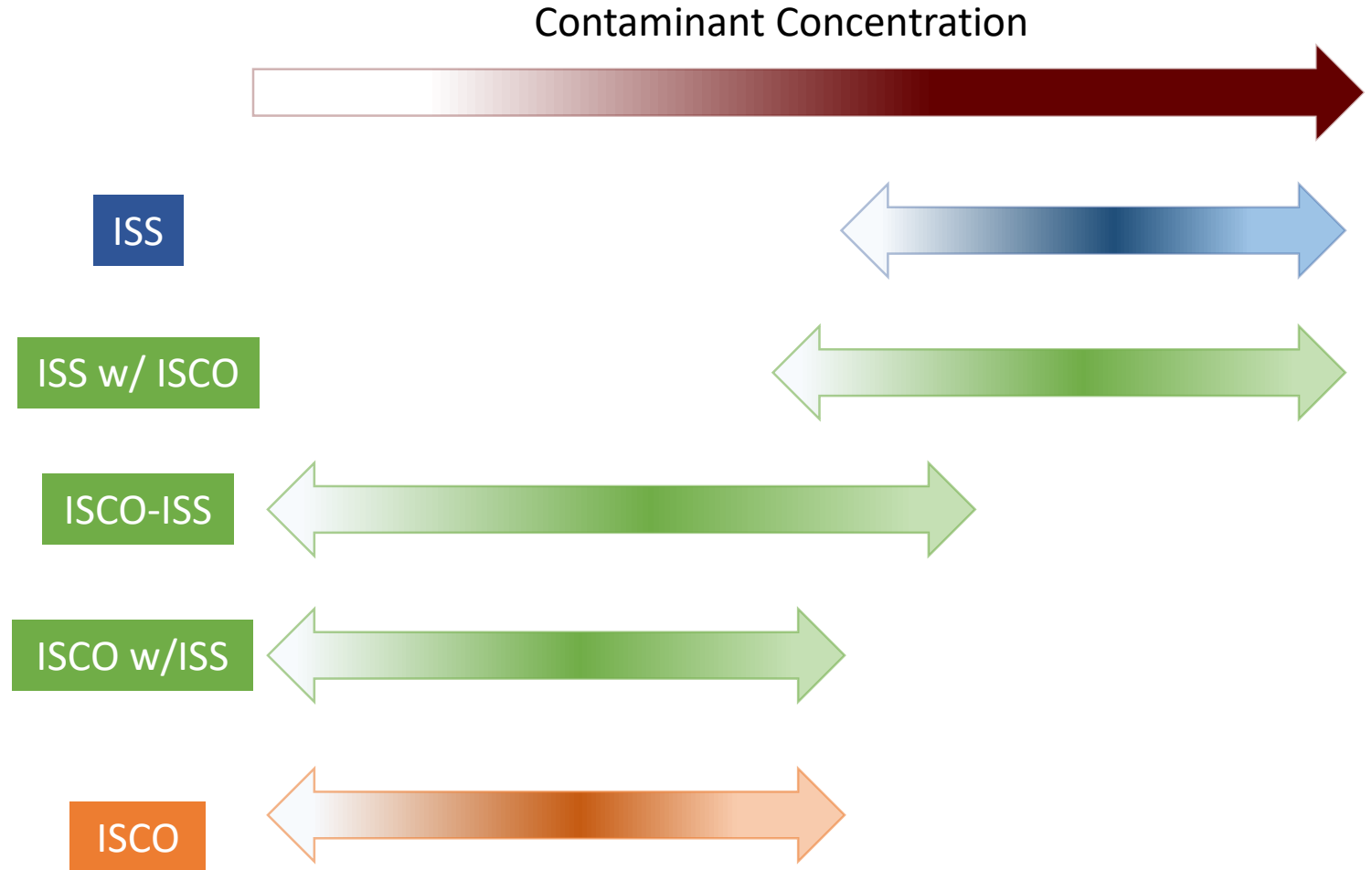
- Plus-value apportée par les réactifs ISS
 - Contrôle des caractéristiques du sol après l'application
 - Résistance à la compression du sol

General Relationship between Soil Consistency and Unconfined Compressive Strength				
Consistency	Unconfined Compressive Strength (UCS) Ranges			
	psi		kPa (KN/m ²)	
	Low	High	Low	High
Very soft	0	3	0	24
Soft	3	7	24	48
Medium	7	14	48	96
Stiff	14	28	96	192
Very Stiff	28	56	192	383
Hard	>56		>383	

- Approche de traitement combine en une seule application dimensionnée pour atteindre les deux objectifs :
 - Destruction des contaminants (ISCO)
 - Stabilisation des contaminants résiduels (ISS)
- Réactifs ISCO-ISS
 - Klozur SP
 - ISS-Activateurs alcalins
 - Ciment Portland
 - Chaux/poussière de four de ciment
 - Chaux hydratée (si nécessaire)
 - 25% NaOH (si nécessaire)
- Valeur ajoutée à la combinaison ISCO et ISS
 - Destruction des contaminants (ISCO)
 - Stabilisation/immobilisation des contaminants résiduels (ISS)
 - Amélioration des caractéristiques des sols
 - Résistance du sol à la compression

Stratégie Générale selon les concentrations en contaminants

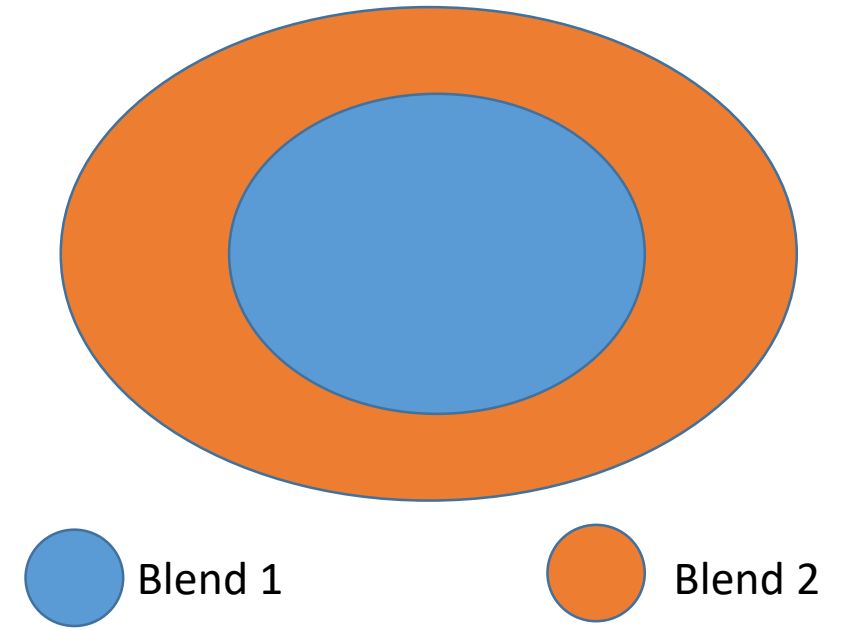
- Les Fortes concentrations en faveur de l'ISS (i.e. >5,000 mg/Kg)
- Concentrations hautes à modérées en faveur de l'ISCO ou ISCO+ISS (i.e. 1,000 to 10,000 mg/Kg)
- Plus faibles concentrations en faveur de l'ISCO ou traitement combiné (i.e. <1,000 mg/Kg)



Différents mélanges de réactifs peuvent être utilisés sur le même site

Exemple:

- Forte contamination au centre
 - Stabilisation: ISS, ou ISS+ ISCO
 - Traitement et Stabilisation: ISCO avec ISS
- Moindre concentration en périphérie:
 - Equilibre entre ISS et ISCO pour optimiser la réduction de la conductivité hydraulique afin de créer une barrière hydraulique

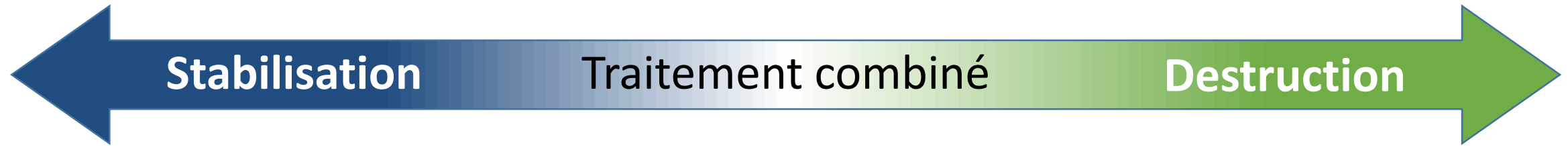


**Peut être utilisé comme
alternative à une solution de
palplanches**

- Mode d'application par destructuration mécanique du sol et mélange avec le réactif
- Facilite le contact sol/réactif
 - Typiquement traitement plus rapide
- Minimise l'impact dû aux hétérogénéités du site
 - Sol (perméabilité **faibles** – hétérogénéités géologiques)
 - Contaminant (distribution variable)
- Plusieurs types d'outils modernes peuvent mettre en oeuvre les réactifs en profondeur

- Pelle mécanique (~ -6 m)
- Têtes de mixing spécialisées (~ -8m)
- Pelles à câble (> -8m)





1. ISS (avec ISCO)

- Objectifs de traitement:
 - Immobilisation contaminants
 - Caractéristiques des sols post application
- Ajout de Klozur SP:
 - Meilleure influence sur:
 - Conductivité hydraulique
 - Résistance à la compression des sols
 - Plus faibles concentrations sur éluats

3. ISCO-ISS

- Objectifs de traitement:
 - Une seule application
 - Réduction de la masse de contaminants
 - Immobilisation contaminants résiduels
 - Cibler l'amélioration des caractéristiques géotechniques des sols après traitement
- Ajustement des mélanges de réactifs pour atteindre objectifs

2. ISCO (avec ISS)

- Objectif de traitement:
 - Réduction de la masse de contaminants
- Ajout de réactifs ISS:
 - Optimiser l'amélioration des caractéristiques géotechniques des sols après traitement par Soil mixing

Peut être une alternative à moindre coût à:

- ISS seul, palplanches ou excavations

Traitement combiné, une seule application

Journal articles from Vipul Srivastava and Dan Cassidy/Western Michigan University

- Cassidy et al, (2015) J. Hazard Mater. 297, 347-355
- Srivastava et al, (2016) Chemosphere, 154, 590-598
- Srivastava et al, (2016), J. Environ Chem. Engineering, 4, 2857-2864

Conference presentations

- Wiley and Block, (2010) D-021, "Chemical Oxidation Using Sodium Persulfate at a Superfund Site in Texas," Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA
- Klemmer et al, (2017) "Combining In Situ Chemical Oxidation and In Situ Solidification for Coal Tar – Synergy or Conflict?" 19th Railroad Environmental Conference, Champaign, IL
- Cassidy and Srivastava, (2018) "Dose-Response Curves Compare the Effectiveness of Combined Cement-Persulfate Treatment with Standalone ISS and ISCO in Ten Different Soils," Eleventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Palm Springs, CA
- Cassidy and Srivastava, (2018) "Long-Term Anaerobic Bioremediation of Petroleum Contaminants by Iron- and Sulfate-Reducing Bacteria following Combined Cement-Persulfate Treatment," Eleventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Palm Springs, CA

Thank you for your attention !

General Enquiries

Mike Mueller (Austria)

mike.mueller@peroxychem.com

+43 664 1803060



Soil & Groundwater Remediation - EMEA