

# Application de Réactifs en milieu Fracturés et peu Perméables

- Retours d'Expériences, Challenges Spécifiques et Meilleures Pratiques

Josephine Molin  
PeroxyChem  
EPI Symposium  
November 13, 2018

# Pannel de Solutions de Dépollution Scientifiques et Eprouvées

## *In Situ Chemical Oxidation*

1. Klozur® persulfate
2. Klozur® CR

## *In Situ Chemical Reduction*

3. EHC®
4. EHC® Liquid
5. Daramend®

## *Aerobic Bioremediation*

6. Terramend®
7. PermeOx® Ultra

## *Immobilization/Stabilization*

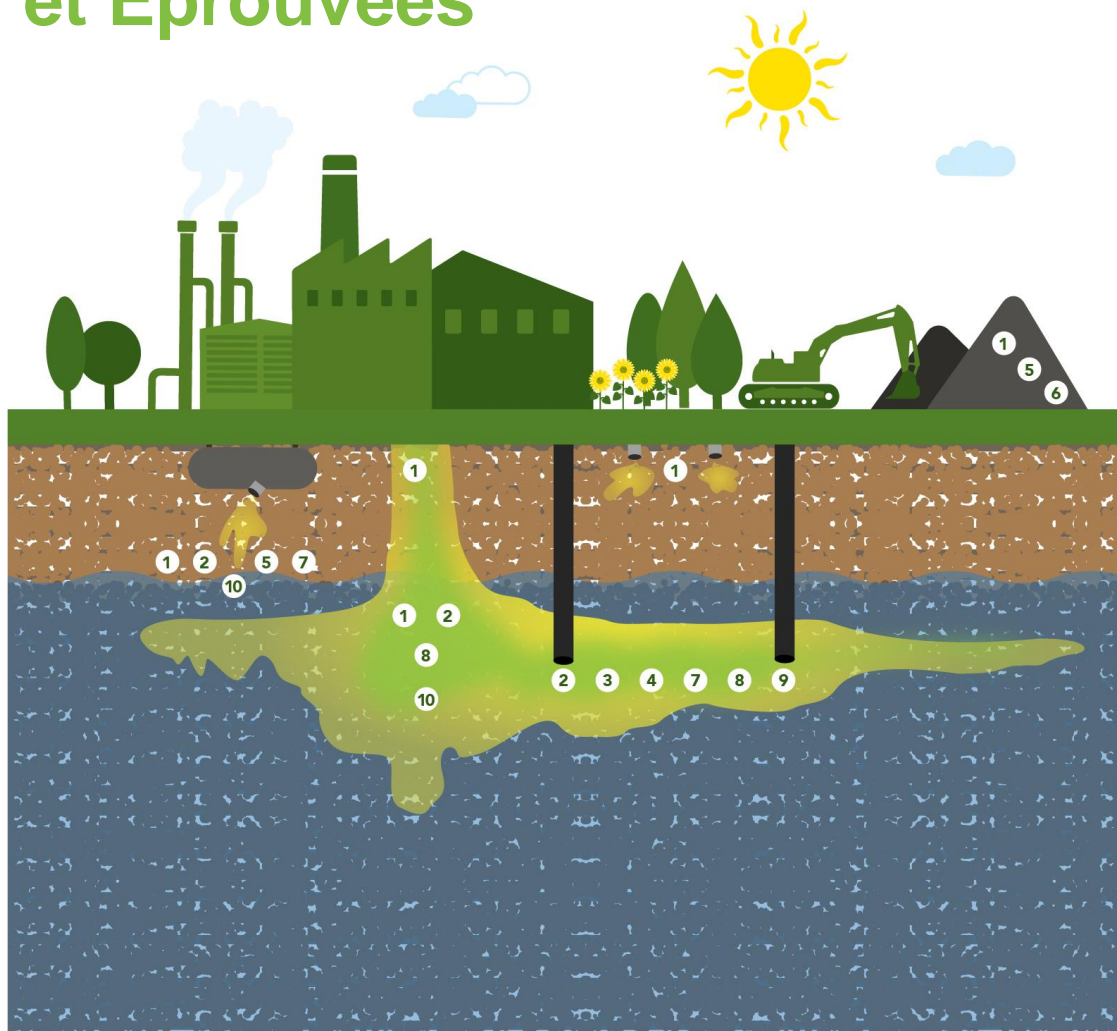
8. EHC® Metals and MetaFix™

## *Enhanced Reductive Dechlorination*

9. ELS™

## *NAPL Stabilization/Mass Flux Reduction*

10. ISGS™



- Une dépollution *In Situ* réussie nécessite:
  - Une dose suffisante de réactif calculée sur base de la géochimie et de la masse de contaminants
  - **Une mise en contact du réactif avec les contaminants**
- Le contact peut se produire directement, à la mise en place du produit ou dans le temps via la diffusion de substrats vers les contaminants
- Il est donc important d'avoir bonne compréhension de la répartition des contaminants, des voies de circulation des eaux souterraines et d'adapter les mesures correctives en conséquence

# Dans quelle mesure les sous-sols Peu Perméables et Fracturés diffèrent??

- Milieux peu perméables:
  - ✧ Argiles, silts
  - ✧ Roche fissurée
- Milieux fracturés:
  - ✧ Milieux à circulations préférentielles
  - ✧ Rocher fracture, karst

Limitation du débit, quantité et volume de réactifs pouvant être distribués selon les méthodes d'injection conventionnelles (inf. pression de fracturation)

Distribution inégale des contaminants, difficulté à comprendre et à prévoir l'inter-connectivité des fractures

# Bedrock Fracturé

- Porosité primaire et secondaire
- La porosité primaire dépend du type de roche (poreuse ou non)
- La porosité secondaire est dépendante du nombre et des dimensions des fractures. Elle guide la perméabilité.

Porosity in Fractured Bedrock	
Soil Type	Total Porosity (%)
Rocks	
Fractured basalt	5 to 50
Karst limestone	5 to 50
Sandstone	5 to 30
Limestone, dolomite	0 to 20
Shale	0 to 10
Fractured crystalline rock	0 to 10
Dense crystalline rock	0 to 5
(Freeze and Cherry, 1979)	

- Quelle quantité de substrat rocheux est contaminée?
  - ▶ Roche crystalline = fractures seules
  - ▶ Roches poreuses = porosité matricielle, fractures,...

# Propriétés clés du réactif

# Propriétés clés du réactif

Alors que la chimie est généralement bien comprise, le challenge est d'établir les contacts:

- Propriétés d'injection et de distribution:
  - Les réactifs liquides et granulaires déterminent les méthodes d'injection, les propriétés de transport et de diffusion
- Longévité du réactif:
  - Aura également un impact sur le transport et la diffusion. Plus la durée de vie du substrat est courte, plus le contact direct lors de l'installation est essentiel



Granular EHC powder – composed of microZVI and solid plant fibers



Liquid Emulsified Lecithin

# Propriétés clés du réactif

		Injection Properties	Distribution Properties (Solubility)	Typical Longevity	Treats
ISCO	Fentons Reagent	Liquid	Miscible	Hours to days	Wide range of COCs
	Klozur SP (Na-Persulfate)	Liquid	Soluble (>500 g/L)	Weeks to Months	Wide range of COCs
	Klozur KP (K-Persulfate)	Granular	Dissolves slowly (45 g/L)	Months or more	Wide range of COCs
BIO	Permeox Ultra (CaO <sub>2</sub> )	Granular	Releases O <sub>2</sub> upon decomposition	9-12 months	Petroleum hydrocarbons
	Emulsified Lecithin Substrate (ELS)	Liquid	Partially transports, partially adheres	2-3 years	CVOCs
ISCR	Micro-scale ZVI (EHC)	Granular	Non soluble	5-10 years	Halogenated compounds

LONGEVITY



# **Estimation des besoins en Réactif**

- **Formule de base : Masse d'Oxydant pour Sols Consolidés:**

$$[(CM_{\text{Soil}} + CM_{\text{GW}} + CM_{\text{NAPL}}) \times \text{Ratio} + \text{SOD} * \text{Soil Mass}] \times \text{S.F.}$$

Ou:

- CM = Masse de contaminants dans le sol + eau + NAPL (kg)
- Ratio = Ratio de dégradation ou Stoechiométrique (kg de réactif par kg de contaminant)
- SOD = Demande du Sol en Oxydant (kg Oxydant par Kg Sol)
- S.F. = Facteur de Sécurité

## Limitations avec ce calcul car:

- ✂ - La zone de traitement ciblée est souvent considérée comme une « boîte »
- ✂ - On suppose souvent que la contamination est répartie uniformément dans cette boîte.
- ✂ - Les réactifs sont supposés être en contact régulier avec le sol

## Ces hypothèses sont rarement vraies pour les sols fracturés et/ou à faible perméabilité:

- ✂ - Pour les sols de recouvrement, les résultats de **HRSC** peuvent être utilisés pour affiner la zone au-delà de la «boîte» et la subdiviser en fonction des variations de concentration.
- ✂ - Pour les milieux fracturés, il faut tenir compte du pourcentage de roche touché / contacté. P.ex : la roche cristalline peut être principalement impactée le long de la surface des fractures

- Formule de base : Masse d'Oxydant pour Milieu Fracturé:

$$[CM \times \text{Ratio} + \text{SOD} * \text{Soil Mass} * \% \text{Contacted}] \times \text{S.F.}$$

Ou:

- CM = Masse de contaminant dans le milieu + Eau + NAPL  
calculé sur base % sol impacté / contacté (kg)
- Ratio = Ratio de dégradation ou Stoechiométrique (kg de réactif  
par kg de contaminant)
- SOD = Demande du Sol en Oxydant (kg Oxydant par Kg Sol)  
%Contact = % de sol/roche mis en contact avec l'oxydant par l'injection
- S.F. = Facteur de Sécurité

# **Méthodes d'Application et Etudes de Cas**

- Exemples d'applications sur  
Sols argileux / Substratum  
rocheux fracturé**

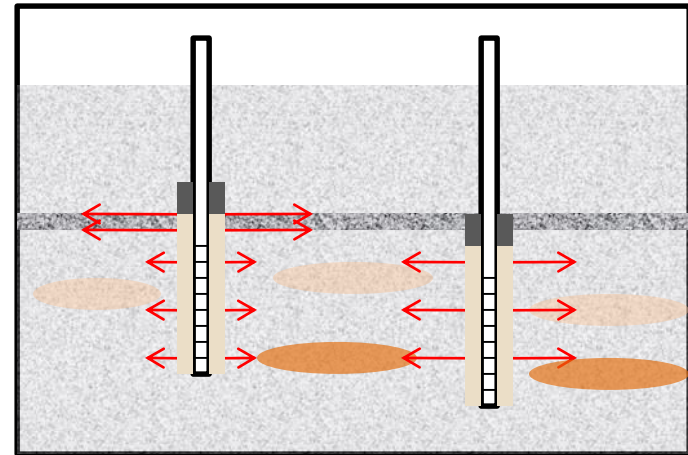
# Méthodes d'Application

	Milieux peu perméables		Milieux Fracturés	
	Silts and Clays	Bedrock with small fractures	Fractured Silts and Clays	Fractured Bedrock
Low pressure injections (liquid substrates only)	Yes, but limited injection volumes	Yes, but limited injection volumes	Yes	Yes, but limited injection volumes
High pressure injection of slurry (fracturing)	Yes	Yes	Yes	Yes
Soil mixing (solid)	Yes	No	Yes	No

# **Injectons de Substrats Liquides à Faible Pression**

# Injection à Faible Pression en Milieu peu Perméable/Fracturé

- Les substrats liquides se répartissent dans les fractures existantes, et zones de circulation préférentielles.
- Le rayon d'Injection dépend des interconnectivités entre fractures/fissures/lentilles plus perméables (sable,...)



**Important d'isoler les zones impactées à cibler avant de l'application**



# Systèmes d'Infiltration

- Application sur les sols superficiels de la zone source avec pour objectif une distribution verticale le long des mêmes voies que la contamination
- Cette approche nécessitera des substrats à longue durée de vie



# Etude de Cas

## Alimentation Gravitaire d'EHC Liquide avec Migration Verticale Passive dans un Substratum Rocheux Fracturé

**Project location:** Freeport IL

**Consultant:** Fehr-Graham & Associates

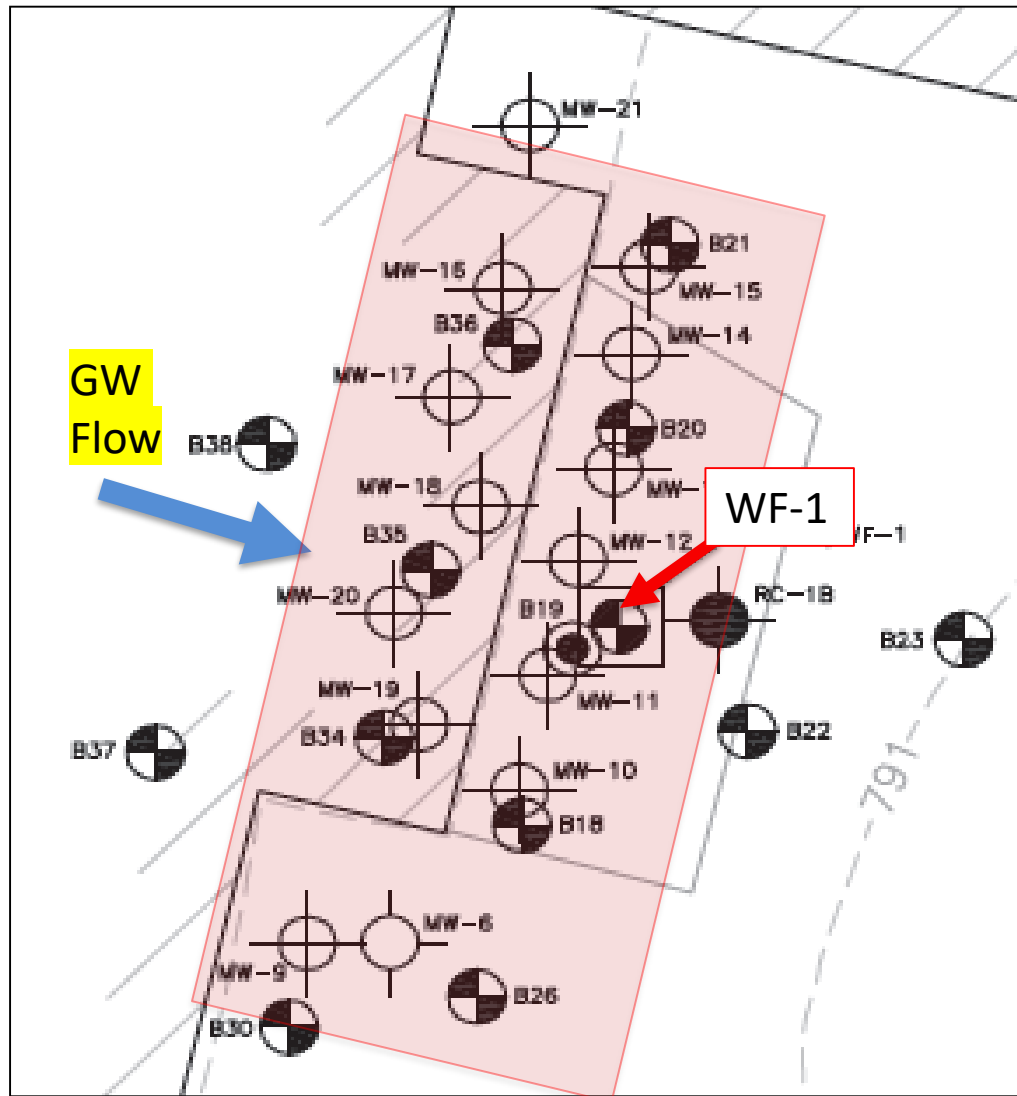
**COC:** PCE and daughters ( $>14\text{mg/l}$ )

**Lithology:**

- Déversement survenu sur sol de surface constitué de till glaciaire
- La contamination a migré dans le substratum sous-jacent, constitué de dolomites altérées, jusqu'à une profondeur de 25m
- Nappe à -1,2m avec gradient hydraulique vertical



# Site Map



Zone d'injection:

- ~12m long x 6m large, 3m profondeur
- Ajout de 950 kg d'EHC-L dans la nappe (3,000 mg/l) + 13l DHC



13 puits d'injection crépinés dans les tills de subsurface entre 1,2m et 4m de profondeur



WF-1 Puits de contrôle, crépiné entre 1,2m et 17,5m de profondeur

Courtesy of Fehr-Graham & Associates

# Distribution Verticale d'EHC-L

	Date Measured	ORP (mV)	Total Iron (mg/L)	TOC (mg/L)
WF-1-1 (4,5-5,5 m bgs)	Baseline	-99	3.78	1.70
	Day 13	-208	93.0	605
WF-1-2 (9-9.5 m bgs)	Baseline	-102	1.70	1.68
	Day 13	-204	89.7	655
WF-1-3 (12-12.5 m bgs)	Baseline	102	0.697	<1.00
	Day 13	-121	4.13	94.8
WF-1-4 (16,8-17,5 m bgs)	Baseline	49	0.537	<1.00
	Day 13	-131	1.66	147

# Injection à Haute Pression

# Injection par fracturation

- La fracturation hydraulique et pneumatique peut être réalisée au sein de matériaux granulaires afin d'étendre et d'interconnecter avec les réseaux de fractures/fissures existantes :
  - RI de  $\sim 1,5\text{m}$  classique pour direct push a haute pression.
  - RI de plus de 20m observe par méthode de fracturation.
  - Une injection de sable peut être réalisée dans les fractures hydrauliques avant l'injection des réactifs liquides
  - Les substrats seront typiquement limités en volume  $\rightarrow$  faible volume/ forte concentration d'injection recommandée.



Sand seam emplaced via hydraulic fracturing (courtesy of FRx)



# Etude de Cas – Injection Haute pression Direct Push site blanchisserie, Oregon

Début, CVOCs incluant éthènes chlorés à des concentrations atteignant :

PCE ~ 22,000  $\mu\text{g/L}$

TCE ~ 1,700  $\mu\text{g/L}$

DCE ~ 3,100  $\mu\text{g/L}$

VC ~ 7  $\mu\text{g/L}$

Spécificités du site - challenge:

Sols de faible perméabilité

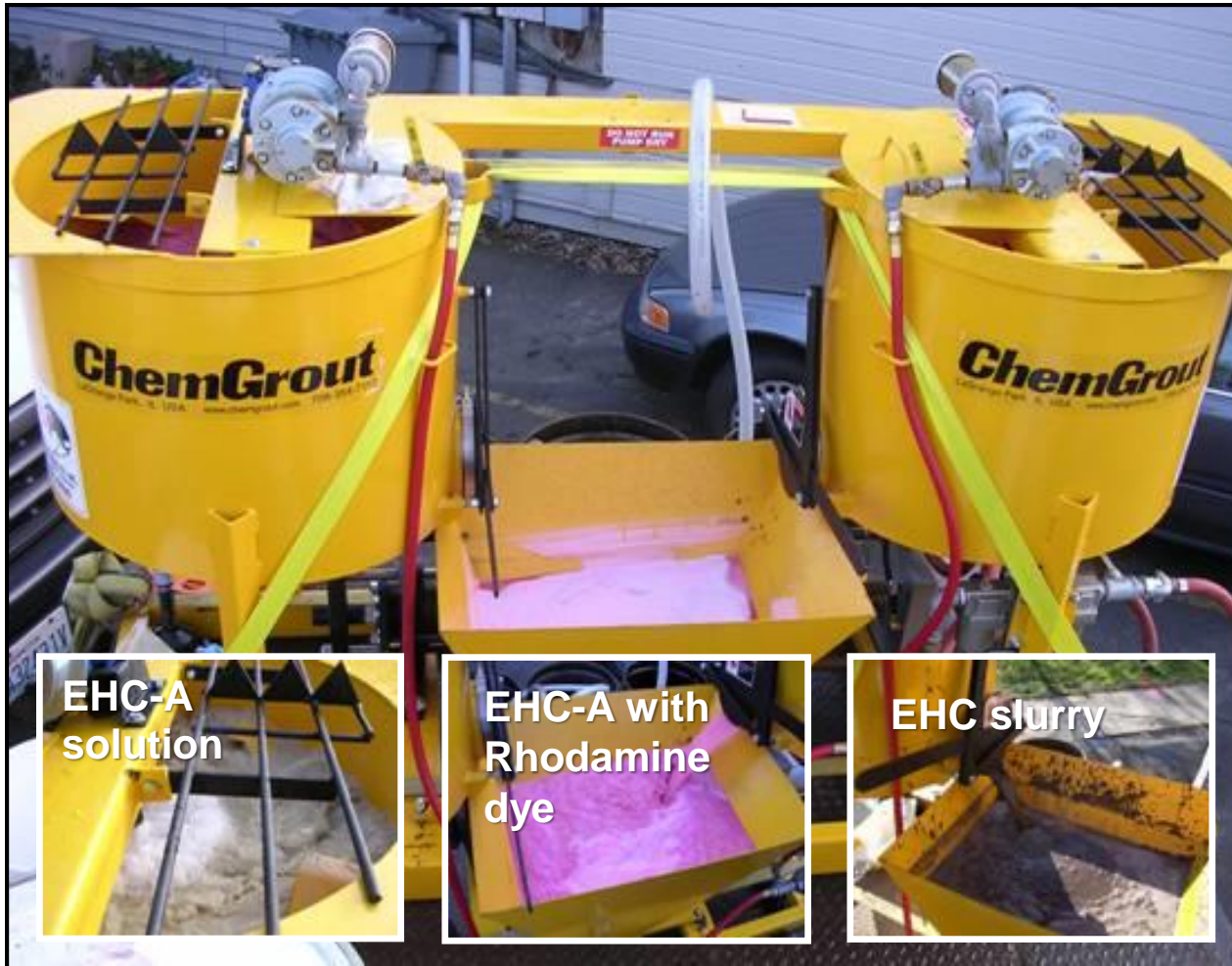
Forte variations saisonnières de nappe (de l'ordre de -2,2m à -4m) → Zone de battement de 1,8m d'épaisseur, avec fortes concentrations de solvants adsorbés



# Test d'Injection par Direct Push

## Variations amendements liquides vs. solides

Débit: 0,7-1,1 m<sup>3</sup>/h, pression d'injection: 1-1,4 bar pour EHC, 0,35-1,4 bar pour EHC-A



EHC-A  
solution

EHC-A with  
Rhodamine  
dye

EHC slurry





# Propriété des Réactifs

**EHC** est un réactif ISCR composé de :

- 40% de fer zero valent micrométrique (50 - 150  $\mu\text{m}$ )
- 60% de particules de différentes plantes fibreuses
- Durée de vie: 4-5+ années



**EHC-A** est un réactif liquid d'ISCR, composé de:

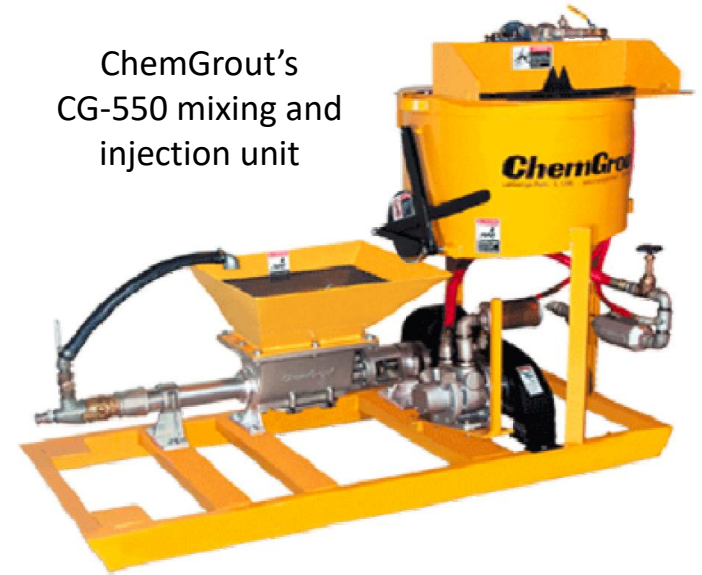
- Lactate
- Sulfate de Fer
- Durée de vie: ~1 year



# Injection Set-Up



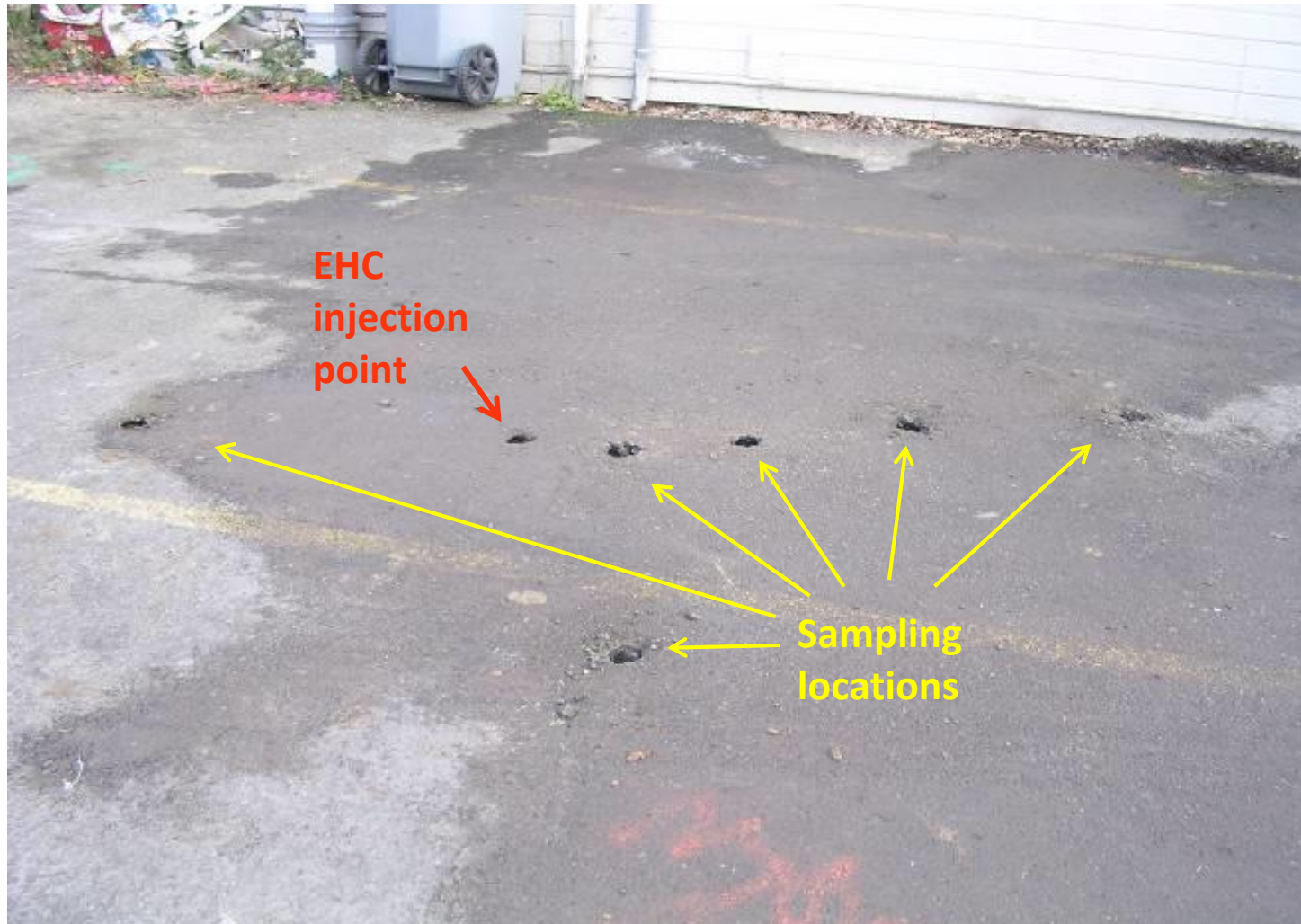
ChemGrout's  
CG-550 mixing and  
injection unit



Injection probe  
with check valve

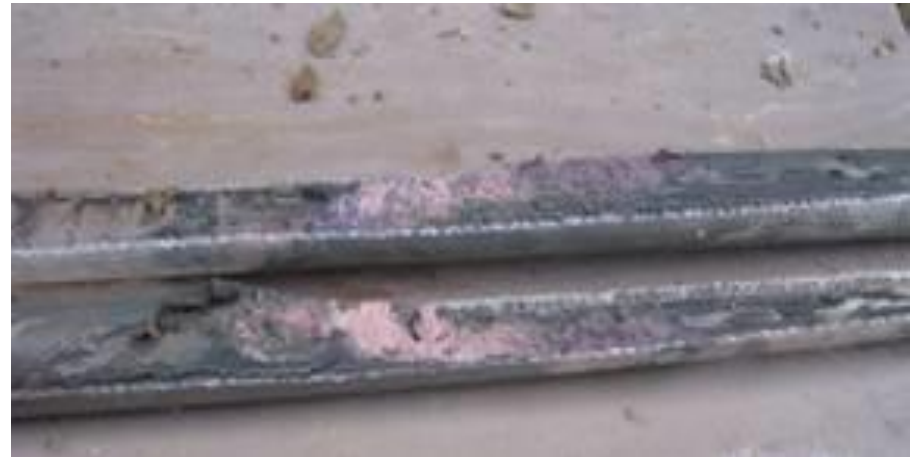


# Carottages pour Validation de la Distribution



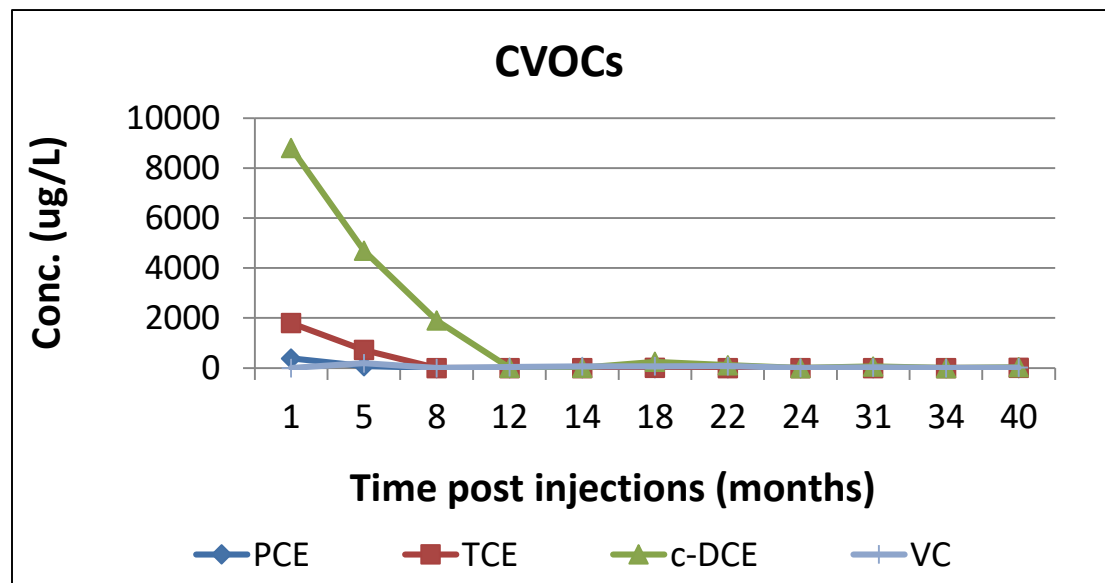
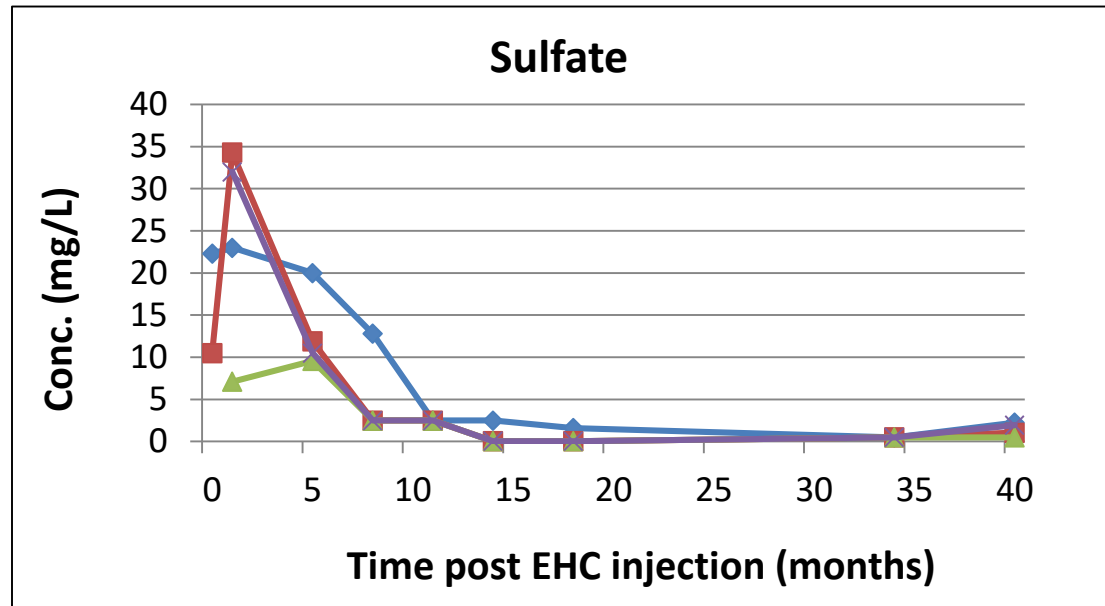


# Déplacement d'amendements liquides vs solides: essai d'injection directe dans un sol argileux



# Réactif EHC solide sélectionné pour sa longévité

- Les deux substrats injectés dans fissures, ROI ~1,5m
- ISCR solide sélectionné pour sa plus grande longévité
- Conditions de réduction des sulfates maintenues pendant plus de 40 mois
- CVOCs réduits à >99%



# Soil Mixing

# Soil Mixing pour les Silts et Argiles



- Établir un contact même avec des sols peu perméables - très efficace avec ISCO
- De la chaux hydratée ou du ciment Portland peuvent être ajoutés pour stabiliser / améliorer la résistance à la compression du sol



# Soil Mixing pour Silts et Argiles

- Restrictions de Profondeurs selon équipements:
  - Equipment standard de sol mixing limité à -6m (Pelle avec outil de mixing)
  - Equipment de mixing spécialisé pour atteindre 10m de profondeur
  - Pelles à cables/Tarières creuses pour applications plus profondes





# Etude de cas:

## Application de persulfate activé en milieu alcalin par mélange de sol

### Site:

Former Manufacturing Facility WI

### TCE Contamination:

Up to 140 mg/Kg

Average: 13.3 mg/Kg

Remedial goal: 1.5 mg/Kg

### Lithology:

Clay; vadose zone

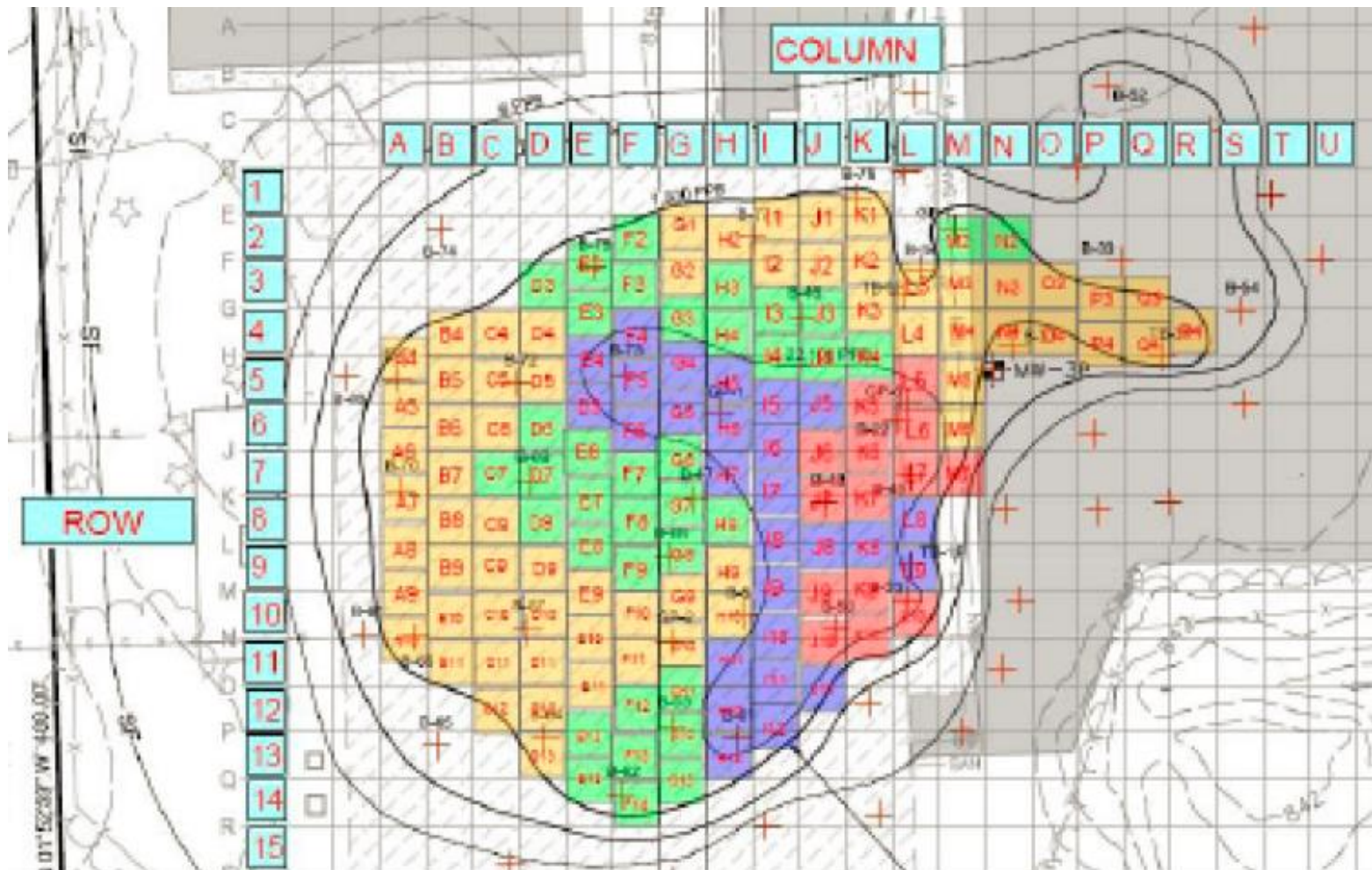


Courtesy of ISOTEC

# Distribution de Contamination

## Division de la zone à traiter en petites cellules

**Zone à traiter:** 1200 m<sup>2</sup> x 4,5m ép. (de 0 à -4,5m)



## Application:

- 77 tonnes de Klozur SP (persulfate de sodium) répartis en fonction des concentrations en TCE
- Dosage moyen de 8 g de Klozur persulfate par Kg de sol

## Results:

- 36 échantillons de sol sur 37 sous les seuils de dépollution
- Abattement en TCE d'une moyenne de 13.3 mg/Kg à 0.084 mg/Kg (>99% réduction)





- Le succès d'une remise en état de sites à faible perméabilité ou en milieu fracturé nécessite:
  - ✂ Une bonne compréhension de la distribution des contaminants et des modèles d'écoulement (transfert de la pollution)
  - ✂ Adapter le réactif et la méthode d'application pour obtenir le contact pendant une période suffisante

# Thank you, questions are welcome!

Josephine Molin  
Technical Sales Manager  
PeroxyChem Environmental Solutions  
Phone: 773.991.9615  
[Josephine.molin@peroxychem.com](mailto:Josephine.molin@peroxychem.com)  
[www.peroxychem.com](http://www.peroxychem.com)