

Traitement de 1,4-Dioxane en mélange avec des Ethanes chlorés par utilisation de voies Oxydatives and Réductrices

Philippe Denécheau, Mike Mueller and Brant Smith
Peroxychem

Intersol 2018
Paris, France
Mars 2018

Field-Proven Portfolio of Remediation Technologies Based on Sound Science

Chemical Oxidation

- Klozur® Persulfate Portfolio

Chemical Reduction

- EHC® Reagent
- EHC® Liquid
- Daramend® Reagent
- Zero Valent Iron

Aerobic Bioremediation

- Terramend® Reagent
- PermeOx® Ultra
- PermeOx® Ultra Granular

Enhanced Reductive Dechlorination

- ELS® Microemulsion
- ELS® Concentrate

Metals Remediation

- MetaFix® Reagents

- Multidiscipline Team of Experienced Environmental Professionals
- Team of MS, PE, PhD level scientists
- Recognized and published subject matter experts



- Conceptual Approach
 - Budget
- Design Considerations
 - Remedial Goals
- Application Guidance
- Safety and Handling
- Baseline and Monitoring recommendations
- Post application support

- Introduction au Klozur[®] persulfate

KLOZUR[®] SP

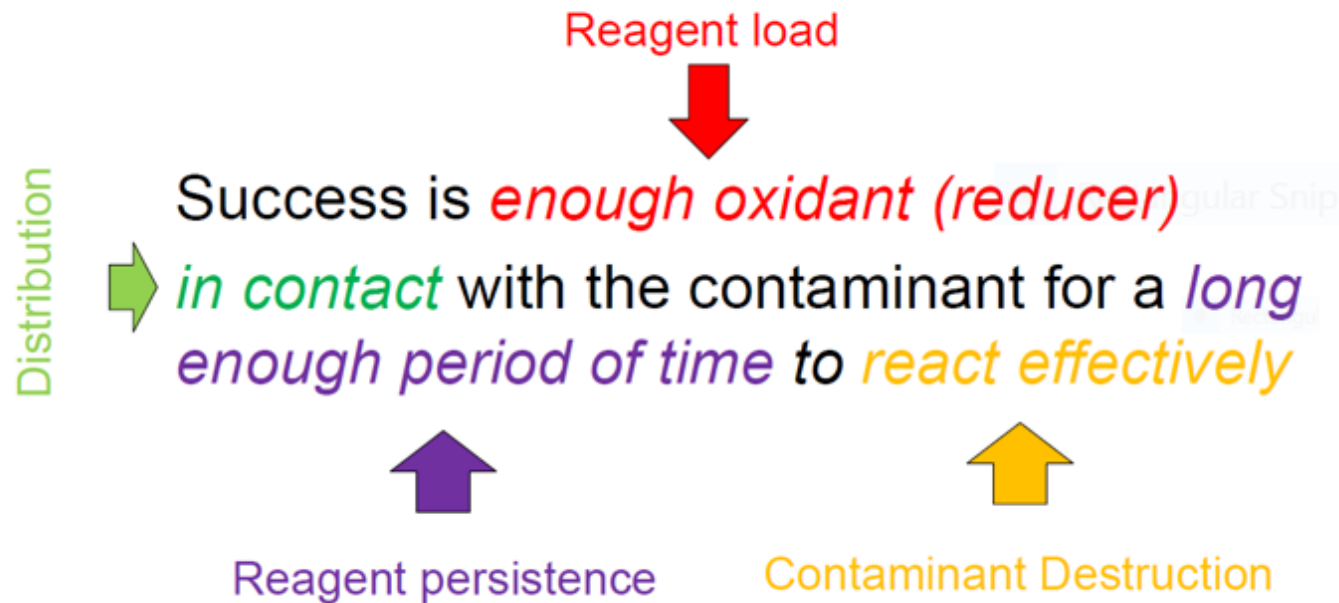
KLOZUR[®] KP

- Création de voies Oxydatives et Réductrices avec une seule technologie
- Traitement d'un panache impacté par du dichloroéthane, dichloroéthène et du 1,4-dioxane
- Questions



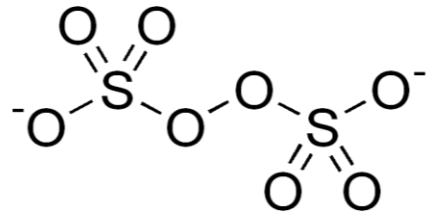
Clés du succès ISCO

Basic Premise Review: Applying an oxidizing agent into a contaminated zone in order to chemically break the carbon bond, converting the contaminants from toxic compounds into naturally occurring non-hazardous compounds.



Klozur® Persulfates: Principales Caractéristiques

- Libère l'anion persulfate



- Traitement
 - Un oxydant puissant qui peut être activé pour former de solides radicaux oxydants et réducteurs
 - Permet de traiter un large éventail de contaminants

- Longévité
 - Extension de la durée de vie en subsurface
 - Klozur SP: semaine à mois
 - Klozur KP: Mois à Années (durée nécessaire à la dissolution)
 - Solubles, permettent une bonne distribution dans le sous-sol
 - Plus de temps pour que l'oxydant et le contaminant entrent en contact
- Sécurité
 - Peu à pas de dégagements gazeux
 - Des milliers d'applications réussies, en toute sécurité dans le monde

Klozur[®] Persulfates

KLOZUR[®] SP

- Persulfate de Sodium

KLOZUR[®] KP

- Persulfate de Potassium

Principales Différences:

- Solubilité
- Na⁺ vs K⁺ résiduel

Temperature (°C)	Klozur SP		Klozur KP	
	wt%	g/L	wt%	g/L
0	36.5	480	1.6	17
10	40.1	540	2.6	29
20	41.8	570	4.5	47
25	42.3	580	5.7	59

Characteristic	SP	KP
Formula	Na ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈
Molecular Weight	238.1	270.3
Crystal density (g/cc)	2.59	2.48
Color	White	White
Odor	None	None
Loose bulk density (g/cc)	1.12	1.30

Klozur SP and Klozur KP: Applications Possibles

KLOZUR[®] SP

Classique: Klozur SP a été appliqué sur des milliers de sites. Sa forte solubilité est idéale pour:

- Libérer une masse significative d'oxydant dans la zone cible
- Le traitement de zones sources
- Le traitement de sites fortement contaminés incluant des phases liquides non-aqueuses résiduelles
- Applications avec de fortes concentrations en Persulfate

KLOZUR[®] KP

New: La faible solubilité et une libération prolongée d'anions peuvent aider à résoudre certains problèmes techniques :

- Sols compacts / argiles
- Barrières Perméables Réactives
- Contaminants diffus en phase aqueuse

Avantages du Klozur® Persulfate

Le Klozur SP et le Klozur KP peuvent être activés (activation brevets Peroxychem) pour créer une attaque multi-radicalaire fournissant une plus grande puissance oxydative capable de traiter des composés communs et récalcitrants

- Oxydants ($\text{SO}_4\bullet$ and $\text{OH}\bullet$) plus puissants que l'anion persulfate lui-même
- Réductants ($\text{O}_2\bullet^-$)

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.
Superoxide ($\text{O}_2\bullet^-$)	-0.33	Siegrist et al.
ZVI	-0.45	CRC (76th Ed)

L'activation du persulfate crée des réactions qui sont cinétiquement plus rapides et thermodynamiquement plus puissantes

Voies de Dégradation



Petroleum Hydrocarbons

BTEX

PAHs

Oxygenates

1,4-dioxane

Chlorinated Ethenes

Chlorobenzenes

Phenols

Select Pesticides

Select Fluorinated Compounds

PCBs

Select Energetics

Dichloroethenes

Select Pesticides

Select Energetics

Carbon Tetrachloride

1,1,1-Trichloroethane

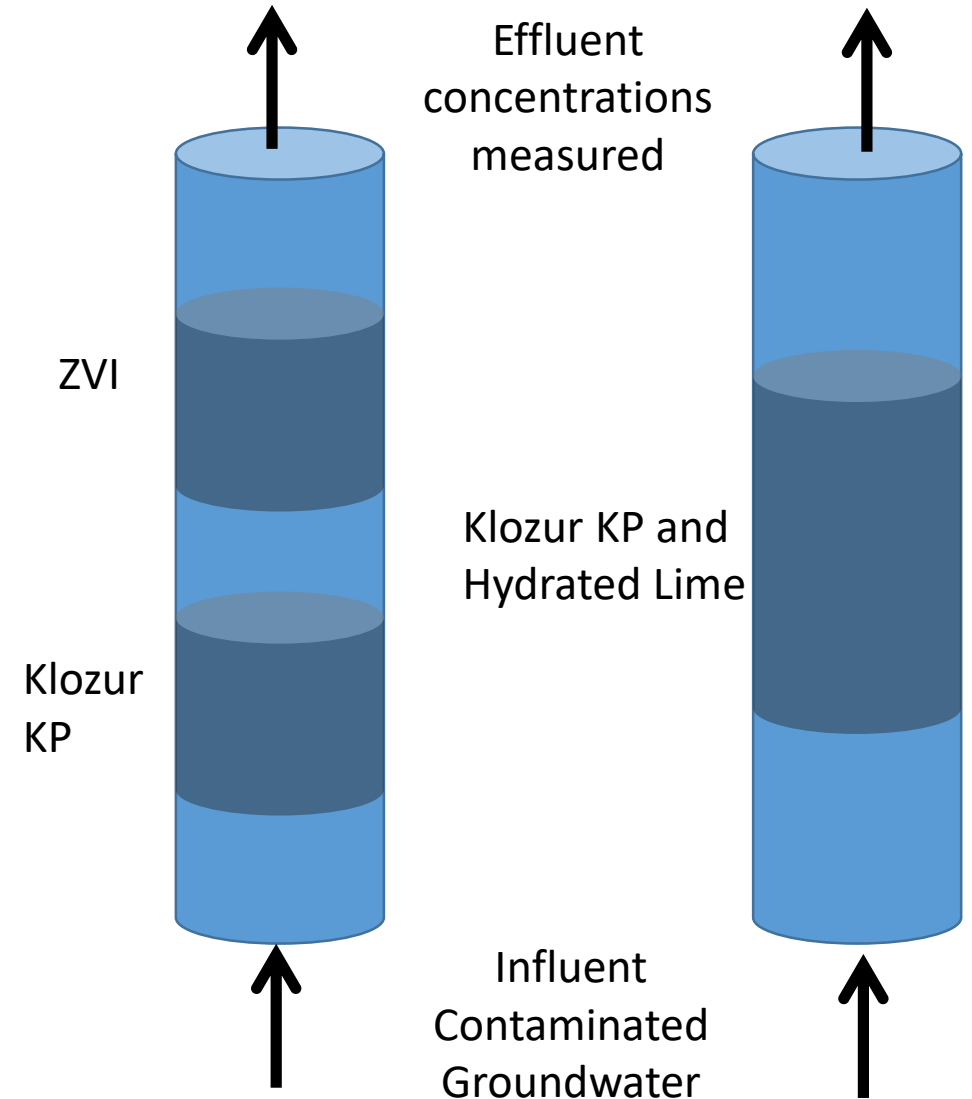
Dichloroethanes

Informations sur site testé

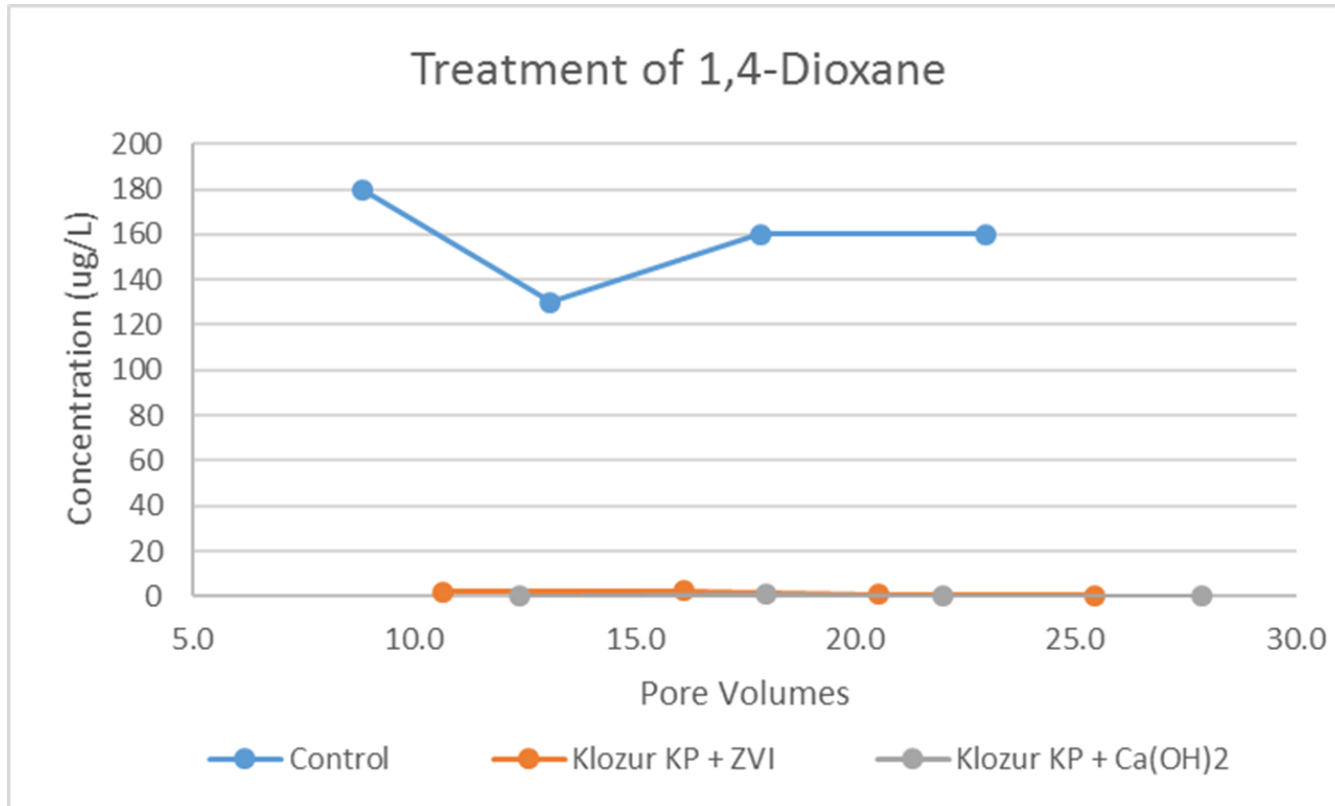
- Site “Superfund” localisé au NE des Etats-Unis
- Ancien site de stockage de fûts
- 1,4-dioxane and 1,1,1-Trichloroethane (1,1,1-TCA), avec composés résiduels de dégradation :
 - 1,1-Dichloroethane (1,1-DCA)
 - 1,2-Dichloroethane (1,2-DCA)
 - 1,1-Dichloroethene (1,1-DCE)
- Sol à matrice argileuse avec des zones sableuses plus perméables

Traitabilité en Colonnes

- Réacteurs en colonne à courant ascendant:
 - Mélange de Klozur KP et de Chaux Hydratée [Ca(OH)₂]
 - Klozur KP and ZVI en couches séparées pour cause d'incompatibilité
 - Colonne témoin, sable + activateur
- Tests en colonnes effectués à 20 °C
- Alimentation continue en eau contaminée provenant du site (nappe)



Traitement du 1,4-Dioxane



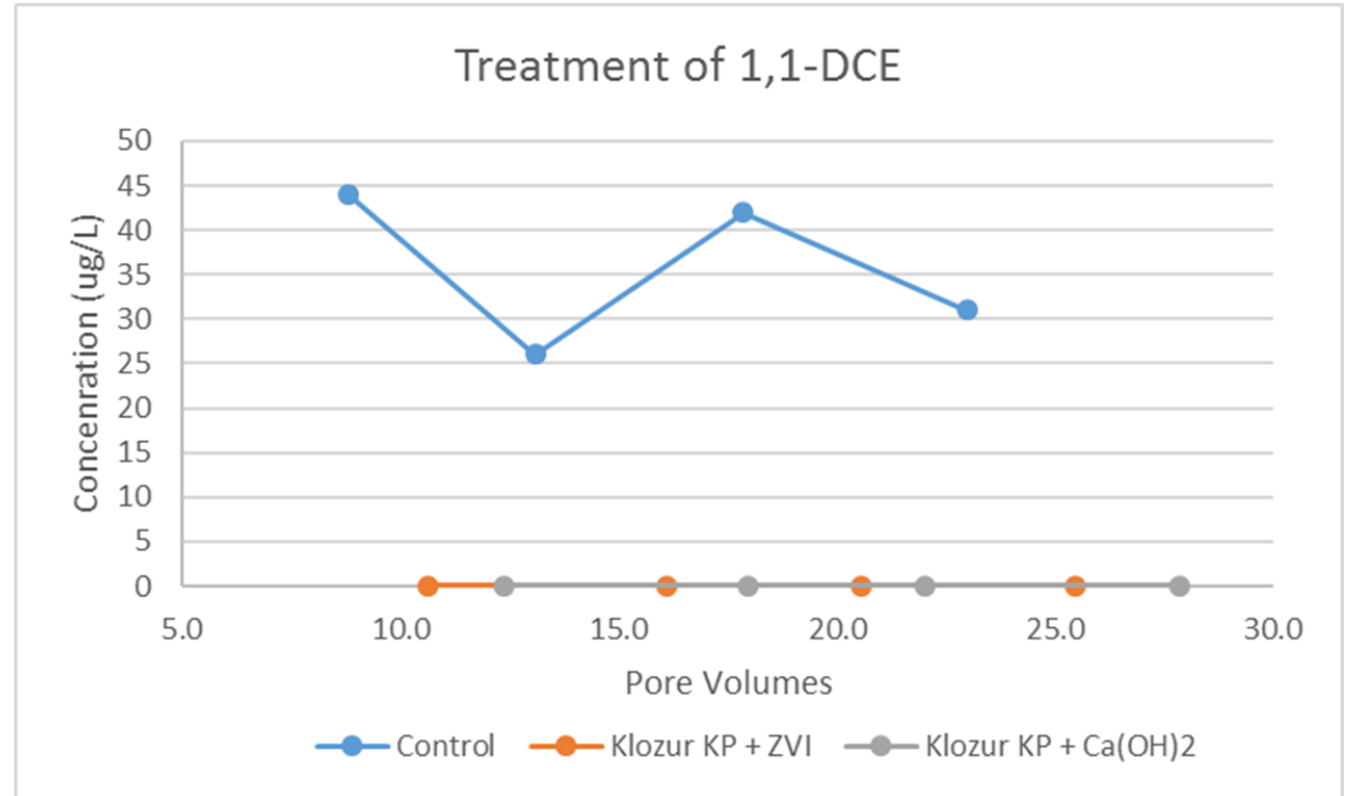
1,4-Dioxane traité par voie oxydative

- Traité sous la limite de detection avec du Persulfate activé au ZVI ou à la Chaux hydratée
- Consistance sur la période théorique prédéfinie

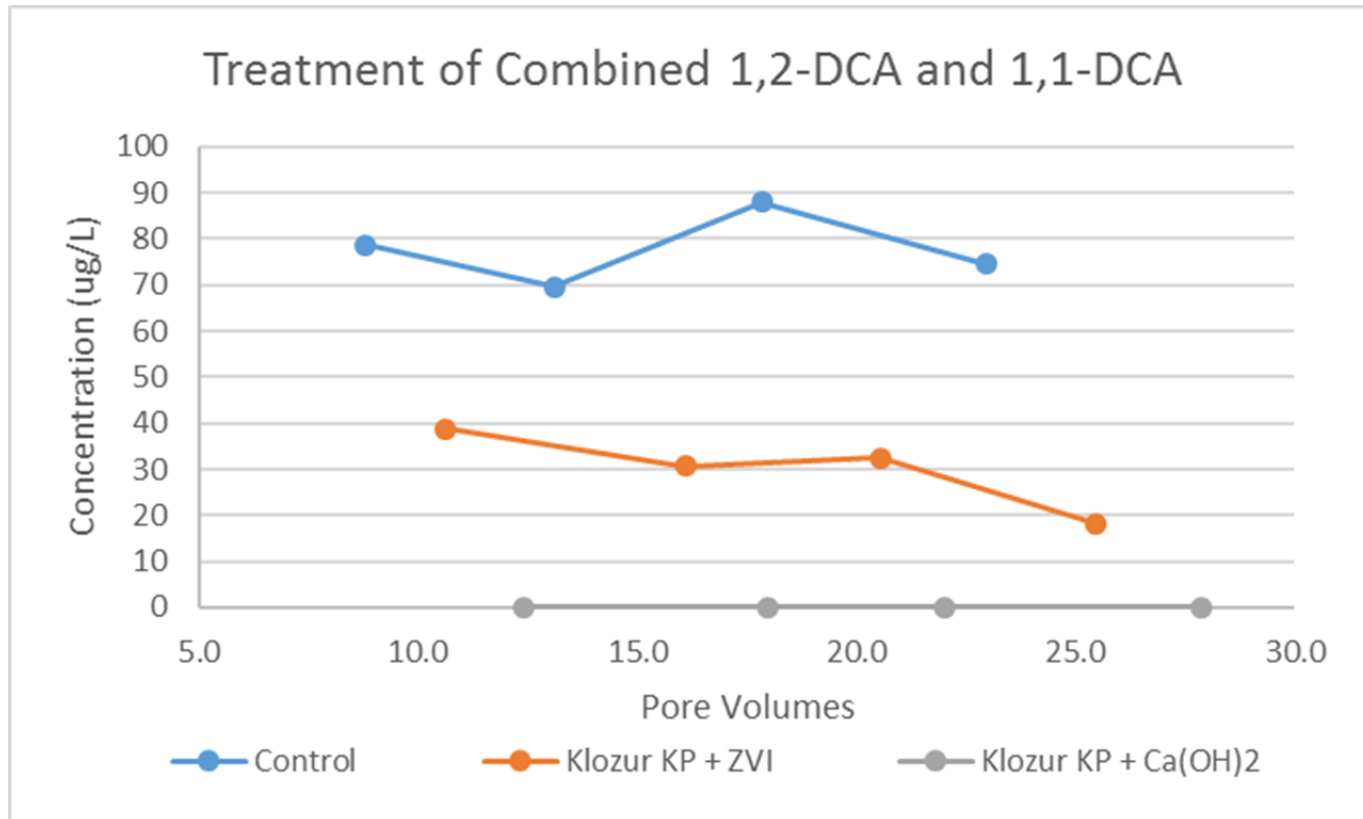
Traitement des Ethènes Chlorés

Le 1,1-DCE est traitable par voie oxydative ou réductrice

- Traité sous la limite de detection avec du Persulfate activé au ZVI ou à la Chaux hydratée



Traitement des Ethanes Chlorés

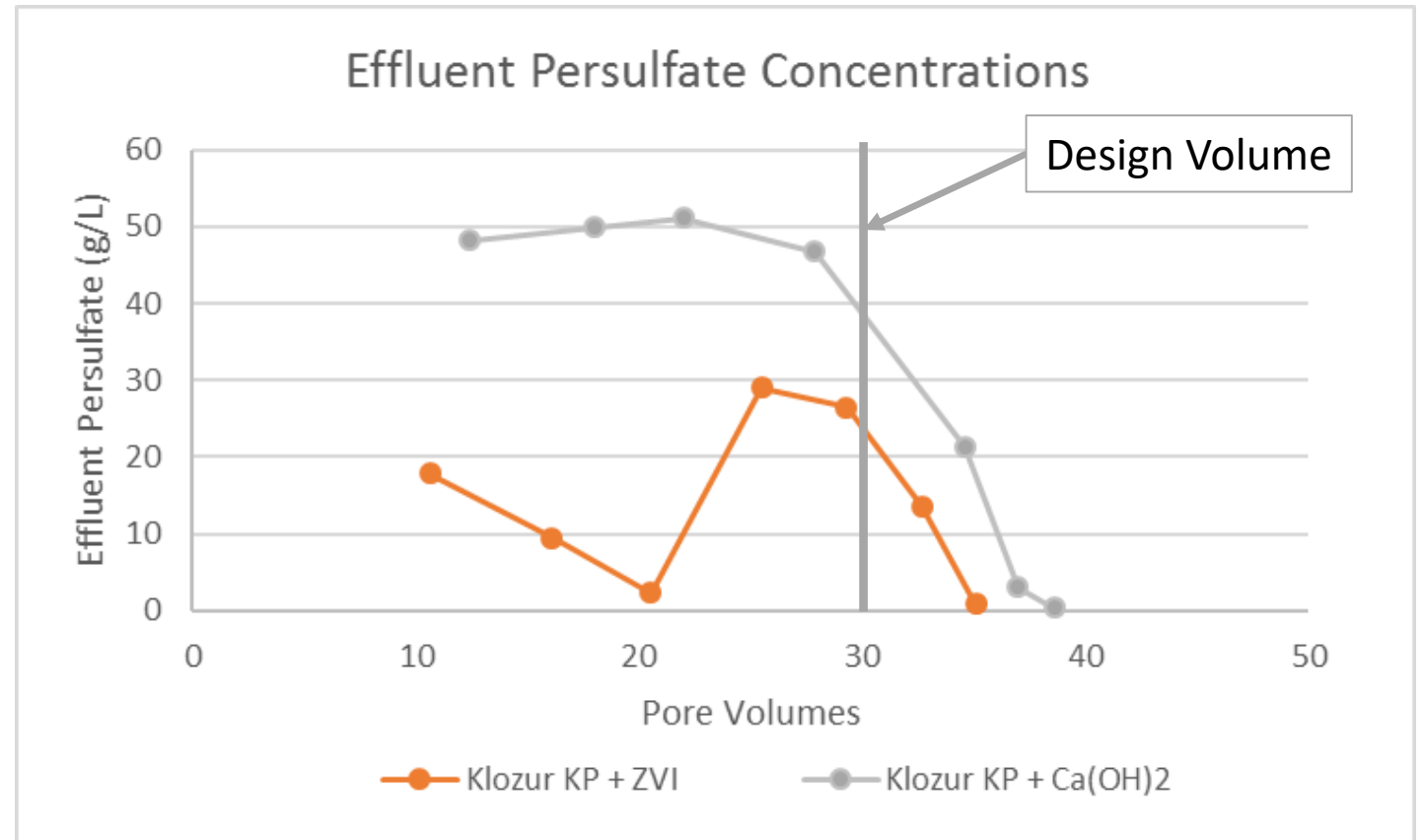


Les DCA sont principalement traités par voie réductrice

- Traité sous la limite de détection avec le persulfate activé par la chaux hydratée
- Réduction partielle avec le persulfate activé par le ZVI

Libération prolongée de Klozur KP

- Klozur KP reste actif dans les deux réacteurs au-delà de la période estimée
- Klozur KP activé à la chaux reste actif plus longtemps
- activation au ZVI montre plus de consommation en persulfate mais traitement efficace sur la durée prévue



Résumé

- Klozur[®] KP peut être utilisé avec succès en Barrière Perméable Réactive comme montré par ce test de traitabilité en colonnes
- Klozur[®] KP peut être activé avec:
 - De la chaux hydratée pour initier à la fois des dégradations par Oxydation et par Réduction
 - Du ZVI pour initier principalement une dégradation par Oxydation
- De nombreux sites tels que ceux contaminés par une combinaison de DCA, TCA et 1,4-dioxane nécessitent un traitement par voies Oxydative et Réductrice

Concrètement

- Oxydation et Réduction:

- Efficace avec Klozur SP ou Klozur KP
- Principales méthodes d'activation:
 - Alcaline
 - Chaleur
 - Peroxyde d'Hydrogène

- Klozur KP:

- Persistence étendue
 - Barrières Perméables Réactives
 - Sols peu perméables
 - Contaminants peu solubles
- Activation
 - Chaux Hydratée
 - Coût faible
 - Voies Oxydative et Réductrice
 - Fer Zero Valent
 - Tranchées séparées (BRP)
 - Coût plus élevé
 - Stabilisation possible de métaux

Questions



Philippe Denecheau
Philippe.Denecheau@peroxychem.com

