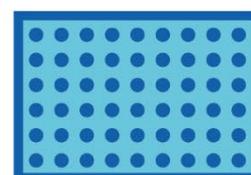
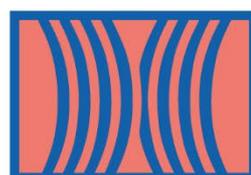


## COMMUNICATIONS ORALES

# 5<sup>e</sup> RENCONTRES NATIONALES

de la Recherche sur  
les sites et sols pollués

**04 et 05 février 2025 - Paris**



### Recueil des résumés

ATELIER 4C : Applications  
innovantes de traitements  
des pollutions organiques

En partenariat avec :



# Atelier 4C

---

## Applications innovantes de traitements des pollutions organiques

[Techniques de dépollution, modalités de gestion et travaux]

### **Gestion de la pollution d'une ancienne raffinerie** 3

Approche globale combinant des solutions innovantes et optimisées

### **Traitement des composés organo-nitrés (RDX et TNT) par hydrolyse alcaline** 7

Essai en laboratoire et application pleine échelle

### **Chlorinated Solvent Remediation: A Study on Hydraulic and Reactive Barriers** 12

# Gestion de la pollution d'une ancienne raffinerie

## Approche globale combinant des solutions innovantes et optimisées

Camille Déchelette<sup>1</sup>, Barnier Christophe<sup>1\*</sup>, Mathieu Protin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>WSP GOLDER, 31 rue Gorge de Loup, 69009 Lyon, [christophe.barnier@wsp.com](mailto:christophe.barnier@wsp.com)

### Résumé

La préparation du plan de gestion global d'un site nécessite la prise en compte d'un grand nombre de paramètres tel que les volumes et la nature des matériaux à traiter ou les différents niveaux et type de contamination. Ces différents paramètres permettent de sélectionner les technologies en fonction de leur efficacité, les risques associés et les coûts.

Dans le cadre de cette présentation, WSP propose de présenter l'approche globale qui a été appliquée sur un site pour parvenir à une réhabilitation conforme aux objectifs en mettant l'accent sur les technologies innovantes.

### Introduction

WSP assiste un client pétrolier dans la préparation du plan de gestion d'une raffinerie de 30 hectares en Normandie, en France. Le site est caractérisé par une forte contamination en TPH (Total petroleum hydrocarbon) dans le sol ainsi que dans des boues stockées dans des lagunes.

Le principal défi en matière de dépollution est le volume élevé de sol et de boues impactées, environ 200 000 m<sup>3</sup>, et le niveau élevé de contamination (jusqu'à 100 000 mg/kg de TPH, principalement C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>). Le vieillissement de la contamination (>50 ans) et la texture fine des sols (principalement limoneux) et des boues étaient également des défis à prendre en compte.

WSP a étudié toutes les solutions de traitement des sols in situ ou sur site afin de limiter le transport de matériaux hors site et l'importation de remblais propres, et donc de réduire l'impact environnemental de l'opération. Cependant, WSP a également pris en compte de nombreux autres paramètres, tels que l'inondabilité d'une partie du site, la présence de forêts et d'espèces animales protégées, et la possibilité de convertir le site en espace naturel ou en ferme solaire.

La stratégie développée par WSP était la suivante :

- Assainissement des sols modérément contaminés (<20 000 mg/kg) à l'aide de biopiles
- Assainissement des sols fortement contaminés par combustion lente ou smoldering
- Mise en évidence de l'immobilité des LNAPL
- Traitement in situ des eaux souterraines quittant le site par une barrière réactive perméable.

La présentation mettra l'accent sur les technologies innovantes et soulignera également l'importance de l'approche globale pour parvenir à une remédiation conforme aux objectifs.

# Matériel et méthodes

## Bioremédiation :

Les essais de bioremédiation ont consisté en la réalisation d'essais à plusieurs échelles. Les premiers essais ont été réalisés au laboratoire pour vérifier les cinétiques de dégradation atteignables. Ensuite, des essais pilotes sur site ont été réalisés pour confirmer les cinétiques de dégradation sur des volumes de sols plus représentatifs d'un traitement pleine échelle. Les essais pilotes sur site ont notamment intégré le test de biodégradation par landfarming planté de luzerne. Enfin, des essais d'optimisation ont été réalisés à une échelle intermédiaire (fût de 200 L) pour tester l'amélioration du biotraitement par co-compostage.

## Smoldering :

Un équipement spécifique a été construit dans le laboratoire du WSP pour les tests de faisabilité. L'équipement est composé d'une colonne de quartz, d'un chauffage pour initier la combustion, d'un thermocouple pour contrôler la combustion et d'un capteur pour contrôler la qualité de l'effluent gazeux. Les essais ont consisté à la mise en colonne de différentes modalités de matériaux (différentes origines, différentes teneurs en eau, différents niveaux de contamination) afin de vérifier dans lesquelles il était possible d'initier et d'entretenir une réaction de combustion. Lors de cette phase expérimentale, la possibilité d'améliorer le paramètre physique qu'est la perméabilité à l'air a également été explorée.

## Barrière réactive :

Des essais ont été menés au laboratoire, en colonne, pour trouver/dimensionner une barrière réactive à installer en limite aval du site, cette barrière devant traiter les hydrocarbures au passage de l'eau souterraine. Différentes matrices (charbon actif, organoclay, compost, biochar) ont été testées dans des colonnes de laboratoires. Les essais ont été menés de sorte à différencier les processus de sorption et les processus de biodégradation.

# Résultats et discussion

## Bioremédiation :

La bioremédiation était une solution initialement exclue par Exxon en raison des caractéristiques des TPH (C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>), du vieillissement de la contamination et de la texture fine. WSP a insisté pour effectuer des tests biologiques. Certains tests de faisabilité ont été effectués dans notre laboratoire interne et un test pilote a été réalisé sur le site. L'objectif de ces tests était de vérifier l'efficacité de la méthode et de déterminer l'amendement et le mode d'opération (mélange...) pour obtenir la meilleure cinétique de dégradation.

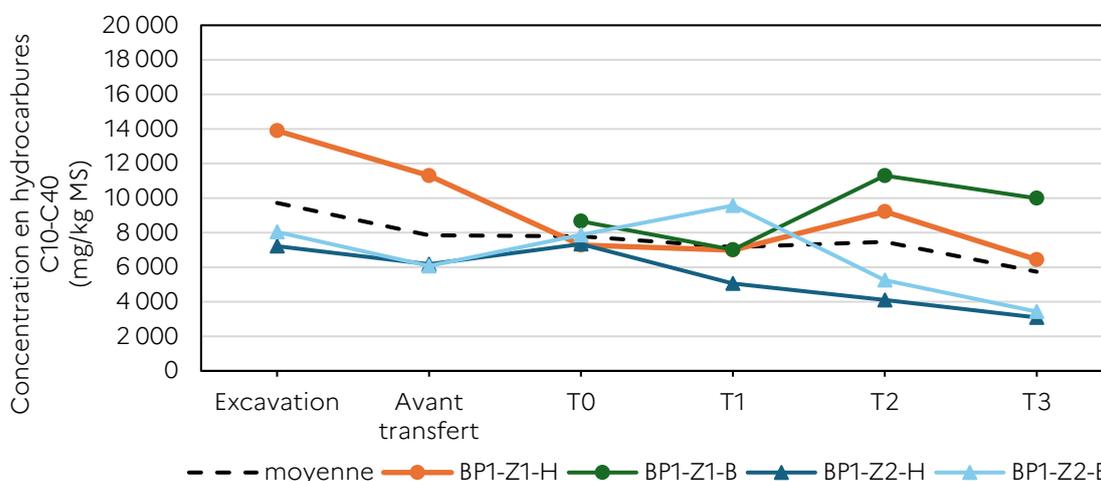


Figure 1: Evolution temporelle de la concentration en hydrocarbures C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> sur les différents essais pilotes de biodégradation réalisés sur site.

Les différents tests ont montré une efficacité très positive et inhabituelle de la biodégradation. La Figure 1 illustre par exemple les résultats de biodégradation en 3 mois dans les essais pilotes sur site.

La caractérisation microbiologique a montré que cette efficacité était induite par la dégradation fongique plus que par la dégradation bactérienne. L'efficacité a été significativement plus élevée pendant les tests de biopile. Le principal paramètre contrôlant la diminution a été le retournement des sols permettant d'augmenter régulièrement la biodisponibilité du TPH. Les essais de co-compostage ont montré que le co-compostage permettait de conserver les cinétiques de biodégradation plus longtemps en diminuant le nombre de retournements mécaniques.

### **Smoldering :**

Le smoldering est une technologie très innovante, jamais testée en France. Des tests préliminaires réalisés par l'université et par une entreprise canadienne ont montré son efficacité pour assainir des sols fortement impactés par le TPH. Les différents tests ont d'abord montré que la perméabilité des sols est suffisante pour injecter la quantité d'oxygène nécessaire au processus de combustion. Ensuite, les tests ont mis en évidence la possibilité de maintenir une réaction de combustion, visible par l'avancé d'un front de température comme illustré dans la Figure 2.

Les essais ont ainsi montré la faisabilité de l'assainissement des sols dont la teneur diminue de 50 000 mg/kg à 8 000 mg/kg. Le bilan énergétique théorique a montré qu'il est possible d'assainir des sols contenant 30 000 mg/kg de TPH mais après séchage à l'air des sols afin de limiter la consommation d'énergie due à l'évaporation de l'eau. Les tests réalisés avec des boues ont montré que cette matrice n'était pas adaptée à la combustion lente

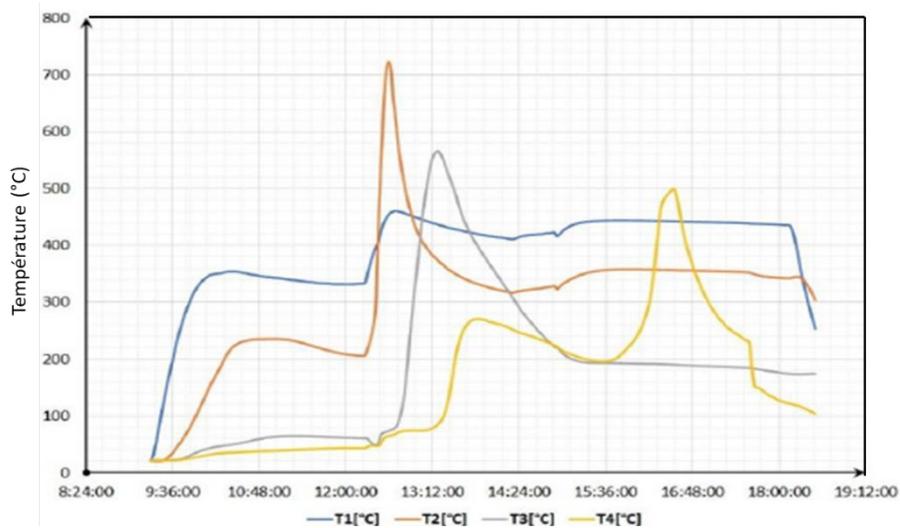


Figure 2 : Evolution temporelle de la température au cours des différents essais de smoldering.

## Barrière réactive :

Enfin, les essais de traitement des eaux souterraines ont permis de tester plusieurs matrices et sélectionner la plus adéquate pour être utilisée pour la construction d'une barrière réactive.

Pour le traitement des hydrocarbures dissous, les différents essais ont montré que la zéolithe était particulièrement adaptée pour adsorber mais également pour supporter une biodégradation des hydrocarbures. L'efficacité des différentes matrices est illustrée dans la Figure 3.

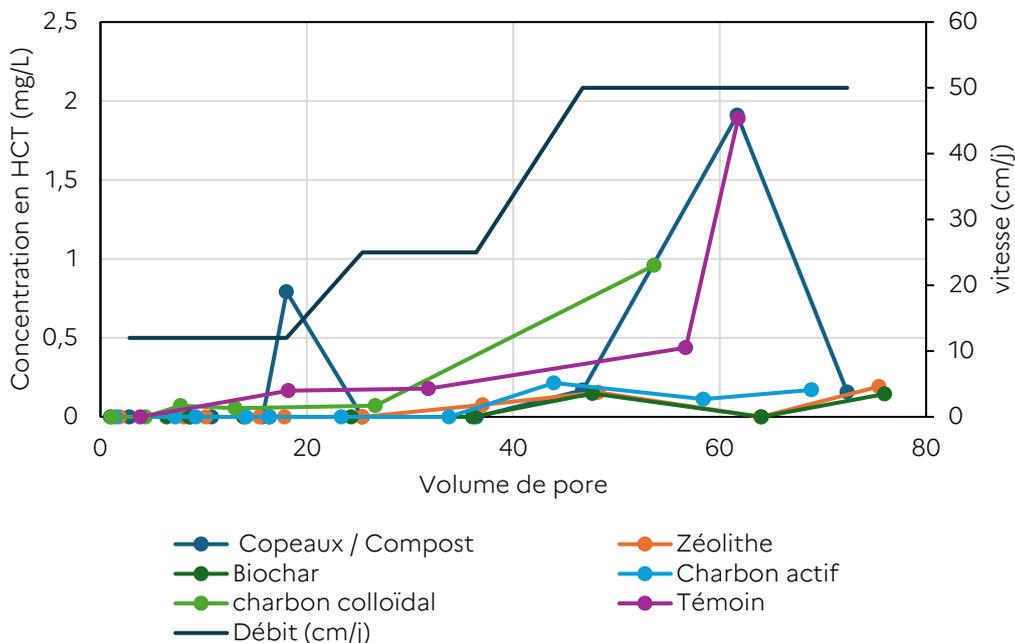


Figure 3 : Evolution des concentrations en Hydrocarbures C10-C40 en sortie de colonne en fonction du volume de pore.

De plus, l'organoclay a montré des capacités importantes pour adsorber les hydrocarbures dissout mais également pour stocker des hydrocarbures sous forme de phase pure en cas de fuite vers l'aval de LNAPL. Les essais ont montré que ce matériau pouvait stocker 110% en masse d'hydrocarbures ce qui les rend très adaptés à l'utilisation recherchée.

## Conclusions et perspectives

Les différents essais des technologies de traitement ont permis de montrer que :

- La bioremédiation en biopile avec un retournement des sols au cours de l'essai est très adaptée à la remédiation des sols contenant du TPH dont la teneur en TPH est inférieure à 30 000 mg/kg.
- Le smoldering est adaptée à l'assainissement des sols dont la teneur en TPH est supérieure à 50 000 mg/kg. Cependant, cette technique nécessite de traiter des sols ou résidus avec une très faible teneur en eau.
- La mise en place d'une barrière réactive avec l'application de zéolithe et organoclay permet de gérer le risque de migration vers l'aval de polluants dissous ou sous forme de phase pure.

Plus généralement, la réalisation du plan de gestion sur ce site particulièrement complexe a mis en évidence la nécessité de faire appel à des solutions novatrices, qui doivent être validées lors d'essais de laboratoire, pour pouvoir répondre aux objectifs de gestion.

# Traitement des composés organo-nitrés (RDX et TNT) par hydrolyse alcaline

## Essai en laboratoire et application pleine échelle

Lotfi DRIDI<sup>1</sup>, Boris DEVIC-BASSAGET<sup>2\*</sup>, Olivier IUNG<sup>1</sup>, Philippe BLANCHET<sup>2</sup>

1: GINGER BURGEAP, 143 avenue de Verdun – 82442 Issy-les-Moulineaux, l.dridi@groupeginger.com

2: SARPI REMEDIATION France, 17, rue du Périgord – 69330 Meyzieu, [boris.devic-bassaget@veolia.com](mailto:boris.devic-bassaget@veolia.com)

## Résumé

Cette étude porte sur l'application de l'hydrolyse alcaline comme technique de traitement des terres impactées par des composés énergétiques (TNT, RDX autrement nommé Hexogène). En effet, les composés nitro-aromatiques sont susceptibles de se dégrader rapidement dans des conditions environnementales alcalines (pH élevé).

Des essais de laboratoire en batch ont été réalisés sur des échantillons prélevés sur le site d'étude et impactés en TNT et RDX à des concentrations de respectivement 47 et 1 500 mg/kg MS. Les essais de lixiviation ont montré que le transfert à l'eau des composés énergétiques est important et proche de la solubilité. La détermination des besoins en amendement alcalin a été réalisée pour deux réactifs (chaux hydratée et hydroxyde de sodium). Pour maintenir un pH élevé d'environ 12, deux dosages ont été retenus à 2 et 4 %.

L'application de l'hydrolyse alcaline en laboratoire et en pleine échelle avec un dosage de 2 % en soude a montré des performances remarquables à partir de 28 jours avec dégradation des composés énergétiques (TNT et RDX) ainsi que les produits de dégradation du TNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluène et 2,4,6-Amino-4,6-Dinitrotoluène). Ces performances dépassent généralement 90 % en laboratoire et en traitement pleine échelle. La cinétique de dégradation du TNT est plus rapide que celle observée pour le RDX. L'augmentation des concentrations en nitrites et des nitrates dans certains cas confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

## Introduction et synthèse bibliographique

Dans le cadre des travaux de réhabilitation des terres impactées par des composés énergétiques sur un site localisé dans le Cher (18), la solution de traitement par hydrolyse alcaline a été étudiée. Cette solution représente une alternative à celles souvent appliquées en France comme le confinement et l'enfouissement en décharge.

Les études portant sur l'hydrolyse alcaline en tant que technique de traitement des composés explosifs ont connu leur essor à la fin des années 1990. La dégradation alcaline des composés explosifs secondaires TNT et RDX a été largement étudiée dans les études de laboratoire et sur des démonstrateurs de terrain aux USA. Il a été observé que la chaux hydratée et la soude caustique ont dégradé avec succès les composés explosifs dans les sols fortement impactés.

L'alcalinité obtenue est neutralisée au fil du temps par carbonatation de l'air au contact des sols traités, et par la réaction de l'hydrolyse alcaline sur les composés nitriques. La chimie des sols joue un rôle important dans la réhabilitation des sols impactés par des composés énergétiques par hydrolyse alcaline.

Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de l'hydrolyse alcaline pour éliminer les composés explosifs dans les sols. En général, le 2,4-dinitrotoluène (2,4-DNT) et les dérivés amino substitués du TNT présentaient des taux de dégradation plus faibles.

En microcosme, les conditions suivantes : 5% massique d'hydroxyde de calcium et 50% massique d'eau, ont montré des temps de demi-vies pour le TNT, le RDX et le HMX de l'ordre de 1 jour à 1 semaine.

Les demi-vies de traitement pour le TNT sont plus courtes que celles observées pour le RDX, tandis que le HMX reste le plus long à se dégrader à pH élevé.

## Matériel et méthodes

### Essai d'orientation « E2 » - Hydrolyse alcaline en laboratoire

Préalablement au traitement pleine échelle, des essais en laboratoire utilisant plusieurs produits chimiques, catalyseurs et activateurs de pH ont été réalisés sur des sols impactés par des composés nitro-aromatiques.

Le protocole expérimental retenu se base sur une caractérisation initiale des terres impactées, la détermination de la quantité d'amendement alcalin nécessaire pour l'hydrolyse alcaline et l'évaluation des performances en laboratoire.

Pour ces essais, deux réactifs ont été testés : chaux hydratée et hydroxyde de sodium.

L'essai de lixiviation pour évaluer le transfert à l'eau des composés énergétiques a été réalisé avec un agitateur 8 postes pour lixiviation et un rapport L/S=10.

Le dosage de l'amendement alcalin a été effectué avec un agitateur multiposte. Dans chaque bécher, 20 g de sol ont été mis en contact avec la dose de réactif appropriée et 20 ml d'eau. Le mélange est ensuite mis en agitation pendant 30 mn. Le pH et la température ont été mesurés. L'essai a été réalisé en triplicat.

A partir du dosage retenu, les essais d'hydrolyse alcaline en laboratoire ont été réalisés à l'aide d'un malaxeur de laboratoire pour la préparation des différentes conditions expérimentales.

Un suivi analytique a été réalisé au bout de 7 et 28 jours afin d'évaluer la faisabilité du traitement par hydrolyse alcaline. Les composés de dégradation des composés explosifs ont également été analysés.



Figure 1 : Préparation des conditions pour le dosage de l'amendement alcalin

### Mise en œuvre du traitement pleine échelle

Sur la base des essais de laboratoire, le traitement pleine échelle a été réalisé moyennant un équipement spécifique Rotomix permettant d'assurer une meilleure homogénéisation et intégration des réactifs avec les sols contaminés.

Le traitement sur site a démarré le 28/08/2023. 31 lots ont été préparés en assurant le mélange des terres contaminées avec le réactif choisi et l'eau pour atteindre les conditions d'alcalinité optimale permettant d'assurer un traitement efficace.

Le monitoring du traitement a été fait sur la base de mesures de pH en fonction du temps sur les différents lots et l'atteinte des objectifs de réhabilitation.



Figure 2 : Répartition des différents lots traités par hydrolyse alcaline

# Résultats et discussion

## Essai d'orientation « E2 » - Hydrolyse alcaline en laboratoire

Les essais en laboratoire ont été réalisés avec deux réactifs : l'hydroxyde de sodium et la chaux éteinte. Les dosages réalisés pour la détermination des besoins en amendement alcalin pour l'hydrolyse alcaline ont montré qu'un dosage à 2 % pour la chaux éteinte ou la soude permettent d'atteindre des conditions favorables avec un pH d'environ 12 nécessaire pour activer la réaction d'hydrolyse alcaline.

Compte tenu de ces éléments, la quantité de réactif nécessaire pour ce traitement a été jugée acceptable d'un point de vue économique.

Sur la base de ce dosage, différentes conditions expérimentales ont été préparées en fonction de la teneur en eau (15 à 20 %).

Le traitement par hydrolyse alcaline donne des performances remarquables à 7 et 28 jours avec destruction des composés énergétiques en utilisant la soude. Ces performances dépassent généralement 90 % et atteignent même 100 % pour certains composés. De même des taux d'abattement importants pour les produits de dégradation du TNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluène et 2-Amine-4,6-Dinitrotoluène) sont observés. L'augmentation des concentrations en azote global et particulièrement en nitrites confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

Paramètre	Unité	Témoin - Concentration initiale	(chaux éteinte)	Abattement (%)	C7 - 28j (Soude)	Abattement (%)
Matière sèche	%	98,8	82,9	-	83,7	-
pH-H <sub>2</sub> O		-	12,6	-	11,5	-
<b>Composés azotés</b>						
Azote Kjeldahl (NTK)	g/kg MS	<5	0,24	-	0,20	-
Nitrate	mg/kg MS	71	30	-	120	-
Nitrite	mg/kg MS	<5	130	-	140	-
<b>Métaux et métalloïdes</b>						
Arsenic (As)	mg/kg Ms	4	4,2	-	4,9	-
Baryum (Ba)	mg/kg Ms	32	33	-	19	-
Cadmium (Cd)	mg/kg Ms	0,1	<0,1	-	<0,1	-
Chrome (Cr)	mg/kg Ms	16	14	-	11	-
Mercure (Hg)	mg/kg Ms	0,06	<0,05	-	<0,05	-
Nickel (Ni)	mg/kg Ms	6	5,5	-	5,7	-
Plomb (Pb)	mg/kg Ms	8,2	8,9	-	6,8	-
<b>Composés énergétiques</b>						
1,3,5-Trinitrobenzène	mg/kg Ms	3,7	<0,050	99	<0,050	99
4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	mg/kg Ms	3,1	0,53	83	0,27	91
2-Amino-4,6-dinitrotoluène	mg/kg Ms	0,82	0,095	88	<0,05	94
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)	mg/kg Ms	47	0,35	99	<0,050	99
Hexogène	mg/kg Ms	1500	5,9	99	<0,20	99
Octogène (HMX)	mg/kg Ms	44	3,4	92	0,12	99

Tableau 1 : Abattements calculés pour l'essai d'hydrolyse alcaline

Ces différents essais ont démontré la faisabilité du traitement par hydrolyse alcaline sur les sols impactés par des composés explosifs du site et ont permis de définir les dosages à utiliser pour obtenir des abattements satisfaisants des concentrations en polluants.

## Traitement pleine échelle

La mise en œuvre du traitement pleine échelle a été réalisée avec de la chaux vive 0-2 mm en respectant un dosage de 5 % par mesure de sécurité. Ce choix porte sur le conditionnement de la chaux vive en granulé de quelques mm permettant de limiter l'envol des poussières. Une attention particulière aux mesures d'hygiène et sécurité a été apportée au traitement pleine échelle.

Le traitement par hydrolyse alcaline a été mené par voie humide sur les matériaux dont les concentrations étaient supérieures à l'objectif de réhabilitation (51 mg/kg MS pour le TNT et 38 mg/kg MS pour le RDX).

Le mode opératoire appliqué sur site repose sur les étapes suivantes :

- apport d'eau à hauteur de 20 à 25% de la masse de sols ;
- transfert des big-bags de réactifs par la pelle mécanique vers la zone de sol à traiter ;
- mise en route de la brumisation ;
- ouverture du big-bag par le fond, épandage du réactif sur les sols à traiter ;
- mélange et brassage du réactif au rotomix ;
- mise en andains des sols.

La réception des sols mis en traitement a été réalisée par lot d'environ 200 m<sup>3</sup>.

Après 4 mois, tous les lots ont été réceptionnés avec des concentrations en composés explosifs inférieures aux objectifs de réhabilitation.



Figure 3 : Mise en œuvre du traitement en pleine échelle

Pour certains lots, une durée de 118 jours a été nécessaire pour atteindre les objectifs de réhabilitation principalement pour l'hexogène (RDX) dont la demi-vie de traitement est plus longue que celle observée pour le TNT. Durant cette période, la valeur de pH a été mesurée pour vérifier le besoin d'amendement supplémentaire de chaux. Compte tenu des résultats, aucun amendement complémentaire n'a été réalisé. A T48, la quantification des nitrites (44 mg/kg MS) confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques.

		Objectif réhabilitation	Zone 9 Casier 18 - T0	Zone 9 Casier 18 - T14	Zone 9 Casier 18 - T21	Zone 9 Casier 18 - T48	Zone 9 Casier 18 - T96	Zone 9 Casier 18 - T118
Nom du lot			Lot 27					
Date de prélèvement			25/10/2023	09/11/2023	16/11/2023	13/12/2023	13/12/2023	21/02/2024
Volume de chaux ajouté (m <sup>3</sup> )			2	2	2	2	2	2
pH			12.50	12.40	12.50	12.50	12.50	12.40
Paramètres	Unité							
<b>Composés azotés</b>								
Nitrates	mg/kg MS	-	-	-	-	16	-	-
Azote Kjeldahl (NTK)	g/kg MS	-	-	-	-	0.84	-	-
Nitrites	mg/kg MS	-	-	-	-	44	-	-
<b>Composés énergétiques</b>								
4-Amino-2,6-Dinitrotoluène	mg/kg MS	-	3.60	10	4.90	5.40	5.00	4.70
2-Amino-4,6-dinitrotoluène		-	<5,0	4.20	0.72	<1,0	1.30	0.36
2,4,6-Trinitrotoluène (TNT)		51	35	230	35	3.90	29	2
Hexogène (RDX)		38	210	330	73	81	120	26

Tableau 2 : Evolution des concentrations après traitement en fonction du temps

## Conclusions et perspectives

Les essais en laboratoire ont été décisifs pour mettre en œuvre un traitement par hydrolyse alcaline des terres impactées par des composés explosifs. Ces essais ont permis à la fois de déterminer l'amendement alcalin et valider la faisabilité compte tenu des taux d'abattement enregistrés.

Sur la base des résultats de l'essai de laboratoire, le traitement pleine échelle a été mis en œuvre avec des moyens techniques spécifiques pour l'intégration de la chaux vive moyennant un rotomix (malaxeur à tambour rotatif sur pelle mécanique) et des mesures d'hygiène et sécurité pour la protection des travailleurs.

Au bout de 4 mois de traitement, tous les lots ont été réceptionnés avec des concentrations inférieures à l'objectif de réhabilitation pour le TNT et le RDX. Aucune évolution particulière sur les produits de dégradation du TNT n'a été observée. La quantification des nitrites confirme la dégradation alcaline des composés énergétiques. Le monitoring du traitement a permis de confirmer que la demi-vie de traitement du RDX est plus longue que celle observée pour le TNT.

# Références

Heilmann H. M., Wiesmann U. and Stenstrom M. K. (1996) : Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of High Explosives RDX and HMX in Aqueous Solution and Adsorbed to Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol* (1996), 30, 5, 1485-1492.

Davis J. L., Nestler C. C., Felt D. R. and Larson S. L. (2007) : Effect of treatment pH on the End Products of the Alkaline Hydrolysis of TNT and RDX. *Environmental Quality and Installations Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-4.

Larson S.L., Davis J.L, Andy Martin W., Felt D. R., Nestler C. C., Brandon D. L., Fabian G. and O'Connor G. (2007) : Grenade Range Management Using Lime for Metals Immobilization and Explosives Transformation. *Environmental Security Technology Certification Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-5 (91 p).

Felt D. R., Nestler C. C., Davis J. L. and Larson S. L. (2007) : Potential for Biodegradation of the Alkaline Hydrolysis End Products of TNT and RDX. *Environmental Quality Technology Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-07-25.

Johnson J. L., Felt D. R., Andy Martin W., Britto R., Nestler C. C. and Larson S. L. (2011) : Management of Munitions Constituents in Soil Using Alkaline Hydrolysis. *Environmental Quality and Installations Program*. US Army Corps of Engineers. ERDC/EL TR-11-16 (50 p).

Salter-Blanc A. J., Bylaska E. J., Ritchie J. J. and Tratnyel P. G. (2013) : Mechanisms and Kinetics of Alkaline Hydrolysis of the Energetic Nitroaromatic Compounds 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) and 2,4-Dinitroanisole (DNAN). *Environ. Sci. Technol* (2013), 47, 13, 6790-6798.

# Chlorinated Solvent Remediation: A Study on Hydraulic and Reactive Barriers

Cihan OKUTAN<sup>1\*</sup>, Olivier ATTEIA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>: UMR EPOC, Bordeaux-INP, ENSEGID, Pessac, France

\*: Corresponding Author

## Abstract

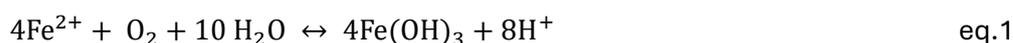
Hydraulic barriers have been operated for many years at polluted sites but have mostly limited performance. These barriers, designed to confine contaminated groundwater to a limited area, are experiencing reduced effectiveness, posing risks of pollution spreading.

To establish the research work, a site contaminated by chlorinated solvents has been selected where a hydraulic barrier has been operated for about 15 years. In the past years, an in-depth investigation has been conducted on this actively functioning hydraulic barrier. This study specifically addresses the observed decline in efficiency, particularly in recent years, as well as the increased frequency of maintenance. The research encompasses a comprehensive analysis of several critical parameters, including the geochemical properties of groundwater, well geometry, pumping dynamics, and aquifer characteristics. The focuses are at two points of view; (1) understanding the clogging mechanisms and chemical reactions that occur around the pumping well, (2) conceptual design of a permeable barrier with reactive materials for the removal of chlorinated contaminants.

## Introduction

Chlorinated solvents are widely used in many industrial activities around the world due to their ease of accessibility, low cost, and chemically enduring stability (Kueper et al., 2014). Due to increased usage in the past century, chlorinated hydrocarbons such as tetrachloroethene (PCE), trichloroethene (TCE), and dichloroethane (DCE) are commonly found in soils, surface waters and groundwater. These chemical compounds are released into the environment through industrial processes and waste disposal. Because of their toxicity, they pose serious risks to human health and the environment.

In hydraulic barriers, oxygen is the main element that lead to the iron hydroxide precipitates. The presence of these encrustations can lead to various problems in the wells such as reduced pumping flow and increased maintenance requirements. Management and prevention of iron encrustations include some strategies such as water treatment for reducing iron content, regularly maintenance to remove iron accumulations and the controlling the oxygen enter to the anoxic zone. When the ferrous iron (Fe<sup>2+</sup>) containing groundwater encounters oxygen or oxygen-rich groundwater (or shallow water), hydrous ferric oxides are formed as a result of an oxidation. The equation of the precipitation of iron (III) hydroxide is shown below:



The mixing of oxic and anoxic water is a common process of chemical precipitation (Houben, 2003a, 2003b). Van Beek (2010) has defined this situation as a four-stage mechanism, which are idle equilibrium (phase 1), formation of the drawdown cone (phase 2), stable drawdown cone (phase 3), and filling of the drawdown cone with groundwater from different origins due to pump shutdown (phase 4). Especially during the fourth phase, iron hydroxide compounds formed due to pump shutdown can move towards the bottom of well upon pump reactivation or due to gravitational forces. Additionally, they can adhere to the pump or the well screen slots and remain fixed. In this case, the adhered iron hydroxide will serve as a protective layer for the iron hydroxide deposits that will form with the groundwater mixture when the pumping becomes active again. Bustos Medina et al. (2013) investigated the chemical clogging occurring during inactive and active periods in pumping wells by examining the distribution of pH, dissolved oxygen, electrical conductivity within the well, and how these vary along the wellbore, to study the formation of iron hydroxide deposits resulting from the mixing of anoxic

and oxic groundwater. As a result of the study, it was noted that frequent on/off switching of the pump in wells with iron hydroxide clogging affects the development of the clogging. Phase 3 represents ideal conditions for pumping. However, a continuous pumping system may not be operationally possible.

Concerning chemical treatment, the injection of permanganate solution for treatment of chlorinated solution has been evaluated in many studies. The general equation of permanganate reaction with TCE is (Borden et al., 2010):



Due to the requirement for injection to have direct contact with contamination, injection wells should be installed in a series. The dechlorination reaction could be followed stoichiometrically with the production of  $\text{Cl}^-$ . In heterogeneous environments where there are areas of low hydraulic conductivity, increasing the injection quantity is necessary to enhance the technical efficiency of permanganate injection. Moreover, success of method is generally achieved in cases where the aquifer's permeability is high. This requires regular injections of TCE and thus maintenance and large amounts of permanganate. Instead of injecting liquid phase (flushing or direct pushing), the controlled release methods which enhance the longevity of oxidants provide stabilization of chemical oxidant while contaminated groundwater passing through the barrier. Several researchers focused on encapsulation of chemical oxidants for environmental remediation (Kang et al., 2004; King et al., 2021; Nzewi et al., 2009).

In this study, experiments were conducted based on two different barrier designs. The first involves investigating the performance decline due to chemical clogging in the existing hydraulic barrier. To this end, research was conducted on possible mechanisms that could cause chemical clogging and the current situation. The second involves examining the transition to permeable reactive barriers as a more resilient solution compared to the existing hydraulic barrier. This includes studying the removal efficiency of TCE concentration through oxidation and reduction and enhancing the longevity of potassium permanganate to ensure stabilization during the contamination's passage through the barrier.

# Material and methods

For the analysis of clogging, pumping test between double packer were used that could simply be defined as pumping in the limited test zone between two plugs that provide temporary isolation in place with the packer. It involves determining the hydraulic conductivity value in the test zone with the pumping performed at a constant flow rate after achieving steady-state conditions and the head (determined by pressure) difference measured by the pressure transducer already positioned in the test zone, in a 30 cm long test range limited by two packers. During the pumping tests along the borehole, the vertical distribution of physicochemical properties of groundwater such as dissolved oxygen, conductivity, pH, temperature and concentrations of iron and TCE (trichloroethylene) were measured with the Target Sampler (Atteia et al., 2017). Additionally, the dissolved oxygen concentration in the groundwater, which is possible cause of chemical clogging, was measured using sensor and titration (Winkler) methods. The iron concentration in groundwater samples taken from specific depths was determined using the ICP-OES method, and the TCE concentration was determined using gas chromatography with a PID detector.

For chemical remediation, a column test was conducted using sand as a porous medium. The main objective of the column test was determining the kinetics of oxidation of TCE by potassium permanganate included in xanthan polymer as a retardation material. Before filling the column, 2 g/l solution of xanthan polymer was prepared by adding slowly to deionized (DI) water at room temperature. The solution was constantly stirred (750 r/min) with a magnetic stirrer for 1 h. Then, an amount potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) was measured and added directly to the prepared xanthan solution under constant stirring. The oxidant solution was protected from light and heat differences to avoid any of photodegradation. This resulted in a final polymer concentration of 2000 mg/l and oxidant concentration of 200 mg/l in the solution.

A column was designed with two nested cylindrical volumes; the inner volume containing a polymer oxidant medium and the outer volume containing clean sand. The inner column (approx. ID = 21 mm, L = 86 mm) was packed with 250/500 µm mesh sand saturated with a polymer oxidant solution containing permanganate, while the rest of the column (ID = 90 mm, L = 36 mm) was packed with sand having same particle size with bulk density of 1.42 g/cm<sup>3</sup> and a porosity of 46 %. 2 pore volumes (PV) of DI water were flushed through the column by a peristaltic pump with a flow of 2.17 ml/min. The injection of trichloroethylene (TCE) at a concentration of 5000 µg/L (1 PV) was carried out considering the delay caused by the pipes in the experimental setup. To test the kinetics of TCE oxidation, the TCE concentration was determined using gas chromatography prior to injection. After the TCE injection, the column was allowed to stay without flow for 4 hours. This waiting period was necessary to examine the potential reactions and oxidative processes of TCE by potassium permanganate in the column. Following the waiting period, around 2 PV of DI water was injected into the column to push the TCE concentration, expected to be oxidized, towards the sampling point. The concentration of unoxidized TCE was measured at the sampling point for evaluation.

# Results and discussion

## Hydraulic barrier clogging

Figure 1 shows both the hydraulic conductivity calculated from the 8 pumping experiments conducted in A1 well and the chemical/physicochemical properties of the groundwater samples. As expected, concentration of dissolved oxygen shows a decreasing trend by depth. Along the A1 well, in the 11-18 m depth profile, hydraulic conductivity (K) values vary between  $4.24 \cdot 10^{-6}$  and  $7.54 \cdot 10^{-5}$  m/s, with also a general decreasing trend. Decrease of hydraulic conductivity at the depth of 16 m could be linked to local clogging, possibly result of iron precipitation in the gravel pack and/or pump surface. As with dissolved oxygen, electrical conductivity (EC) and pH show a decreasing trend with depth. pH and EC, both characteristics increase after the depth of 16 m. It would be possible for HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (bicarbonate) concentration to influence both pH and electrical conductivity. Bicarbonate ions can buffer the pH of water, thereby stabilizing it, which could result in the observed pH trends. Additionally, because bicarbonate ions contribute to the overall ionic content of the water, they can also affect the electrical conductivity. Therefore, the joint variation in pH and EC could indeed be due to changes in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration.

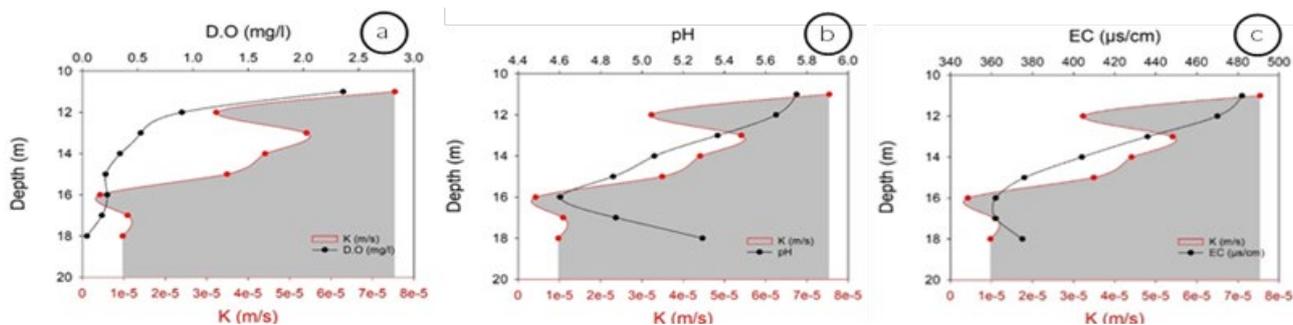


Figure 1 : Hydraulic conductivity and (a) DO, (b) pH and (c) EC correlations with depth on A1 well

Figure 2 represents presence of iron throughout the well A1. The dissolved oxygen concentration is decreasing from 10 to 16 m with anoxic conditions starting around 14 m. However, iron can be found at almost all depths with two high concentrations, at 11 and 17 m. Even the concentrations found between 12 and 16 m should not occur in presence of O<sub>2</sub>. This suggests that iron and oxygen are mixed in the well or the gravel pack and that the oxidation reaction is not completed, which is consistent with the important iron oxides precipitation in the pump, tubing and stripping unit.

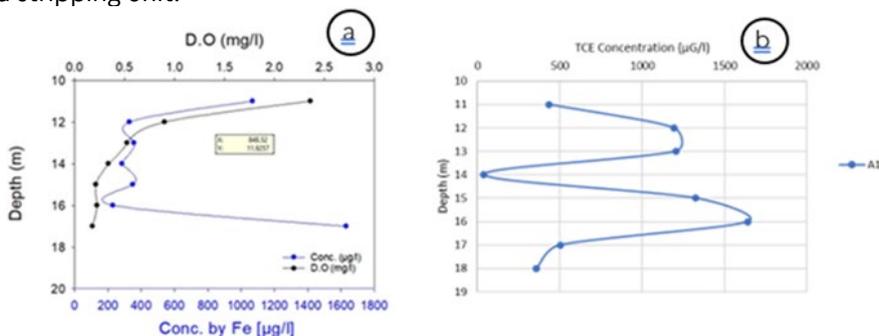


Figure 2 : Concentration of (a) iron by ICP-OES and (b) TCE by GC on A1 well

Based on the results above, the oxygen source causing the formation/precipitation of iron hydroxide was investigated. The presence of oxygen at a depth of approximately 16 m within the formation (about 6 m below the groundwater table) could be due to the presence of oxygen in the well and/or infiltrating water. Therefore, the strategy focused on preventing chemical clogging by cutting off the oxygen entering the well. To block the oxygen coming from the wellhead, a packer was installed above the pump. Additionally, to block the oxygen coming from the unsaturated zone into the gravel pack, surfactant foam was injected starting 50 cm above the packer. However, although two-thirds of the oxygen from the wellhead was successfully blocked, no reduction due to the foam injection was detected. Table 1 presents the different situations that includes pumping situation (scenario A), pumping with packer installation (scenario B) and situation after injection of foam at well A1.

Well	A1		
Depth (m)	12.5		
Scenario	A	B	C
D.O (mg/l)	0.584	0.225	0.220
STD	0.002	0.005	

Tableau 1 : Dissolved oxygen concentration at A1 well

## **TCE oxidation**

Throughout the experiment, the sand medium containing the oxidant solution in the inner column was exposed to approximately 2 PV before the TCE injection, 1 PV during the TCE injection, and 2 PV of DI and solution during sampling. When the monitoring of TCE at the column test was done, TCE concentration upgradient (Co) and sampling point (C) were compared. The injected TCE concentration decreased by approximately 90% compared to the initial concentration by the end of the experiment. The oxidation product MnO<sub>2</sub> was visually attempted to be detected in the column medium at the end of the experiment, but it could not be seen.

## **Conclusions and perspectives**

This study is conducted at a contaminated site to address (1) the performance decline of an existing hydraulic barrier due to chemical clogging and the associated increase in maintenance costs, and (2) reduce contamination concentrations through oxidative reduction methods. The reaction mechanism causing chemical clogging can occur when the cone of depression, created by pumping, brings oxygen-rich groundwater into contact with oxygen-poor but Fe<sup>+2</sup>-rich groundwater. The physicochemical properties of the groundwater were measured to determine dissolved oxygen concentrations vertically. Efforts were made to prevent the contact between oxygen, potentially coming from the wellhead or the unsaturated zone, and dissolved iron ions through the use of a packer and surfactant foam injection. Samples taken after packer isolation showed lower dissolved oxygen concentrations compared to samples without isolation, indicating that oxygen from the wellhead could be blocked, potentially reducing chemical clogging. However, a comparison of dissolved oxygen concentrations in samples taken after packer isolation with those taken after foam injection revealed that foam injection did not contribute to blockage of oxygen, additionally. Although concentrations were lower compared to the non-isolated condition, there was still oxygen transfer from the unsaturated zone, which could lead to iron precipitation.

Oxidation is an effective method for reducing TCE concentration. In a column setup, the use of potassium permanganate together with Xanthan was tested to see if the oxidant remained more stable in the medium for a longer period. In this experiment, a 4-hour residence time was defined for the oxidative reduction of TCE. By extending this period and increasing the interaction time between TCE and the oxidant, the efficiency of the oxidation can be improved. Additionally, the effect of using polymer at different concentrations on the retention time of the oxidant in the experimental zone could be more investigated. Preliminary findings from the pilot study are in progress and will be reported in the final presentation.

Our study reveals that the performance decline in hydraulic barriers due to chemical clogging can be mitigated by understanding the underlying mechanisms. These findings advance the current knowledge in environmental engineering by providing insights into barrier maintenance and efficiency. Furthermore, transitioning to permeable reactive barriers (PRBs) shows promise in enhancing contaminant removal through oxidation and reduction processes. The tests conducted on redox reactions so far have been carried out under laboratory conditions. Future research is planned to be in field scale to enhance the effectiveness and longevity of remediation materials for PRBs.

## References

- Atteia, O., Cohen, G., Essouayed, E., & Momtbrun, M. (2017). Localisation des strates contaminées d'aquifères hétérogènes par préleveur ciblé simple ou multi-pompes. *Environnement & Technique*, 370.
- Borden, R., Cha, K. Y., Simpkin, T., & Lieberman, M. T. (2010). *Design Tool for Planning Permanganate Injection Systems*: Defense Technical Information Center. <https://doi.org/10.21236/ADA569542>
- Houben, G. J. (2003a). Iron oxide incrustations in wells. Part 1: Genesis, mineralogy and geochemistry. *Applied Geochemistry*, 18(6), 927–939. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00242-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00242-1)
- Houben, G. J. (2003b). Iron oxide incrustations in wells. Part 2: Chemical dissolution and modeling. *Applied Geochemistry*, 18(6), 941–954. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00185-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00185-3)
- Kang, N., Hua, I., & Rao, P. S. C. (2004). Production and Characterization of Encapsulated Potassium Permanganate for Sustained Release as an in Situ Oxidant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5187–5193. <https://doi.org/10.1021/ie0499097>
- King, N. S., Luster-Teasley, S., & Clark, C. J. (2021). Preliminary Analyses of Controlled Release of Potassium Permanganate Encapsulated in Polycaprolactone. *Journal of Water Resource and Protection*, 13(01), 32–43. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2021.131003>
- Kueper, B. H., Stroo, H. F., Vogel, C. M., & Ward, C. H. (Eds.). (2014). *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6922-3>
- Nzewi, E., Reddy, G., Luster-Teasley, S., Kabadi, V., Chang, S.-Y., Schimmel, K., & Uzochukwu, G. (Eds.). (2009). *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88483-7>
- Van Beek, K. (2010). *Cause and prevention of clogging of wells abstracting groundwater from unconsolidated aquifers*. Vrije Universiteit.