



1. Fachtagung ChloroNet **Sanierung von Altlasten mit chlorierten Lösungsmitteln**

Wie sieht ein erfolgreiches Untersuchungsprogramm aus?

Antoine Indaco

Chemie- und Umwelttechnikingenieur (UNINE)

CSD, Spartenleiter «Abfall und Altlasten» für die französischsprachige Region

Bern

14. Mai 2008

C'S'D'

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 1



Gliederung

- 1. Phasengleichgewicht**
- 2. Problematik der freien Phasen**
- 3. Probenahmetechniken**
- 4. Fallbeispiele**
- 5. Schlussfolgerungen**

C'S'D'

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 2



Wichtige Eigenschaften

- **CKW haben in der Umwelt folgende Eigenschaften:**
 - ⌘ **Höhere Dichte als Wasser**
 - ⌘ **Flüchtig, hohe Henry-Konstante**
 - ⌘ **Mittlere Wasserlöslichkeit**
 - ⌘ **Mittlerer Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient**
- **Bei Bodenaushub sind folgende Parameter entscheidend:**
 - ⌘ **Dichte**
 - ⌘ **Porosität**
 - ⌘ **Wassergehalt**
 - ⌘ **Anteil an organischen Stoffen und Lehm**

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 3

C'S'D'



Phasengleichgewicht

- **CKW: 4 potenzielle Phasen**
 - ⌘ **Adsorbierte Phase**
 - ⌘ **Gasphase**
 - ⌘ **Wasserphase**
 - ⌘ **Freie Phase**
- **Gleichgewicht je nach Bodenbeschaffenheit und Eigenschaften der Verbindungen**
- **Parameter bekannt → Gleichgewicht bekannt!**

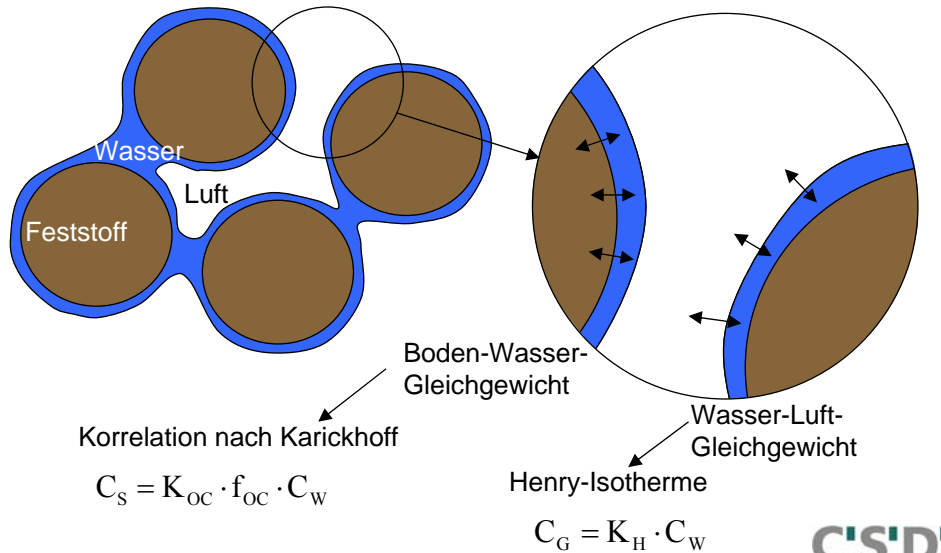
VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 4

C'S'D'



Gewöhnliche Auffüllung



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 5

C'S'D'



Gesamtberechnung der Gleichgewichte

Gesamtberechnung

$$C_T = C_S \cdot \rho + C_W \cdot \theta + C_G \cdot \varepsilon$$

Flüssigkeit-Gas-Gleichgewicht

$$C_G = K_H \cdot C_W \longrightarrow C_W = \frac{C_G}{K_H}$$

Feststoff-Flüssigkeit-Gleichgewicht

$$C_S = K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot C_W \longrightarrow C_S = K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot \frac{C_G}{K_H}$$

Gesamtgleichung ausgehend von der Porenluftkonzentration

$$C_T = \left(\frac{K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot \rho}{K_H} + \frac{\theta}{K_H} + \varepsilon \right) \cdot C_G$$

C_T : Gesamtkonzentration [mg/L]

C_S : Konzentration in der Festphase [mg/mg MS]

C_W : Konzentration in der Flüssigphase [mg/L]

C_G : Konzentration in der Gasphase [mg/L]

ρ : Brutto-Trockenrohdichte des Bodens [mg MS/L]

θ : Volumenfraktion in der Flüssigphase [-]

ε : Volumenfraktion in der Gasphase [-]

K_H : Henry-Koeffizient [-]

K_{OC} : Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient [L/mg]

f_{OC} : Anteil an organischem Kohlenstoff an Festphase [-]

VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 6

C'S'D'



Eine Messung für drei Phasen

Besteht bei CKW ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den Phasen,

- kann die Konzentration in Wasser und Feststoff aus der Porenluftanalyse abgeleitet werden und umgekehrt.

Korrelation mit umfassenden Laboranalysen möglich

- Beträchtliche Einsparungen bei den Analysen!
(kein Eluat mit Säulenversuch gemäss AltIV nötig)

In Situ Porenluft-Monitoring mit PID
(manchmal FID)



C'S'D'

VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 7



Anaerobe Zersetzung

- Milieu bestimmen statt Analysen durchführen
- Voraussetzungen für anaerobe Dechlorierung
 - ⌘ Redox-Potenzial < 100 mV
 - ⌘ Gelöster Sauerstoff < 5 mg/L (optimal < 0,5 mg/L)

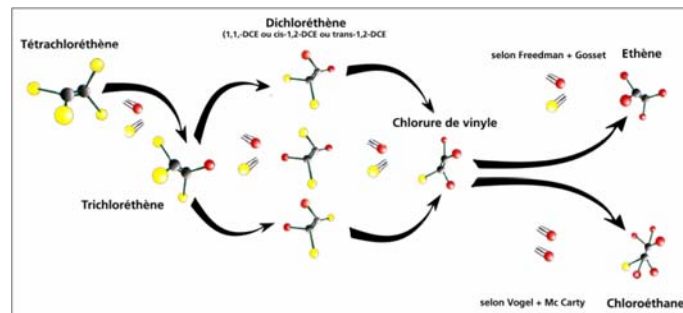


Schéma du processus de dégradation du tétrachloroéthène

C'S'D'

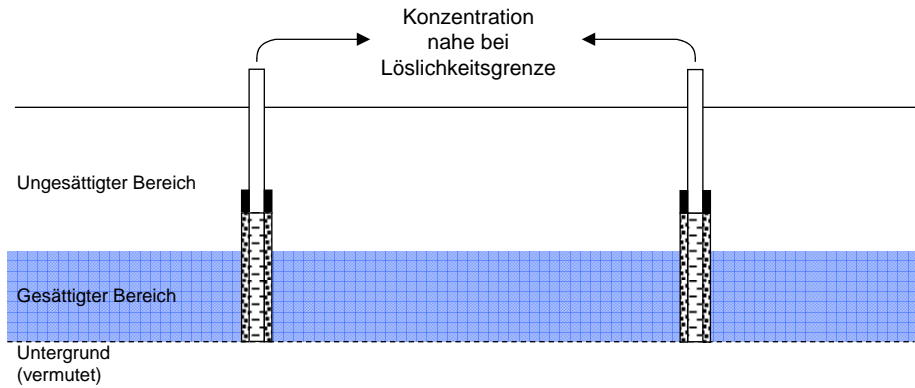
VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 8



Freie Phase, heikle Punkte

Grundwasseranalyse von CKW-Altlasten



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 9

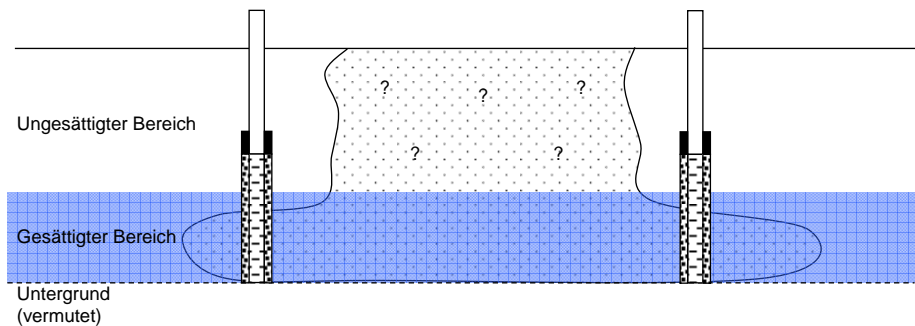
C'S'D'



Freie Phase, heikle Punkte (2)

Beurteilung des belasteten Standorts

Sanierungsvorschlag: Pump & Treat



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 10

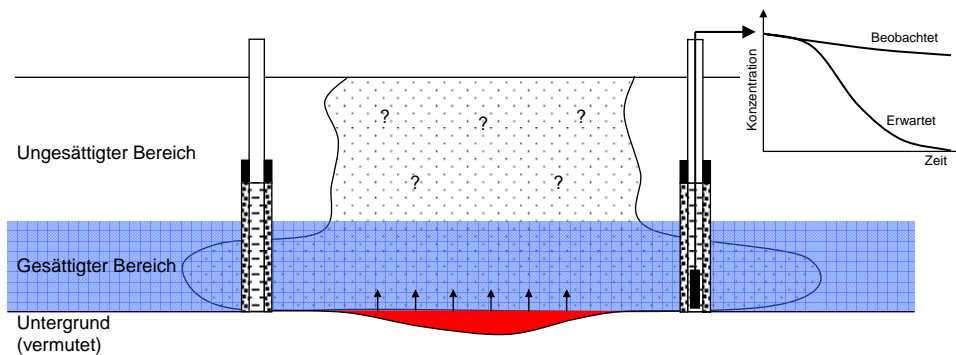
C'S'D'



Freie Phase, heikle Punkte (3)

Behandlung ohne Wirkung, Konzentration sinkt nicht

Durch eine freie Phase gelangt CKW ins Grundwasser



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 11

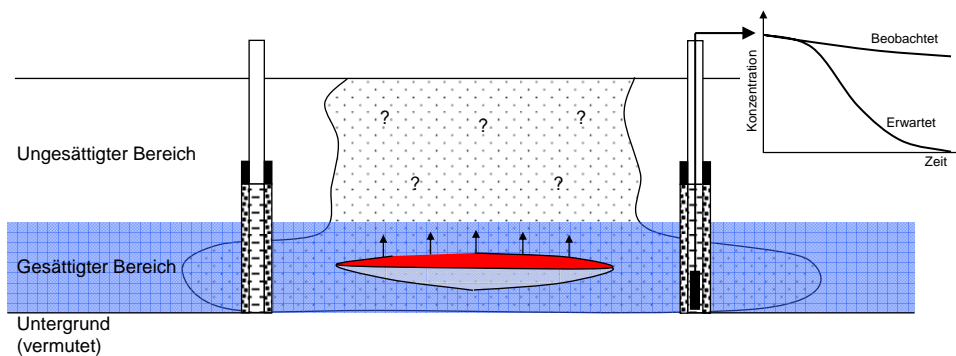
C'S'D'



Freie Phase, heikle Punkte (4)

Behandlung ohne Wirkung, Konzentration sinkt nicht

Durch eine schwebende freie Phase gelangt CKW ins Grundwasser



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 12

C'S'D'



Löslichkeitsgrenzen

- Konzentration im Wasser in derselben Größenordnung wie Löslichkeitsgrenze
- Indikator für freie Phasen
- Stark von hydrogeologischen Verhältnissen abhängig (Dispersivität, Durchströmung)
- Ab 30% von der Löslichkeitsgrenze ist das Vorhandensein einer freien Phase quasi sicher
- Tetrachlorethen
 - ⌘ Wasserlöslichkeit (20°C): 0,15 g/L
- Trichloroethen
 - ⌘ Wasserlöslichkeit (20°C): 1,1 g/L
- Dichloromethan
 - ⌘ Wasserlöslichkeit (20°C): 20 g/L

VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 13

C'S'D'



Bei Probenahme/Aufbewahrung entstehende Fehler

- Zersetzung der CKW in Filterrohren aus Eisen
- Immer Kunststoff verwenden (Filterrohre aus PVC)
- Verflüchtigung der Verbindungen
- Geeignete Probenahmetechnik und geeignetes Gläschen
- Kühl aufbewahren (Kühlbox)
- Zersetzung durch Lichteinwirkung
- Richtig aufbewahren (Aluminium, geschlossene Kühlbox oder Kühlschrank)



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

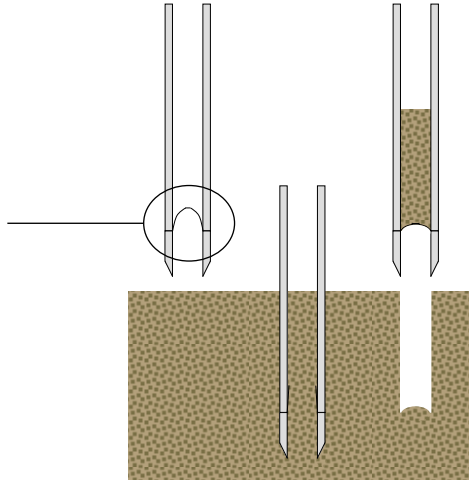
Seite 14

C'S'D'



Probenahmematerial

■ Boden



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 15

C'S'D'



Probenahmematerial (2)

■ Aufbewahrung der Feststoffproben



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

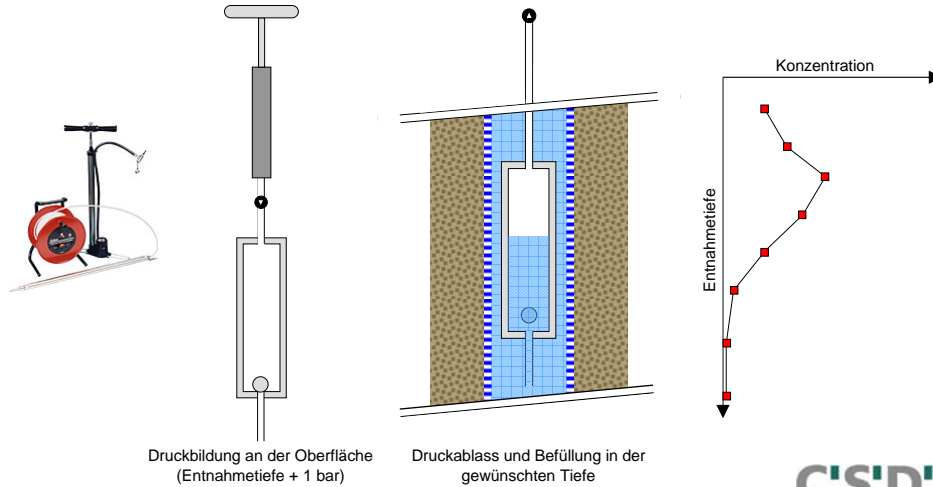
Seite 16

C'S'D'



Probenahmematerial (3)

■ Wasser, Probenahme in unterschiedlichen Tiefen



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 17



Probenahmematerial (4)

■ Aufbewahrung der Flüssigkeitsproben



VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 18

C'S'D'

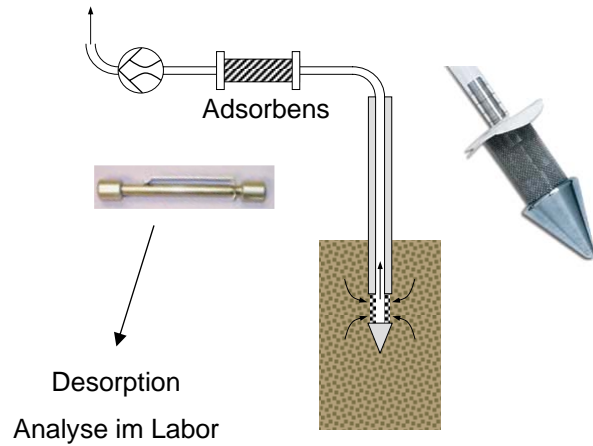


Probenahmematerial (3)

Luft



USGS



C'S'D'

VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 19



Probenahmematerial (4)

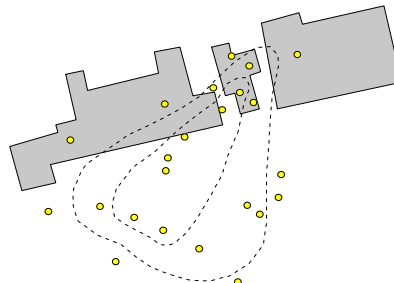
- Geoprobe zur Analyse der Porenluft im Feld mit GC-MS, Elektroneneinfang-Detektor, PID oder FID
- Die Belastung kann direkt im Feld «kartographiert» werden



Geoprobe ©



Direct Image ©



C'S'D'

VDX4001.40/Al_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 20



Fallbeispiel, Metallindustrie in Siders

„Kaskaden“-Belastung

Grundwasserschwankungsbereich

Legende



Sandiger Kies



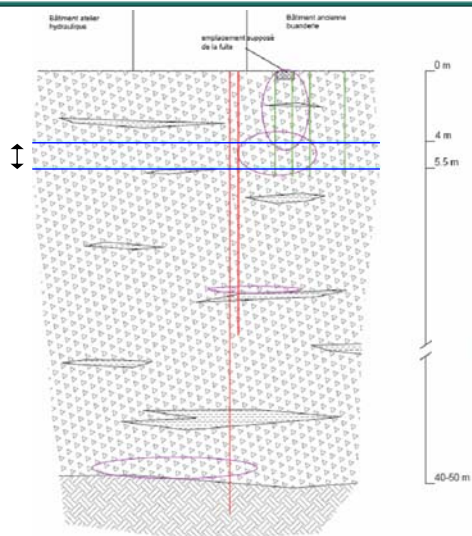
Lehmiger Ton



Erdrutsch von Siders



Potenzielle Belastungszone



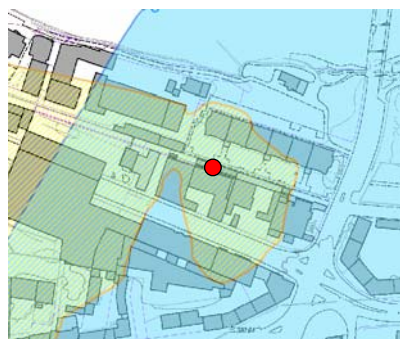
VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 21

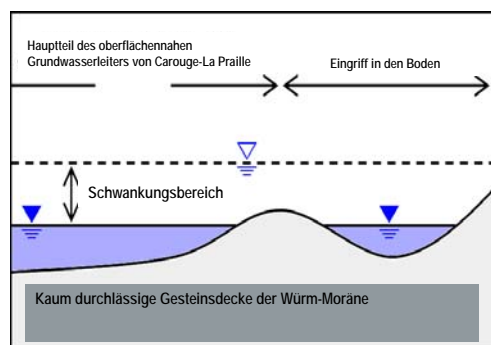
C'S'D'



Fallbeispiel: Entfettung und Lagerung in Genf



- Tiefer Grundwasserleiter des Genevois
- Oberflächennaher Grundwasserleiter von Carouge-La Praille
- Ausgelaufenes PCE

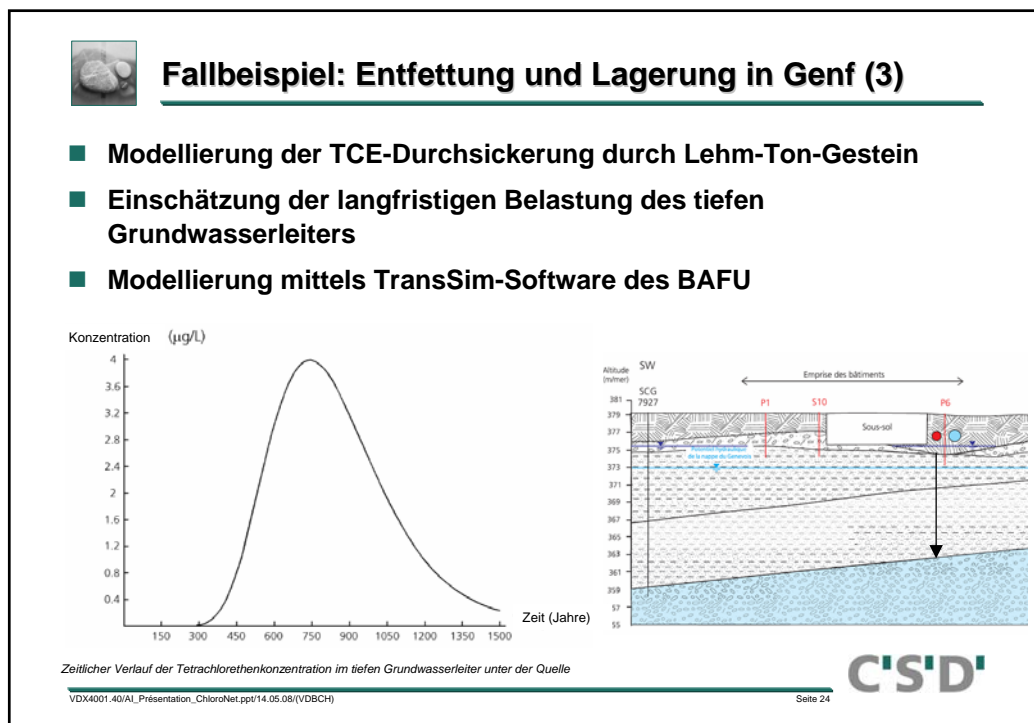
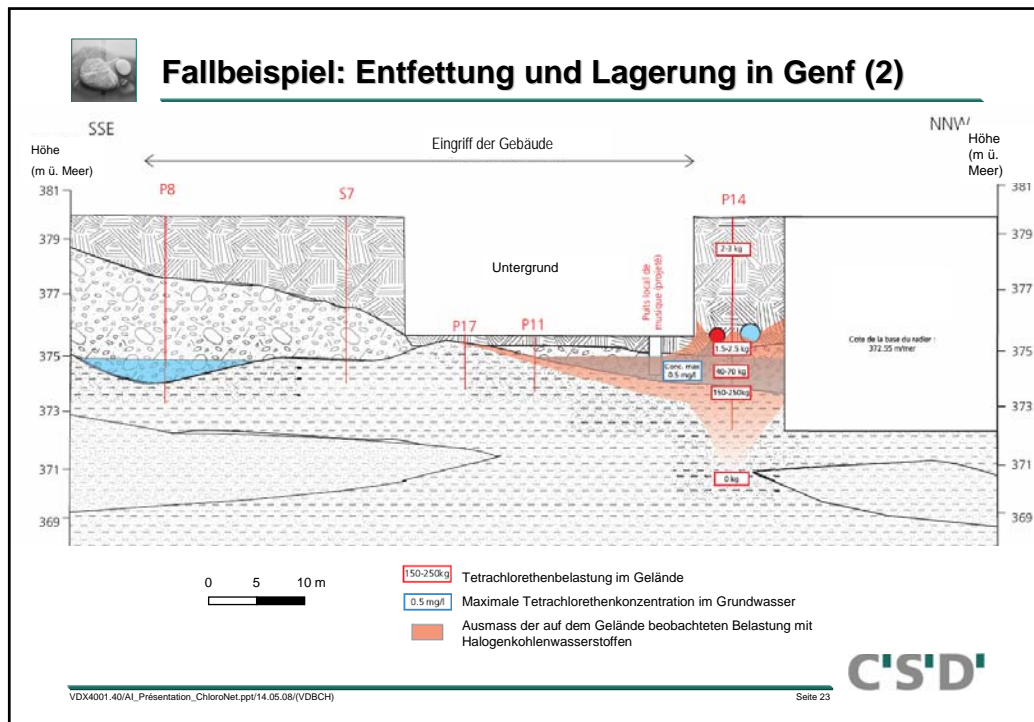


- Höchster Grundwasserspiegel
- Niedrigster Grundwasserspiegel

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 22

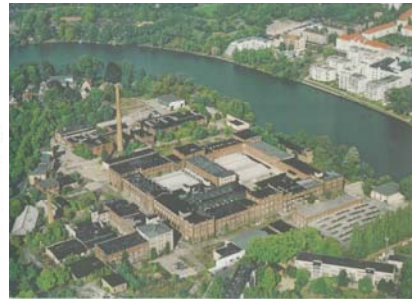
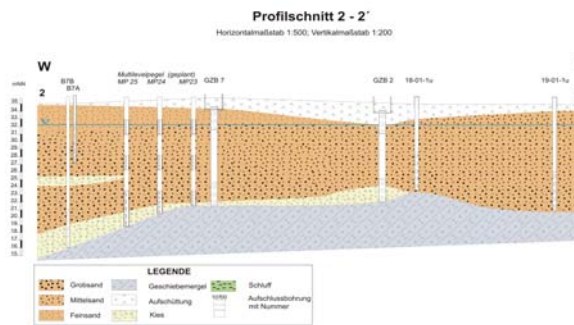
C'S'D'





Fallbeispiel, chemische Reinigung in Berlin

- 110'000 m² ehemaliges Industriegelände
- Schätzungsweise 100 Tonnen CKW (PCE, TCE und DCE)



VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

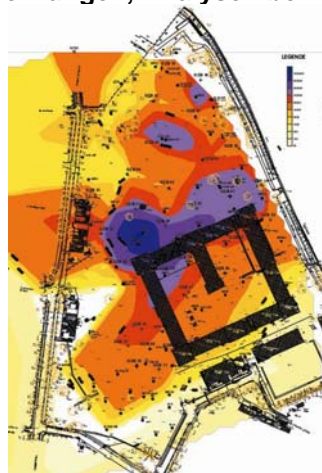
Seite 25

C'S'D'

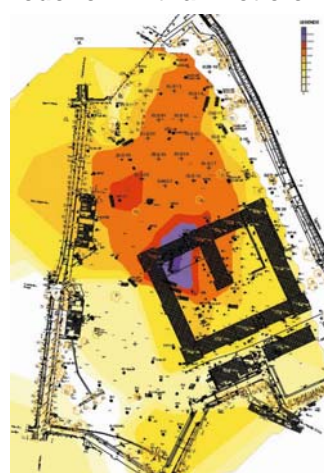


Fallbeispiel, chemische Reinigung in Berlin (2)

- 33 Bohrungen, Analysen bei verschiedenen Entnahmetiefen



In der Tiefe



An der Oberfläche

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

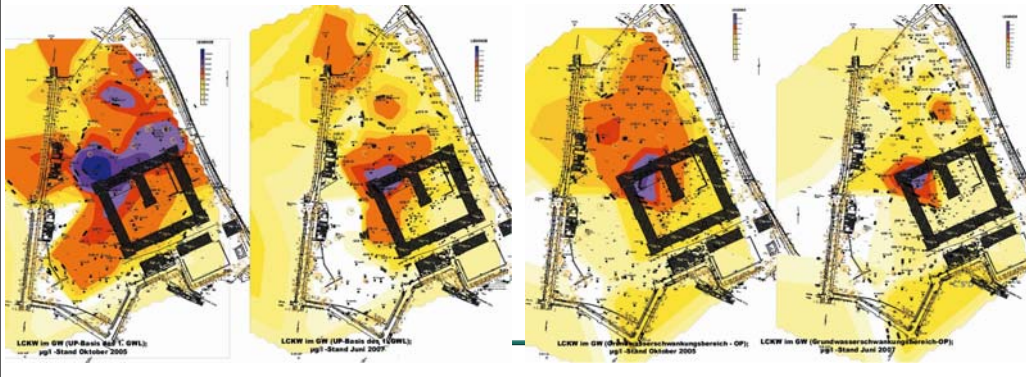
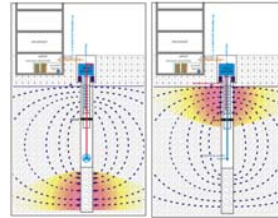
Seite 26

C'S'D'



Fallbeispiel, chemische Reinigung in Berlin (3)

- Monitoring der Sanierung
- 2005 – 2007
- 75% der Belastung bereits beseitigt



Schlussfolgerung

- ✓ Zuverlässige Analyseverfahren
- ✓ Bewährte Probenahmetechniken
- ✓ Quantifizierbare chemische Gleichgewichte



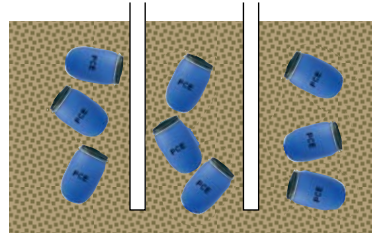
$$C_T = \left(\frac{K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot \rho}{K_H} + \frac{\theta}{K_H} + \varepsilon \right) \cdot C_G$$

C'S'D'



Schlussfolgerung

- ! **Zahlreiche Fehlerquellen**
- ! **Schwierige Interpretation**
- ! **Stichproben bleiben Stichproben, also zufallsbedingt**



- **Selbst wenn die Untersuchungen mit grösstmöglicher Sorgfalt und Spitzentechnologien durchgeführt werden, sind böse Überraschungen nicht ausgeschlossen.**

C'S'D'

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 29



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

C'S'D'

VDX4001.40/AI_Presentation_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 30