



## 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



VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(VDBCH)

Seite 1



## Gliederung

---

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



VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(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/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(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/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(VDBCH)

Seite 4

C'S'D'

### Gewöhnliche Auffüllung

Korrelation nach Karickhoff

$$C_S = K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot C_W$$

Henry-Isotherme

$$C_G = K_H \cdot C_W$$

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**

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

**Legende:**

- $C_T$ : 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]
- $\rho$ : Brutto-Trockenrohdichte des Bodens [mg MS/L]
- $\theta$ : Volumenfraktion in der Flüssigphase [-]
- $\varepsilon$ : 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.ppt14.05.08/(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)

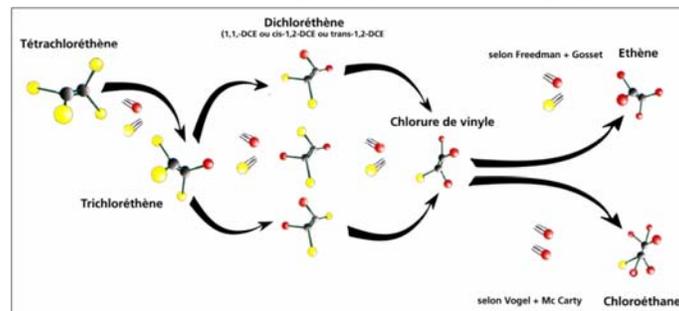


Schéma du processus de dégradation du tétrachloroéthène

C'S'D'

VDX4001.40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(VDBCH)

Seite 8

**Freie Phase, heikle Punkte**

**Grundwasseranalyse von CKW-Altlasten**

Konzentration nahe bei Löslichkeitsgrenze

Ungesättigter Bereich

Gesättigter Bereich

Untergrund (vermutet)

Seite 9

C'S'D'

VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

**Freie Phase, heikle Punkte (2)**

**Beurteilung des belasteten Standorts**

**Sanierungsvorschlag: Pump & Treat**

Ungesättigter Bereich

Gesättigter Bereich

Untergrund (vermutet)

Seite 10

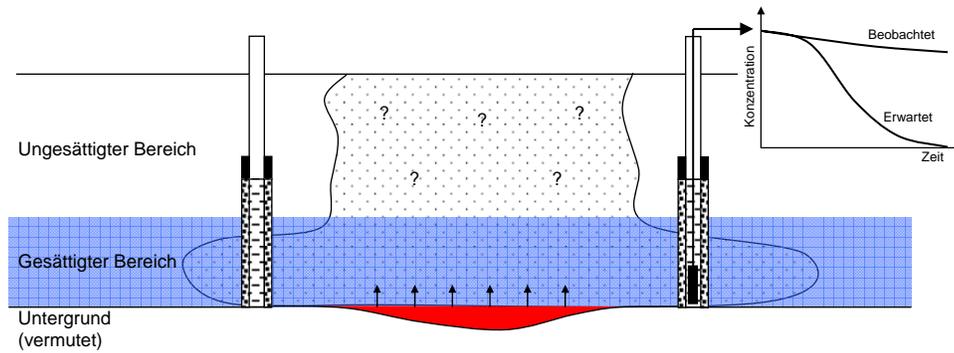
C'S'D'

VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)



### 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)

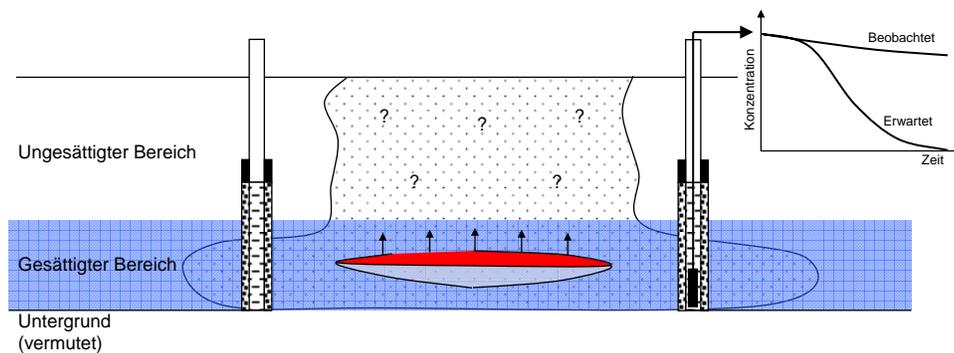
Seite 11

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.ppt14.05.08/(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 Kühlschranks)**



VDX4001.40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(VDBCH)

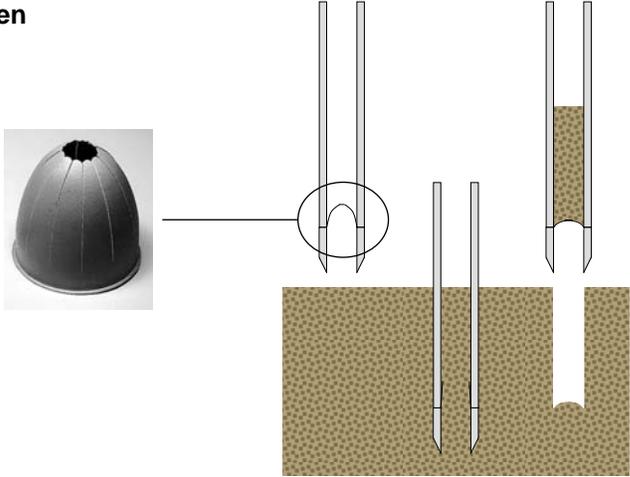
Seite 14

C'S'D'

 **Probenahmematerial**

---

■ **Boden**



**C'S'D'**

VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH) Seite 15

 **Probenahmematerial (2)**

---

■ **Aufbewahrung der Feststoffproben**



**C'S'D'**

VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH) Seite 16



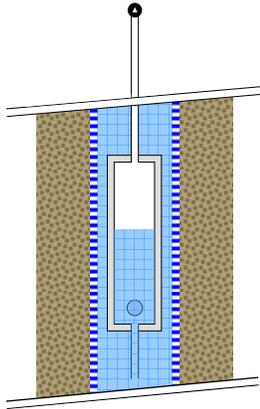
### Probenahmematerial (3)

---

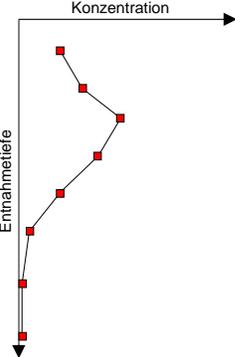
**Wasser, Probenahme in unterschiedlichen Tiefen**



Druckbildung an der Oberfläche  
(Entnahmetiefe + 1 bar)



Druckablass und Befüllung in der  
gewünschten Tiefe



Konzentration

Entnahmetiefe

VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 17

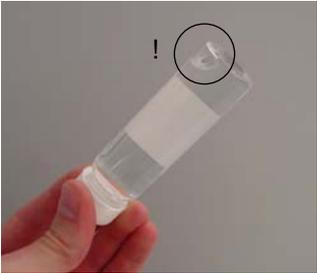




### Probenahmematerial (4)

---

**Aufbewahrung der Flüssigkeitsproben**


VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt/14.05.08/(VDBCH)

Seite 18



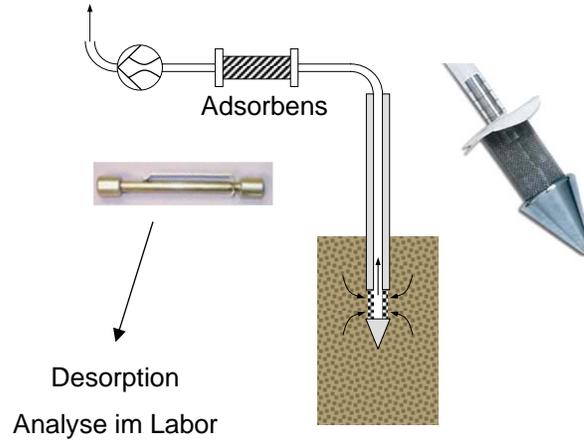


### Probenahmematerial (3)

■ Luft



USGS



### Probenahmematerial (4)

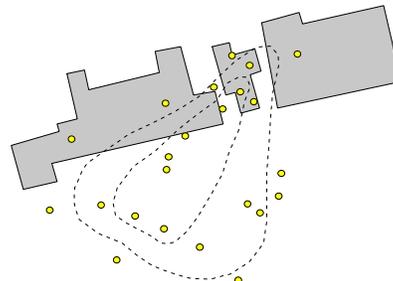
- Geoprobe zur Analyse der Porenluft im Feld mit GC-MS, Elektroneneinfang-Detektor, PID oder FID
- Die Belastung kann direkt im Feld «kartographiert» werden

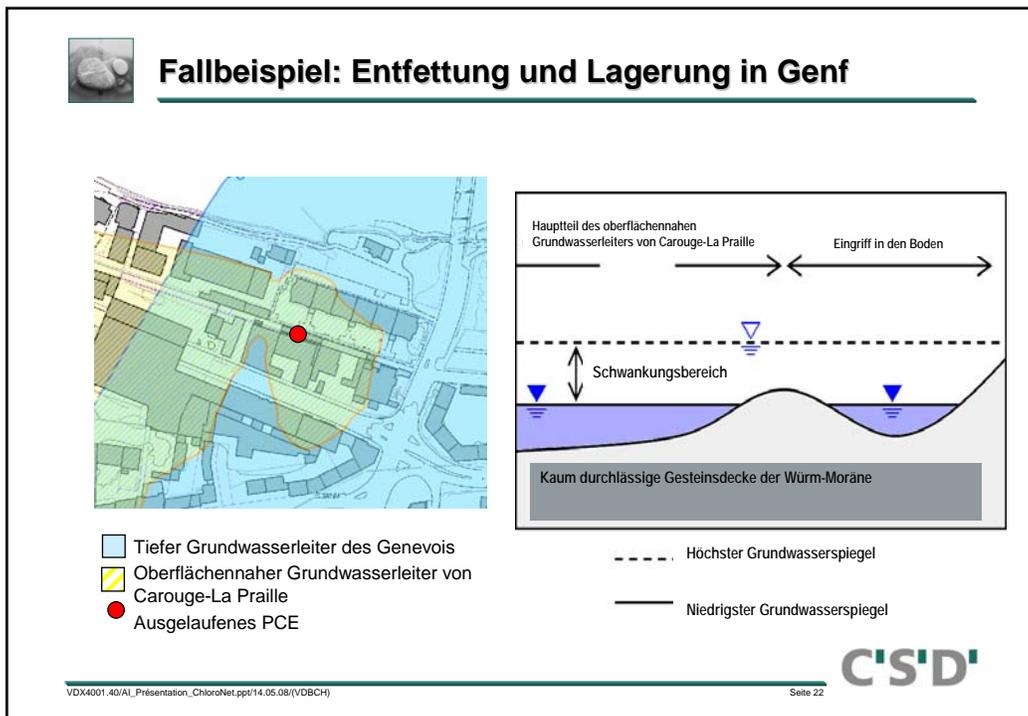
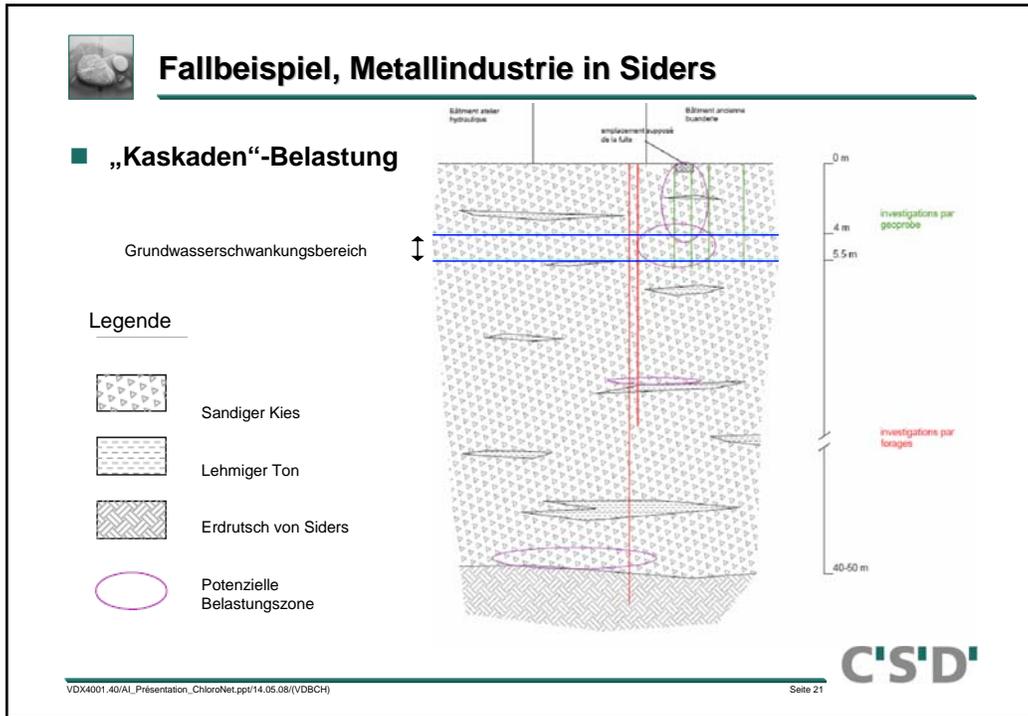


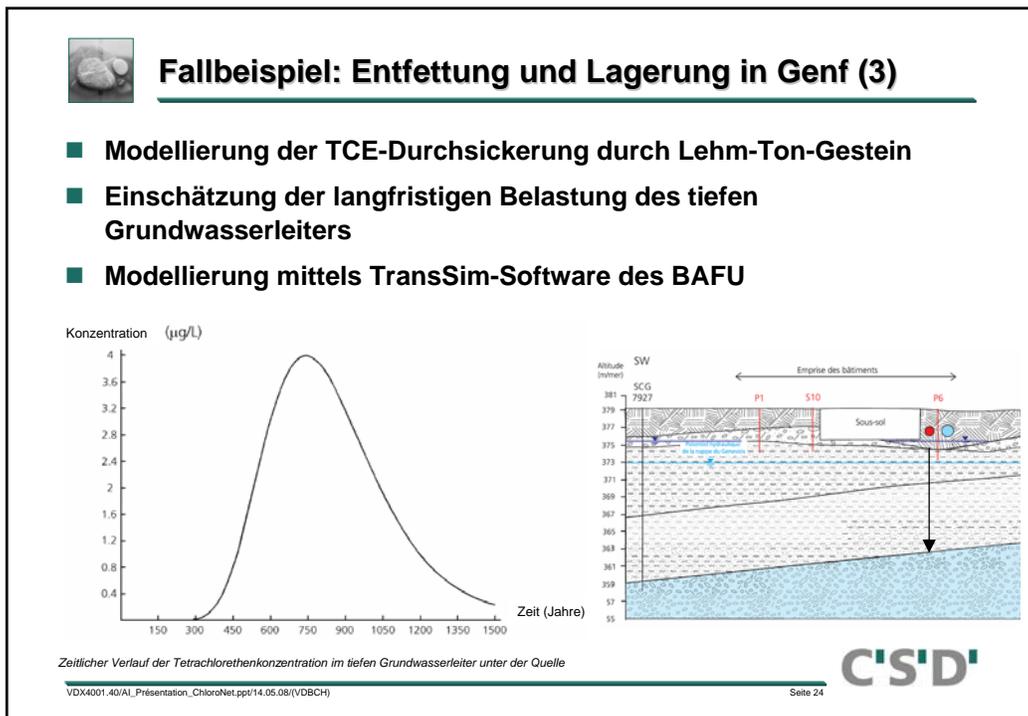
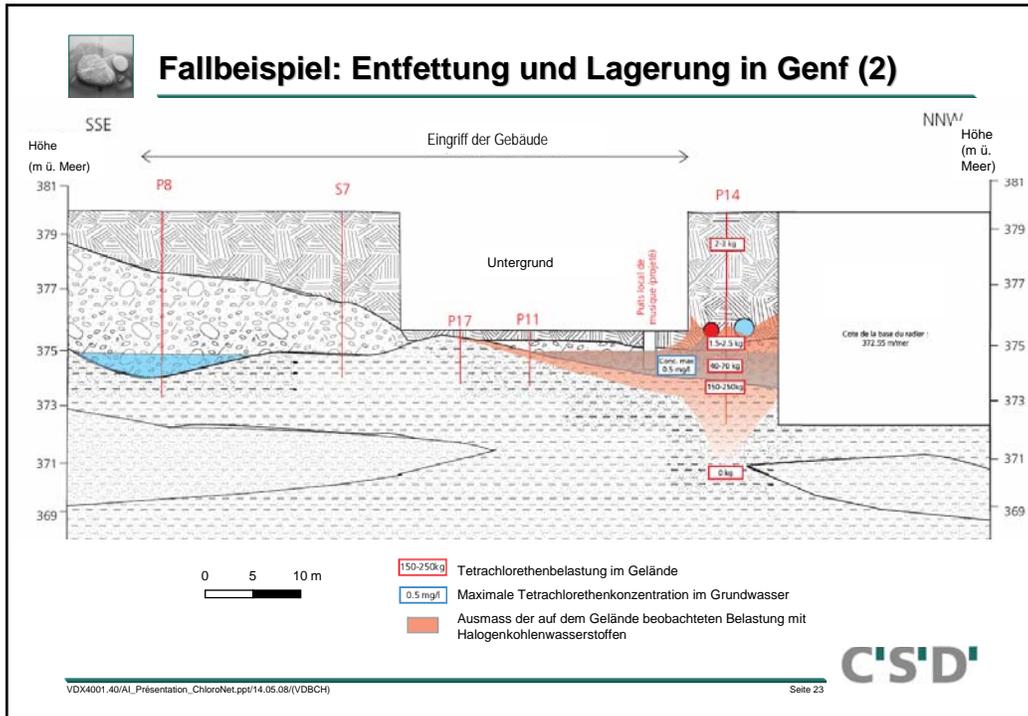
Geoprobe ©



Direct Image ©



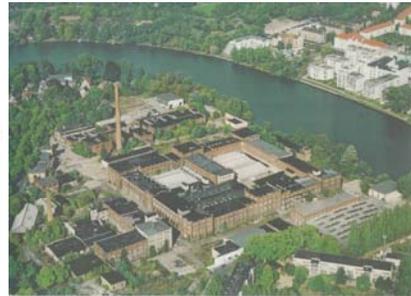
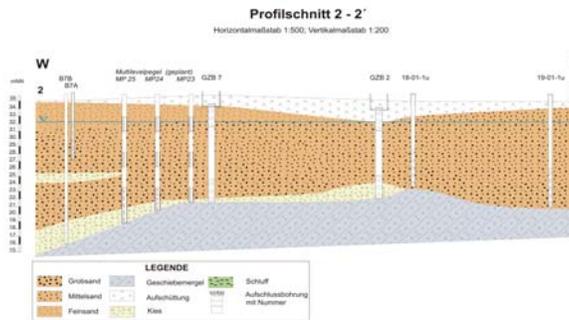






### Fallbeispiel, chemische Reinigung in Berlin

- 110'000 m<sup>2</sup> ehemaliges Industriegelände
- Schätzungsweise 100 Tonnen CKW (PCE, TCE und DCE)



C'S'D'

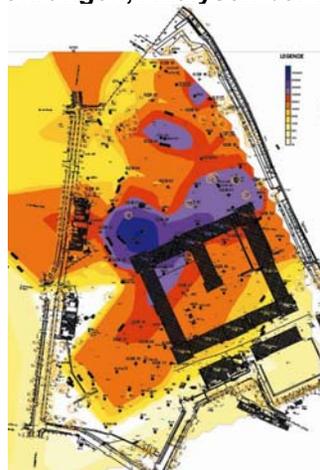
VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(VDBCH)

Seite 25

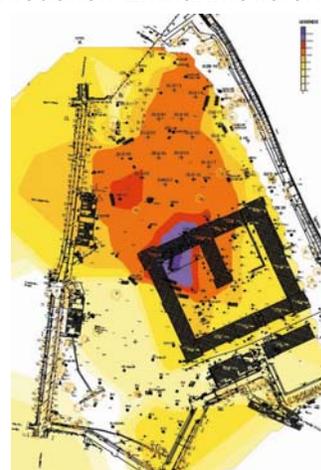


### Fallbeispiel, chemische Reinigung in Berlin (2)

- 33 Bohrungen, Analysen bei verschiedenen Entnahmetiefen



In der Tiefe



An der Oberfläche

C'S'D'

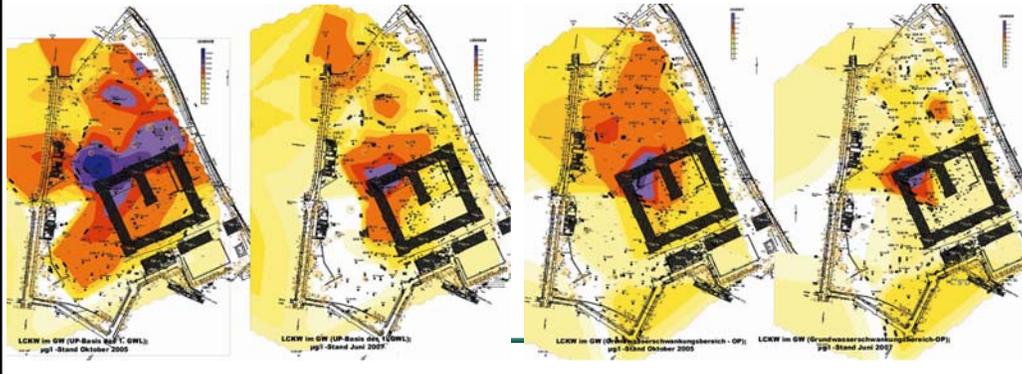
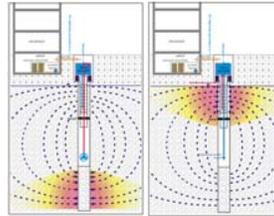
VDX4001\_40/Al\_Presentation\_ChloroNet.ppt14.05.08/(VDBCH)

Seite 26



### Fallbeispiel, chemische Reinigung in Berlin (3)

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



### Schlussfolgerung

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



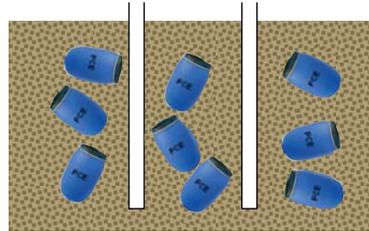
$$C_T = \left( \frac{K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot \rho}{K_H} + \frac{\theta}{K_H} + \varepsilon \right) \cdot C_G$$

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'



**Danke für Ihre Aufmerksamkeit!**

C'S'D'